HAL
open science

Etude cinétique de l'oxydation et de l'auto-inflammation en milieu gazeux homogène pauvre et ultra pauvre de carburants de substitution issus de la biomasse

Kamal Hadj Ali

To cite this version:

Kamal Hadj Ali. Etude cinétique de l'oxydation et de l'auto-inflammation en milieu gazeux homogène pauvre et ultra pauvre de carburants de substitution issus de la biomasse. Chimie. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2007. Français. NNT : . tel-00498160

HAL Id: tel-00498160

https://theses.hal.science/tel-00498160v1

Submitted on 6 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : 3957

THESE

Présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

Par

Kamal HADJ ALI

Ingénieur IAP

Etude cinétique de l'oxydation et de l'auto-inflammation en milieu gazeux homogène pauvre et ultra pauvre de carburants de substitution issus de la biomasse

Soutenue le 8 février 2007, devant le jury composé de :

M. BELLENOUE	Rapporteur	Professeur à l'ENSMA-Poitier
R. FOURNET	Rapporteur	Professeur à l' ENSIC-INPL-Nancy
M. FOURNIER	Président du jury	Professeur à l'USTL
M. RIBAUCOUR	Examinateur	Maître de Conférence-HDR à l'USTL
N. CHAUMEIX	Examinatrice	Chargée de Recherche au CNRS
P. MANUELLI	Examinateur	Direction Recherche Total France
P. DAGAUT	Co-directeur de thèse	Directeur de Recherche au CNRS
R. MINETTI	Directeur de thèse	Professeur à l'Université d'Artois

A mon épouse,

pour son soutien logistique et moral

A mes parents et beaux parents

A mes sœurs et mon frère

Remerciements

Ce travail a été réalisé sur deux sites, le Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère de Lille (PC2A UMR CNRS-USTL 8522) et L'institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement d'Orléans (ICARE UPR-CNRS 3021). Trois équipes de recherche ont contribué à la réalisation de ce travail, l'équipe "*réacteur parfaitement agité*" dirigé par Monsieur Philippe Dagaut, directeur de recherche au LCSR, l'équipe "*tube à choc*" dirigé par Claude Paillard, professeur à l'université d'Orléans et l'équipe "*Cinétique Chimique et Combustion dans les Moteurs* dirigée par Monsieur Rodolphe Minetti, professeur à l'Université d'Artois.

Je remercie Messieurs Iskender Gökalp et Jean François Pauwels respectivement directeurs de l'ICARE et du PC2A de m'avoir accueilli chaleureusement dans leurs laboratoires et m'avoir facilité toutes les démarches administratives.

Je remercie Monsieur Philippe Dagaut, co-directeur de thèse, de m'avoir proposé ce travail de recherche, pour sa disponibilité et pour avoir participé à l'encadrement de mon travail de thèse. J'aimerais lui dire combien j'ai apprécié nos nombreuses discussions scientifiques mais aussi ses grandes qualités relationnelles.

Je remercie Monsieur Rodolphe Minetti, directeur de thèse, pour avoir dirigé ce travail, pour l'intérêt qu'il a apporté à mes travaux de recherches et pour les nombreuses discussions que nous avons effectuées ensemble.

Que ces remerciements soient adressés à Monsieur Marc Ribaucour, maître de conférences à l'université Lille 1, pour le bon encadrement de mes travaux de modélisation, pour ces conseils et ces orientations.

Je voudrais adresser mes remerciements à Madame Nabiha Chaumeix, chargée de recherche au LCSR pour avoir encadré mes travaux en tube à choc.

J'adresse un grand merci à Monsieur Abderrahman El Bakali, maître de conférences à l'université Lille 1, pour son aide et orientation dans la comparaison des modèles cinétiques.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Marc Bellenoue, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aéronautique de Poitiers et Monsieur René Fournet, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimique de Nancy de m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail.

Je remercie Monsieur Michel Fournier, professeur à l'université Lille 1 de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je remercie Monsieur Pascal Mannuelli, ingénieur de recherche à TotalFinaElf de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie bien amicalement mes collègues Gauthier Petit, Guillaume Vanhove, Nathalie Lamoureux et Mohamed Yahyaoui qui m'ont transmis leurs connaissances expérimentales en machine à compression rapide et en tube à choc.

J'adresse également mes remerciements à Ahmed Saylam pour son aide et ses conseils sur les techniques de modélisation.

Qu'il me soit permis d'exprimer mes sentiments les plus respectueux à l'ensemble du personnel des laboratoires ICARE et PC2A pour sa gentillesse et sa grande disponibilité.

J’aimerais dire un merci tout particulier à mes amis thésards aux laboratoires ICARE et PC2A avec qui j'ai eu une excellente amitié pendant ces trois années de thèse.

Je remercie bien amicalement Messieurs Michel Clément, Jean Jacques Ledee, Pascal Demaux et Richard Bertaux pour m'avoir réparé la machine à compression rapide.

Que mes remerciements soient adressés au Ministère de la Recherche pour m'avoir attribué une bourse d'étude

Un grand merci à tous.

Sommaire

Introduction ……1

Chapitre 1 : Les biocarburants ……3

Chapitre 2 : Les dispositifs expérimentaux ……..18

Chapitre 3 : Les résultats expérimentaux ……..52

Chapitre 4 : Modélisation ……..99

Conclusion ……..180

Introduction

Le prix du pétrole a beaucoup évolué depuis pratiquement cinq ans. Il est resté très bas pendant les années 1990 mais a connu récemment une envolée spectaculaire, témoin d'une demande accrue. Ce pétrole n'est pas inépuisable et sa combustion produit beaucoup de dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre. Le remplacement progressif des carburants pétroliers par des carburants alternatifs est envisagé pour résoudre la double problématique de disponibilité de l'énergie et de la protection de l'environnement.

Dans ce contexte les biocarburants se placent dans une très bonne position puisqu'ils sont issus de la biomasse, une source d'énergie renouvelable. L'utilisation de ces biocarburants n'augmente pas la teneur en dioxyde de carbone de l'air car leur combustion ne fait que restituer à l'atmosphère les quantités de dioxyde de carbone utilisées par la photosynthèse chlorophyllienne pendant la croissance des plantes vertes.

Avant de pouvoir être utilisée comme carburant, cette biomasse doit être traitée et transformée en produits combustibles gazeux ou liquides dont les caractéristiques de combustion conviennent aux moteurs à combustion interne. Par exemple, le gaz de synthèse issu de la gazéification de la biomasse est composé essentiellement de monoxyde de carbone et d'hydrogène. C'est un combustible qui n'est pas couramment utilisé tel quel dans les moteurs à explosion et ses caractéristiques de combustion gagnent à être mieux connues, d'autant plus qu'on peut l'obtenir à partir de charbon dont les réserves mondiales sont considérables.

La fermentation anaérobie des matières organiques animales ou végétales de la biomasse sous l'action de bactéries génère le biogaz qui contient beaucoup de méthane. Les données de réactivité sont rares car il est relativement résistant à l'auto-inflammation.

Le gaz de synthèse et le biogaz peuvent être convertis en des carburants facilement liquéfiables tels que le méthanol et le diméthyléther. Ceux-ci sont plus facilement stockés et utilisés dans les moteurs automobiles que les gaz dont l'usage est souvent limité aux flottes captives.

Un carburant doit être adapté au type de moteur dans lequel il sera brûlé : moteur à allumage commandé (Otto), à allumage par compression (Diesel), à allumage par compression homogène (HCCI, CAI, ATAC etc.). Dans tous les cas, les conditions d'auto-inflammation doivent être connues. Un carburant réactif qui s'enflamme facilement par compression peut convenir aux moteurs diesel et HCCI mais pas aux moteurs à allumage commandé à cause des risques de cliquetis. En revanche, un carburant moins réactif qui s'enflamme difficilement par compression demande des conditions de température élevées pour s'auto-enflammer et ne conviendra pas aux moteurs diesel et HCCI mais bien au moteur à allumage commandé. Il permettra des taux de compression élevés sans risque de cliquetis.

Les conditions d'auto-inflammation sont largement conditionnées par la vitesse d'oxydation du carburant, elle même très sensible à la température. D'autres facteurs sont également à prendre en compte. Ce sont notamment la présence d'oxydes d'azote provenant d'une recirculation des gaz brûlés et la richesse du mélange gazeux, c'est-à-dire sa teneur en oxygène. En effet, les oxydes d'azote NO et NO_2 sont des espèces chimiques à nombre impair d'électron et l'oxygène est un biradical. Ces trois espèces peuvent perturber notablement le déroulement des réactions radicalaires en chaînes ramifiées qui sont à l'origine de l'auto-inflammation.

Les conditions thermodynamiques des moteurs sont très étendues. Au cours d'un cycle moteur, la température des gaz peut varier de 300 à 2500 K et sa pression de 1 à 100 bar en quelques millièmes de seconde. Aucun réacteur de laboratoire ne permet d'étudier les vitesses des réactions d'oxydation et d'auto-inflammation dans un domaine aussi étendu. Suivant la réactivité du carburant, il faudra choisir l'un ou l'autre réacteur puis, à partir des résultats expérimentaux obtenus en laboratoire, construire des modèles thermocinétiques qui permettent des extrapolations vers les conditions réelles des moteurs. Dans cet objectif, les mesures de laboratoires les plus utiles sont les délais d'auto-inflammation et la concentration des espèces chimiques intermédiaires entre le mélange gazeux initial et le mélange gazeux complètement brûlé.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS en relation avec le Ministère de la Recherche et la DGA. La thématique en était "Biomasse - Combustion – CO_2" et le sujet "Utilisation de combustibles issus de la gazéification de la biomasse dans les moteurs HCCI". Le programme était très ambitieux. Dès l'abord, il a fallu faire le choix des carburants et des réacteurs de laboratoire. Quatre carburants ont été sélectionnés : un mélange monoxyde de carbone-hydrogène pour simuler le gaz de synthèse, un mélange méthane-hydrogène pour simuler le biogaz, et deux produits de synthèse représentatifs de carburants facilement liquéfiables, le méthanol et le diméthyléther.

Trois techniques de laboratoire ont été mises en œuvre : un réacteur parfaitement agité par jet gazeux, un tube à choc et une machine à compression rapide. Le premier réacteur qui se trouve à l'Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement d'Orléans fournit la mesure des intermédiaires dans un large domaine de températures. Le second se trouve au même laboratoire et permet la mesure des délais d'auto-inflammation aux températures supérieures à 1000 K. Le troisième réacteur se trouve au Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère de Lille et permet de mesurer à la fois les délais d'auto-inflammation et les produits intermédiaires en dessous de 1000 K. Chaque carburant a été étudié dans le réacteur le mieux adapté à sa réactivité. On s'est efforcé de développer ensuite des corrélations et des modèles thermocinétiques détaillés, non seulement pour simuler les résultats expérimentaux, mais également pour mieux saisir le mécanisme intime des réactions d'oxydation conduisant à l'auto-inflammation.

Table des matières

Chapitre 1 : Les biocarburants 4
1.1 Effet de serre : Généralités 4
1.1.1 Les gaz à effet de serre 5
1.2 Présentation de la directive européenne sur les biocarburants 5
1.3 Les biocarburants 6
1.3.1 Caractéristiques des biocarburants 7
1.3.2 Production à partir de la biomasse 8
1.3.2.1 Biogaz 8
1.3.2.2 Alcools et leurs éthers 8
1.3.2.2.1 Ethanol 8
1.3.2.2.2 Méthanol 10
1.3.2.2.3 Ethyl-tertiobutyl-éther (ETBE) 10
1.3.2.2.4 Méthyl-tertiobutyl-éther (MTBE) 11
1.3.2.2.5 Diméthyléther (DME) 11
1.3.2.3 Huiles végétales et leurs esters 11
1.3.2.3.1 Huiles végétales non transformées chimiquement 11
1.3.2.3.2 Esters d'huiles végétales 12
1.3.2.4 Biogazole de synthèse 12
1.4 Utilisation des biocarburants 12
1.4.1 Utilisation du biogaz 12
1.4.2 Utilisation des alcools et de leurs éthers 13
1.4.2.1 Avec une forte concentration de composés oxygénés 13
1.4.2.2 Avec une faible concentration de composés oxygénés 14
1.4.2.3 Critères d'utilisation de l'éthanol et de l'ETBE 14
1.4.3 Utilisation des huiles végétales et de leurs dérivés dans les moteurs Diesel 15
1.4.3.1 Les huiles végétales 15
1.4.3.2 Esters d'huile végétale 15
1.4.3.2.1 Amélioration de la capacité lubrifiante du gazole 16
1.5 Les filières biocarburants engagées en France [6] 16
1.6 Références bibliographiques 17

Chapitre 1 : Les biocarburants

La combustion est une réaction chimique globalement et généralement fortement exothermique, autonome, susceptible de s'accélérer brutalement et d'être accompagnée d'émission de rayonnements. Elle peut être lente ou vive, turbulente, spontanée, catalytique. Dans le monde moderne, la combustion est surtout utilisée pour produire de l'énergie (chaleur, électricité) mais aussi pour obtenir des détonations ; c'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_x), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), suie...) auquel s'ajout l'épineux problème de l'effet de serre (émission de CO_2, CH_4…). En effet, dans l'activité humaine, ces composés sont ceux qui prédominent dans les rejets de nombreux systèmes de combustion : moteurs automobiles, sidérurgie, entreprises chimiques, incendies, incinérateurs de déchets urbains. Depuis de nombreuses années, les scientifiques 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 de fin de combustion, des études cinétiques sont effectuées par différentes techniques. L'intérêt de telles études est de déterminer la vitesse de réaction de chaque processus chimique ainsi que la nature des différents composés produits. Une fois ces connaissances acquises, il est plus aisé d'intervenir sur le mode de combustion des hydrocarbures pour réduire les polluants et augmenter le rendement énergétique.

1.1 Effet de serre : Généralités

Lorsque les rayons solaires atteignent l'atmosphère terrestre, une partie (environ 28,3%) est directement réfléchie (renvoyée vers l'espace), par l'air, les nuages et la surface de la terre (en particulier les océans et les régions glacées comme l'Arctique et l'Antarctique), Les rayons incidents qui n'ont pas été réfléchis vers l'espace sont absorbés dans l'atmosphère par les gaz à effet de serre (20,7%) et à la surface terrestre (51%). Cette partie du rayonnement absorbée par la terre lui apporte de la chaleur (énergie), qu'elle restitue à son tour en direction de l'atmosphère sous forme de rayons infrarouges. Ce rayonnement est alors absorbé en partie par les gaz à effet de serre. Puis dans un troisième temps, cette chaleur est réémise dans toutes les directions, notamment vers la terre. C'est ce rayonnement qui retourne vers la terre qui crée l'effet de serre ; il est à l'origine d'un apport supplémentaire de chaleur à la surface terrestre. Sans ce phénomène, la température moyenne sur terre chuterait à -18℃. On peut considérer l'atmosphère comme un réservoir d'énergie. Si ce réservoir se remplit - donc si l'énergie emmagasinée par la terre augmente - c'est que le phénomène de l'effet de serre est plus efficace pour ralentir la déperdition de l'énergie. Il faut bien comprendre que l'énergie de l'espace reçue par la terre et l'énergie de la terre émise vers l'espace sont égales en moyenne, sinon, la température de la terre changerait dans un seul sens en permanence, vers toujours plus froid ou vers toujours plus chaud. Si l'échange moyen d'énergie avec l'espace n'est pas

nul, cela entraîne un stockage ou un déstockage d'énergie de la terre. Ce changement peut se traduire par un changement de température de l'atmosphère. L'effet de serre doit son nom à l'analogie entre l'atmosphère terrestre et une serre destinée à abriter des plantes. Les parois vitrées de la serre laissent entrer le rayonnement visible (qui transporte la majeure partie de l'énergie solaire) mais réfléchissent (ne laisse pas échapper) des rayonnements infrarouges, cause importante des pertes thermiques de tout corps (loi du corps noir). Le verre de la serre joue donc un rôle analogue à celui de l'atmosphère, en partie rempli par les gaz à effet de serre.

1.1.1 Les gaz à effet de serre

Les gaz à effet de serre sont des composants gazeux de l'atmosphère qui contribuent à l'effet de serre. Les principaux gaz à effet de serre sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), l'oxyde nitreux (ou protoxyde d'azote, de formule N_2O) et l'ozone (O_3). Les gaz à effet de serre industriels incluent les halocarbones lourds (fluorocarbones chlorés, les molécules de HCFC-22 comme le fréon et le perfluorométhane) et l'hexafluorure de soufre (SF_6). Les contributions approximatives à l'effet de serre des principaux gaz sont les suivantes :

vapeur d'eau : 54,8%
dioxyde de carbone : 39%
ozone : 2%
méthane : 2%
oxyde nitreux : 2%

1.2 Présentation de la directive européenne sur les biocarburants

La directive sur les biocarburants [1], [2] concerne l'utilisation d'énergie dans les transports. Adoptée en 2003, elle vise à encourager le remplacement des carburants traditionnels – gazole et essence produits à partir du pétrole – par des biocarburants, notamment le biogazole et le bio-éthanol, produits à partir de cultures agricoles. Pour parvenir à ce résultat, la directive, conjointement avec la directive sur la taxation des produits énergétiques, définit des objectifs indicatifs pour le recours aux biocarburants et établit un cadre juridique pour l'adoption de mesures nationales, fiscales et autres, de promotion des biocarburants. Les biocarburants répondent aux objectifs de la politique européenne de l'énergie dans plusieurs domaines. Faciles à produire en Europe, ils contribuent à la diversification des sources d'énergie et, partant, à la sécurité des approvisionnements. En outre, n'étant pas d'origine fossile, les biocarburants sont plus respectueux de l'environnement et contribuent au respect des engagements européens en matière de changement climatique.

La directive sur les biocarburants fixe des objectifs indicatifs concernant la part des biocarburants dans le total des carburants utilisés pour les transports, il s'agit de porter cette part à 2 % d'ici à 2005 et à 5,75 % d'ici à 2010. Les États membres doivent définir leurs propres objectifs nationaux de substitution par des biocarburants, qui tiennent compte des objectifs globaux au niveau européen.

1.3 Les biocarburants

On appelle biocarburants, les carburants produits à partir de matières végétales ou animales non fossiles, encore appelées biomasse. L'histoire des biocarburants a souvent été ponctuée par les crises énergétiques telles que des chocs pétroliers ou des pénuries de carburants fossiles mais pas uniquement, puisque la disparition du plomb dans la composition des essences a favorisé l'utilisation de l'éthyl-tertiobutyl-éther (ETBE) qui a un indice d'octane recherche intéressant (**Tableau 1.1**). Les gazogènes qui produisent un gaz énergétiquement pauvre se sont ainsi développés par exemple durant la deuxième guerre mondiale et la plupart des productions actuelles en Europe, aux États-Unis et au Brésil ont eu comme origine les crises pétrolières de 1973, 1979 et d'autres crises géopolitiques. Mais les biocarburants peuvent aussi être valorisés, dans des situations où les lieux de production ou de distribution des produits pétroliers sont éloignés des lieux de consommation, conjuguées à l'existence de ressources locales à valoriser. Dans ces cas, ils ont une fonction purement énergétique de carburant de substitution. Aujourd'hui, d'autres fonctions des biocarburants ont été mises en évidence. De par leur composition oxygénée, ils peuvent améliorer la combustion des hydrocarbures et réduire certaines émissions, ou encore, pour les dérivés des huiles végétales, améliorer les capacités lubrifiantes des carburants. On peut parler dans ces cas de co-carburants ou même d'additifs selon les quantités utilisées. Ces composants seront d'autant mieux valorisés que les produits pétroliers devront évoluer vers des formulations différentes avec réduction voire suppression de certains corps ou fractions comme par exemple le plomb, le soufre, les hydrocarbures aromatiques et tout particulièrement le benzène, etc. Les biocarburants sont des énergies renouvelables pour lesquels on considère qu'ils ne contribuent pas à aggraver certains impacts environnementaux globaux, comme par exemple l'effet de serre.

1.3.1 Caractéristiques des biocarburants

Les principales caractéristiques des biocarburants comparées à celles des carburants d'origine fossile auxquels ils peuvent être associés sont indiquées dans le **Tableau 1.1**

caractéristiques	Super-carburant	Méthanol [4]	Ethanol	ETBE	Gazole	Huile végétale	EMHC
Masse volumique (kg/m³)	748 à 762	790	794	745	835 à 845	916	870 à 900
Température d'ébullition (℃)	30 à 190	64,7	78,3	72 ,8	180 à 360		
Pression de vapeur Reid(a) (bar)	0,7 à 0,9		1,54	0,4			
PCI massique (kJ/kg)	42836	19674	26807	36120	42335	37445	37556
PCI volumique (kJ/L)	32020	-	21285	26910	35350	34300	33200
Indice d'octane IOR (b)	95 à 98	122	120	118			
Indice de cétane		3-5			49	32 à 36,5	49 à 54
Viscosité à 20℃ (mm²/s)		0.55			4,2	77	6,9 à 8,4
ETBE : éthyl-tertiobutyl-éther. EMHC : Ester méthylique d'huile de colza. PCI : pouvoir calorifique inférieur. IOR : indice d'octane recherche. (a) La pression de vapeur Reid (PVR) est mesurée à une température de 37,8℃ (100℉). (b) Les indices d'octane et de cétane des composés oxygénés ne sont pas toujours établis avec une grande précision. Ceci est dû aux méthodes appliquées aux produits pétroliers, mal adaptées dans les zones de valeurs non usuelles aux produits oxygénés considérés (alcools, éthers, huiles végétales).							

Tableau 1.1 [3] : Principales caractéristiques des biocarburants et comparaison avec celles de l'essence et du gazole

1.3.2 Production à partir de la biomasse

Dans les paragraphes 1.3.2.1 à 1.3.2.4 nous présentons les différentes sources de production des biocarburants à partir de la biomasse.

1.3.2.1 Biogaz

La méthanisation est une technologie de conversion énergétique de la biomasse et une technologie de dépollution. Ce procédé est utilisé pour le traitement des boues urbaines par les stations d'épuration, des effluents industriels, des déchets ménagers organiques et des déjections d'élevage. Il peut s'appliquer à la transformation de la plupart des végétaux si la teneur en lignocellulose est faible. La biomasse est traitée en réacteur, encore appelé digesteur, dont le volume est fonction des quantités à traiter : de quelques centaines à plusieurs milliers de mètres cubes. La fermentation anaérobie des matières organiques dure de 1 à 3 semaines et produit le biogaz contenant de 55% à 80% de méthane, soit environ 500 m^3 de méthane par tonne de matière organique dégradée. Il contient également 20 à 45% de dioxyde de carbone, quelques dizaines à quelques milliers de ppm (parties pour million) d'hydrogène sulfuré et il est saturé en eau. Il peut également contenir des traces d'autres éléments selon la nature du substrat d'origine. Il est donc nécessaire de l'épurer pour l'utiliser comme combustible ou carburant. Les réactions mises en œuvre permettent de distinguer trois étapes de dégradation de la biomasse :

- l'hydrolyse du substrat en composés simples solubles ;

- l'acidogénèse et l'acétogénèse : formation d'acides volatils, d'ammoniac, de dioxyde de carbone, d'hydrogène et d'acide acétique ;

- la méthanogénèse soit par dégradation de l'acide acétique ($CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$), soit par oxydation de l'hydrogène :

$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

$CH_3COOH + 4H_2 \rightarrow 2CH_4 + 2H_2O$

1.3.2.2 Alcools et leurs éthers

1.3.2.2.1 Ethanol

Principes de base

Tous les sucres en C_6 fermentescibles, principalement le glucose et le saccharose, peuvent être convertis en éthanol et en dioxyde de carbone après fermentation. Celle-ci est anaérobie et catalysée par une enzyme produite par une levure : Saccharomyces Cerevisiae. Les équations des réactions de fermentation sont les suivantes :

$C_6H_{12}O_6$ (glucose) $\rightarrow$ 2 C_2H_5OH (ethanol) + 2 CO_2 (ΔH = - 412 kJ/kg)

$C_{12}H_{22}O_{11}$ (saccharose) + $H_2O \rightarrow$ 4 C_2H_5OH (ethanol) + 4 CO_2 (ΔH = - 479 kJ/kg)

Avec ΔH représentant l'enthalpie massique.

Ces équations sont théoriques et leurs rendements sont appelés **rendements de Gay-Lussac**. Du fait de la fabrication inévitable de sous-produits divers et de levures, le **rendement de Pasteur**, égal à 94,7% du rendement de Gay-Lussac, définit la production d'éthanol. 100 kg de sucre produisent respectivement 48,4 kg et 50,95 kg d'éthanol à partir de glucose ou de saccharose.

Matières premières des sucres

Les sucres sont présents à l'état plus ou moins polymérisé dans le monde végétal. Les plantes dites sucrières ou saccharifères (betteraves à sucre, canne à sucre) produisent directement du saccharose et dans ce cas, le sucre fermentescible est extrait par diffusion. Les plantes amylacées, telles les céréales, produisent de l'amidon qu'il est nécessaire d'hydrolyser par des enzymes, les amylases. Les sucres obtenus sont alors un mélange de glucose et de maltose. L'éthanol actuellement produit en France pour un usage sous forme de biocarburants provient uniquement de betteraves à sucre et de blé. Ces filières génèrent aussi des co-produits tels les vinasses, résidus liquides de la distillation (qui sont utilisées principalement comme fertilisants de par leur richesse en matières minérales) ou encore les pulpes de betteraves et les drèches de blé, riches en protéines et utilisées en alimentation animale. Les vinasses peuvent être également méthanisées et valorisées énergétiquement sous forme de biogaz ou être utilisées directement comme combustibles après concentration. Pour ce dernier usage, des essais effectués en mélange avec du fioul lourd ont démontré la faisabilité industrielle. L'éthanol est produit par deux procédés : l'hydrolyse et la fermentation.

L'hydrolyse est appliquée industriellement à l'amidon des céréales avec deux procédés

- la voie humide : le grain est moulu et ses constituants (son, gluten, amidon) sont séparés de façon classique pour le son et en partie par lavage. Seul l'amidon est traité au cours de l'hydrolyse enzymatique puis fermenté. Les co-produits sont vendus séparément sur des marchés spécifiques.

- la voie sèche : le grain est également moulu et la totalité de ses constituants subit l'hydrolyse enzymatique et la fermentation. Le débouché du co-produit principal, les drèches, est très important.

L'hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses est possible et a fait l'objet d'importants travaux de recherche dans le monde entier. Hormis les procédés utilisant l'hydrolyse acide qui ont été exploités dans le passé, les procédés enzymatiques et/ou combinés à des prétraitements physiques, thermiques et/ou chimiques ont fait l'objet de pilotes de démonstration sans parvenir encore à une évolution véritable vers une taille industrielle importante.

La fermentation traditionnelle des sucres en C_6 (hexoses) par la levure Saccharomyces Cerevisiae reste la voie industrielle de production de l'éthanol. De

nombreux travaux de recherche ont abordé des fermentations différentes avec des bactéries, d'autres levures, voire même des champignons, et la fermentation des sucres en C5 (pentoses). Quelques voies semblent intéressantes mais n'ont pas encore trouvé d'applications industrielles permettant de produire de l'éthanol dans des conditions performantes. Au plan industriel, la principale distinction est à opérer entre les procédés discontinus et les procédés continus de fermentation. Ces derniers (le procédé Speichim et le procédé Biostil) sont plus productifs, avec un rendement supérieur de 1 à 6% aux procédés discontinus, mais ils sont aussi nettement plus sensibles aux contaminations bactériennes.

1.3.2.2.2 Méthanol

Le méthanol peut être produit à partir de la biomasse, et du bois en particulier. Cette voie a été exploitée en France, jusque dans les années 1960 avec le procédé Delacotte dans de petites unités (15 t/j de méthanol) et elle a ensuite été testée dans les années 1980 avec le pilote de Clamecy et le procédé Framatome (Creusot-Loire). D'autres procédés ont été également mis en œuvre au Canada et en Suède. Le méthanol produit pourrait servir de constituant pour fabriquer des esters méthyliques d'huile végétale, du MTBE (méthyl-tertiobutyl-éther) ou encore du diméthyléther (DME). Le faible coût de production du méthanol à partir du gaz naturel et l'effort d'industrialisation nécessaire à sa production à partir de la biomasse a empêché, pour le moment, le développement de cette filière et du procédé Framatome en France. Rappelons les réactions qui conduisent à la production du méthanol :

- production de gaz de synthèse à 800-1 000 °C, par gazéification de la matière solide :

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ avec $\Delta H = 130$ kJ (réaction du gaz à l'eau) ;

$C + CO_2 \rightarrow 2\ CO$ avec $\Delta H = 171$ kJ (réaction de Boudouard) ;

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ avec $\Delta H = -41$ kJ (réaction de conversion).

- synthèse du méthanol, avec un catalyseur [Cu / ZnO, Cr_2O_3] sous une pression de 50 bar et une température de 205°C :

$CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_3OH$ avec $\Delta H = -110$ kJ

Notons que le méthanol commercialisé actuellement dans le monde est d'origine fossile puisqu'il est produit à partir du gaz naturel. Il est classé dans la catégorie des **carburants alternatifs**. De plus son caractère toxique conduit à une limitation des taux d'incorporation dans les carburants.

1.3.2.2.3 Ethyl-tertiobutyl-éther (ETBE)

L'ETBE peut être produit industriellement à partir de différentes matières premières et de différents procédés à partir d'éthanol et d'isobutène selon la réaction suivante :

$C_2H_5OH + H_2C = C(CH_3)_2 \rightarrow CH_3CH_2OC(CH_3)_3$

L'isobutène est obtenu en raffinerie de pétrole à partir de coupes légères issues du craquage catalytique du naphta ou par craquage à la vapeur après extraction du butadiène.

1.3.2.2.4 Méthyl-tertiobutyl-éther (MTBE)

Le MTBE peut être produit industriellement à partir de différentes matières premières et de différents procédés à partir du méthanol et d'isobutène selon la réaction suivante :

$CH_3OH + H_2C = C(CH_3)_2 \rightarrow CH_3O\ C(CH_3)_3$

L'isobutène est obtenu en raffinerie de pétrole de la même façon que pour produire l'ETBE. Le méthanol est obtenu dans 90% des cas à partir de gaz naturel.

Les éthers (ETBE et MTBE) sont à ce jour la principale voie d'incorporation des biocarburants dans les essences. Par contre l'évolution des directives devraient conduire à une monter en puissance de l'éthanol soit à faible taux d'incorporation (5 à 10% dans les essences conventionnelles) soit dans des carburants spécifiques : le super-éthanol (E85) avec un taux d'éthanol compris entre 60 et 80% dans de l'essence conventionnelle.

1.3.2.2.5 Diméthyléther (DME)

Le DME peut être produit soit à partir du méthanol (), soit à partir du gaz de synthèse (gazéification de la biomasse). Cet éther est proposé comme un carburant futur pour les moteurs Diesel. Sa combustion est dite propre puisque elle ne forme pas de polluants (suie, SOx, HAP). Les travaux de recherche que nous avons effectués sur le DME représentent une part importante de notre thèse, pour cela nous avons inclus une recherche bibliographique sur ce carburant présentée dans le chapitre 3.

$2\ CH_3OH + CH_3OCH_3 + H_2O$

$3\ CO + 3\ H_2 = CH_3OCH_3 + CO_2$

$2\ CO + 4\ H_2 = CH_3OCH_3 + H_2O$

Actuellement le DME est produit à partir du gaz naturel, il est donc considéré comme un **carburant alternatif** d'origine fossile. Une voie de synthèse de bio-DME est à l'étude ; il est produit à partir des liqueurs noires des sous produits de l'industrie du papier.

1.3.2.3 Huiles végétales et leurs esters

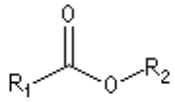
1.3.2.3.1 Huiles végétales non transformées chimiquement

Les huiles végétales s'obtiennent classiquement par simple pressage de graines oléagineuses, suivi d'une extraction par solvant de l'huile résiduelle contenue dans le tourteau. Elles ont cependant une très forte viscosité et une aptitude à l'auto-inflammation (indice de cétane) faible, qui les rendent plus difficiles à utiliser en l'état dans certaines conditions, à faible température, du fait de la longueur de leurs chaînes carbonées. Elles peuvent alors être transformées chimiquement, en réduisant leurs poids moléculaires, ce qui modifie leurs caractéristiques.

Les huiles sont utilisées pures, filtrées et dégommées, c'est-à-dire après retrait d'une grande partie des phospholipides. En France, les huiles de colza et de tournesol sont concernées par ces usages qui restent cependant peu développés.

***1.3.2.3.2* Esters d'huiles végétales**

On appelle esters les composés de formule :



R_1 et R_2 sont des groupes alkyles ou phényles.

De nombreux esters peuvent être obtenus avec des caractéristiques différentes selon la longueur de chaîne carbonée. Les acides gras des huiles végétales sont estérifiés couramment avec un alcool dont le plus simple, est le méthanol. L'éthanol peut être également utilisé, mais la purification de l'ester semble industriellement plus délicate que celle de l'ester méthylique. Dans le cas du colza, une 1 t d'huile est obtenue avec 2,55 t de graines, correspondant à la récolte d'une superficie de 0,85 ha, (avec une production moyenne de 30 quintaux/ha de graines). Un hectare de colza peut fournir dans ces conditions, 1 273 L ou 1 125 kg d'ester méthylique. Avec un rendement de 35 quintaux/ha de graines, cette production devient 1 485 L ou 1 312 kg d'ester méthylique.

1.3.2.4 Biogazole de synthèse

On peut produire du biogazole de synthèse grâce au procédé NextBTL qui permet par hydrogénation des corps gras issus d'huiles végétales ou de graisses animales, de produire un biogazole dont les propriétés sont comparables voire supérieures à celles du gazole (faible densité, indice de cétane élevé, bonnes performances à froid).

1.4 Utilisation des biocarburants

La filière éthanol qui comprend l'éthanol et l'ETBE (éthyl tertio butyl éther) est adaptée aux véhicules essence et la filière des huiles végétales avec l'EMHV (esters méthyliques d'huiles végétales) est adaptée aux véhicules diesel.

1.4.1 Utilisation du biogaz

Après épuration aux normes du gaz naturel, le biogaz est identique au GNV (gaz naturel pour véhicule) et il est utilisable comme carburant pour moteurs. L'épuration du biogaz est indispensable pour assurer la compression et l'utilisation du gaz dans les moteurs. Elle consiste à retirer le CO_2, l'eau pour atteindre le point de rosée de -10 °C à 200 bar, soit 35 mg/m^3 et les traces d'hydrogène sulfuré ramenées à moins de 7 mg/m^3. La technologie du lavage à l'eau, qui consiste à dissoudre le CO_2 et l'H_2S dans l'eau est sans doute la plus utilisée. La solubilité dans l'eau de ces deux gaz est (à 15 °C, 1 030 mbar) :

CO_2 : 0,17 g/100 g d'eau

H_2S : 0,44 g/100 g d'eau

Au plan des émissions, une référence suédoise, sur bus catalysé fonctionnant au biogaz [5], indique une réduction d'environ 80% de CO, 40% des NO_x , 90% des particules, mais une augmentation des hydrocarbures imbrûlés de 20%, due à des émissions essentiellement méthaniques, par rapport à un bus catalysé fonctionnant au gazole.

1.4.2 Utilisation des alcools et de leurs éthers

Les alcools, tels l'éthanol ou le méthanol, ont été ou sont encore utilisés dans le monde, purs ou en forte proportion dans l'essence, avec des moteurs adaptés, mais seul l'éthanol est obtenu couramment à partir de la biomasse. L'utilisation la plus importante et en forte proportion concerne l'éthanol au Brésil avec des moteurs à essence modifiés ou des flottes captives, comme par exemple certains bus de Stokholm (moteurs Diesel légèrement modifiés). L'éthanol et ses dérivés oxygénés peuvent avoir une utilisation généralisée en faible proportion, comme co-carburant ou comme additif dans l'essence. Les usages, les avantages et les contraintes n'étant pas les mêmes à forte et à faible concentration de composés oxygénés, l'utilisation d'éthanol et de son éther, l'ETBE, dans différentes conditions est présentée ci-après.

1.4.2.1 Avec une forte concentration de composés oxygénés

Les composés oxygénés peuvent être utilisés seuls ou en forte concentration comme carburant. Les pays concernés actuellement ou récemment par cette utilisation sont principalement le Brésil, les Etats-Unis et la Suède. En France la loi est train d'évoluer mais la consommation n'a pas encore commencée.

Aux États-Unis et en Suède, des mélanges d'éthanol à 85% issus de la biomasse (E85, assez fréquents) ou à 95% (E95, moins fréquents) sont utilisés par exemple avec des véhicules flexibles, Ford et General Motors proposent dans leur catalogue de tels véhicules. Équipés de capteurs d'analyse des gaz d'échappement, ces véhicules peuvent utiliser de l'essence seule ou un mélange essence/éthanol dont l'optimum se situe autour de 85% d'éthanol. Les émissions mesurées sur des Ford Taurus indiquent une diminution des NO_x de 20 à 40%, du benzène de 70 à 90% et des émissions toxiques cancérigènes de 55 à 65%. La consommation est de 1,3 L de E85 pour 1 L d'essence pure.

Le Brésil a fortement développé l'usage de carburant à 100% d'éthanol hydraté (95,5 °GL), avec un indice d'octane recherche de 130 et un PCI de 5 926 kcal/kg (24 803 kJ/kg), avec des véhicules spécialement conçus, dont le taux de compression du moteur est de 12,7, afin de compenser en grande partie la différence de pouvoir calorifique entre l'éthanol et l'essence. En dix ans, de 1980 à 1991, le Brésil a produit près de 5 millions de véhicules fonctionnant à l'alcool et en 1995, le parc était encore composé de 4,3 millions de véhicules fonctionnant à l'éthanol.

On notera qu'en France, le lancement du super-éthanol (E85) est prévu pour 2007.

1.4.2.2 Avec une faible concentration de composés oxygénés

Aux États-Unis, depuis 1978, comme en Europe, il a été établi, après plusieurs années d'expérience, que le bio-éthanol pouvait être incorporé dans les essences à hauteur maximale de 5% en volume (E5) sans modification notable du niveau de performance des moteurs et sans aucun aménagement de ceux-ci. Certains constructeurs automobiles proposent des véhicules compatibles avec le carburant E5 En France, un arrêté du 23 décembre 1999 autorise l'incorporation de 5% (en volume) d'éthanol dans l'essence sans modification du moteur.

Aux États-Unis, l'incorporation d'éthanol est réglementée par la quantité maximale d'oxygène dans le mélange, soit 3,7% en masse, ce qui correspond à environ 10% en volume. Le mélange est appelé dans ce cas gasohol.

Le Brésil a également largement pratiqué le mélange d'éthanol anhydre (99,3 °GL, de PCI 6 405 kcal/kg ou 26 808 kJ/kg) dans l'e ssence avec un taux de 22%. Les moteurs utilisés ont un taux de compression de 8,7, identique à ceux qui utilisent du supercarburant. Le parc comptait, en 1995, 9,5 millions de véhicules fonctionnant avec ce mélange.

1.4.2.3 Critères d'utilisation de l'éthanol et de l'ETBE

Le principal avantage technique et économique de l'éthanol et de l'ETBE est d'améliorer l'indice d'octane des essences (**Tableau 1.1**) si l'on considère que l'usage du plomb tétraéthyle est aujourd'hui en voie d'abandon. Une quantité de 5% en volume d'éthanol accroît l'indice d'octane recherche (RON) d'une essence eurosuper de 1,2 point. Il faut le double d'ETBE, soit une quantité de 10% pour obtenir environ le même résultat (+ 1,4 point) sur RON. L'expérience brésilienne a montré les gains en indice d'octane moteur (MON) apportés par l'éthanol (**Tableau 1.2**).

Proportion d'éthanol	indice d'octane moteur (MON)	Variation de MON due à l'éthanol
0%	72,5	0
5%	74,8	2,3
10%	76,6	1,8
15%	78,5	1,9
20%	80,3	1,8
25%	81,4	1,1

Tableau 1.2 [3] : Indice d'octane moteur (MON) de l'essence avec différentes proportions d'éthanol.

Afin de prévenir des phénomènes de démixtion entre l'éthanol et l'essence, l'éthanol utilisé doit être anhydre, soit présenter une teneur maximale en eau de 3000 ppm. L'utilisation directe d'éthanol dans les circuits pétroliers présente un risque de migration de cet éthanol vers l'eau contenue dans les bacs, cuves, conduits et réservoirs, ce qui entraînerait une perte énergétique et d'indice d'octane apporté par l'éthanol. L'ETBE ne présente pas ces caractéristiques d'hydrophilie et sera donc préféré à l'éthanol.

Le **Tableau 1.1** montre les caractéristiques de tension ou de pression de vapeur (encore appelée PVR pour pression de vapeur Reid dans les milieux pétroliers), indiquant la volatilité des trois produits. L'éthanol présente une forte volatilité par rapport à l'essence et l'ETBE une volatilité très faible, or cette caractéristique est limitée réglementairement. L'utilisation d'éthanol oblige donc le pétrolier à avoir une essence moins volatile, avec par exemple moins de butane, alors que l'ETBE permettra l'inverse. Ce critère est surtout important en été ou dans des régions chaudes, car la valeur maximale autorisée de la tension de vapeur des carburants est plus élevée en hiver, ce qui devient alors moins contraignant.

1.4.3 Utilisation des huiles végétales et de leurs dérivés dans les moteurs Diesel

1.4.3.1 Les huiles végétales

À l'origine, l'inventeur du moteur diesel (Rudolph Diesel) a mis au point son moteur avec de l'huile d'arachide et de nombreux exemples d'utilisation étendue à plus ou moins grande échelle, au niveau mondial, ont déjà été réalisées avec de l'huile de colza, tournesol, palme, coton, etc. En France seules les huiles de colza et de tournesol ont été testées récemment en conditions réelles, essentiellement avec des tracteurs agricoles, pures ou en mélange avec du gazole. Les huiles pures filtrées et dégommées sont admissibles dans les moteurs à préchambre, capables d'accepter indifféremment de l'huile pure, un ester, du gazole ou leur mélange.

1.4.3.2 Esters d'huile végétale

Pour les raisons indiquées précédemment, les esters sont mieux adaptés que les huiles végétales pour un usage banalisé. En effet leurs caractéristiques sont très voisines de celles du gazole et conviennent aussi aux moteurs à injection directe. La viscosité a une influence directe sur la qualité de l'injection du carburant et donc sur la taille et la répartition des gouttelettes dans la chambre de combustion. Pour cette raison, l'huile est utilisable avec des moteurs équipés de chambre de turbulence, l'ester n'a pas cette contrainte.

En France, il existe deux possibilités d'utilisation d'EMHV :

- - Une incorporation faible (de l'ordre de 5% en volume) dans le gazole classique pour une utilisation banalisée conformément à l'arrêté du 23 décembre 1999 relatif aux caractéristiques du gazole et du gazole grand froid. Des discussions sont en cours pour passer à 10% en 2008.

- - Une incorporation bien plus élevée (30% en général), pour une utilisation dans des flottes captives.

Le taux de 5% est le résultat d'un programme de validation d'un gazole contenant 5% d'EMC (ester méthylique de colza) réalisé entre 1991 et 1995. Jusqu'à hauteur de 5%, la présence d'EMHV n'entraîne pas de modification notable des propriétés du mélange, ce qui permet de ne pas modifier les véhicules utilisateurs. De plus, à ce taux,

l'incorporation ne demande pas d'ajustement de la formulation du gazole au regard des spécifications de la norme européenne EN 590.

1.4.3.2.1 Amélioration de la capacité lubrifiante du gazole

L'incorporation d'ester méthylique de colza dans le gazole permet d'améliorer la capacité lubrifiante avec un taux minimal de 1 à 2% d'additivation, qui selon les cas peut être suffisant pour palier la réduction de la quantité de soufre dans le gazole. Il est fort probable que des esters plus spécifiques issus d'acides gras oléiques aient encore une meilleure capacité lubrifiante et soit mieux adaptés à cette fonction. Des travaux sur les **biolubrifiants** sont entrepris actuellement et permettront de développer ces usages.

1.5 Les filières biocarburants engagées en France [6]

La France ayant des ressources agricoles importantes, il n'est pas étonnant qu'elle s'intéresse aux biocarburants, cet intérêt faisant écho au contexte particulier du pays. À la différence d'autres grands pays producteurs de biocarburants, la France produit en grandes quantités aussi bien du bio-éthanol que du biogazole. Une stratégie clairement définie par le gouvernement et une participation précoce des parties concernées des secteurs agricoles et industriels ont permis de soutenir la construction d'installations de production de biocarburants dans l'ensemble du pays, qui compte désormais treize usines de production de bio-éthanol, quatre de biogazole et trois raffineries produisant de l'ETBE. Les taxes sur les biocarburants sont moins élevées, ce qui a stimulé la croissance continue du secteur. Le gazole traditionnel destiné aux véhicules particuliers peut contenir jusqu'à 5% du biogazole ; des concentrations plus fortes sont utilisées pour les transports publics. En 2003 la France a produit 357000 tonnes de bio-gazole et 77200 tonnes de bio-éthanol.

1.6 Références bibliographiques

[1] : Directive 2003/30/CE du Parlement européen et du Conseil du 8 mai 2003 visant à promouvoir l'utilisation de biocarburants ou autres carburants renouvelables dans les transports (JO L 123 du 17/05/2003,p. 42).

[2] : Publication de la Commission européenne, direction générale de l'énergie et des transports B-1049 Bruxelles, 26/07/2004

[3] : E. Poitrat, Technique de l'ingénieur BE 8550 (biocarburants)

[4] : M. Senthil Kumar, A. Ramesh, B. Nagalingam, Biomass and bio-energy 25, 309, (2003)

[5] : BUCKSCH (S).The Swedish biofuels program. KFB, Proceedings from the 1997 International Conference on Use of Biofuels for Transportation, figure 12, (Déc. 1997)

[6] : Le plan français de développement des biocarburants DGEMP : http://www.industrie.gouv.fr/energie/renou/biomasse/biocarburants.htm

Table des matières

Chapitre 2 : Les dispositifs expérimentaux 20
2.1 La machine à compression rapide du PC2A 20
2.1.1 Caractéristiques et originalités 20
2.1.2 Données acquises lors d'une expérience 21
2.1.2.1 Système d'acquisition de données 21
2.1.2.2 Pression.....21
2.1.2.3 Effet lumineux.....22
2.1.2.4 Position du piston compresseur.....22
2.1.2.5 Température initiale 22
2.1.3 La chambre de combustion 22
2.1.4 Temps de compression.....22
2.1.5 Mesure du taux de compression 23
2.1.6 Contrôle d'étanchéité de la chambre 24
2.1.6.1 Etanchéité au vide 24
2.1.6.1.1 Chambre seule..... 24
2.1.6.1.2 Chambre et circuit d'introduction des réactifs..... 24
2.1.6.2 Etanchéité de la chambre à pression élevée 24
2.1.7 Préparation d'un mélange réactif 24
2.1.8 Echantillonnage et analyse.....25
2.1.8.1 Système d'échantillonnage 25
2.1.8.2 Analyse des échantillons issus des expériences avec le DME 27
2.1.8.2.1 Analyse qualitative 27
2.1.8.2.2 Analyse quantitative..... 27
2.1.8.2.3 Calcul de la concentration des espèces quantifiées..... 29
2.1.9 Température du mélange gazeux comprimé 30
2.1.9.1 Température moyenne T_m 30
2.1.9.2 Température adiabatique T_a 30
2.1.9.3 Température du cœur adiabatique T_c 32
2.1.9.3.1 Validation du modèle du cœur adiabatique et du calcul de sa température 32
2.1.9.4 Mesure du délai de flamme froide et du délai d'auto-inflammation 33
2.1.10 Réactivité pendant la compression.....34
2.1.11 Fiabilité du capteur de pression.....35
2.2 Le réacteur parfaitement agité 36
2.2.1 Calcul des débits gazeux 38
2.2.1.1 Le débit volumique gazeux total à l'entrée du réacteur.....38
2.2.1.2 Le débit volumique d'hydrocarbure liquide 38
2.2.2 Analyse des échantillons issus des expériences avec le méthanol 39
2.2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) 39
2.2.2.2 Instrumentation 39
2.2.3 Principe de fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier40
2.2.3.1 Calcul du spectre d'absorption.....40
2.2.3.2 Méthode d'échantillonnage des gaz 40
2.2.4 Analyse qualitative 41
2.2.4.1 Recherche des groupes fonctionnels d'un échantillon.....41
2.2.4.2 Identification d'une molécule par recherche dans une librairie 41
2.2.5 Analyse quantitative.....41
2.3 Le tube à choc.....41

2.3.1 Principe du tube à choc 41
2.3.2 Avantages du tube à choc 43
2.3.3 Description du tube à choc en acier inoxydable..... 44
2.3.3.1 La Partie haute pression 44
2.3.3.2 La Partie basse pression 44
2.3.3.3 Système de séparation à double diaphragme 44
2.3.4 Dispositif de mesure 44
2.3.5 Préparation des mélanges gazeux 45
2.3.6 Détermination de la célérité de l'onde de choc incidente 46
2.3.7 Détermination du délai d'auto-inflammation 47
2.3.8 Calcul des paramètres de choc [12]..... 47
2.3.9 Incertitude sur les mesures 50
2.4 Références bibliographiques 51

Chapitre 2 : Les dispositifs expérimentaux

Ce travail expérimental a été mené au moyen de trois appareillages expérimentaux différents, à savoir la machine à compression rapide (MCR) du PC2A, le tube à choc (TAC) et le réacteur parfaitement agité (RPA) de l'ICARE.

2.1 La machine à compression rapide du PC2A

La machine à compression rapide du PC2A a été développée entre 1987 et 1992 dans le but d'étudier l'auto-inflammation d'hydrocarbures entre 600 et 900 K et de 3 à 25 bar. Ces conditions sont relativement proches de celles que l'on rencontre dans les zones "froides" (près des parois de la chambre de combustion, près des soupapes, dans les interstices entre le piston et le cylindre) des moteurs. Cette machine a été conçue et réalisée sur le modèle de la machine du laboratoire de combustion et détonique de l'université de Poitiers. Une description complète se trouve dans la thèse de M. Ribaucour [1] ; seuls les éléments principaux seront décrits ici.

Les principaux éléments de la machine sont le canon à air (7), le chariot-came (1), le piston moteur (3), le piston compresseur (4) et la chambre de combustion (2) (**Figure 2.1**). Le canon à air est constitué de deux cylindres. L'un extérieur constitue un réservoir d'air comprimé d'une contenance d'environ 35 L pouvant être rempli sous une pression maximale de 10 bar. Le cylindre intérieur de diamètre 125 mm sert de guide au piston moteur. Un amortisseur hydraulique (5) a été spécialement conçu pour arrêter le piston moteur en fin de course.

2.1.1 Caractéristiques et originalités

La première originalité de la MCR du PC2A réside dans la séparation des mouvements des pistons moteur et compresseur (**Figure 2.1**). Cette séparation est obtenue par l'utilisation du chariot-came (il se déplace entre deux glissières grâce à quatre galets) qui assure la liaison à angle droit entre les deux pistons. L'air comprimé introduit dans le cylindre moteur entraîne le piston moteur et le chariot-came vers la droite. Celui-ci est retenu par un doigt (8) solidaire d'un vérin pneumatique. L'abaissement du doigt déclenche le départ de la compression. Le déplacement du piston moteur et du chariot-came provoque la translation du piston compresseur par l'intermédiaire de la rainure (6). Celui-ci comprime les gaz introduits dans la chambre de combustion en 20 à 100 ms suivant la pression d'air comprimé dans le canon à air. L'arrêt du piston moteur est réalisé sur quelques centimètres par l'amortisseur hydraulique. Le freinage et l'arrêt du piston compresseur sont obtenus par la rainure de la came. Le découplage du freinage des deux pistons permet d'éviter le phénomène de rebond du piston compresseur qui peut se produire dans le cas des MCR où les pistons se déplacent selon le même axe.

La seconde originalité de la MCR du PC2A est la possibilité de faire des études de cinétiques d'oxydation des hydrocarbures pendant l'auto-inflammation. Ces études sont faisables grâce à l'utilisation d'un dispositif de prélèvement qu'on peut installer sur la chambre de combustion (13) pour collecter des échantillons et les analyser par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gaz. L'implantation des hublots latéraux (9) et central (10) permet d'effectuer un diagnostic laser (par exemple : mesure de température dans la chambre de combustion par diffusion Rayleigh) [2].

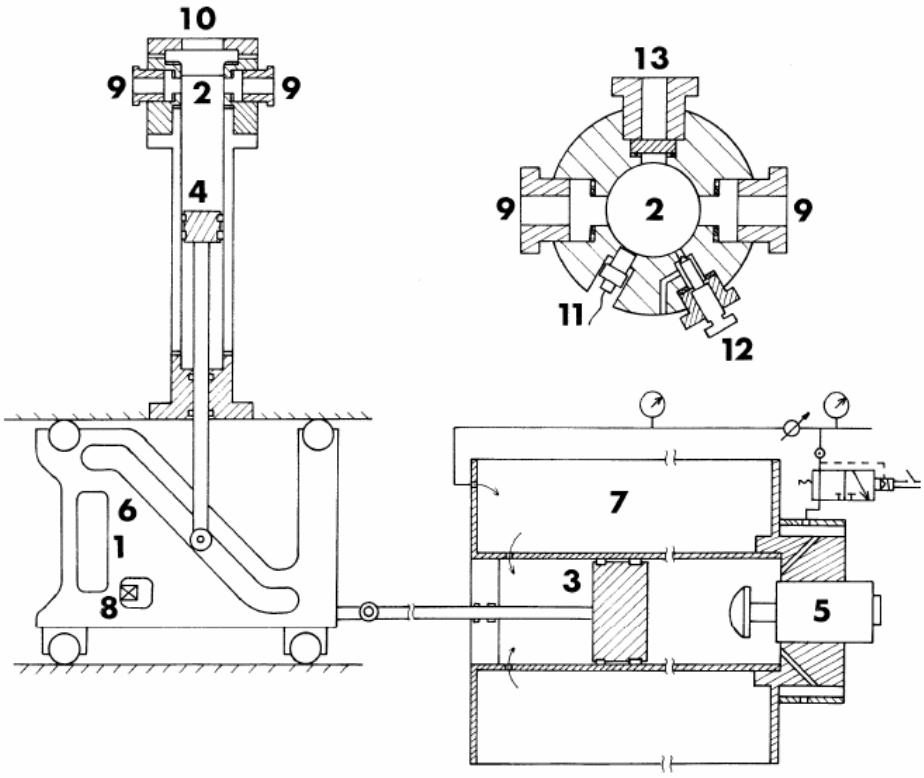


Figure 2.1 : Vue en coupe de la MCR du PC2A et de sa chambre de combustion, 1 : chariot-came, 2 : chambre de combustion, 3 : piston moteur, 4 : piston compresseur, 5 : amortisseur, 6 : rainure de la came, 7 : canon à air, 8 : doigt pneumatique, 9 : hublots latéraux, 10 : hublot central, 11 : capteur de pression piézo-électrique, 12 : vanne d'introduction des gaz, 13 : orifice pour l'échantillonnage.

2.1.2 Données acquises lors d'une expérience

2.1.2.1 Système d'acquisition de données

Le déclenchement d'une expérience et l'acquisition des données sont réalisés par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur. Le départ de la compression est donné par le lancement de la procédure d'acquisition. Les données sont enregistrées avec un pas de 40 µs. Un logiciel écrit en langage C permet de visualiser et traiter les données fournies par un capteur de pression, un photomultiplicateur et un capteur de déplacement. Le nombre total d'acquisitions pendant une expérience est de 32000, ce qui correspond à une durée d'acquisition de 1,28 s.

2.1.2.2 Pression

La pression est mesurée par un capteur piézo-électrique KISTLER 601 A (11) (**Figure 2.1**) connecté à un amplificateur de charge qui transforme la charge engendrée par le capteur en une tension proportionnelle. L'amplificateur dispose de neuf échelles pression/tension : 0,5 ; 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 et 50 bar/V. La tension en sortie de l'amplificateur varie de 0 à 10 V. Elle est divisée par 5 par un potentiomètre de manière à avoir un maximum de 2 V car le convertisseur de la carte d'acquisition fonctionne sur une amplitude de 2 V. Ce signal analogique est ensuite converti en signal numérique par le convertisseur. La pression p en bar se calcule selon la relation suivante :

$$p = p_0 + 5.10^{-3}.ech.(U - offset)$$

où p_0 est la pression initiale en bar, *U* est la tension en mV lue sur l'écran du micro-ordinateur, *offset* est l'offset du convertisseur, *ech* est l'échelle de l'amplificateur.

2.1.2.3 Effet lumineux

Le hublot latéral (9) de droite (**Figure 2.1**) est muni d'une fenêtre en quartz. Derrière cette fenêtre est placé un photomultiplicateur (RCA 1P21) équipé d'un filtre bleu centré sur 4000 A° qui enregistre d'éventuels effets lumineux produits par la réaction.

2.1.2.4 Position du piston compresseur

La position du piston compresseur à chaque instant de la phase de compression est déterminée grâce à un opto-coupleur (HOA 20001-001 Honneywell). Cet opto-coupleur en forme de U est fixé sur l'extrémité du piston compresseur en liaison avec la came. L'une des branches du U est constituée d'une diode émettrice infrarouge, l'autre branche est un récepteur. Une barrière optique en forme de peigne (trous de 1 mm de largeur espacés de 1 mm) est fixé entre les branches de l'opto-coupleur. Le signal engendré par le déplacement de l'opto-coupleur est de type carré ; il permet de déterminer la position du piston tous les millimètres.

2.1.2.5 Température initiale

La température initiale à l'intérieur de la chambre de combustion est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel coaxial dont l'extrémité est proche de la paroi interne de la chambre. Il est implanté dans le hublot radial de gauche (9) de la chambre de combustion (**Figure 2.1**). La température est lue sur un afficheur situé sur le pupitre de commande de la MCR.

2.1.3 La chambre de combustion

La chambre de combustion (2) (**Figure 2.1**) est en acier inoxydable. Lorsque le piston compresseur est en position de fin de compression, son volume est d'environ 38 cm^3 (diamètre 50 mm, hauteur 19,3 mm) Lorsque ce piston est en position initiale la hauteur est de 219,3 mm (course du piston 200 mm). La chambre et le cylindre compresseur sont chauffés par trois colliers chauffants mica blindés. L'alimentation des colliers est asservie par un régulateur dont la mesure de température est faite sur la surface externe du cylindre compresseur ; la température de consigne est de 82 °C. La vanne (12) (**Figure 2.1**) permet l'introduction du mélange gazeux dans la chambre de combustion ou sa mise sous vide. Cette vanne est reliée à un système de préparation des mélanges gazeux.

2.1.4 Temps de compression

Le temps de compression est une grandeur ajustable dans le cas de la MCR du PC2A. Sa valeur dépend de la pression d'air dans le canon à air. Il a été choisi de travailler avec un temps de compression voisin de 60 ms. Cette valeur du temps de compression limite l'intensité de la turbulence générée par le déplacement du piston compresseur, turbulence qui provoque un refroidissement important des gaz comprimés pendant la phase post-compression [3].

La valeur de 60 ms est obtenue en utilisant une pression dans le canon à air voisine de 2,3 bar. Cette pression doit être adaptée en fonction de la pression initiale

dans la chambre de combustion (**Tableau 2.1**). Le temps de compression est mesuré grâce au signal du capteur de déplacement qui permet de repérer le temps de début de compression et le temps de fin de compression. Il est calculé par la formule suivante :

$$t_{comp} = t_{fc} - t_{dc}$$

où t_{comp} est le temps de compression, t_{fc} le temps de fin de compression, t_{dc} le temps de début de compression.

p_c / bar	p_0 / bar
2,6	1,2
2,3	0,33

Tableau 2.1 : Valeurs de la pression dans le canon à air (p_c) en fonction de la pression initiale (p_0) pour maintenir un temps de compression de 60 ms.

2.1.5 Mesure du taux de compression

La procédure de cette mesure est la suivante :

- Mettre le piston compresseur en position de fin de compression appelé point mort haut (PMH).
- Faire le vide dans la chambre de combustion et le circuit d'acheminement des gaz.
- Fermer la vanne de la chambre de combustion.
- Admettre de l'air sous une pression de 1000 torr dans le circuit d'acheminement des gaz. Relever la pression correspondante (notée p_0) à l'aide de la jauge de pression 1000 torr.
- Ouvrir la vanne de la chambre de combustion. Une détente se produit. Attendre que la pression soit stabilisée puis relever sa valeur (notée p_1) à l'aide de la jauge de pression 1000 torr.
- Mettre le piston compresseur en position de début de compression appelé point mort bas (PMB). Une détente se produit. Attendre que la pression soit stabilisée puis relever sa valeur (notée p_2) à l'aide de la jauge de pression 1000 torr.

En appliquant la loi des gaz parfait, on obtient les égalités suivantes :

$$p_0 V_0 = p_1(V_0 + V_1) = p_2(V_0 + V_2)$$

où V_0 est le volume du circuit d'acheminement des gaz connecté à la chambre de combustion, V_1 le volume de la chambre de combustion avec piston en position PMH et V_2 le volume de la chambre de combustion avec piston en position PMB.

On en tire les expressions suivantes de V_1 et V_2 :

$$V_1 = V_0\left(\frac{p_0}{p_1} - 1\right) \qquad V_2 = V_0\left(\frac{p_0}{p_2} - 1\right)$$

Le taux de compression ρ est égal au rapport V_2/V_1. Il est calculé par l'expression ci-dessous :

$$\rho = \frac{V_2}{V_1} = \frac{\frac{p_0}{p_2} - 1}{\frac{p_0}{p_1} - 1}$$

Cette procédure est répétée dix fois. Si un résultat s'écarte trop des autres résultats, il n'est pas pris en compte et la procédure est renouvelée jusqu'à obtenir dix résultats voisins. La valeur du taux de compression est prise égale à la moyenne des dix résultats. L'incertitude sur cette valeur est évaluée par le produit $t.\sigma_{n-1}$ où σ_{n-1} est l'écart type pour n - 1 degré de liberté et t le coefficient de Student (égal à 3,17 pour dix

mesures et une probabilité de 99,5%). Durant ce travail deux valeurs du taux de compression ont été mesurées : 9,2 ± 0,2 et 9,1 ± 0,1. La seconde valeur a été mesurée après le changement du joint d'étanchéité entre le hublot central et la chambre de combustion ce qui peut expliquer la différence avec la première valeur.

2.1.6 Contrôle d'étanchéité de la chambre

2.1.6.1 Etanchéité au vide

2.1.6.1.1 Chambre seule

Ce test permet de vérifier l'étanchéité de la chambre de combustion lorsqu'elle est sous vide. Le piston étant au point mort bas, on place un manomètre BLONDELLE 1000 mbar sur l'ouverture supérieure de la chambre de combustion après avoir retiré le hublot (13) (**Figure 2.1**). On effectue le vide dans la chambre de combustion et on ferme la vanne (12). On coupe le pompage et on effectue une remise à l'air dans la tuyauterie qui achemine le mélange gazeux à la chambre de combustion. On mesure la montée en pression dans la chambre toutes les minutes pendant 5 min, durée qui est supérieure au temps nécessaire pour remplir la chambre de combustion durant une expérience. Durant ce travail la valeur moyenne du taux de fuite a été mesurée égale à 1 mbar/min (0,75 torr/min) ce qui est acceptable.

2.1.6.1.2 Chambre et circuit d'introduction des réactifs

La chambre de combustion est reliée à un bâti de préparation de mélanges gazeux. Le vide est effectué dans ce bâti et la chambre de combustion. On arrête le pompage et on mesure la montée en pression dans le bâti et la chambre de combustion à l'aide d'une jauge de pression capacitive (MKS Baratron type 628 A, 100 torr) qui est positionnée sur le bâti. Les relevés de pression sont effectués toutes les minutes pendant 10 min. Durant ce travail la valeur moyenne du taux de fuite a été mesurée égale à 1,0 torr/min ce qui est acceptable.

2.1.6.2 Etanchéité de la chambre à pression élevée

Ce test permet de vérifier l'étanchéité de la chambre de combustion lorsqu'elle y règne une pression, situation rencontrée en fin de compression et au moment de l'auto-inflammation. Le piston étant au point mort haut, on place un manomètre BLONDELLE 60 bar sur l'ouverture supérieure de la chambre de combustion après avoir retiré le hublot (13) (**Figure 2.1**). On introduit de l'azote à une pression de 17,5 bar dans la chambre de combustion par l'intermédiaire de la vanne (12). On ferme cette vanne et on met sous pression atmosphérique le circuit connecté à la vanne. Par la suite on mesure le temps écoulé après une chute de pression de 0,5 bar dans la chambre. Durant ce travail, le temps écoulé pour observer cette chute de pression est de 18 s, soit 0,03 bar/s. Cette chute de pression est acceptable compte tenu de l'ordre de grandeur du délai d'auto-inflammation.

2.1.7 Préparation d'un mélange réactif

Les mélanges DME/O_2/inerte sont préparés suivant la méthode des pressions partielles dans un bâti de préparation de mélanges gazeux (**Figure 2.2**). La pression est mesurée par deux jauges capacitives MKS Baratron type 628 A de 100 et 1000 torr. La composition du gaz inerte utilisé dépend de la température que l'on souhaite atteindre au PMH ; on utilise soit de l'azote pur, soit un mélange argon/azote ou encore un mélange dioxyde de carbone/azote. La température au PMH étant lié à la capacité

calorifique du mélange gazeux, une valeur de 700 K est obtenue avec de l'azote pur comme gaz inerte, des valeurs inférieures à 700 K sont obtenues en ajoutant des quantités croissantes de dioxyde de carbone à l'azote (une température d'environ 617 K est obtenue avec un mélange composé de 64% de CO_2 et de 36% de N_2) et des valeurs supérieures à 700 K sont obtenues en ajoutant des quantités croissantes d'argon à l'azote (une température de 900 K est obtenue avec de l'argon pur). Les mélanges obtenus sont stockés dans des ballons en pyrex recouvert d'aluminium d'une contenance de 10 l sous une pression de 1000 torr. Le DME a été prélevé dans une bouteille B1 (pureté de 99%, pression de 3,6 bar). L'oxygène et les gaz inertes ont été prélevés dans des bouteilles B50 (pureté d'au moins 99%, pression de 200 bar). Le monoxyde d'azote a été prélevé dans une bouteille B20 (pureté de 99,9%, pression de 40 bar).

Figure 2.2 : Photographie du bâti de préparation des mélanges gazeux.

2.1.8 Echantillonnage et analyse

2.1.8.1 Système d'échantillonnage

Pour suivre l'évolution des espèces chimiques pendant le délai d'auto-inflammation, un système d'échantillonnage est adapté sur la partie supérieure de la chambre de combustion (**Figure 2.3**). Ce système d'échantillonnage permet de stopper rapidement les réactions en cours dans la chambre de combustion et ce, par une détente brutale des gaz dans une chambre d'échantillonnage sous vide (le pompage est assuré par une pompe placée derrière la vanne B). Les deux chambres sont séparées par des membranes en aluminium d'épaisseur 18 µm ; on utilise une membrane par bar de pression au point mort haut. La détente est provoquée par le percement de ces membranes positionnées sur l'orifice supérieur de la chambre de combustion. Un joint torique placé au-dessus des membranes assure l'étanchéité entre la chambre de combustion et le système d'échantillonnage. Le volume de la chambre d'échantillonnage est de 1530 cm^3 ; comparé au volume de la chambre de combustion en fin de compression de 38 cm^3 ceci fait un rapport volumique de détente de 40. La pression chute de 50% en moins de 1,2 ms (**Figure 2.4**) ce qui génère un refroidissement brutal qui fige les réactions en cours.

Le système de perçage est constitué d'un pointeau métallique mu par un ressort comprimé et maintenu quelques millimètres au-dessus de la membrane par un électro-aimant. Lorsque l'alimentation de l'électro-aimant est coupée, le pointeau, actionné par la détente du ressort, perce la membrane. L'étanchéité le long du pointeau est assurée

par des joints à lèvres. Un système de retardement calé sur le déclenchement de l'acquisition coupe l'alimentation de l'électro-aimant.

L'instant du prélèvement est mesuré avec précision sur le profil de pression (Figure 2.4). Pour obtenir un profil temporel des espèces la procédure de prélèvement est répétée plusieurs fois à des temps différents en modifiant le réglage du système de retardement.

La chambre d'échantillonnage est chauffée à 90 °C par des cordons chauffants pour éviter la condensation des produits lourds. Une couche de laine de verre est placée au-dessus des cordons et est recouverte d'aluminium. Après perçage la chambre d'échantillonnage est isolée rapidement du système de prélèvement en fermant la vanne A.

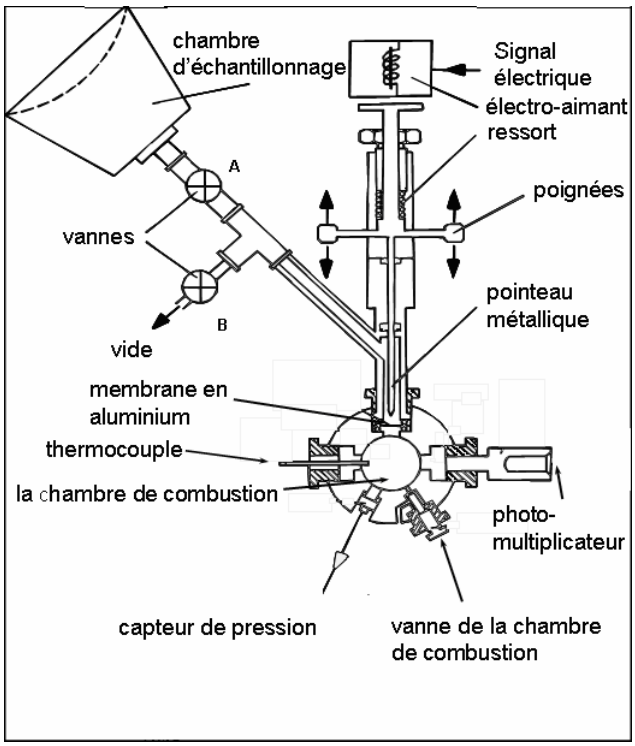


Figure 2.3 : Système d'échantillonnage.

Soulignons que les délais d'auto-inflammation mesurés en conditions de prélèvements peuvent varier légèrement par rapport à ceux mesurés en conditions normales. En effet, la faible variation de volume due au remplacement du bouchon de l'orifice supérieur de la chambre par les membranes en aluminium entraîne une variation du taux de compression, et donc une légère diminution de la pression au PMH.

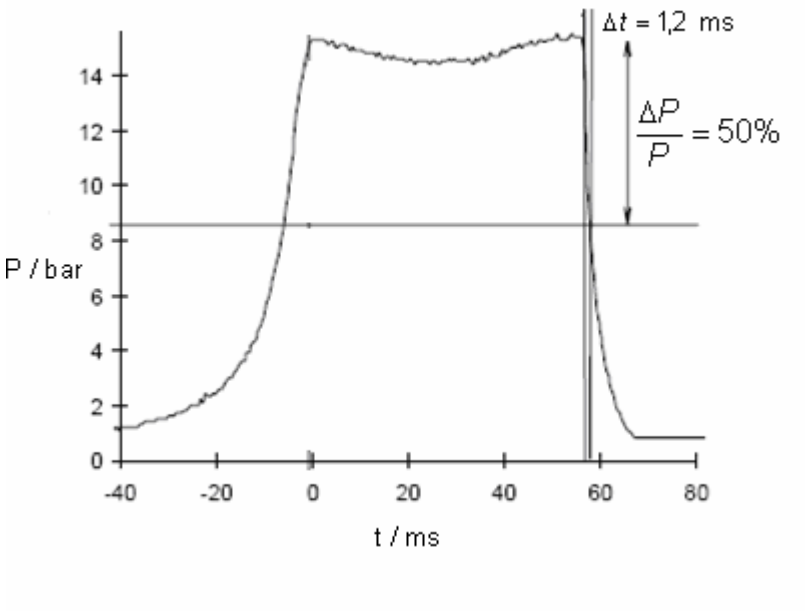


Figure 2.4 : Profil typique de pression lors d'un prélèvement.

2.1.8.2 Analyse des échantillons issus des expériences avec le DME

L'échantillon prélevé est concentré avant l'analyse par une compression lente dans un cylindre chauffé à 120 °C afin d'améliorer la sensibilité de la détection. L'introduction de l'échantillon dans les chromatographes d'analyse se fait par une seringue à gaz chauffée à 90 °C par un cordon chauffant.

2.1.8.2.1 Analyse qualitative

Les échantillons sont analysés de manière qualitative par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. L'appareil utilisé est un Hewlett Packard G1800A. Les espèces présentes dans l'échantillon sont séparées en utilisant une colonne CP-Porabond Q (copolymère de styrène et de divinylbenzène greffé, épaisseur de phase : 5 µm, longueur : 50 m, diamètre intérieur : 0,32 mm) avec une programmation en température d'une durée de 31 min qui se présente comme suit :

- Maintien de la température à 40 °C pendant 5 min.
- Augmentation de la température de 10 °C / min jusqu'à 150 °C.
- Maintien de la température à 150 °C pendant 15 min.

Les espèces détectées sont identifiées à l'aide de leur spectre de masse par comparaison avec ceux de la bibliothèque de spectres de l'appareil.

2.1.8.2.2 Analyse quantitative

Les espèces identifiées sont quantifiées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard 5890 Series II équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). La **Figure 2.5** présente le schéma du dispositif d'analyse. Il comprend deux injecteurs à diviseur de flux et une colonne capillaire de type CP-Porabond Q identique à celle utilisée pour l'identification. Il inclut également un tamis moléculaire CP-molsieve 5 Å (épaisseur de phase : 30 µm, longueur : 10 m, diamètre intérieur : 0,32 mm) qui sépare les gaz Ne, N_2, Ar, O_2 et CO. On utilise une programmation en température identique à celle utilisée durant l'étape d'identification.

Une analyse type se déroule selon la procédure décrite ci-après. L'échantillon comprimé (5 ml) est injecté dans la colonne Porabond Q en maintenant la vanne 1 fermée (**Figure 2.5**). Les gaz Ne, Ar, O_2, et N_2 traversent cette colonne sans être séparés puis passent à travers le tamis moléculaire où ils sont séparés. Ils sont quantifiés à l'aide du TCD. L'oxygène n'est pas dosé car il n'est pas séparé de l'argon présent dans le gaz inerte.

A 4,85 min, la vanne 1 est ouverte (**Figure 2.5**) pour pouvoir envoyer le méthane (temps de rétention = 4,95 min, **Figure 2.6**) sur le FID pour quantification. Cette vanne est de nouveau fermée à 7 min pour envoyer l'échantillon sur le tamis moléculaire et séparer le monoxyde de carbone (temps de rétention = 8,16 min) qui est quantifié sur le TCD. La vanne 2 est fermée à 8,20 min pour empêcher le passage du méthanal sur le tamis moléculaire et éviter ainsi son adsorption sur ce tamis.

La vanne 1 est de nouveau ouverte à 12 min pour envoyer le méthanol (temps de rétention = 14,63 min) et le diméthyléther (temps de rétention = 16 min) séparés par la colonne CP-Porabond Q sur le FID pour quantification. A 17 min la vanne 1 est fermée pour la dernière fois afin d'envoyer le méthanoate de méthyle (temps de rétention = 19,41 min) séparé par la colonne CP-Porabond Q sur le TCD pour quantification.

A la fin de la procédure d'analyse le tamis moléculaire est nettoyé par un balayage de gaz vecteur (He) en sens inverse en fermant la vanne 2. Cette action permet de désorber les espèces éventuellement adsorbées sur celui-ci pendant l'analyse (CO_2, H_2O, hydrocarbures, aldéhydes, etc.).

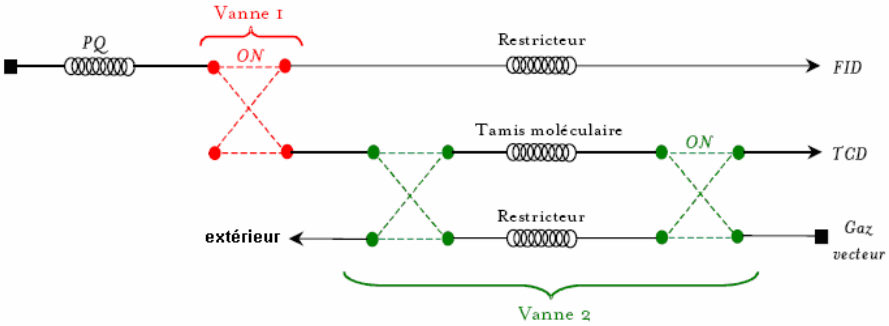


Figure 2.5 [4] : Schéma du dispositif d'analyse quantitative.

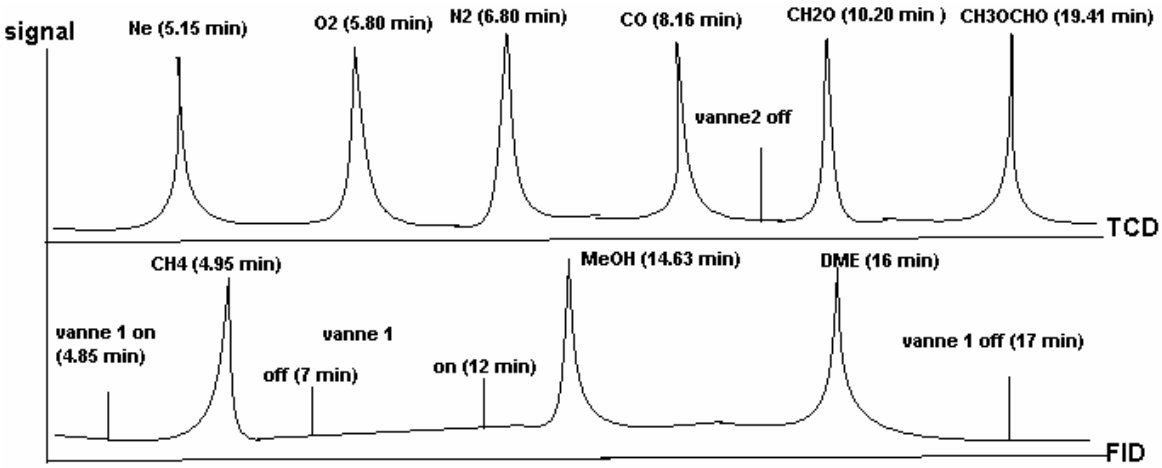


Figure 2.6 : Exemple typique des signaux du TCD et FID avec indication du temps de rétention des espèces identifiées.

2.1.8.2.3 Calcul de la concentration des espèces quantifiées

Les pics des chromatogrammes sont identifiés sur la base des séquences de temps de rétention obtenus sur le chromatogramme d'identification par spectrométrie de masse GC/MS. La quantification des espèces est obtenue par l'utilisation d'un étalon interne : le néon. Celui-ci est introduit à une pression partielle de 37 torr dans le mélange DME/O_2/inerte sélectionné pour l'analyse. Il permet de ramener la quantité de matière d'une espèce carbonée au nombre d'atomes de carbone provenant du DME introduit dans la chambre. Le néon est séparé par le tamis moléculaire et est quantifié par le TCD. La quantité d'une espèce *i* est exprimée comme le nombre d'atomes de carbone de l'espèce *i* pour 100 atomes de carbone provenant du DME introduit dans la chambre de combustion. Cette quantité est appelée pourcentage de carbone et notée %C(*i*). Celui-ci est calculé par l'expression suivante :

$$\%C(i) = \frac{p_0(Ne)}{p_0(DME)} \frac{A(i)}{A(Ne)} \frac{F(i)}{F(Ne)} \frac{n_C(i)}{n_C(DME)} \times F_c \times 100$$

$p_0(Ne)$: pression partielle du néon dans le mélange introduit dans la chambre de combustion.
$p_0(DME)$: pression partielle du DME dans le mélange introduit dans la chambre de combustion.
$A(i)$: aire du pic de l'espèce i
$A(Ne)$: aire du pic du néon
$F(Ne)$: facteur de réponse (pente de la droite d'étalonnage) du néon sur le TCD
$F(i)$: facteur de réponse (pente de la droite d'étalonnage) de l'espèce i sur le TCD ou le FID
$n_C(i)$: nombre d'atomes de carbone dans la formule de l'espèce i
$n_C(DME)$: nombre d'atomes de carbone dans la formule du DME

Le facteur de réponse d'une espèce est égal à la pente de la droite d'étalonnage de l'espèce pure. Dans le cas des espèces dosées sur FID, le rapport $\frac{F(i)}{F(Ne)}$ est vérifié avant chaque série d'analyse car les espèces hydrocarbonées (hormis CO et CH_3OCHO) et le néon sont dosées sur deux détecteurs différents (FID et TCD) dont les réponses peuvent évoluer différemment dans le temps. La vérification est effectuée par l'injection d'un mélange CH_4/Ne. Séparé par la colonne CP-Porabond Q, le méthane est dirigé vers le FID lorsque la vanne 1 est ouverte (**Figure 2.5**) tandis que le néon est dirigé vers le TCD lorsque cette vanne est fermée. Les facteurs *F*(*i*) sont réajustés en conséquence en introduisant un facteur de correction F_c. Celui-ci est donné par l'expression suivante :

$$F_c = \frac{\left(A_{CH_4} / A_{Ne}\right)_{étalon}}{\left(A_{CH_4} / A_{Ne}\right)_{échantillon}}$$

où $\left(A_{CH_4} / A_{Ne}\right)_{étalon}$ est le rapport des surfaces des pics du méthane et du néon obtenu le jour où la droite d'étalonnage de l'espèce *i* a été établie, $\left(A_{CH_4} / A_{Ne}\right)_{échantillon}$ est le rapport des surfaces des pics du méthane et du néon obtenu le jour où l'échantillon a été analysé.

2.1.9 Température du mélange gazeux comprimé

La température du mélange gazeux comprimé ne peut être mesurée que par des techniques difficiles à mettre en œuvre (microthermocouple [2]), diffusion Rayleigh [5]) ; elle est donc calculée. Initialement le mélange gazeux occupe un volume V_0 à une pression p_0. En fin de compression, il est porté à une pression p_1 et occupe un volume V_1. La température T_1 en fin de compression s'exprime de trois façons différentes selon les hypothèses formulées en relation avec les pertes thermiques subies par le mélange comprimé.

2.1.9.1 Température moyenne T_m

La température moyenne T_m est calculée en considérant un champ de température homogène dans la chambre. Cela suppose que l'ensemble du gaz soit affecté de la même façon par les éventuelles pertes thermiques. En appliquant l'équation d'état du gaz parfait entre l'instant initial et l'instant de fin de compression et en supposant la quantité de matière constante, on aboutit à l'expression suivante :

$$T_m = T_0 . \frac{p_1}{p_0} \frac{V_1}{V_0} = T_0 . \frac{p_1}{p_0} \frac{1}{\rho} \qquad \text{Eq. 2.1}$$

où $\rho = \frac{V_0}{V_1}$ est le taux de compression.

2.1.9.2 Température adiabatique T_a

La température adiabatique T_a est calculée en supposant la compression adiabatique donc l'absence de pertes thermiques pour l'ensemble du gaz. Le calcul de T_a est effectué par itérations successives en utilisant la méthode de Newton-Raphson. L'équation utilisée est la suivante :

$$\int_{T_0}^{T_a} \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = \ln \frac{1}{\rho} \qquad \text{Eq. 2.2}$$

où ρ est le taux de compression et γ le rapport des capacités calorifiques à pression et volume constant du gaz. L'équation 2.2 résulte du raisonnement décrit ci-après.

Lors d'une transformation infinitésimale la variation d'énergie interne dU est égale à la somme du travail et de la chaleur échangés par le système avec l'extérieur. Dans le cas d'une compression le travail est celui de la force de pression extérieure – $p_{ext.}$dV.

$$dU = -p_{ext}.dV + \delta Q_{ech} \qquad \text{Eq. 2.3}$$

La compression étant très rapide on suppose que les échanges de chaleur avec l'extérieur sont négligeables durant le temps de la compression. La compression est donc supposée adiabatique d'où :

$$Q_{ech} = 0 \qquad \text{Eq. 2.4}$$

En supposant l'absence de frottement visqueux entre les particules de gaz et entre le gaz et la paroi du cylindre ainsi que l'absence de réaction durant la

compression, la compression peut être considérée comme réversible. Dans cette hypothèse, à tout instant la pression extérieure p_{ext} est égale à la pression p à l'intérieur du gaz. En combinant ceci avec les équations 2.3 et 2.4 on obtient :

$$dU = -p.dV \qquad \text{Eq. 2.5}$$

On suppose que le mélange gazeux est un mélange de gaz parfaits ce qui permet d'appliquer les équations 2.6 à 2.10.

$$C_p = x_i.C_{pi} \qquad \text{Eq. 2.6}$$

où C_p est la capacité calorifique du mélange gazeux à pression constante, C_{pi} est la capacité calorifique à pression constante du constituant i du mélange et x_i la fraction molaire du constituant i du mélange. Pour un gaz semi-parfait les C_{pi} sont des fonctions de la température. Les C_{pi} sont exprimées sous forme d'un polynôme de degré 5 en fonction de la température.

$$C_{pi} / R = a_{i1} + a_{i2}T + a_{i3}T^2 + a_{i4}T^3 + a_{i5}T^4 + a_{i6}T^5 \qquad \text{Eq. 2.7}$$

$$p.V = R.T \qquad \text{Eq. 2.8}$$

$$C_p - C_v = R \qquad \text{Eq. 2.9}$$

$$dU = C_v\, dT \qquad \text{Eq. 2.10}$$

où C_v est la capacité calorifique du mélange gazeux à volume constant.
En combinant les équations 2.5 et 2.10 et en divisant par T on obtient :

$$C_v \frac{dT}{T} = -p\frac{dV}{T} \qquad \text{Eq. 2.11}$$

En utilisant les équations 2.8 et 2.9 on obtient :

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V} = \frac{C_p - C_v}{V}$$

En reportant cette expression dans l'équation 2.11 et en divisant par C_v on aboutit à :

$$\frac{dT}{T} = -(\frac{C_p}{C_v} - 1)\frac{dV}{V}$$

En introduisant le rapport $\gamma = C_p/C_v$ des capacités calorifiques on obtient :

$$\frac{1}{\gamma - 1}\frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \qquad \text{Eq. 2.12}$$

En intégrant cette équation différentielle entre le début (température T_0, volume V_0) et la fin de la compression (température T_a, volume V_1) on aboutit à l'équation 2.2.

La pression adiabatique en fin de compression p_a est obtenue en combinant les équations du gaz parfait à l'état initial et à l'état final.

$$p_a = p_0 \frac{T_a}{T_0}\frac{V_1}{V_0} = p_0 \frac{T_a}{T_0}\rho \qquad \text{Eq. 2.13}$$

La comparaison de p_a avec p_1, la pression mesurée en fin de compression, permet de mettre en évidence des pertes thermiques durant la compression.

2.1.9.3 Température du cœur adiabatique T_c

Le calcul de cette température suppose l'existence d'une zone moins affectée par les pertes thermiques que le gaz de la couche limite en contact avec les parois ; nous appellerons cette zone le gaz de cœur. Ayant subi une compression quasi-adiabatique la température du gaz de cœur est plus élevée que celle de la couche limite. On suppose par contre la pression identique dans toute la chambre. La pression du gaz de cœur en fin de compression est donc assimilée à la pression p_1 mesurée expérimentalement. La température T_c de ce cœur est calculée par un processus itératif en tenant compte de la dépendance en température de γ. L'équation utilisée est la suivante :

$$\int_{T_0}^{T_c} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = \int_{p_0}^{p_1} \frac{dp}{p} = \ln \frac{p_1}{p_0} \qquad \text{Eq. 2.14}$$

L'équation 2.14 est déduite de l'équation 2.12. Comme on connaît la pression du cœur adiabatique mais pas son volume, on élimine cette grandeur par application de l'équation du gaz parfait. En différentiant l'expression du volume molaire $V = \frac{RT}{p}$ on obtient :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \qquad \text{Eq. 2.15}$$

En reportant l'équation 2.15 dans 2.12 on aboutit à :

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} \qquad \text{Eq. 2.16}$$

En intégrant cette équation différentielle entre le début (température T_0, pression p_0) et la fin de la compression (température T_c, pression p_1) on aboutit à l'expression 2.14. En cas de pertes thermiques durant la compression, T_m est la plus faible des trois températures, T_a étant la plus élevée. Si la compression est parfaitement adiabatique les trois températures T_m, T_a et T_c sont égales. Ce n'est jamais le cas dans la MCR de PC2A en raison du choix d'une vitesse de compression "peu élevée" pour minimiser la turbulence générée en fin de compression.

Nous utilisons la température du cœur adiabatique T_c comme température de référence pour caractériser le mélange réactionnel en fin de compression.

2.1.9.3.1 Validation du modèle du cœur adiabatique et du calcul de sa température

Le modèle du cœur adiabatique et le calcul de sa température ont été validés par des mesures de températures et des résultats de modélisations. Desgroux et al [5] ont montré que la mesure par diffusion Rayleigh de la température en fin de compression d'un milieu non réactif est en bon accord avec la température du cœur adiabatique calculée par l'équation 2.14 (**Figure 2.7**). De plus pendant environ 200 ms après la fin de la compression, la température mesurée reste en accord avec la température calculée par l'équation 2.14.

Ce résultat indique que le cœur persiste pendant cette durée qui correspond aux valeurs maximales des délais mesurés dans la MCR de Lille. Par contre la température calculée par l'équation $T = T_c \frac{p}{p_1}$ basée sur l'équation d'état du gaz parfait (établie entre la fin de compression et un instant t pendant la phase de post-compression) est plus faible que la température mesurée, sauf après 600 ms, où il y a coïncidence entre les températures mesurées et calculées.

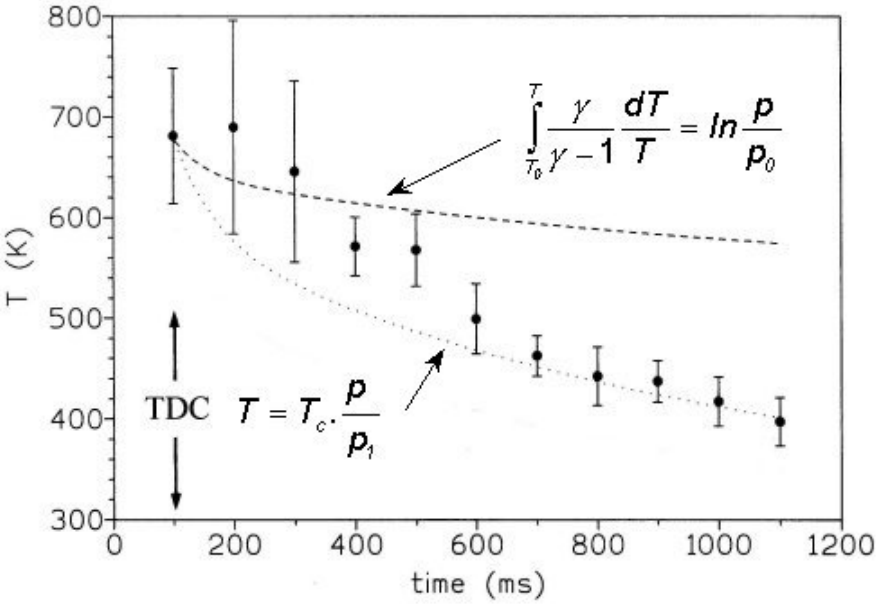


Figure 2.7 : Comparaison des températures mesurées par diffusion Rayleigh aux températures calculées selon différentes hypothèses, en fin de compression et pendant la phase post-compression. • : température mesurée par diffusion Rayleigh, **----** : température du cœur adiabatique calculée par l'équation 2.14 à partir de la pression mesurée p_1, ···· : température moyenne calculée à partir de la pression mesurée p et de la température T_c en fin de compression. Compression d'azote pur, p_0 = 0,66 bar, T_0 = 295 K. La fin de la compression est repérée par TDC. Figure tirée de la référence [5].

2.1.9.4 Mesure du délai de flamme froide et du délai d'auto-inflammation

La **Figure 2.8** présente les profils de pression et d'effet lumineux enregistrés lors d'une auto-inflammation en deux stades d'un mélange DME/O_2/inerte. Ces deux profils sont utilisés pour mesurer le délai de flamme froide noté τ_{FF} et le délai d'auto-inflammation noté τ . Ceux-ci sont calculés par les expressions suivantes :

$$\tau = t_{infl} - t_{comp} \qquad \tau_{FF} = t_{FF} - t_{comp}$$

où t_{comp} est le temps de fin de compression, t_{FF} est le temps auquel apparaît le premier saut de pression et t_{inf} est le temps auquel apparaît le deuxième saut de pression.

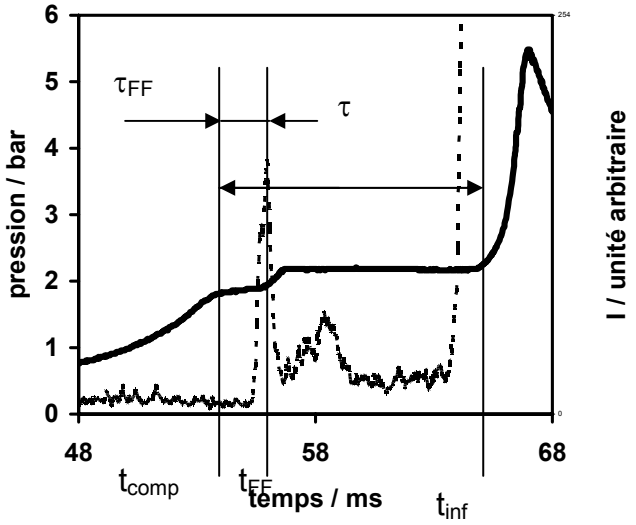


Figure 2.8 : Profil de pression (ligne continue) et d'effet lumıneux (ligne discontinue) enregistrés lors d'une auto-inflammation en deux stades d'un mélange DME/O_2/inerte.

2.1.10 Réactivité pendant la compression

La définition du délai d'auto-inflammation suppose que la fin de la compression corresponde à l'initiation de la réaction d'oxydation dans le mélange réactionnel. Cela sous-entend l'absence de réactivité pendant la phase où le mélange est porté à pression et température élevées. Si l'hydrocarbure est réactif, la réaction d'oxydation peut commencer durant la compression et augmenter la pression atteinte en fin de compression. A l'extrême cela peut se manifester par une flamme froide dans les derniers stades de la compression [6], [7]. En cas de réactivité durant la compression, le calcul de la température du mélange comprimé par l'équation 2.14 n'est plus valable puisque la pression atteinte en fin de compression résulte non seulement d'un travail des forces de pression mais aussi de l'exothermicité de la réaction d'oxydation. Le calcul par l'équation 2.1 est correct mais donne une température moyennée spatialement.

Dans le cas du DME étudié durant ce travail, des flammes froides ont été observées avant la fin de compression à des températures supérieures à 700 K, cette limite étant variable avec la dilution et la richesse du mélange. Pour les expériences concernées par ce phénomène, la température en fin de compression a malgré tout été calculée à l'aide de l'équation 2.14 en prenant en compte la pression p_1 mesurée, pression qui tient compte de l'augmentation de pression due à la flamme froide. Cette procédure n'est pas satisfaisante pour la raison évoquée dans le paragraphe précédent mais elle a été adoptée par homogénéité avec la procédure utilisée pour les expériences où la flamme froide se produit après la fin de compression. La température calculée pour ces expériences est affectée par l'exothermicité des réactions se développant pendant la flamme froide et ne représente donc pas la température en fin de compression en l'absence de réactivité chimique.

Pour les expériences où la flamme froide se produit avant la fin de compression, nous avons décidé de mesurer un délai de flamme froide entre le temps correspondant au maximum de l'intensité lumineuse de la flamme froide et le temps de fin de compression. Ce délai est négatif et n'a pas de sens physique mais il a le mérite

d'indiquer le moment où la flamme froide s'est produite. Dans le cas où l'expérience sera modélisée en tenant compte de la phase de compression, ce délai sera utile pour comparer les délais d'apparition de la flamme froide prédit par un modèle thermocinétique aux délais expérimentaux. Le délai d'auto-inflammation est mesuré entre le temps de fin de compression et le temps correspondant au second saut de pression comme lors d'une expérience "normale". Il est donc affecté d'une erreur liée à l'exothermicité des réactions de la flamme froide : sa valeur est plus faible que celle qui serait mesurée en l'absence de réactivité chimique avant la fin de compression.

2.1.11 Fiabilité du capteur de pression

La réponse du capteur de pression KISTLER 601A a été contrôlée au début de ce travail selon la procédure suivante :

- Une bouteille d'argon sous pression est branchée sur la chambre de combustion au travers de la vanne 12 (**Figure 2.1**).
- Le vide est effectué dans la chambre de combustion.
- La chambre de combustion est isolée de la bouteille d'argon par une vanne située sur le panneau de commande.
- On ouvre la bouteille d'argon à une pression choisie (on utilise pour cela un manomètre Air Liquid, plage de pression 0-20 bar), on ouvre la vanne du panneau de commande et on lance l'acquisition du signal de pression par le micro-ordinateur; le capteur de pression enregistre la montée de pression. On relève la valeur de pression correspondant au palier du signal de pression.

La procédure de mesure de la pression est répétée plusieurs fois afin de construire le graphique de la **Figure 2.9**. L'équation de la droite obtenue par régression linéaire est y = 1,015x avec un coefficient de détermination égal à 0,998. Ces résultats montrent que la pression mesurée par ce capteur est fiable.

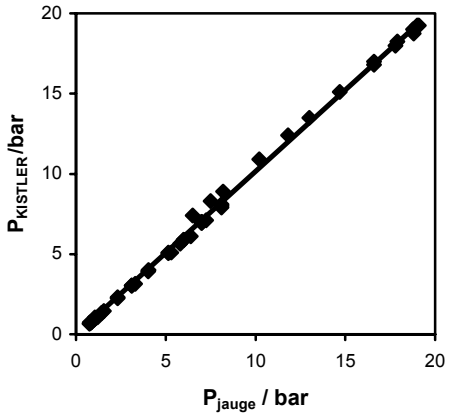


Figure 2.9 : Pression $P_{KISTLER}$ mesurée par le capteur KISTLER en fonction de la pression P_{jauge} mesurée par un manomètre.

2.2 Le réacteur parfaitement agité

Dans ce type de réacteur la concentration est supposée identique et la température uniforme (mélange parfait) dans tout le volume du réacteur. Le réacteur fonctionne en continu, c'est-à-dire qu'il est alimenté par les gaz frais et que les produits d'oxydation sont soutirés de manière instantané. Dans le réacteur de David et Matras [8] (**Figure 2.10**), les jets gazeux sont orientés pour homogénéiser le mélange en entraînant une partie du volume gazeux. Certaines règles de construction de ce réacteur doivent être appliquées concernant le rapport entre le diamètre de l'injecteur et celui du réacteur afin de ne pas avoir de zones non homogènes. Le temps de séjour peut varier de quelques millisecondes à quelques secondes. L'optimum est obtenu pour un rayon du réacteur de 2 cm, avec un temps de séjour de l'ordre de 20 millisecondes. Exemptée de phénomènes de diffusion, la vitesse de conversion des réactifs en produits est contrôlée uniquement par les processus chimiques.

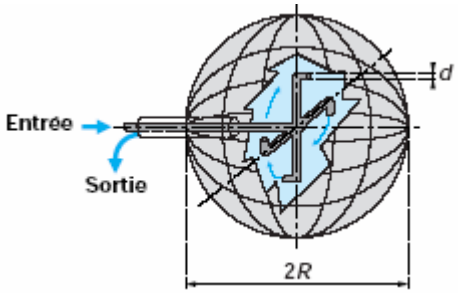


Figure 2.10 : réacteur parfaitement agité par jets gazeux

Le réacteur utilisé pour l'obtention de nos données expérimentales lors de cette étude a été mis au point au LCSR [9]. Le dispositif expérimental (**Figure 2.11**).est constitué d'un petit réacteur de forme sphérique de 39 cm^3 de volume et opérant à 10 bar en silice fondue (afin de limiter les réactions aux parois). L'utilisation de quatre injecteurs d'environ 1 mm de diamètre intérieur, opposés deux à deux, permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'intérieur du volume réactionnel. Les orifices de sortie des injecteurs sont situés dans le plan équatorial du volume sphérique. La forme particulière des injecteurs du réacteur du LCSR permet la mobilité d'une sonde de prélèvement et d'un thermocouple le long de l'axe vertical du réacteur pour en vérifier l'homogénéité en température et en concentration durant l'expérience. La température de la zone réactionnelle est déterminée avec une incertitude inférieure à 1%.

Le réacteur pressurisable est entouré de deux éléments chauffants isolés «Thermocoax» de 1 kW qui permettent des études cinétiques jusqu'à 1400 K (le tout isolé thermiquement et contenu dans une enceinte pressurisable dans le cas du réacteur utilisé à 10 bar). Un thermocouple en Pt/Pt-Rh 10% permet d'établir le profil en température du volume réactionnel. Une attention particulière a été apportée afin de limiter l'apparition de réactions hétérogènes dans l'installation. Ainsi, le thermocouple est gainé de quartz et toutes les surfaces métalliques présentes dans le flux gazeux ont été supprimées ou passivées. Les fils du thermocouple, d'un diamètre de 0,1 mm, y sont isolés électriquement par des capillaires en quartz. Les variations de température à l'intérieur du réacteur sont en général inférieures à 10 K, même sans préchauffage des gaz.

Pour des pressions allant de 1 à 10 bar il a été montré que ce type de réacteur était parfaitement agité pour des temps de séjour compris entre 10 ms et quelques secondes. Les débits de gaz (azote, oxygène) sont contrôlés par des débitmètres

massiques. L'hydrocarbure liquide est acheminé par une pompe HPLC (Shimadzu LC-10AD VP), qui permet de contrôler le débit volumique, jusqu'à un ensemble atomiseur-vaporisateur où le liquide est atomisé grâce à un débit d'azote (N_2 principal). Ce brouillard est ensuite vaporisé dans une chambre chauffée électriquement. L'introduction de ce mélange jusqu'au réacteur est assurée par un capillaire. Un chauffage électrique basse tension entoure ce capillaire et permet d'éviter la condensation du mélange avant son entrée dans le milieu réactionnel. L'oxygène et l'azote principal sont conduits à l'extérieur du capillaire de manière à éviter tout contact entre l'oxygène et l'hydrocarbure avant l'entrée dans le milieu réactionnel. Dans le réacteur pressurisé, les gaz sont préchauffés en amont du réacteur par un chauffage à induction.

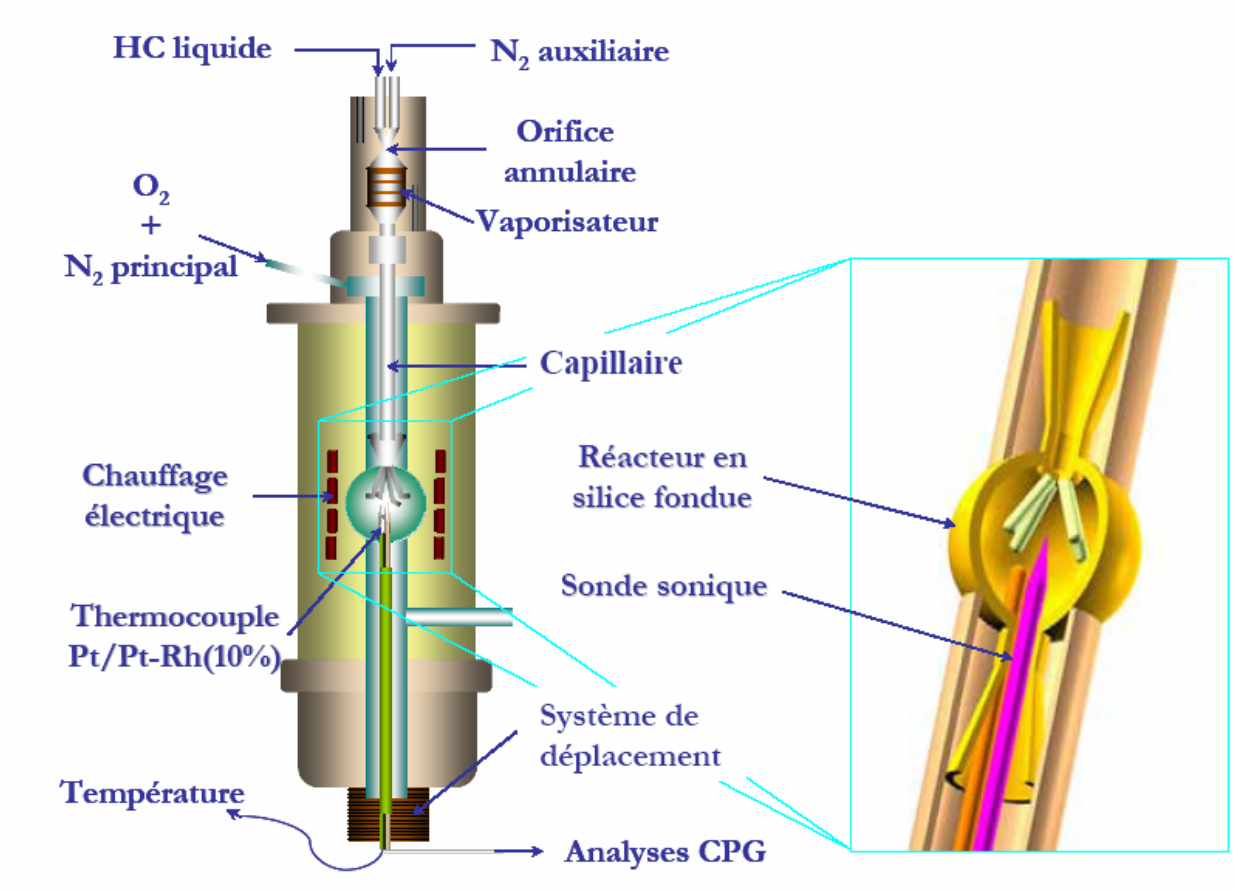


Figure 2.11 : schéma du réacteur parfaitement agité et ensemble du dispositif.

Dans le but d'observer l'oxydation des hydrocarbures aux faibles et aux forts avancements réactionnels, les expériences sont menées en faisant varier la température et en maintenant le temps de séjour constant. Une dilution de l'oxygène dans l'azote de l'ordre de 99% est appliquée afin de minimiser les gradients de température. Il est à noter que cette forte dilution empêche l'apparition de flamme dans le milieu réactionnel. En sortie de réacteur, les prélèvements se font à l'aide d'une sonde sonique en quartz maintenue sous vide durant l'expérience. Pour effectuer le prélèvement, le pompage de la ligne de prélèvement est réduit au moyen d'une vanne de réglage [10]. La pression dans la sonde tend alors à se stabiliser à une valeur choisie proche de 50 torr.

Le maintien d'une différence de pression importante entre les gaz dans le réacteur et ceux dans la sonde de prélèvement permet de figer la réaction. On prélève ainsi les produits issus de l'oxydation de l'hydrocarbure dans les conditions régnant dans le réacteur.

2.2.1 Calcul des débits gazeux

Pour un mélange hydrocarbure/O_2/N_2 à une richesse donnée, le temps de séjour a été maintenu constant et nous avons fait varier la température. Pour chaque température, il nous a donc fallu déterminer les débits des gaz et de l'hydrocarbure. Le contrôle des débits gazeux est assuré par l'utilisation de débitmètres massiques. La pompe piston, quant à elle, fournit un débit volumique d'hydrocarbure liquide.

Notations

D_{tot}	débit volumique total des gaz à l'entrée du réacteur (l/h)
D_i	débit volumique du réactif gazeux i (l/h), i = N_2 ou O_2
$D_{HC}(l)$	débit volumique de l'hydrocarbure liquide (cm^3/min)
X_i	fraction molaire en réactif i
V_r	volume du réacteur (cm^3)
τ	temps de séjour des gaz dans le réacteur (s)
ρ_{HC}	masse volumique de l'hydrocarbure liquide (g/cm^3)
T	température de travail (K)
T_{amb}	température ambiante (K)
p	pression de travail (Pa)
p_{amb}	pression ambiante (Pa)
M	masse molaire de l'hydrocarbure ($g.mol^{-1}$)

2.2.1.1 Le débit volumique gazeux total à l'entrée du réacteur

Le débit volumique total des gaz est donné par l'expression suivante :

$$D_{tot} = \frac{V_r}{\tau}\frac{T_{amb}}{T}\frac{p}{p_{amb}}$$

Le débit volumique des réactifs gazeux (N_2 & O_2) est donné par l'expression suivante :

$$D_i = X_i D_{tot}$$

2.2.1.2 Le débit volumique d'hydrocarbure liquide

L'hydrocarbure étant injecté sous forme liquide, il est nécessaire d'exprimer le débit du liquide $D_{HC}(l)$ à injecter en fonction du débit gazeux D_{HC} (gazeux) voulu.

$$D_{HC}(l) = X_{HC}\frac{D_{tot}}{60}\frac{273}{T_{amb}}\frac{M}{22.414}\frac{1}{\rho_{HC}}$$

Le débit total (D_{tot}) exprimé dans cette équation est donné en l/min ; d'où le facteur 1/60. Le nombre 22.414 désigne le volume d'une mole de gaz dans les conditions normales de pression et de température.

2.2.2 Analyse des échantillons issus des expériences avec le méthanol

Tous les produits d'oxydation ont été analysés par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) via une injection en ligne (directe) chauffée à 300 °C. Elle repose sur l'analyse d'un spectre en utilisant la propriété d'absorption du rayonnement infrarouge. L'avantage de cette méthode spectrale réside dans la possibilité de différencier les composés d'un mélange sans avoir à les séparer.

2.2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF)

Parmi les méthodes classiques de spectroscopies moléculaires optiques, on distingue en général les spectroscopies UV-visible (absorption, fluorescence) qui mettent en jeu les niveaux énergétiques électroniques, et les spectroscopies vibrationnelles (infrarouge et Raman). Très schématiquement, l'utilisation de la spectroscopie dans l'UV-visible est en général limitée à des molécules comportant des groupements dits « chromophores », c'est-à-dire présentant une forte absorption dans le domaine spectral envisagé, alors que toute molécule possède un spectre de vibration. Nous nous attachons à donner quelques brefs caractéristiques de la spectroscopie infrarouge. Ainsi, l'absorption du rayonnement infrarouge ne peut avoir lieu que si le mouvement de vibration du mode considéré induit une variation du moment dipolaire électrique de la molécule. Très schématiquement, les liaisons polaires, pourvues d'un fort moment dipolaire, présenteront des absorptions importantes dans l'infrarouge.

2.2.2.2 Instrumentation

Il existe plusieurs méthodes pour enregistrer le spectre d'absorption d'une substance. Les spectromètres optiques ont en commun les éléments suivants :

- une source de radiation, qui doit émettre dans le domaine spectral voulu, ici l'infrarouge
- le dispositif de sélection des longueurs d'onde
- le dispositif de positionnement de l'échantillon sur le faisceau
- le détecteur et l'enregistreur

C'est l'optimisation de tous ces éléments, compte tenu du domaine de longueur d'onde étudié et de la nature de l'échantillon (solide, liquide ou gaz), qui permet d'obtenir un spectre de qualité.

La manière la plus naturelle d'enregistrer un spectre consiste à irradier l'échantillon séquentiellement dans le domaine spectral considéré et à enregistrer le rapport entre l'intensité du faisceau ayant traversé l'échantillon et l'intensité d'un signal de référence. Il est également possible d'irradier l'échantillon simultanément avec toutes les longueurs d'onde du domaine spectral envisagé et de détecter l'ensemble des radiations transmises à travers un signal complexe nommé interférogramme, à partir duquel on calculera le spectre par une opération dite transformation de Fourier. Cette méthode fait partie de la famille des méthodes multiplex. Les deux approches, séquentielle et multiplex diffèrent évidemment, ne serait-ce que par le temps d'enregistrement d'un spectre : la méthode séquentielle est plus longue, autrement dit, pour un même temps de mesure, le spectre obtenu par la méthode multiplex sera moins bruité.

2.2.3 Principe de fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier

Nous allons dans ce paragraphe décrire les différents éléments constituant un spectromètre à transformée de Fourier ainsi que son fonctionnement. La plupart des réalisations commerciales sont basées sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson [11].

2.2.3.1 Calcul du spectre d'absorption

Un interféromètre de Michelson enregistre toujours un spectre de type simple faisceau. Le spectre équivalent « double faisceau » sera calculé en effectuant le rapport de deux spectres simple faisceau (raw spectrum). Les étapes de l'enregistrement du spectre d'absorption d'un échantillon seront donc :

- mesure de l'interférogramme référence (spectromètre sans échantillon) [$I_0(\delta)$] ;
- calcul de la transformée de Fourier du spectre référence ;
- stockage de la courbe d'énergie référence [$S_0(v)$] ;
- mesure de l'interférogramme échantillon (spectromètre avec échantillon) [$I_t(\delta)$] ;
- calcul de la transformée de Fourier du spectre échantillon ;
- stockage de la courbe d'énergie échantillon [$S(v)$];
- calcul point par point du rapport [$S_0(v)$]/ [$S(v)$].

La référence et l'échantillon étant mesurés successivement, la stabilité est une caractéristique essentielle pour un interféromètre. La stabilité concerne évidemment la source infrarouge, le détecteur, mais également la composition de l'atmosphère, c'est-à-dire la teneur en vapeur d'eau et la teneur en gaz carbonique.

2.2.3.2 Méthode d'échantillonnage des gaz

L'expérience est faite en transmission. Les cellules utilisées pour les gaz (**Figure 2.12**) ont un chemin optique (distance de parcours du faisceau dans l'échantillon) long au minimum de quelques centimètres, la plus grande dimension étant parallèle à l'axe du faisceau. La partie de la cellule laissant passer le faisceau (fenêtres) étant composée de deux faces transparentes aux rayonnements infrarouges : NaCl, KCl ou LiF.

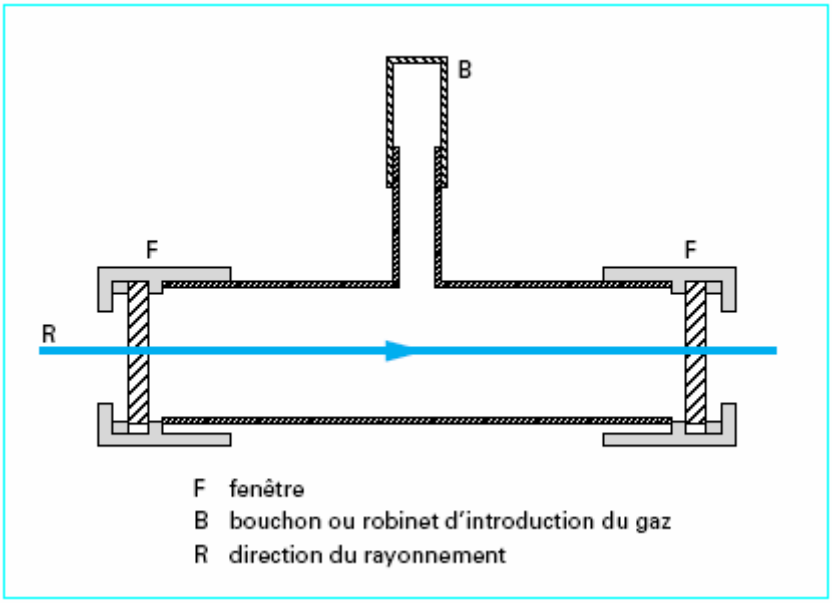


Figure 2.12 : Cellule d'échantillonnage de gaz

2.2.4 Analyse qualitative

Dans ce paragraphe, nous présenterons les méthodes permettant d'obtenir des informations sur un composé à partir de son spectre.

2.2.4.1 Recherche des groupes fonctionnels d'un échantillon

Une première exploitation du spectre consiste à identifier les groupes fonctionnels responsables des absorptions observées (fréquences de groupe). Dans cette phase d'identification, le logiciel du spectromètre, pourra :

- apporter une aide dans la comparaison graphique du spectre et de tables incluses dans les logiciels d'exploitation.
- aider l'utilisateur dans sa phase d'apprentissage.
- ou même, dans une certaine mesure, effectuer l'analyse spectrale.

2.2.4.2 Identification d'une molécule par recherche dans une librairie

Une autre méthode pour aborder l'identification d'un échantillon à partir de son spectre infrarouge consiste à rechercher le spectre le plus proche parmi ceux stockés dans une base de données. La base de données spectrales peut comporter :

- la position des pics principaux ;
- l'intensité des pics principaux ;
- éventuellement une estimation de la largeur des pics principaux.

2.2.5 Analyse quantitative

L'analyse quantitative consiste à quantifier la présence d'un composé à partir de son spectre en utilisant la Loi de Bouguer-Beer-Lambert. Considérons un échantillon homogène dilué contenu dans une cuve d'épaisseur d. Un faisceau de lumière parallèle et monochromatique traverse la cuve et une partie en émerge. La loi de Bouguer-Beer-Lambert fournit une relation entre l'absorbance d'un échantillon et sa concentration :

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) = \varepsilon(\lambda) * C * d$$

Avec
A(λ) : absorbance (à la longueur d'onde λ),
T(λ) : transmittance (à la longueur d'onde λ),
ε(λ) : coefficient d'extinction molaire (à la longueur d'onde λ),
C : concentration molaire,
d : épaisseur.

2.3 Le tube à choc

2.3.1 Principe du tube à choc

Le tube à choc permet, par passage d'une onde de choc, de porter un mélange gazeux à haute température et haute pression de façon adiabatique et homogène en moins d'une microseconde. Il est composé d'une partie haute pression dans laquelle on introduit le gaz piston (gaz rare) et d'une partie basse pression où on introduit le gaz à étudier. Ces deux parties sont séparées par un diaphragme dont la rupture entraîne la propagation d'ondes de compression dans la partie basse pression. Ces ondes conduisent rapidement à la formation d'une onde plane de compression d'intensité finie

supersonique, appelée onde de choc. En même temps des ondes de détente se propagent dans la partie haute pression.

La **Figure 2.13 (a)** illustre le diagramme (x,t) de propagation du choc auquel est soumis le gaz à étudier. L'onde de choc se propage à vitesse constante dans les gaz frais (état 1), entraînant une augmentation de température et de pression (état 2). L'onde de choc se réfléchit ensuite au fond du tube et une deuxième élévation de température et de pression conduit le mélange gazeux de l'état 2 à l'état 5. Les ondes de détente qui se propagent dans la partie haute pression conduisent le gaz piston de l'état 4 à l'état 3 en passant par plusieurs états intermédiaires. Dans la **Figure 2.13 (b)** est représenté l'état du gaz correspondant derrière l'onde de choc incidente.

Le gaz piston et le gaz à étudier sont séparés par une surface de discontinuité, appelée surface de contact, qui se déplace à une vitesse inférieure à celle de l'onde de choc.

Les mesures se font de préférence derrière l'onde choc réfléchie car les températures peuvent atteindre facilement 5000 K. La rencontre de l'onde de choc réfléchie et de la surface de contact définit la limite du temps maximum d'observation.

Les indices reportés sur la **Figure 2.13** désignent :
1 : état initial du gaz à étudier
2 : état derrière l'onde de choc incidente du gaz à étudier
3 : état en arrière de la surface de contact du gaz piston
4 : état initial du gaz piston
5 : état derrière l'onde de choc réfléchie à l'extrémité du tube à choc du gaz à étudier

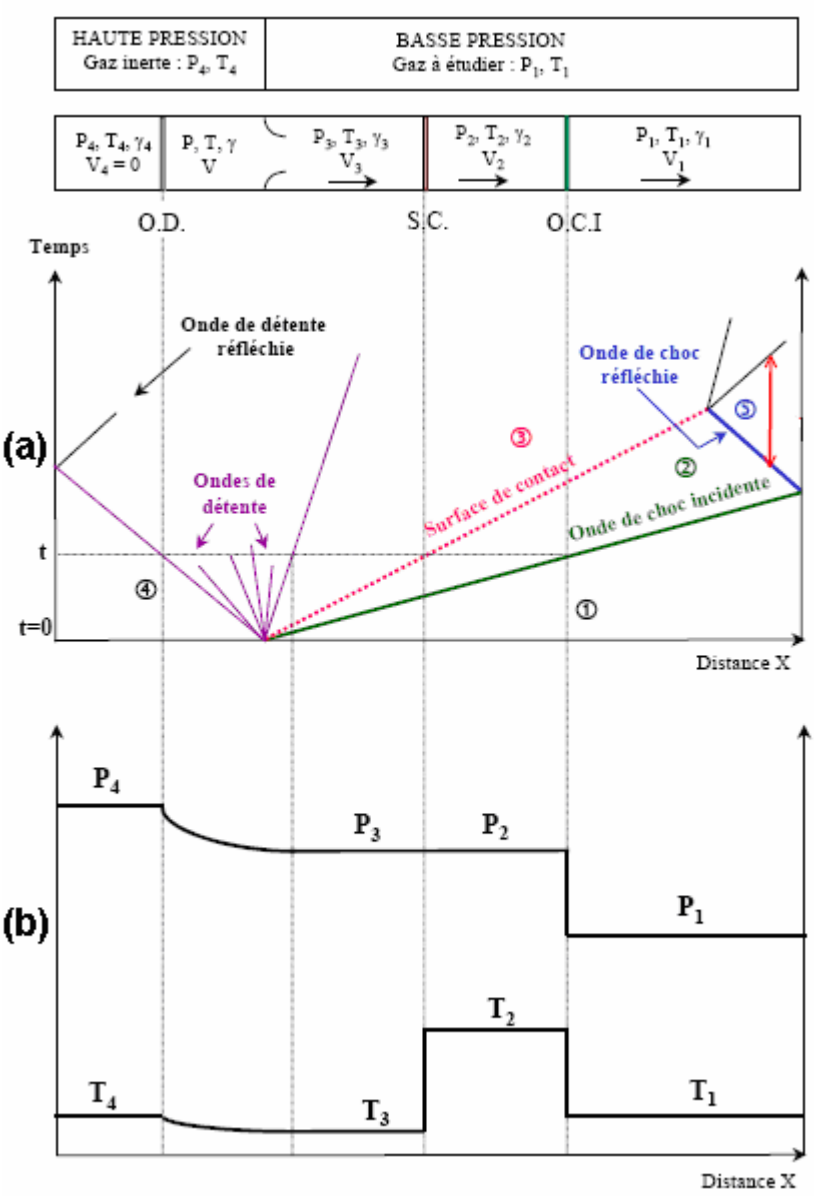


Figure 2.13 : (a) diagramme temps distance parcourue par l'onde de choc, (b) Etat des gaz dans un tube à choc après rupture du diaphragme (profils de pression et de température)

2.3.2 Avantages du tube à choc

Les avantages liés à l'utilisation du tube à choc sont les suivants :

- le chauffage est strictement homogène
- dans le cas d'une réaction exothermique rapide, la célérité du choc sera affectée et l'on peut déterminer les conditions de formation d'une onde de détonation, c'est-à-dire du couplage entre onde de choc et onde de détonation.
- avec les mélanges moins réactifs la réaction peut n'être observée qu'après un délai facilement mesurable s'il n'excède pas quelques millisecondes.
- les effets de paroi sur les délais d'inflammation peuvent être généralement considérés comme parfaitement négligeables.
- les études des systèmes chimiques, très dilués par un gaz inerte, permettent de mesurer les vitesses de réactions à température constante et les constantes de

vitesse des réactions dans des conditions voisines de celles des flammes et explosions.

2.3.3 Description du tube à choc en acier inoxydable

La Figure 2.14 présente le tube à choc en acier inoxydable que nous avons utilisé pour mesurer les délais d'auto-inflammation des mélanges CH_4/H_2 et CO/H_2. Nous décrivons ci-dessous ses principales caractéristiques.

2.3.3.1 La Partie haute pression

La partie dite "haute pression", est longue de 2 m. Son diamètre intérieur est de 114.3 mm. Elle est reliée à une pompe à palettes permettant d'effectuer un vide primaire de l'ordre de 0,5 Pa. Le gaz piston (He) y est introduit à la pression p_4.

2.3.3.2 La Partie basse pression

La partie dite "basse pression" mesure 5.15 m de long. Son diamètre intérieur est de 52 mm. L'extrémité de la basse pression est équipée de quatre capteurs piézo-électriques (Chimie Métal A25 L05 B). Ils sont distants de 150 ± 0,2 mm, le dernier étant situé à 10 mm du fond du tube. Un système de pompage est utilisé pour effectuer le vide avant l'introduction du mélange réactionnel à étudier à une pression notée p_1.

2.3.3.3 Système de séparation à double diaphragme

Le double diaphragme est constitué de deux membranes en terphane, leurs ruptures successives sont provoquées par une brusque dépressurisation de l'espace intermembranaire. L'épaisseur des membranes utilisées varie entre 100 et 250 µm et est choisie en fonction de la pression utilisée dans la partie haute pression.

2.3.4 Dispositif de mesure

Le dispositif de mesures spectrophotométriques est placé perpendi-culairement aux fenêtres situées en fond de tube. Les délais d'auto-inflammation des différents composés ont été déterminés par spectrophotométrie d'émission UV-Visible des radicaux OH°. Nous avons utilisé un monochromateur réglé à la longueur d'onde de 306 nm. Ce tube à choc est muni d'un photomultiplicateur (Hamamatsu R928). Les appareils de mesure sont reliés à deux oscilloscopes numériques. Les sauts de pression détectés par les capteurs piézo-électriques ont été enregistrés sur un oscilloscope 4 voies (Tektronix TDS 3034). Les données du photomultiplicateur et du quatrième capteur ont été enregistrées sur un oscilloscope 2 voies (Tektronix TDS3 032).

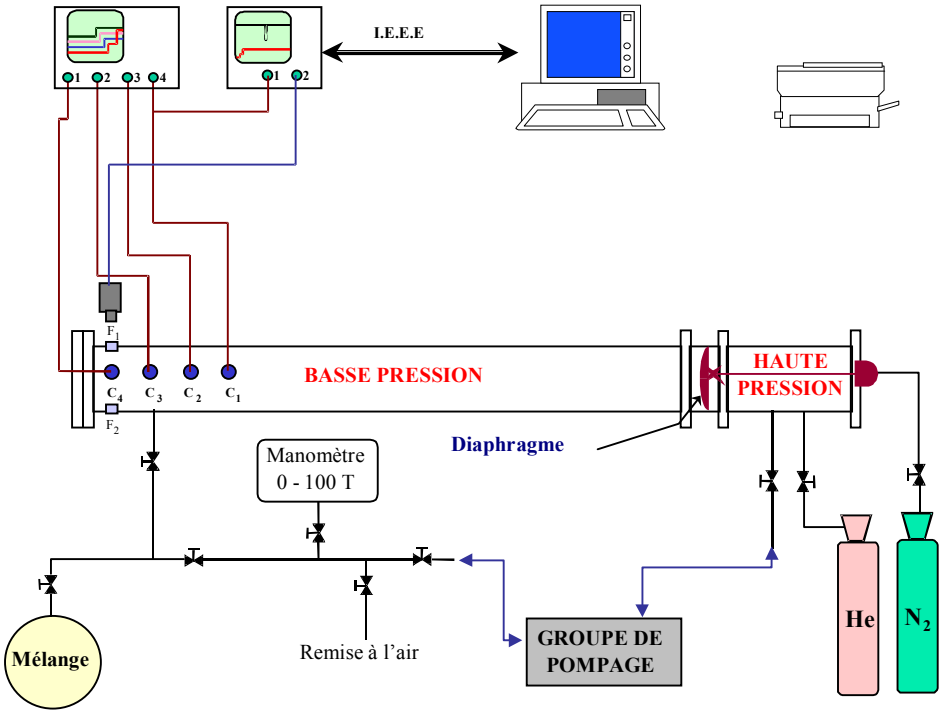


Figure 2.14 : Dispositif expérimental du tube à choc en acier inoxydable.

2.3.5 Préparation des mélanges gazeux

La Figure 2.15 présente le dispositif expérimental utilisé pour préparer les mélanges gazeux suivant la méthode des pressions partielles. Ce dispositif est constitué de deux ballons en pyrex, une pompe à palette (Alcatel) pour effectuer un vide primaire et une pompe turbomoléculaire (Alcatel) pour effectuer un vide secondaire. La contenance des deux ballons est de dix litres chacun, ils sont reliés au système de pompage et aux bouteilles de gaz (HC, O_2, Ar), par des canalisations en pyrex. Les deux pompes permettent d'obtenir un vide résiduel inférieur à 2.10^{-5} Pa. L'étanchéité entre les différents éléments est assurée par des joints toriques en viton et les robinets sont en téflon sous forme de piston de marque Young. Les pressions des gaz sont mesurées à l'aide de deux manomètres capacitifs : un manomètre 0-10 torrs pour les faibles pressions et un manomètre 0-1000 torrs (± 0,5%) pour les pressions plus élevées. Le mélange réactionnel est dilué dans de l'argon (99%). La pureté des gaz utilisés est supérieure à 99.9%. Les mélanges sont réalisés à température ambiante. Nous avons utilisé un agitateur mécanique pour assurer l'homogénéité du mélange.

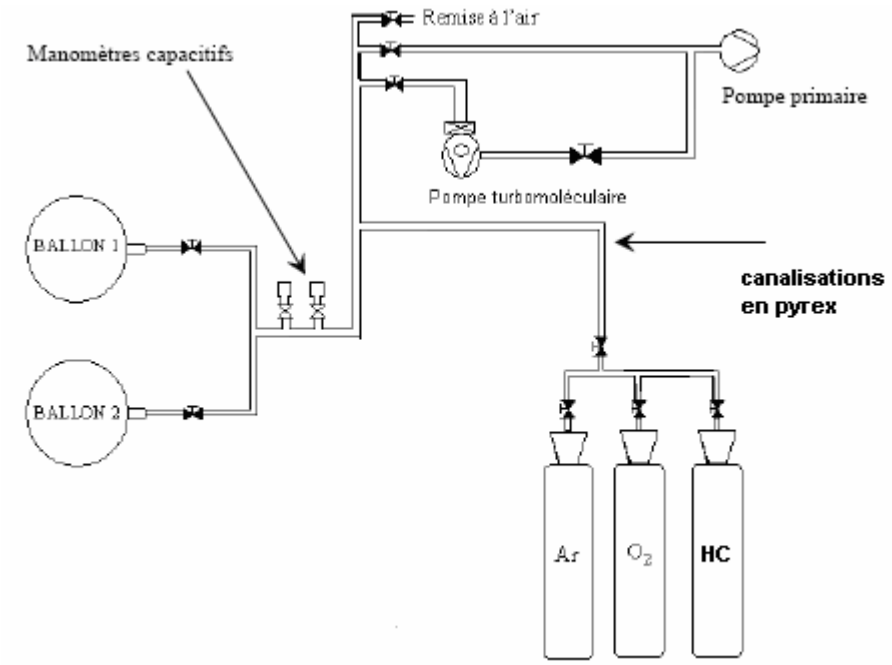


Figure 2.15 : Schéma du dispositif de préparation des mélanges gazeux.

2.3.6 Détermination de la célérité de l'onde de choc incidente

La **Figure 2.16** présente un enregistrement typique des signaux de pression sur l'oscilloscope à quatre voies. L'augmentation de pression est provoquée par le passage de l'onde de choc incidente au niveau des capteurs piézo-électriques. A partir de ces signaux de pression, nous mesurons le temps entre les sauts de pression enregistrés au niveau des quatre capteurs. Connaissant la distance entre ces capteurs (150 mm), nous en déduisons la vitesse de l'onde de choc incidente. Cette donnée est indispensable pour calculer les paramètres de choc.

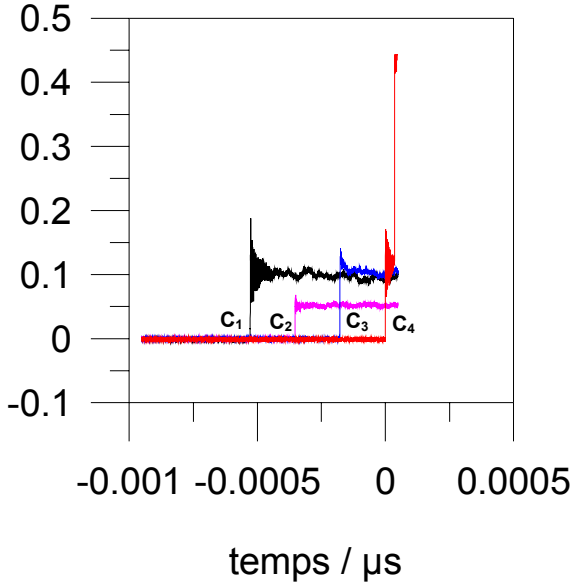


Figure 2.16 : Enregistrement typique des signaux de pression sur l'oscilloscope à quatre voies.

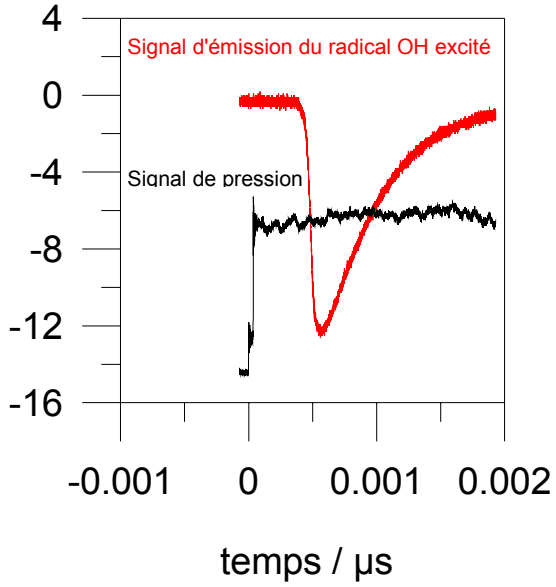


Figure 2.17 : Enregistrement typique d'un signal d'émission du radical OH excité couplé au signal de pression du capteur 4.

2.3.7 Détermination du délai d'auto-inflammation

Le délai d'auto-inflammation est le temps nécessaire pour un mélange hydrocarbure/oxygène porté à une température et une pression de s'enflammer d'une manière indépendante sans apport extérieur d'une étincelle.

L'émission spontanée des radicaux OH est détectée à l'aide d'un monochromateur, à une longueur d'onde de 306 nm. Le signal correspondant, synchronisé avec le signal de pression délivré par le 4ème capteur de l'oscilloscope à quatre voies, est enregistré sur un oscilloscope à deux voies. La **Figure 2.17** présente un enregistrement typique d'un signal d'émission du radical OH couplé au signal de pression du capteur 4 obtenu au passage de l'onde de choc incidente (1ier saut de pression) et de l'onde de choc réfléchie (2ème saut de pression). Expérimentalement le délai d'auto-inflammation est l'intervalle de temps mesuré entre le passage de l'onde de choc réfléchie (2ème saut de pression) et le temps correspondant à 50 % du maximum du signal d'émission des radicaux OH.

Les paramètres derrière l'onde de choc réfléchie ont été calculés à partir des propriétés thermodynamiques des composés constituant le mélange, de la célérité de l'onde de choc incidente et des conditions initiales (composition, température et pression) en utilisant un programme interne à l'équipe «Ondes de Choc» du LCSR.

2.3.8 Calcul des paramètres de choc [12]

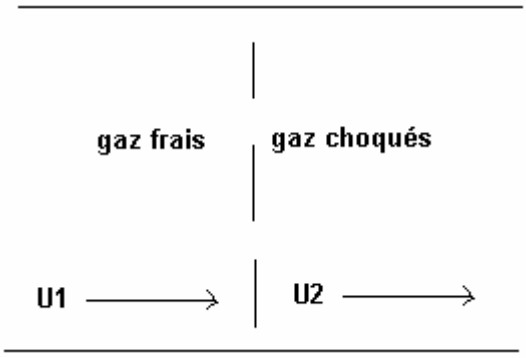
Les propriétés des gaz choqués derrière les ondes de choc incidentes et réfléchies sont calculées à partir des données thermodynamiques des réactifs, des conditions initiales (composition, température et pression) et de la mesure de la célérité de l'onde incidente. Les hypothèses suivantes sont supposées être vérifiées :

- l'onde plane se propage à vitesse constante dans un tube à section constante
- les transferts d'énergie aux parois sont négligeables
- le front de l'onde de choc est une zone de discontinuité
- les gaz sont parfaits à coefficient isentropique indépendant de la température (gaz rare)

En appliquant les lois de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie et en prenant comme référence l'onde plane et le tube cylindrique, on peut développer les équations suivantes :

Notations :
S : section du tube (constante)
γ : rapport des capacités calorifiques des gaz à l'état i respectivement à pression et volume constants (C_{pi}/C_{vi})
ρ_i : masse volumique du gaz à l'état i
p_i : pression des gaz à l'état i
T_i : température des gaz à l'état i
u_1 : vitesse (constante) des gaz frais par rapport à l'onde
u_2 : vitesse (constante) des gaz choqués par rapport à l'onde
H_i : enthalpie du gaz par unité de mole à l'état i
h_i : enthalpie du gaz par unité de masse à l'état i

c_{pi} : chaleur massique du gaz par unité de masse à l'état i
M_{wi} : masse molaire du gaz à l'état i
m_i : masse du gaz à l'état i
V_i : volume du gaz à l'état i
R : constante des gaz parfaits par unité de mole
$\Re$: constante des gaz parfaits par unité de masse, $\Re = R / M_{wi}$
a_i : vitesse du son dans le gaz à l'état i
M_i : nombre de Mach définit comme le rapport u_i/a_i
Indices :
1 : état initial du gaz à étudier
2 : état derrière l'onde de choc incidente du gaz à étudier
3 : état du gaz piston
4 : état initial du gaz piston
5 : état derrière l'onde de choc réfléchie à l'extrémité du tube à choc du gaz à étudier



Pour une section constante la conservation de masse s'écrit :

$$u_1\rho_1 = u_2\rho_2 \qquad \text{Eq. 2.17}$$

Les forces qui agissent sur le plan S sont dues aux forces de viscosité et aux forces extérieures de pression (conservation de la quantité de mouvement).

$$\rho_1 u_1^2 + p_1 = \rho_2 u_2^2 + p_2 \qquad \text{Eq. 2.18}$$

L'équation de conservation de l'énergie peut être obtenue par un bilan énergétique dans l'unité de volume du mélange en écoulement, sans transfert de chaleur.

$$\frac{1}{2}u_1\rho_1 u_1^2 + u_1\left(\frac{m_1/M_1}{V_1}\right)H_1 = \frac{1}{2}u_2\rho_2 u_2^2 + u_2\left(\frac{m_2/M_2}{V_2}\right)H_2 \qquad \text{Eq. 2.19}$$

En introduisant $h_i = H_i/M_{wi}$ enthalpie du gaz par unité de masse à l'état i et $\rho_i = m_i/V_i$, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{1}{2}u_1^2 + h_1 = \frac{1}{2}u_2^2 + h_2 = h_0 \text{ avec } u_0 = 0 \text{ (gaz à l'arrêt)} \qquad \text{Eq. 2.20}$$

Sachant que l'enthalpie massique du gaz h_i peut être exprimée en fonction de la chaleur massique à pression constante :

$$h_i = c_{pi}T_i \qquad \text{Eq. 2.21}$$

Par ailleurs, en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$p_i = \rho_i \Re T_i \qquad \text{Eq. 2.22}$$

Et que le rapport des capacités calorifiques $\gamma = C_p/C_v$, l'équation 2.20 peut alors s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{2}(p_2 - p_1)\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right)$$ connue sous le nom de l'équation de Hugoniot Eq. 2.23

La vitesse du son dans le gaz est donnée par :

$$a_i^2 = \gamma \Re T_i$$ Eq. 2.24

La capacité calorifique par unité de masse s'exprime comme suit :

$$c_p = \frac{\Re \gamma}{\gamma - 1}$$ Eq. 2.25

En remplaçant les expressions des équations 2.21, 2.24 et 2.25 dans l'équation 2.20, on aboutit aux équations suivantes :

$$\frac{T_0}{T_1} = 1 + \left(\frac{\gamma - 1}{2}\right) M_1^2$$ Eq. 2.26

$$\frac{T_0}{T_2} = 1 + \left(\frac{\gamma - 1}{2}\right) M_2^2$$ Eq. 2.27

A partir des équations 2.22 et 2.24, on peut exprimer

$$\rho_i = \frac{\gamma p_i}{a_{i1}^2}$$ Eq. 2.28

Les paramètres de choc derrière l'onde de choc incidente sont alors obtenus à partir des équations 2.26, 2.27 et 2.28

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1}$$ Eq. 2.29

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma + 1) M_1^2}{(\gamma - 1) M_1^2 + 2}$$ Eq. 2.30

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\left(\gamma M_1^2 - \frac{\gamma - 1}{2}\right)\left(\frac{\gamma - 1}{2} M_1^2 + 1\right)}{\left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^2 M_1^2}$$ Eq. 2.31

Il suffit donc de mesurer la célérité de l'onde pour déterminer l'état des gaz derrière le choc incident se propageant dans un gaz inerte. Ces relations restent valables si l'on introduit un gaz réactif en très faible concentration dans le gaz rare (<1%). Cette méthode est utilisée pour étudier les cinétiques réactionnelles à haute température.

Les équations de conservation peuvent être appliquées au choc réfléchi. Dans ce cas la pression et la température sont environ deux fois plus élevées que derrière

l'onde incidente. Le gaz peut être ainsi porté à des températures excédant 10000 K mais dans ce cas les gaz sont partiellement ionisés et il faut en tenir compte dans les équations de conservation.

Les paramètres de choc derrière l'onde de choc réfléchie sont obtenus par les expressions suivantes :

$$\frac{p_5}{p_1} = \left[\frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1}\right]\left[\frac{(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)}{(\gamma - 1)M_1^2 + 2}\right] \qquad \text{Eq. 2.32}$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\left[2(\gamma - 1)M_1^2 + (3 - \gamma)\right]\left[(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)\right]}{(\gamma + 1)^2 M_1^2} \qquad \text{Eq. 2.33}$$

Le programme permettant de calculer les paramètres de choc utilise les formules ci-dessus afin d'effectuer une première itération en calculant approximativement T_2 et p_2. En utilisant ce premier résultat, le programme résout alors rigoureusement les équations de conservation à travers le front de choc en utilisant également les propriétés thermodynamiques des différents composés introduits initialement dans le tube à choc.

2.3.9 Incertitude sur les mesures

Les incertitudes sur la pression et la température derrière l'onde de choc réfléchie viennent principalement de :

- l'incertitude sur la distance entre les capteurs : d ± 0,2 mm.
- l'erreur faite sur la lecture de la pression d'introduction des gaz dans la partie basse pression du tube à choc, p_1 : p_1 ± 2 torr.
- l'erreur sur la détermination du temps entre deux saut de pression : t ± 0,4 µs

L'incertitude sur la mesure du délai d'auto-inflammation dépend non seulement des erreurs dues au système de mesure et d'acquisition mais aussi de l'allure du profil d'émission des radicaux OH qui varie avec les conditions de pression et de température derrière l'onde de choc réfléchie.

2.4 Références bibliographiques

[1] : M. Ribaucour, Auto-inflammation et cliquetis dans les moteurs. Etude en machine à compression rapide de l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur les délais d'auto-inflammation, thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1992.

[2] : P. Desgroux, R. Minetti and L. R. Sochet, Combust. Sci. Technol., 113-114, 193 (1996).

[3] : M. Ribaucour, Auto-inflammation et oxydation de divers hydrocarbures entre 600 et 1000 K à haute pression : Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation, Habilitation à diriger les recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002.

[4] : G. Vanhove, thèse de doctorat. Oxydation, co-oxydation et auto-inflammation à basses températures d'alcènes et aromatiques types. Etude expérimentale des interactions au sein d'un carburant-modèle. Université des Sciences et Technologies de Lille, 2004

[5] : P. Desgroux, L. Gasnot, L. R. Sochet, Instantaneous Temperature Measurement in a Rapid Compression Machine Using Laser Rayleigh Scattering Appl. Phys. B, 61, 69 (1995)

[6] : J. F. Griffiths, P. A. halford-maw, J. D Rose, Combust. and Flame, 95, 291 (1993)

[7] : C. Mohamed, Combust. and Flame, 112, 438 (1998)

[8] : R. David, D. Matras, The Canadian Journal of the chemical engineering 53, 297 (1975)

[9] : P. Dagaut, M. Cathonnet, J.P. Rouan, R. Foulatier, A. Quilgars, J. C. Boettner, F. Gaillard, H. James, J. Phys. E. Sci. Instrum. 19, 207 (1986)

[10] : A. T. Ingemarsson, J. R. Pedersen and J. O. Olsson, Oxidation of n-Heptane in a Premixed Laminar Flame, J. Phys. Chem., 103, 8222 (1999).

[11] : M. Dalibart, L. Servant, Technique de l'ingénieur P2845, (Spectroscopie dans l'infrarouge).

[12] : C. E. Paillard, Cours de Master énergétique et environnement, Université d'Orléans.

Table des matières

Chapitre 3 : Les résultats expérimentaux 53
3.1 Les résultats obtenus en RPA 53
3.1.1 Effet de la richesse sur l'oxydation du méthanol seul 54
3.1.2 Effet des oxydes d'azote 54
3.1.2.1 Ajout de NO 54
3.1.2.1.1 Effet du temps de passage de NO sur l'oxydation du méthanol 56
3.1.2.2 Ajout de NO_2 57
3.1.2.2.1 Effet de la richesse sur l'ajout de NO_2 58
3.2 Les résultats obtenus en MCR 60
3.2.1 Phénoménologie de l'auto-inflammation du DME 61
3.2.2 Produits intermédiaires 63
3.2.3 Effet des oxydes d'azote 65
3.2.4 Etude bibliographique sur le DME 66
3.2.4.1 Réactivité comparative du diméthyléther 66
3.2.4.2 Premières hypothèses 67
3.2.4.3 Produits intermédiaires 67
3.2.4.4 Schémas réactionnels 68
3.2.4.5 Paramètres cinétiques 70
3.2.4.6 Méthanoate de méthyle 72
3.2.4.7 Premières ramifications dégénérées 74
3.2.4.8 Deuxième ramification dégénérée 76
3.2.4.9 Coefficient négatif de température 77
3.2.4.10 Action de NO_2 77
3.2.5 Conclusions 77
3.3 Les résultats obtenus en TAC 78
3.3.1 Présentation des résultats 79
3.3.1.1 Le gaz de synthèse 79
3.3.1.2 Le biogaz 82
3.3.1.2.1 Le méthane pur 82
3.3.1.2.2 Mélange 90% CH_4 et 10% H_2 84
3.3.1.2.3 Mélange 60% CH_4 et 40% H_2 86
3.3.1.2.4 Effet de l'hydrogène sur la mesure des délais d'auto-inflammation du biogaz 90
3.3.1.2.5 Effet de la richesse sur les délais d'auto-inflammation du biogaz 92
3.3.2 Conclusion 93
3.4 Références bibliographiques 95

Chapitre 3 : Les résultats expérimentaux

3.1 Les résultats obtenus en RPA

Les études expérimentales menées en RPA du laboratoire de combustion et système réactif d'Orléans (LCSR) concernent l'oxydation du méthanol (CH_3OH). L'effet activateur des oxydes d'azote (NO et NO_2) sur la cinétique d'oxydation de ce carburant a été étudié. Les résultats ont été obtenus à 10 bar. Les mesures des concentrations en réactifs, intermédiaires stables et produits de combustion ont été effectuées via des prélèvements à basse pression (les prélèvements se font via une sonde sonique en quartz à basse pression, 30 torr, afin d'obtenir un bon piégeage des réactions) analysés en ligne par IRTF.

CH_3OH (%)	ϕ	NO_2 / ppm	NO / ppm	τ / sec	*p* / bar
0.25	0.3	0	0	0.25	10
0.25	0.3	0	200	0.25	10
0.25	0.6	0	200	0.25	10
0.25	0.6	0	0-1000 (b)	0.25	10
0.25	0.3	0	200	0.8	10
0.25	1	0	200	0.8	10
0.25	0.6	0	0-600 (a)	0.8	10
0.25	0.3	25	0	0.8	10
0.25	1	25	0	0.8	10
0.25	0.6	0	0	0.8	10
0.25	0.6	25	0	0.8	10
0.25	1.5	0	0	0.8	10
0.8	0.6	0	0	1	10
0.8	0.6	0	200	1	10
0.8	1	0	1000	1	10

Tableau 3.1 : Jeux de conditions expérimentales des données obtenues dans le RPA. p : pression, τ : temps de passage, ϕ : richesse. (a) : expérience faite à 850 K. (b) : expérience faite à 900 K

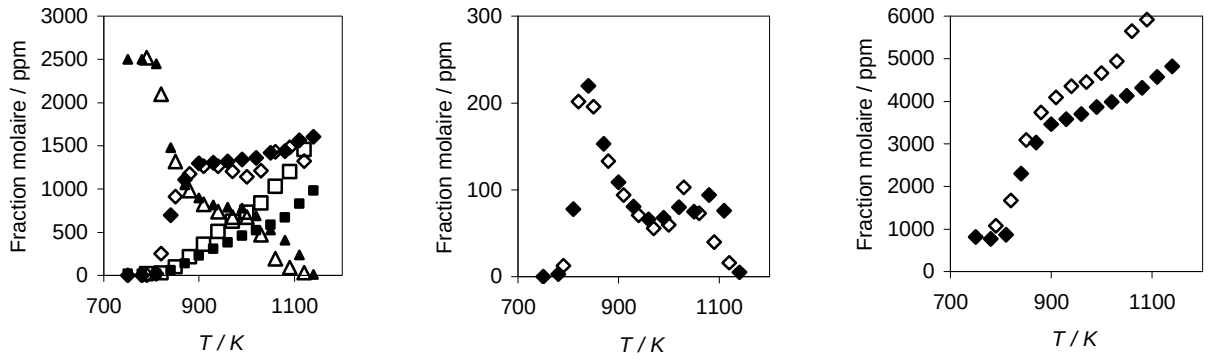
	CH_3OH	O_2	NO	N_2
pureté	99.9 %	99.995 %	99.995 %	<50 ppm O_2 <1000 ppm Ar <5 ppm H_2

Tableau 3.2 : Pureté des produits utilisés

Les données obtenues sont des profils de fractions molaires d'espèces en fonction de la température. Elles correspondent à quinze jeux de conditions expérimentales reportées dans le **Tableau 3.1**. Le **Tableau 3.2** présente la pureté des produits utilisés.

3.1.1 Effet de la richesse sur l'oxydation du méthanol seul

La **Figure 3.1** présente une comparaison des profils des fractions molaires des espèces analysées par la méthode IRTF lors de l'oxydation de mélanges $CH_3OH/O_2/N_2$. Ces profils sont obtenus à deux richesses différentes (ϕ = 0,6 et 1,5). La fraction molaire du méthanol (2500 ppm), la pression (10 bar) et le temps de passage (τ = 0,8 sec) étant maintenus fixes dans les deux expériences. A partir de ces graphiques, nous constatons que les quantités de CO_2 et H_2O formées en milieu riche (ϕ = 1,5) sont moins importantes que celles formées en milieu pauvre (ϕ = 0,6) ; cela est très normal puisqu'il y a un manque d'oxygène dans le premier cas. En milieu riche le méthanol est totalement consommé à une température plus élevée (1150 K). Les profils du méthanal et de CO sont pratiquement identiques.



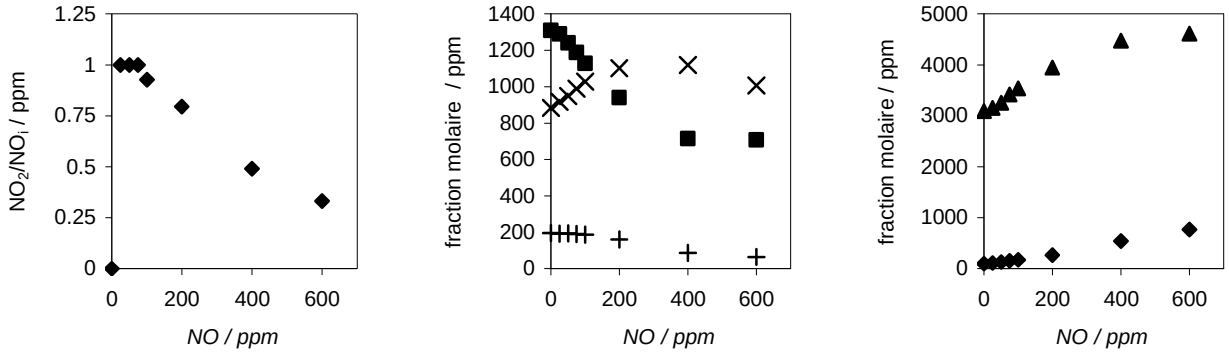
(a) : profils $CH_3OH/CO/CO_2$ **(b) : profil CH_2O** **(c) : profil H_2O**

Figure 3.1 : Oxydation du méthanol en RPA : 2500 ppm de CH_3OH, τ = 0,8sec, p = 10 bar. Symbole plein (ϕ=1,5 / 2500 ppm O_2), ouvert (ϕ=0,6 / 6250 ppm O_2). (a) : Profils CH_3OH (triangle), CO_2 (carré), CO (losange). (b) : Profil du méthanal. (c) : Profil de l'eau.

3.1.2 Effet des oxydes d'azote

3.1.2.1 Ajout de NO

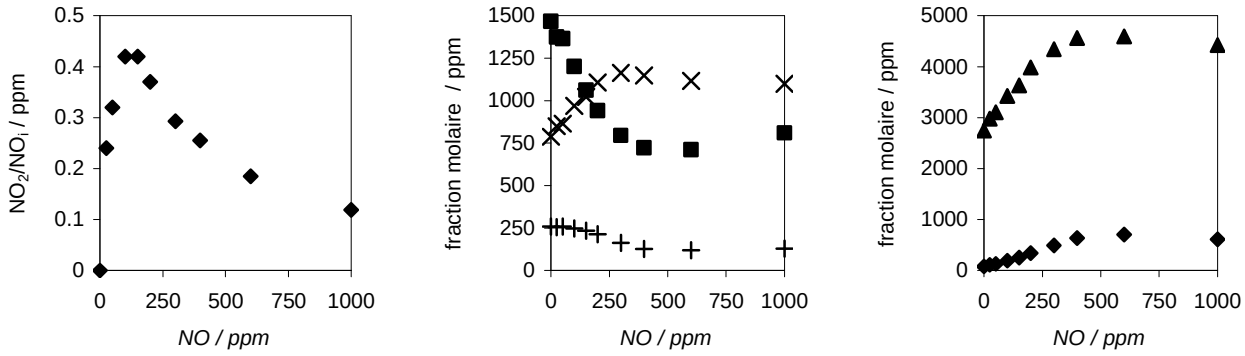
Pour mettre en évidence l'effet du monoxyde d'azote sur la cinétique d'oxydation du méthanol, nous avons effectué une expérience avec une fraction molaire de NO variable [0-1000ppm]. Les autres paramètres sont maintenus constant (2500 ppm CH_3OH, 6250 ppm O_2 (ϕ = 0.6), τ = 0.8 sec, p = 10 bar, T = 850 K). Nous avons choisi de mener ces expériences à 850 K car l'oxydation du CH_3OH est déjà bien avancée même sans ajout de NO (voir **Figure 3.1** profil (a)).



Conversion de NO en NO_2 CH_3OH(■)/CO(×)/CH_2O(+) H_2O(▲)/CO_2(◆)

Figure 3.2 : Effet de l'ajout de NO sur la cinétique d'oxydation du méthanol. Conditions expérimentales : 2500 ppm CH3OH, 6250 ppm O_2 (ϕ = 0,6), τ = 0.8 sec, *p* = 10 bar, *T* = 850 K.

Les premiers résultats que nous avons tiré de cette expérience (**Figure 3.2**) montrent que l'ajout de NO accélère l'oxydation du méthanol jusqu'à hauteur de 400 ppm ; au-delà de cette concentration son oxydation est inhibée. Nous remarquons également que la quantité de CH_2O formée diminue à partir de 200 ppm de NO ajoutée. Il y a lieu de signaler que la conversion de NO en NO_2 devient moins importante au-delà de 75 ppm de NO ajoutée. A partir de ces premières observations nous avons décidé de refaire cette expérience avec un temps de passage plus petit (τ = 0.25 sec).



Conversion de NO en NO_2 CH_3OH(■)/CO(×)/CH_2O(+) H_2O(▲)/CO_2(◆)

Figure 3.3 : Effet de l'ajout de NO sur la cinétique d'oxydation du méthanol. Même conditions que celle de la **Figure 3.2** avec *T*= 900 K et τ = 0.25 sec

La **Figure 3.3** présente les résultats de cette deuxième expérience. Ces résultats montrent également que l'ajout de NO accélère l'oxydation du méthanol jusqu'à 300 ppm de NO et qui est inhibé au-delà de cette concentration. Nous remarquons également que la formation du méthanal diminue à partir d'un ajout de 200 ppm de NO et que la conversion de NO en NO_2 décroît lorsque la concentration initiale de NO est supérieure à 150 ppm.

Suite à ces deux expériences nous avons décidé de fixer les conditions expérimentales comme suit : 2500 ppm CH_3OH, 200 ppm NO, τ = 0.25 sec, *p* = 10 bar.

La **Figure 3.4** présente une comparaison des profils des produits d'oxydation du méthanol obtenus avec et sans ajout de 200 ppm de NO en milieu pauvre (ϕ = 0.3). Dans ces conditions expérimentales l'addition de 200 ppm de NO accélère l'oxydation du méthanol. Le profil du méthanal obtenu avec ajout de NO montre qu'à basse température (< 800 K) les quantités formées sont plus importantes. Au-delà de 900 K les profils du méthanal obtenu avec et sans ajout de NO sont presque identiques . Rappelons que l'oxydation du CH_3OH est bien avancée à partir de 900 K et qu'à cette température la conversion de NO en NO_2 est importante dans ces conditions puisque la concentration de NO_2 devient plus élevée que celle de NO. Les fractions molaires de CO_2 et H_2O formées en présence de 200 ppm de NO sont plus importantes quelque soit la température. Les profils de CO montrent que globalement l'ajout de NO n'a pas d'effet sur la formation de cette espèce mais sa consommation est plus rapide en présence de NO au-delà de 1000 K.

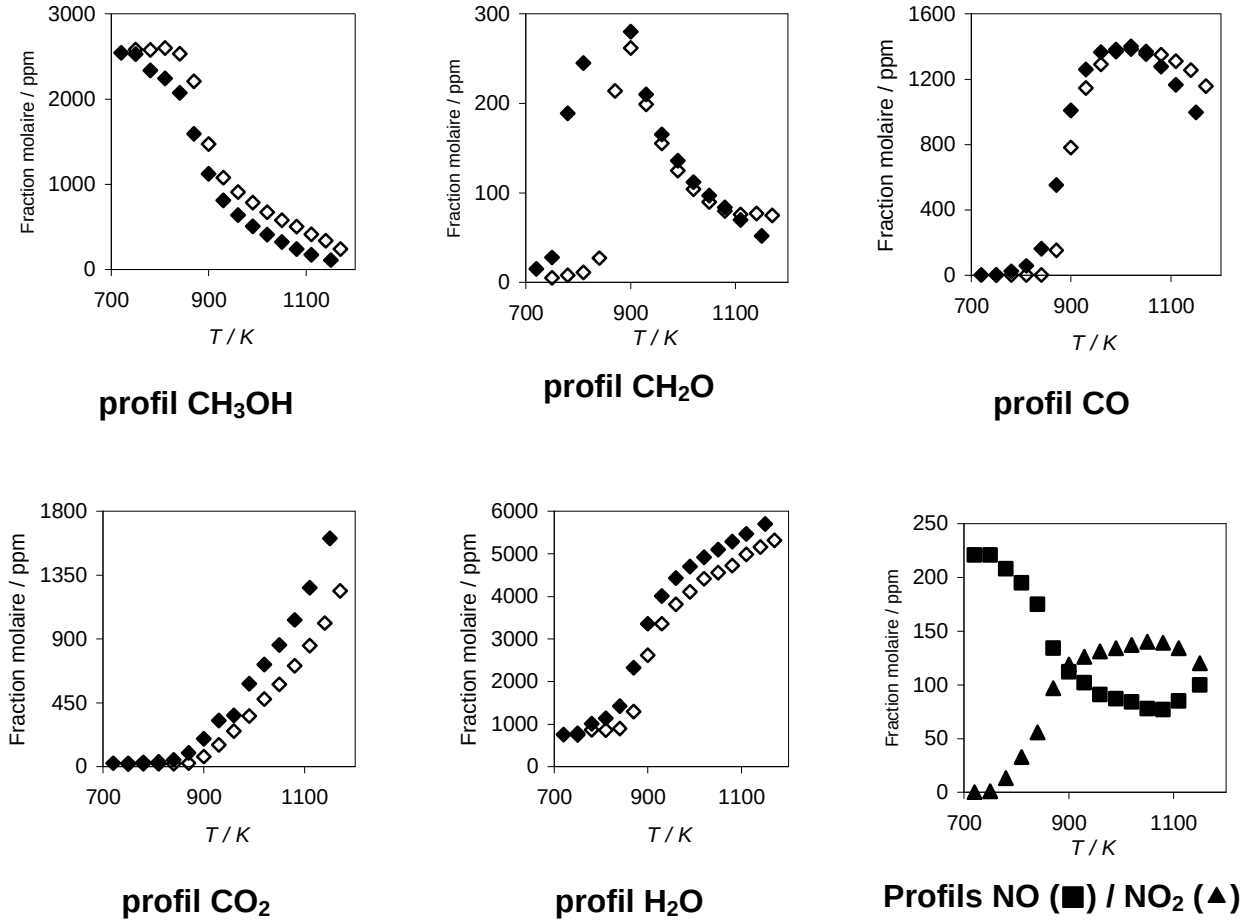


Figure 3.4 : Oxydation du méthanol en RPA avec et sans ajout de NO. Conditions : 2500 ppm de CH_3OH, 12500 ppm O_2, (ϕ=0,3), τ = 0.25sec, *p* = 10bar. Symbole plein (200 ppm NO), symbole ouvert (0 ppm NO)

3.1.2.1.1 Effet du temps de passage de NO sur l'oxydation du méthanol

Pour mettre en évidence l'influence du temps de passage de NO dans le réacteur sur la cinétique d'oxydation du méthanol, nous avons refait l'expérience cité dans la **Figure 3.4** avec un temps de passage plus important, τ = 0.8 sec.

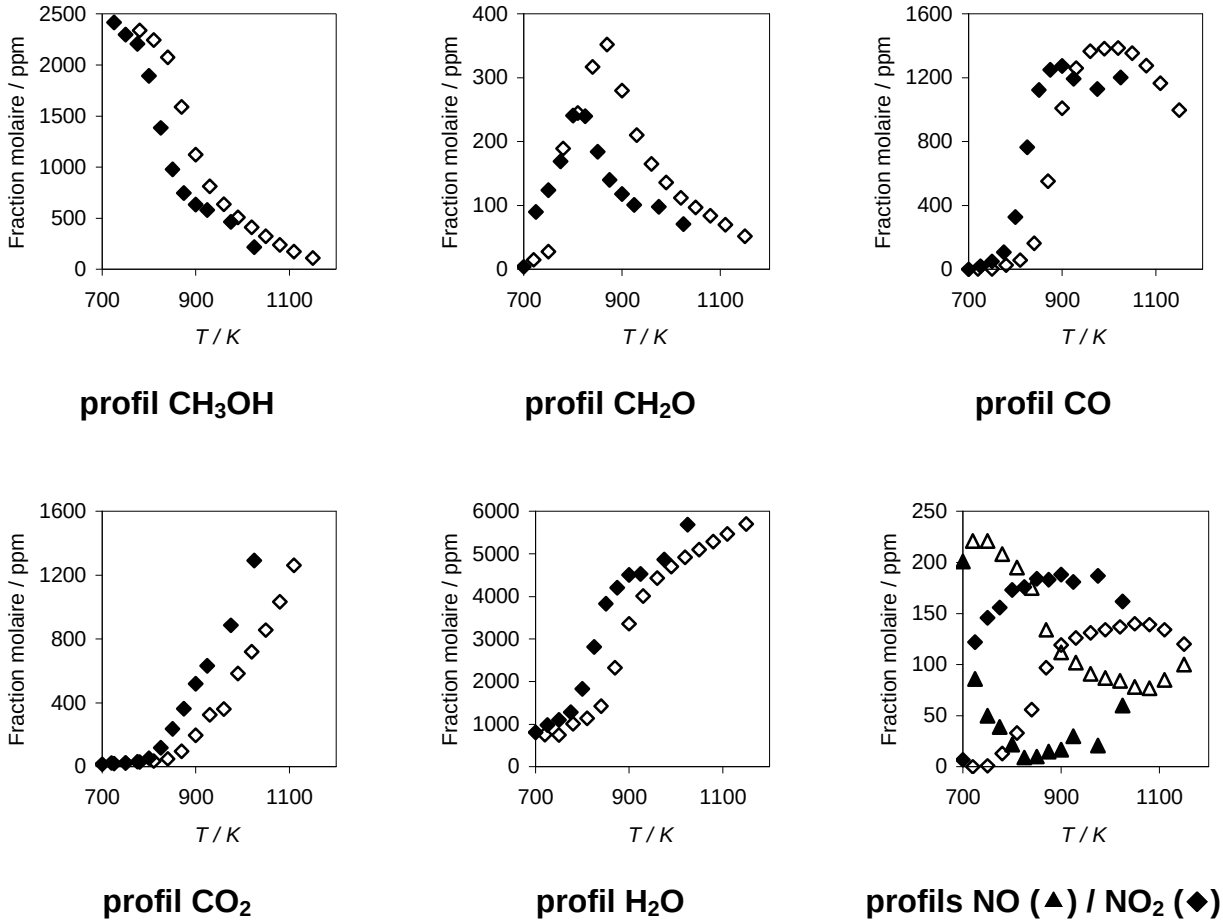


Figure 3.5 : Effet du temps de passage de NO sur l'oxydation du méthanol en RPA. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la **Figure 3.4**. Symbole plein (τ = 0,8 sec), ouvert (τ = 0,25 sec)

La **Figure 3.5** montre l'influence du temps de passage sur l'effet de 200 ppm de NO dans l'oxydation du méthanol. Nous constatons que l'oxydation du méthanol est plus rapide avec un temps de passage de 0,8 sec. La conversion de NO en NO_2 se fait très rapidement lorsque le temps de passage est élevé (voir les profils de NO et NO_2). Les quantités du méthanal formées avec un temps de passage élevé sont moins importantes que celles formées avec un temps de passage faible.

3.1.2.2 Ajout de NO_2

Comme la conversion de NO en NO_2 est inévitable, nous avons cherché à étudier l'effet de l'introduction de NO_2 sur l'oxydation du méthanol. Pour cela nous avons effectué deux expériences en milieu pauvre avec et sans présence de NO_2 (25 ppm).

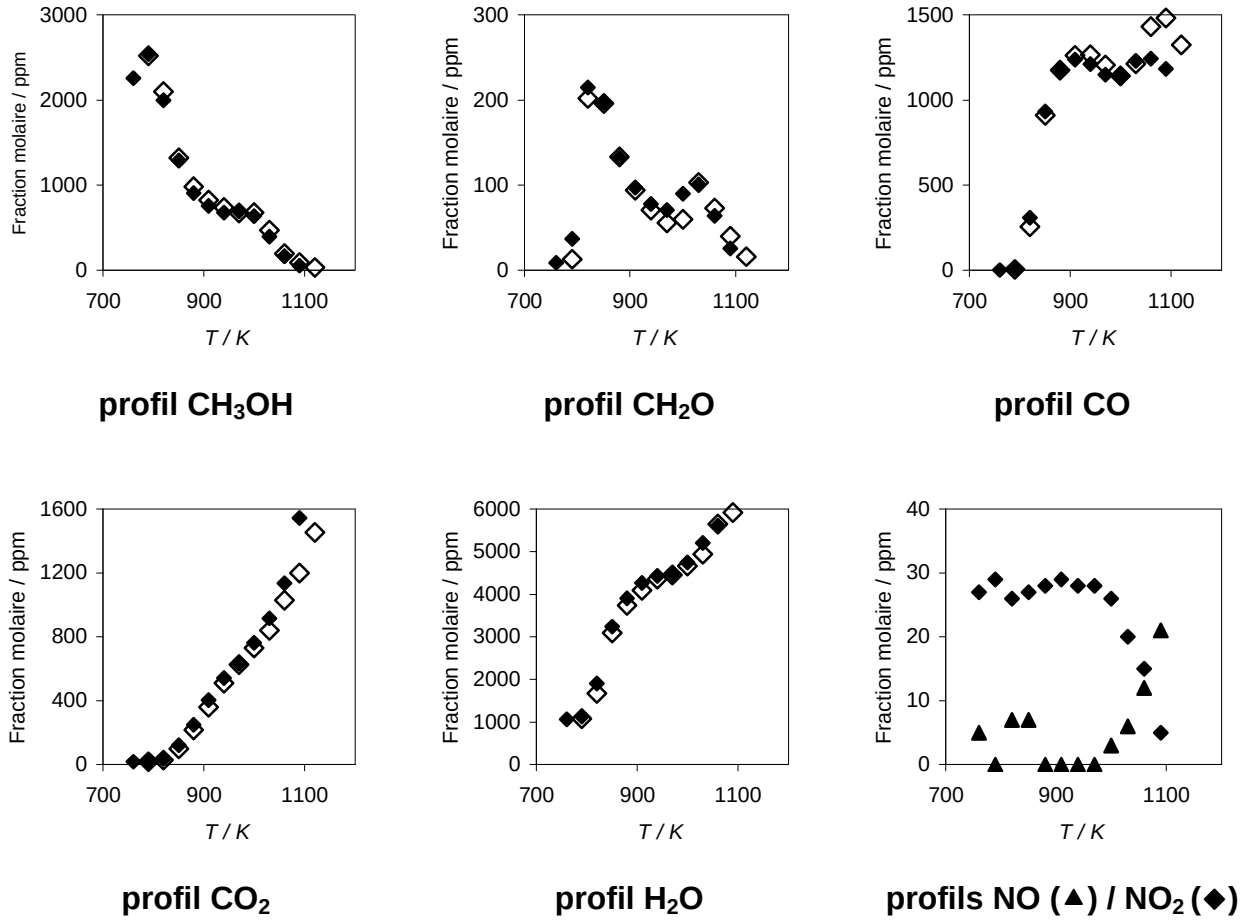


Figure 3.6 : Effet du NO_2 sur l'oxydation du méthanol en RPA. Conditions expérimentales : 2500 ppm de CH3OH, 6250 ppm O_2 (ϕ = 0,6), τ = 0.8 sec, p = 10 bar. Symbole plein (25 ppm NO_2), symbole ouvert (0 ppm NO_2)

Les graphiques de la **Figure 3.6** montrent que l'oxydation du méthanol est peu sensible à l'ajout de 25 ppm NO_2. Les fractions molaires de CH_3OH, CH_2O, CO_2, CO et H_2O obtenues avec et sans ajout de 25 ppm de NO_2 sont presque identiques. La conversion de NO_2 en NO est importante au-delà de 1000 K.

3.1.2.2.1 Effet de la richesse sur l'ajout de NO_2

Pour étudier l'effet de l'oxygène sur l'ajout de 25 ppm de NO_2 dans l'oxydation du méthanol, nous avons mené une série d'expériences à différentes richesse (ϕ = 0,3/ 0,6/1). Les résultats sont présentés sur la **Figure 3.7**. Globalement l'effet du dioxygène sur l'oxydation du méthanol est très minime. Au-delà de 1000 K la quantité de CO formée est plus importante en milieu pauvre qu'à la stœchiométrie. La conversion de NO_2 en NO devient moins importante en milieu pauvre.

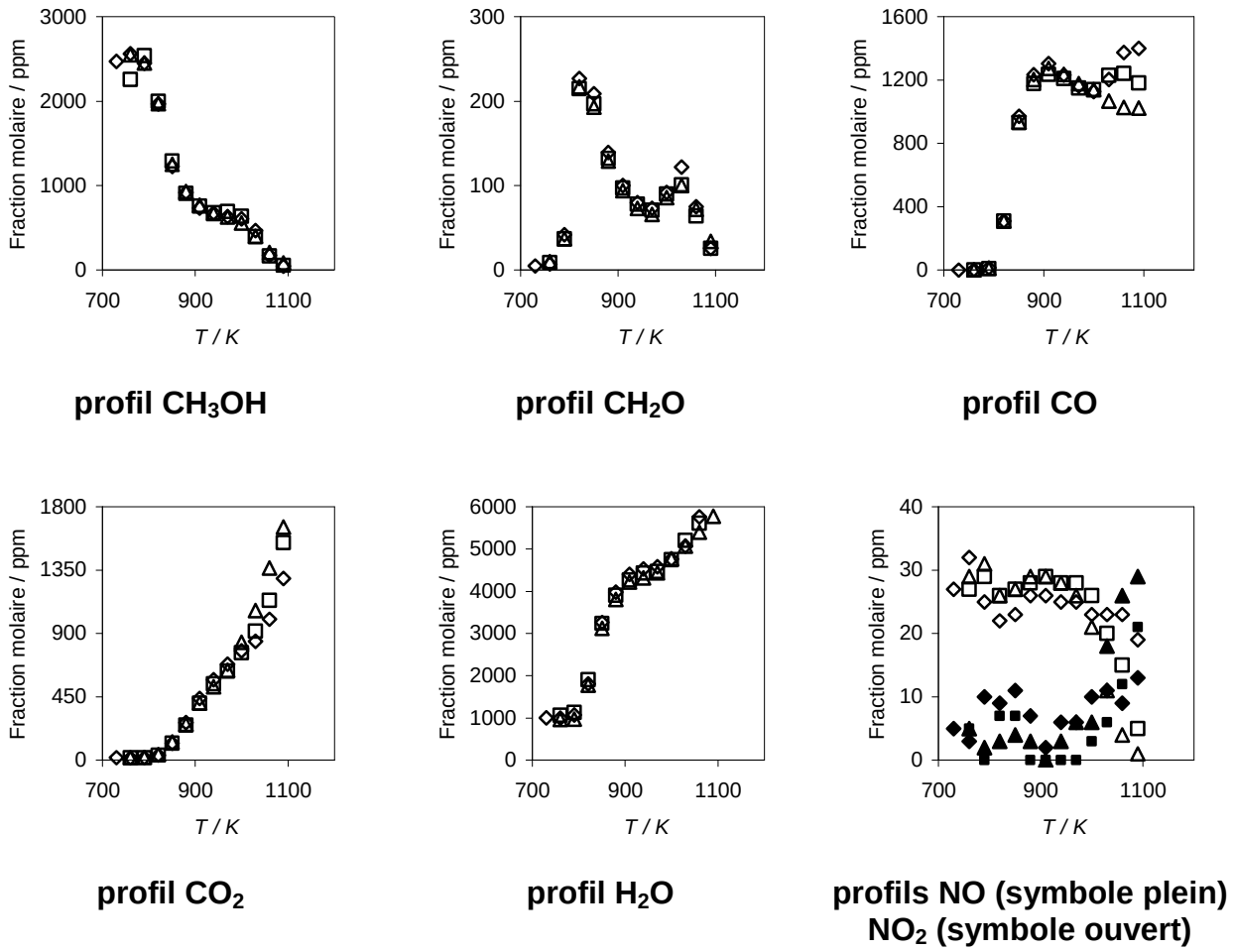


Figure 3.7 : Effet de NO_2 sur l'oxydation du méthanol en RPA. Conditions expérimentales : 2500 ppm de CH_3OH, 25 ppm NO_2, τ = 0.8 sec, p = 10 bar. ϕ = 1 (△) ϕ = 0.6 (□) ϕ = 0.3 (◇)

Nous concluons que l'ajout de 25 ppm de NO_2 n'a pas un effet important sur l'oxydation du méthanol. En ce qui concerne l'ajout de NO, l'oxydation du méthanol est accélérée jusqu'à hauteur de 200 ppm de NO ajouté. Lorsque la quantité de NO ajoutée est supérieure à 200 ppm cela n'a pas un effet accélérateur supérieur à celui observé avec ajout de 200 ppm.

3.2 Les résultats obtenus en MCR

Les études réalisées au PC2A ont porté sur l'examen des conditions d'auto-inflammation du diméthyléther par compression rapide. Dès l'abord, les conditions de mesures se sont révélées très difficiles. Comparé aux hydrocarbures de masse molaire voisine, le diméthyléther a montré une réactivité beaucoup plus grande malgré la courte chaîne de son squelette. Il ne fait aucun doute que la présence d'un maillon CH-O-CH dans la molécule est à l'origine de cette réactivité élevée. Ceci a des conséquences lointaines, dans la mesure où des éthers cycliques se forment dans les premières étapes de l'oxydation de basse température des hydrocarbures et que les propriétés cinétiques de ces éthers sont très mal connues et souvent ignorées dans les mécanismes détaillées. Toutes les tentatives de modification des conditions thermodynamiques du mélange initial diméthyléther/oxygène/inerte en vue de diminuer la réactivité ont échoué. Le diméthyléther s'enflamme pendant la phase de compression lorsque la température en fin de compression dépasse 700 K et ceci, quelque soit la richesse du mélange, la dilution de l'oxygène par l'inerte ou la pression initiale. Nous pouvons en conclure que la réactivité du diméthyléther est telle qu'il s'enflamme toujours lorsque la température dépasse 700 K, et que la ramification dégénérée responsable de cet emballement est sous la dépendance d'une réaction pseudo-mono-moléculaire hors de la zone du fall-off.

Cette propriété peut être mise à profit dans une utilisation du diméthyléther en moteur HCCI, dans la mesure ou de faibles proportions du diméthyléther ajoutées à un biocarburant résistant à l'auto-inflammation tel que le méthane ou le mélange hydrogène/monoxyde de carbone pourrait augmenter suffisamment la réactivité pour initier l'auto-inflammation en conditions HCCI. En revanche, utilisé seul, il risque de s'enflammer à des pressions beaucoup trop faibles pour qu'une charge suffisante puisse assurer une puissance utile. De plus, un faible taux de compression est défavorable à une utilisation énergétique optimale.

Les conditions d'auto-inflammation de mélanges diméthyléther/oxygène/inerte ont pu être mesurées dans un large domaine de température et de pression en s'écartant de la stœchiométrie et de la dilution de l'air (1diméthyléther/4 oxygène/15,04 inerte) et en remplaçant tout ou partie de l'azote de l'air par du dioxyde de carbone ou de l'argon. Des mélanges stœchiométriques et pauvres (ϕ = 0,5) ont été étudiés entre 600 et 900 K pour une dilution comme l'air (79 %) et plus importante (85%). Nous avons ainsi pu balayer le domaine de pression de 1,74 à 8,27 bar. Il apparaît que :

- dans ce domaine de pression, la limite en dessous de laquelle on ne peut plus enflammer le diméthyléther par compression se situe aux alentours de 610 K.
- que l'inflammation du diméthyléther se déroule en deux stades avec un premier stade associé à une chimiluminescence de flamme froide.
- que la vitesse d'auto-inflammation est sous la dépendance d'un coefficient négatif de température bien marqué. Cette phénoménologie fait penser au n-heptane mais le schéma cinétique d'oxydation du n-heptane ne peut être transposé au diméthyléther en raison de la très grande différence entre les deux structures moléculaires.

Afin de reconnaître les voies réactionnelles principales d'oxydation du diméthyléther, les produits intermédiaires d'oxydation ont été analysés qualitativement dans un premier temps. Ont été détectés : le méthanal, le formiate de

méthyle, l'acide formique, le méthanol et le méthane. Les schémas d'oxydations que l'on trouve dans la littérature ne sont pas compatibles avec ces observations, dans la mesure où ils ne tiennent pas compte de la formation de tous ces produits. L'origine de la grande réactivité du diméthyléther, la nature de ses agents de ramification dégénérée et les réactions responsables de son coefficient négatif de température ne sont pas correctement identifiées.

Il en découle que les mécanismes thermocinétiques utilisés précédemment doivent être revus à la lumière de ces résultats. Les voies réactionnelles sont discutées dans le texte qui suit. Des analyses quantitatives ont été effectuées.

L'effet du NO sur le comportement du diméthyléther a été étudié. Il est à signaler qu'il n'est pas possible de dissocier l'effet de NO de celui de NO_2 dans la mesure où, en présence d'oxygène, ils font l'objet d'un équilibre rapide.

3.2.1 Phénoménologie de l'auto-inflammation du DME

Le diméthyléther a manifesté une réactivité par compression particulièrement élevée. La charge minimum que l'on peut introduire dans la machine à compression rapide de PC2A est de 100 torr. Les pressions atteintes au point mort haut sont de 1,7 à 2,5 bar. A ces pressions et pour des mélanges stœchiométriques avec une dilution de l'oxygène comme dans l'air, les délais sont relativement courts pour de si basses pressions si nous les comparons à ceux des hydrocarbures à chaînes courtes ou moyennes.

L'auto-inflammation se déroule en deux stades (**Figure 3.8**). La **Figure 3.9**, obtenue avec une pression initiale de 100 torr, montre l'évolution du délai en fonction de la température au point mort haut. Au dessus de 700 K, l'inflammation de premier stade prend naissance pendant la compression. La limite inférieure de température en dessous de laquelle l'inflammation par compression n'a plus lieu est de 610 K à 1,73 bar. Il y a un coefficient négatif de température (CNT) très marqué entre 640 et 700 K. Toutes les tentatives de modification des conditions de l'expérience en vue d'éviter une auto-inflammation de premier stade pendant la compression ont échoué. Comme cette auto-inflammation froide a lieu pendant les 2 ou 3 dernières millisecondes de la compression, lorsque la pression dans la chambre de combustion augmente exponentiellement (**Figure 3.8**), il faudra tenir compte d'une imprécision plus grande des délais totaux d'auto-inflammation au dessus de 700 K.

Des mesures à plus haute pression (200 torr) ont été effectuées en milieu pauvre ($\phi = 0,5$). Les résultats sont présentés à la **Figure 3.10**. Globalement, les délais sont plus courts que pour le mélange stœchiométrique. La pression au point mort haut varie de 3,5 à 5,12 bar. La limite inférieure est située à 620 K, 3,57 bar. Les flammes froides apparaissent pendant la compression au dessus de 700 K et le coefficient négatif de température est moins marqué.

En vue d'augmenter encore la pression globale, la dilution de l'oxygène a été portée à 85%. Les résultats de la **Figure 3.11** montrent que les délais totaux sont très longs et la limite inférieure remonte à 760 K, 4.37 bar. A 260 torr, la pression au point mort haut atteint de 5,95 à 6,45 bar, les délais sont encore longs mais la limite inférieure a reculé jusqu'à 620 K et le coefficient négatif est visible (**Figure 3.12**). Enfin, à une pression initiale de 350 torr, les pressions au point mort haut varient de

7,86 à 8,27 bar, la limite inférieure se trouve à 615 K et le coefficient négatif de température est beaucoup moins marqué (**Figure 3.13**).

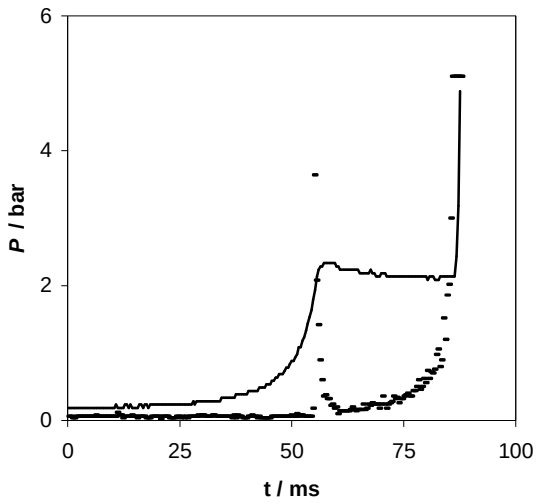


Figure 3.8 : Profil temporel de pression et de l'effet lumineux d'une auto-inflammation par compression du diméthyléther, émission lumineuse (–).

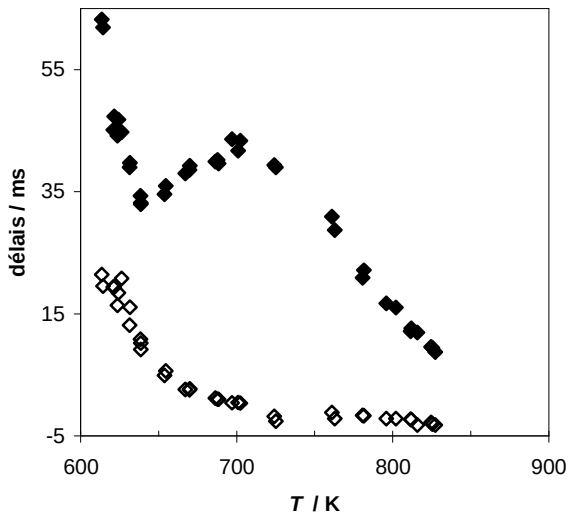


Figure 3.9 : Délais d'auto-inflammation du diméthyléther, mélange stœchiométrique, dilution de l'oxygène 79%, p_o = 100 torr.

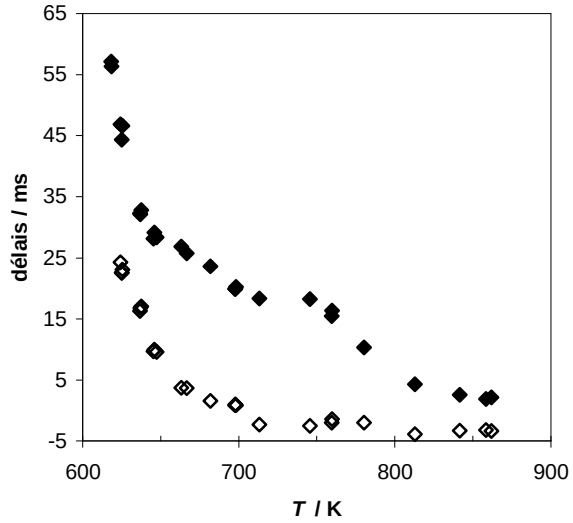


Figure 3.10 : Délais d'auto-inflammation du diméthyléther, ϕ = 0,5, dilution de l'oxygène 79%, p_o = 200 torr

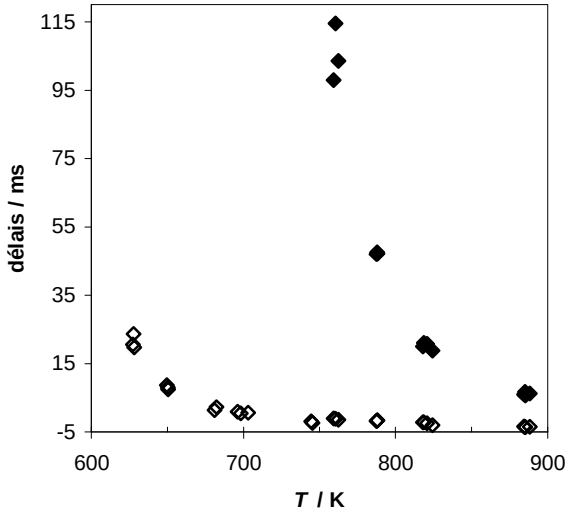


Figure 3.11 : Délais d'auto-inflammation du diméthyléther, ϕ = 0,5, dilution de l'oxygène 85%, p_o = 200 torr

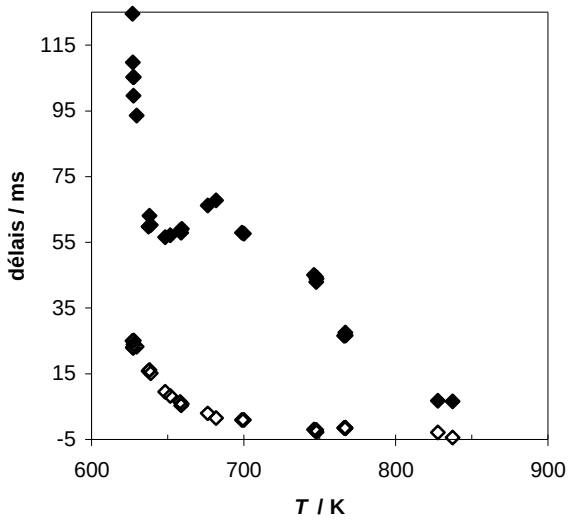


Figure 3.12 : délais d'auto-inflammation du diméthyléther, ϕ = 0,5, dilution de l'oxygène 85%, po = 260 torr.

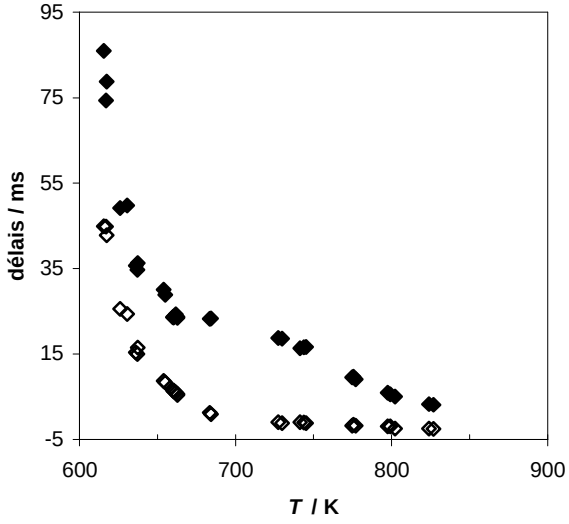


Figure 3.13 : délais d'auto-inflammation du diméthyléther, ϕ = 0,5, dilution de l'oxygène 85%, po = 350 Torr.

Le **Tableau 3.3** reprend les conditions de mesures des délais et les caractéristiques de la phénoménologie de l'auto-inflammation.

p_o/torr	Φ	p/bar	$\alpha(N_2)$/%	Limite /K	CNT	Figure
100	1	1,8-2,5	79	610	+++	3.9
200	0,5	3,5-5,1	79	620	+	3.10
200	0,5	4,37-4,92	85	760	0	3.11
260	0,5	5,95-6,45	85	620	++	3.12
350	0,5	7,9-8,3	85	615	+	3.13

Tableau 3.3 : Auto-inflammation du diméthyléther, conditions de mesure et phénoménologie.

Il est remarquable que, quelle que soit la pression, la dilution, ou la richesse, la flamme froide prend toujours naissance pendant la compression et toujours pour des mélanges atteignant 700 K ou plus au point mort haut.

3.2.2 Produits intermédiaires

L'analyse chromatographique de prélèvements effectués entre la flamme froide et l'inflammation totale a permis d'identifier les espèces intermédiaires par leurs spectres de masse. Les prélèvements ont été réalisés à 657 K et 6,56 bar. Dans ces conditions les délais de flamme froide et d'auto-inflammation sont respectivement égaux à 6,8 et 24 ms. Ont été identifiés :

- le méthanal
- le méthanoate de méthyle
- le méthanol

- le méthane
- l'acide formique (mais il n'a pas été détecté à chaque analyse).

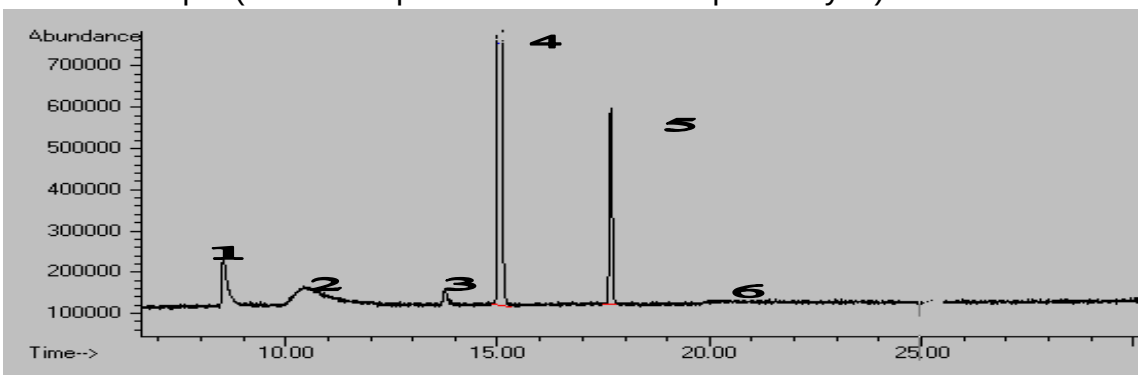


Figure 3.14 : Chromatogramme typique

Les cinq pics numérotés de 1 à 5 sur le chromatogramme de la **Figure 3.14** sont :
1 : l'eau
2 : le méthanal
3 : le méthanol
4 : le diméthyléther
5 : le méthanoate de méthyle
6 : l'acide formique

C'est la première fois que le méthanoate de méthyle est identifié dans un système d'oxydation du diméthyléther à basse température ; mais il est à rappeler que cette espèce a été identifiée lors de l'oxydation du DME à 533 K dans un réacteur laminaire à pression atmosphérique [1] et en réacteur parfaitement agité [2] après addition de NO.

Le bilan carbone varie entre 100 et 88% au fur et à mesure que les délais de prélèvement progressent. Environ 30 % du diméthyléther sont consommés pendant la flamme froide (**Figure 3.15**).

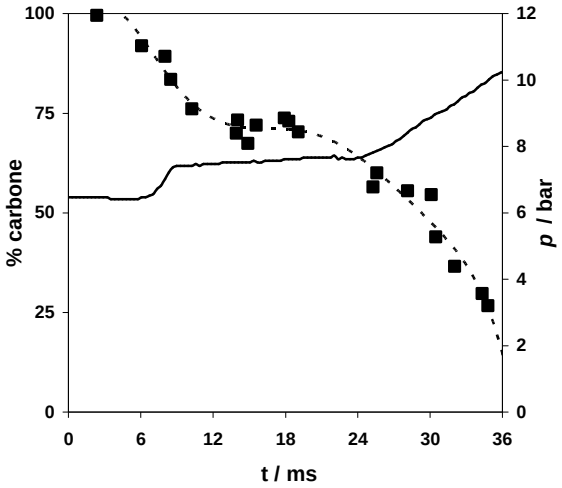


Figure 3.15 : Profils expérimentaux de pression (ligne continue) et du DME (symbole) pendant l'oxydation en deux stades p_0 = 350 torr, Φ= 0,5 ; dilution = 85%, T = 657 K, p_1 = 6.56 bar. Courbe de tendance (ligne discontinue)

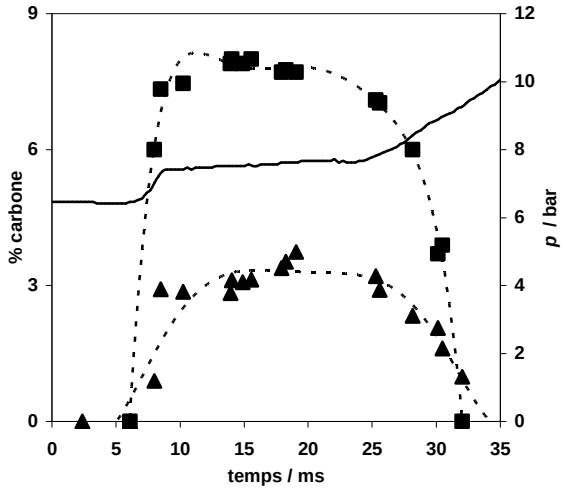


Figure 3.16 : Profils expérimentaux de pression (ligne continue), du méthanal (carré) et du méthanoate de méthyle (triangle) pendant l'oxydation en deux stades du DME p_0 = 350 torr, Φ= 0,5 ; dilution = 85%, T = 657 K, p_1 = 6.56 bar. Courbe de tendance (ligne discontinue)

Le méthanal et le méthanoate de méthyle (**Figure 3.16**) augmentent fortement pendant la flamme froide, puis restent quasi stationnaires jusqu'à l'inflammation finale pendant laquelle ils disparaissent totalement. L'allure générale de leurs profils indique qu'il s'agit de produits stables de première génération. Tous deux se forment en consommant une seule molécule de dioxygène par molécule de diméthyléther dans des réactions exothermiques, plus fortement pour le méthanoate de méthyle :

$$CH_3OCH_3 + O_2 \rightarrow 2\ CH_2O + H_2O + 16{,}5\ \text{kcal/mol}$$

$$CH_3OCH_3 + O_2 \rightarrow CH_3OCHO + H_2O + 26{,}3\ \text{kcal/mol}$$

Les autres produits (**Figure 3.17**) se forment plus tardivement et augmentent régulièrement au cours du délai jusqu'à atteindre un maximum juste avant l'auto-inflammation finale.

L'acide formique qui avait été détecté par d'autres auteurs n'a été aperçu que fortuitement ici. Notons qu'il s'agit très probablement d'un produit de deuxième ou troisième génération qui consomme deux molécules d'oxygène par molécule de diméthyléther et qui n'est pas typique des réactions de basse température corrélées aux flammes froides :

$$CH_3OCH_3 + 2\ O_2 \rightarrow 2\ HCO_2H + H_2O$$

3.2.3 Effet des oxydes d'azote

Les études en MCR ne permettent pas d'introduire séparément le monoxyde d'azote et le dioxygène dans le réacteur. Le prémélange des gaz transforme le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote. Ce dernier a un effet accélérateur sur la réaction et réduit sensiblement les délais d'auto-inflammation (**Figure 3.18**).

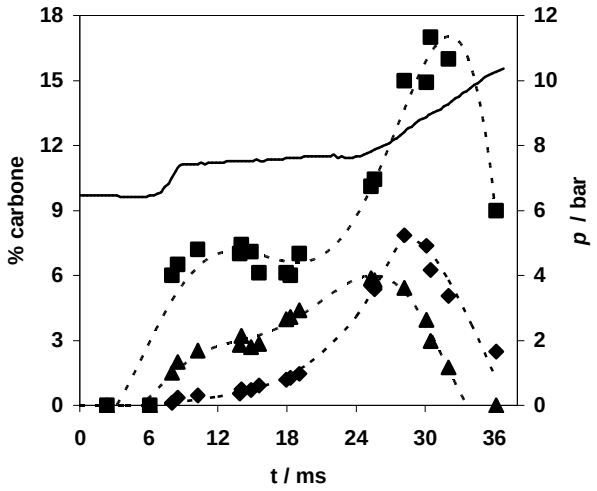


Figure 3.17 : Profils expérimentaux de pression (ligne continue), du méthane x 10 (losange), du monoxyde de carbone (carré) et du méthanol x 20 (triangle) pendant l'oxydation en deux stades du DME p_0 = 350 torr, Φ= 0,5 ; dilution = 85%, T = 657 K, p_1 = 6.56 bar. Courbe de tendance (ligne discontinue)

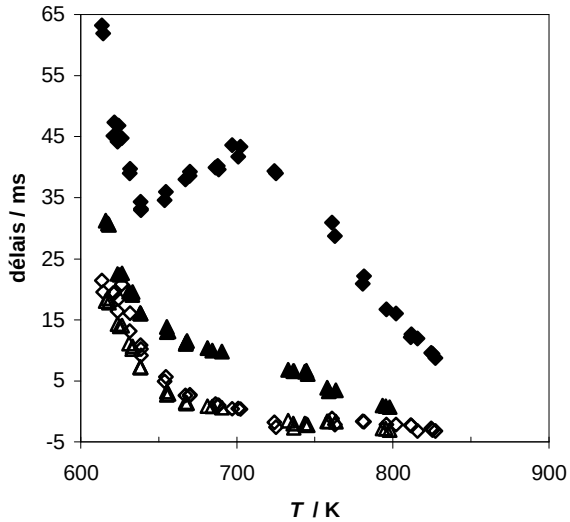


Figure 3.18 : Réduction des délais d'auto-inflammation du DME (losange) par la présence de dioxyde d'azote (triangle). Les délais de flamme froide (symboles ouverts) sont peu influencés par le dioxyde d'azote. Φ = 1, dilution = 79%, p_0 = 100 torr, 1000 ppm de NO2

Les mêmes produits intermédiaires d'oxydation se forment qu'en l'absence de NO_2, mais on détecte également le nitrométhane (CH_3NO_2).

3.2.4 Etude bibliographique sur le DME

3.2.4.1 Réactivité comparative du diméthyléther

La réactivité élevée des éthers avec l'oxygène moléculaire est connue depuis longtemps. Déjà en 1962, Minkoff et Tipper [3] reconnaissaient que l'oxydation des éthers est plus rapide que celle de tous les autres composés aliphatiques, à l'exception des aldéhydes, et que l'auto-inflammation se déroule en plusieurs stades après une période d'induction. Ils citent les travaux à basse pression de Eastwood et Hinshelwood [4] et de Lemay et Ouellet [5] qui avaient remarqué que pas mal de peroxydes ou d'hydroperoxydes se forment au cours de l'oxydation des éthers. Cette grande réactivité vis à vis de l'oxygène se manifeste également en phase liquide et s'explique mal en raison du caractère électrophyle avéré des porteurs de chaîne RO_2° qui, en toute logique, devraient réagir plus lentement avec les atomes d'hydrogène lié à un carbone qui porte déjà un atome d'oxygène fortement électronégatif qu'avec les atomes d'hydrogène d'un alcane.

En conditions moteur

La réactivité du diméthyléther en conditions moteur est caractérisée par les indices d'octane (RON, MON) et de cétane (CN) qui sont repris au **Tableau 3.4** et comparés à des structures proches.

Il est bien connu que les éthers ont des indices de cétane plus élevés que les paraffines correspondantes, confirmant leur réactivité élevée. Les indices d'octane ont été mesurés pour le méthyltertiobutyléther (RON=115) [6] mais pas pour le diméthyléther. En revanche, l'indice de cétane du diméthyléther a été mesuré mais les valeurs CN = 55 à 78 dépendent des auteurs [7]. En appliquant la corrélation de Kalghatgi [8] CN = 54.6 - 0.42RON, on peut estimer que le diméthyléther a un indice d'octane RON de -1 à -55. En comparant la réactivité du diméthyléther avec le méthyltertiobutyléther MTBE [6], (RON = 115, CN = 6) et le méthanol (RON = 122, CN = 2 à 5), on voit que la réactivité élevée du diméthyléther est due à la présence de *deux* groupes méthyles fixés sur l'oxygène.

		RON	MON	CN
DME	CH_3OCH_3	-1 à –55	?	55 à 78
Propane	$CH_3CH_2CH_3$	>100	100	-20
Neopentane	$(CH_3)_2C(CH_3)_2$	85.5	80.2	19
Méthanol	CH_3OH	122	93	2 à 5
MTBE	$CH_3OC(CH_3)_3$	115	97	6
Ethane	CH_3CH_3	>100	104	?

Tableau 3.4 : Réactivité comparée du diméthyléther DME en conditions moteur

3.2.4.2 Premières hypothèses

En 1959, Waddington [9] considère que le premier radical formé par l'éther éthylique est $CH_3C^{\circ}HOC_2H_5$. A basse température, celui-ci additionnerait une molécule d'oxygène plutôt que de subir une scission C-O. Ce résultat a été confirmé récemment par des calculs ab initio sur le diméthyléther [10]. La formation de radicaux peroxyles est évoquée par Tipper ainsi que la possibilité de formation d'un dihydroperoxyde, mais le problème de la nature des intermédiaires responsables de la ramification dégénérée reste entier. Eastwood et Hinshelwood ont constaté que le diméthyléther est moins réactif que le diéthyléther et le diisopropyléther. On trouve dans Barnard [11] le schéma d'oxydation du diéthyléther proposé par Waddington [9] dans lequel l'acide peracétique est l'agent de ramification dégénérée. Le rôle du méthanal est intéressant car il inhibe la réaction [5] et [12].

L'hypothèse selon laquelle l'indice de cétane dépend essentiellement de la vitesse d'initiation [13] est peu convaincante en raison du rôle secondaire que jouent généralement les réactions d'initiation dans les processus en chaînes ramifiées. Néanmoins, le radical $CH_3OC^{\circ}H_2$ montrerait une réactivité très élevée et inexpliquée vis-à-vis du chlore Cl_2, ce qui permet de penser que ses propriétés sont bien mal connues [15]. L'hypothèse d'une réactivité élevée à l'auto-inflammation due à la décomposition du radical méthoxyméthylperoxyle en méthanal et OH [15] n'est pas pleinement satisfaisante car cette réaction fait partie d'une séquence en chaîne non ramifiée, quoique exothermique (-41,6 kcal/mol) :

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + OH \rightarrow CH_3\text{-}O\text{-}C^{\circ}H_2 + H_2O$$

$$CH_3\text{-}O\text{-}C^{\circ}H_2 + O_2 \rightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CH_2O_2^{\circ}$$

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_2O_2^{\circ} \rightarrow 2\ H_2CO + OH$$

Durant les délais de l'inflammation en deux stades, la pression reste relativement stable depuis la fin de la compression jusqu'à la flamme froide et depuis la flamme froide jusqu'à l'inflammation finale. On considère généralement que le système est quasi-isotherme pendant les deux plateaux de pression et que la vitesse de réaction est contrôlée par une concentration quasi-stationnaire de radicaux. Dans ces conditions, l'inflammation de flamme froide et l'inflammation finale ne peuvent être provoquées par une propagation de chaîne mais par la décomposition d'un agent de ramification dégénéré.

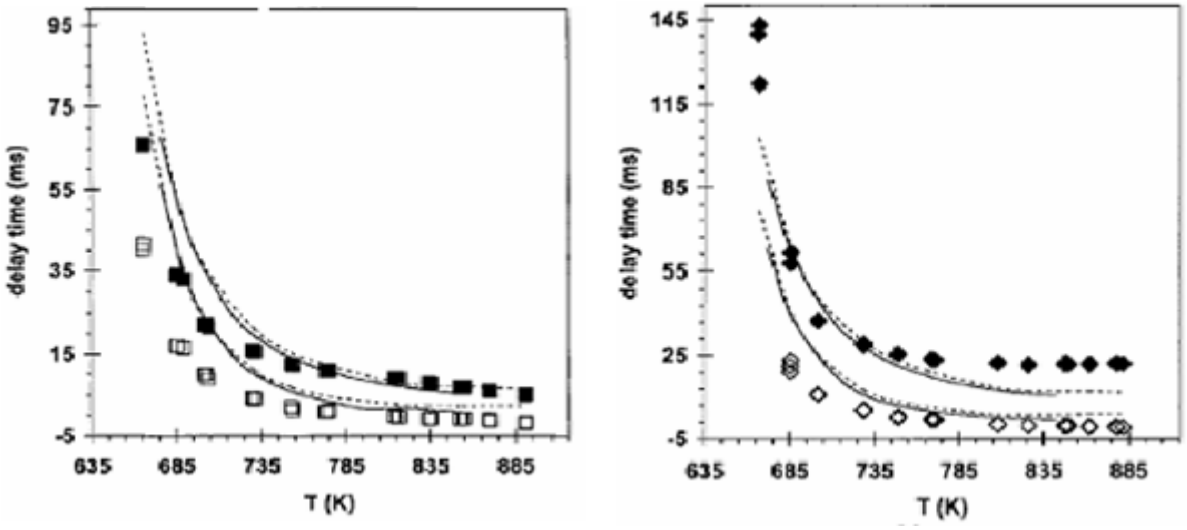
3.2.4.3 Produits intermédiaires

Les schémas d'oxydation des hydrocarbures utilisés actuellement reposent sur de très nombreuses études expérimentales, mais il reste encore des zones d'ombre qui concernent les alcènes et les aromatiques. En revanche, les études expérimentales sur les éthers sont rares. Néanmoins, des schémas réactionnels et les mécanismes cinétiques correspondants ont été développés en transposant les schémas d'oxydation des alcanes [15] à [17] en raison d'une phénoménologie analogue lors de l'auto-inflammation en tube à choc [18]. Ces mécanismes ont subi diverses adaptations [2], [19] à [22] mais l'hypothèse de départ est conservée. Une première difficulté provient de l'identification des produits d'oxydation intermédiaires de basse température. Si la production du méthanal ne fait aucun doute, celle d'acide formique n'est prouvée qu'en réacteur à écoulement [22], en milieu très pauvre (Φ =

0.01) [1] et en réacteur parfaitement agité [2], mais pas en machine à compression rapide. Dans les trois cas, l'acide formique est au moins aussi précoce que le méthanal, malgré une demande double en oxygène. La présence d'acide formique a été interprétée comme la preuve d'une ramification de chaîne de basse température [23]. Cela reste hypothétique car ces réactions, contrairement aux réactions de propagation, ne produisent pas de quantités importantes de produits stables mais plutôt des espèces actives conduisant à l'emballement de la réaction. Il est plus probable que l'acide formique soit un produit d'oxydation du méthanal. En revanche, il n'est pas détecté dans d'autres expériences [24]. Le méthanoate de méthyle a été identifié en conditions atmosphériques [25] et en machine à compression rapide (présent travail) mais également en présence de NO dans un réacteur à écoulement [1] et dans un réacteur auto agité [2].

3.2.4.4 Schémas réactionnels

Les schémas d'oxydation du diméthyléther sont basés sur les théories actuelles de l'oxydation des hydrocarbures à basse température : peroxydation des radicaux alkyles, isomérisation en hydroperoxyalkyles, décomposition par scission ou double peroxydation et formation de cétohydroperoxydes etc. A ce titre, ce n'est ni l'heptane, ni le propane ni l'éthane qui se rapprochent structurellement du diméthyléther mais bien le neopentane qui, comme le diméthyléther, ne possède que des groupes méthyles, une chaîne à trois pièces, et ne peut subir la réaction $R^{\circ} + O_2 \rightarrow$ alcène conjugué + HO_2°, considérée comme responsable du coefficient négatif de température. Or, le neopentane, malgré ses douze atomes d'hydrogène au lieu des six atomes d'hydrogène du diméthyléther, a un indice d'octane beaucoup plus élevé (RON = 85,5) que le diméthyléther. Néanmoins, les études en machine à compression rapide ont montré qu'il possède une caractéristique commune avec le diméthyléther : la flamme froide se produit pendant la compression (**Figure 3.19**) et il est très difficile de modifier les délais de flamme froide. Ceux-ci dépendent très peu du temps de compression (**Figure 3.20**), de la pression partielle (**Figure 3.21**), et de la richesse (**Figure 3.22**).



(a) (b)

Figure 3.19 [26] : délais de flammes froides et d'auto-inflammation du neopentane en mélange stœchiométrique : (a) p_0 = 400 torr et (b) p_0 =300 torr. Les flammes froides (symboles ouverts) apparaissent avant la fin de la compression à partir de 780 K

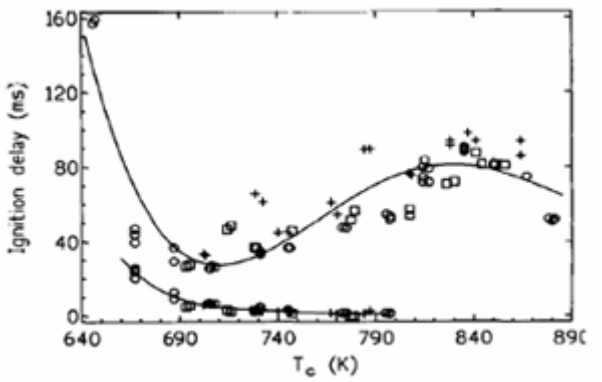


Figure 3.20 [27] : influence du temps de compression sur les délais du n-heptane. La flamme froide (ligne du bas) n'y est pas sensible

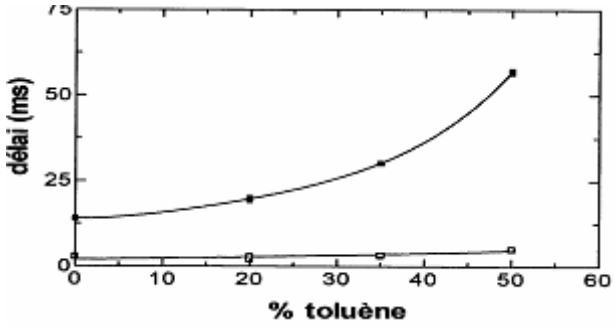


Figure 3.21 [28] : délais d'auto-inflammation de mélanges pentane-toluène. La pression partielle initiale de l'oxygène est constante. Le toluène ne donne pas de flamme froide. Le délai de flamme froide (ligne du bas) est peu sensible à la pression partielle du pentane

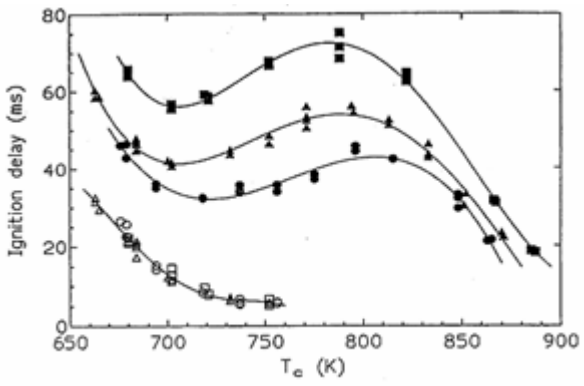


Figure 3.22 [29] : délais d'auto-inflammation de l'iso-octane à trois richesses. Les délais de flamme froide ne sont pas sensibles à la richesse

Parallèlement, on a constaté que la consommation en diméthyléther et la quantité du méthanal produite dans un moteur entraîné fonctionnant en régime de flamme froide sans second stade dépend très peu de la charge [12]. Si l'hypothèse d'un schéma réactionnel unique pour les hydrocarbures et pour les éthers est valable, la très grande différence de réactivité entre ces deux familles ne peut provenir que de la présence de liens C-O dans les éthers. Cependant, selon Curran et al. [16], l'énergie de dissociation d'un lien C-H primaire du diméthyléther serait similaire à un lien C-H secondaire. La présence d'un atome d'oxygène fixé au carbone porteur de la liaison à rompre ne diminuerait la barrière d'activation à l'arrachement de l'atome d'hydrogène que de 4 kcal [30]. Cette opinion n'est pas toujours partagée. Walker et Morley [31] utilisent pour le neopentane la même valeur de constante de transfert d'hydrogène qu'en absence d'atome d'oxygène sur le carbone porteur de la liaison à rompre. La différence de fragilité du lien C-H entre les éthers et les alcanes paraît bien modeste pour justifier de si grandes différences de réactivité.

3.2.4.5 Paramètres cinétiques

Un exemple montrera les difficultés de modéliser correctement l'oxydation de basse température du diméthyléther. On considère que l'isomérisation $RO_2 \rightarrow$ Q(1.5p)OOH est une des étapes les plus significatives. Le **Tableau 3.5** reprend des valeurs de paramètres cinétiques tirées de la littérature.

A s^{-1}	E_a K^{-1}	log_{10} k (700 K)s^{-1}	$t_{1/2}$ µs	références
$2{,}9x10^{11}$	7545	6,78	0,115	Fisch 1968 [34], Dagaut 1998 [19], 2001[2]
$3{,}78x10^{12}$	13600	4,14	50	Walker 1975 [53]
$3x10^{12}$	14080	3,74	126	Baldwin 1982 [55]
$1{,}2x10^{11}$	13600	2,64	3170	Westbrook 1987 [54]
$1{,}0x10^{12}$	14800	2,84	1000	Hughes 1992 [35]
$11x0^{13}$	13120	4,85	9,8	Edgar 1997 [17]
$3x10^{12}$	15400	2,92	833	Chan 1998 [52]
$7{,}42x10^{11}$	9340	6,08	0,58	Curran 1998 [16], Alzueta 1999 [20]
$6x10^{10}$	10860	4,04	63	Fisher 2000 [21], Curran 2000 [22]

Tableau 3.5 : Paramètres cinétiques de la réaction d'isomérisation RO2 → Q(1.5p)O2H utilisés pour rendre compte de la réactivité du diméthyléther.

On voit qu'il existe de larges différences dans les estimations de ces vitesses. A ces difficultés s'ajoute les estimations des réactions inverses car il est possible que cette réaction soit le siège d'un équilibre rapide [66].

La décomposition de QO_2H est incertaine. Chez le neopentane, il y a une compétition entre cyclisation en oxétane et bêta scission. Chez le diméthyléther, la cyclisation donne le 1,3-dioxétane, qui, instable se décomposerait en deux molécules de méthanal. La bêta scission, si elle se déroule en une étape concertée comme proposée pour les alcanes, donne immédiatement deux molécules de méthanal et un radical OH.

$$H_2C^{\circ}—O\|CH_2—O\|OH$$

Il pourrait y avoir pour cette réaction une assez grande différence avec le neopentane à cause de la présence de l'atome d'oxygène et de la rupture C-O plutôt que C-C :

$$H_2C^{\circ}—C\|CH_2—O\|OH$$

mais cela ne peut justifier une plus grande réactivité chez le diméthyléther.

Les paramètres cinétiques de cette réaction sont évalués par Curran en considérant, malgré l'analogie avec les alcanes, qu'elle ne résulte pas d'un mécanisme concerté. Son évaluation est basée sur un chemin réactionnel inverse hypothétique [22]. Le **Tableau 3.6** reprend les valeurs attribuées à cette vitesse par différents auteurs.

A s^{-1}	E_a K^{-1}	log_{10} k(700 K)s^{-1}	$t_{1/2}$ ns	références
$8,82.10^{12}$	9620	6,98	73	Edgar 1997 [17]
$1,25.10^{13}$	9172	7,41	27	Curran 1998 [16]
$1,01.10^{13}$	10100	6,73	129	Dagaut 1998 [19]
$1,2.10^{13}T^2$	9172	13,08	$58x10^{-6}$	# Alzueta 1999 [20]
$1,5.10^{13}$	10485	6,67	148	Fisher 2000 [21], Curran 2000 [22]
$7,5.10^{12}$	10100	6,61	170	Dagaut 2001[2]

Tableau 3.6 : Paramètres cinétiques de la réaction de bêta scission $QO_2H \rightarrow 2\ CH_2O + OH$ utilisés pour rendre compte de la réactivité du diméthyléther.

L'expression de la constante de vitesse proposée par Alzueta conduit à une valeur à 700 K qui est environ six ordres de grandeur plus élevée que celles calculées par les expressions proposées par les autres auteurs. Dans l'article d'Alzueta l'expression de la constante de vitesse est attribuée en faisant référence à Curran et al [16]. Effectivement la valeur de l'énergie d'activation est identique à celle utilisée dans [16] et celle du facteur pré-exponentiel ($1,2.10^{13}$) est très proche de celle utilisée dans [16] ($1,25.10^{13}$). Par contre un facteur de température égal à 2 figure dans l'expression : s'agit-il dune erreur typographique ou d'une modification volontaire ? L'attribution de cette constante de vitesse n'étant pas commentée dans l'article, nous n'avons pas de réponse à cette question.

Plus récemment, ce mécanisme a été remis en cause et une réaction directe entre le radical méthoxyméthyle et l'oxygène est proposée [20] :

$$CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 \rightarrow 2\ CH_2O + OH$$

Si le passage à lieu par un dioxétane,

$$H_2C^{\circ}\text{-}O\text{-}CH_2O\text{-}OH \rightarrow (CH_2O)_2 + OH$$

$$(CH_2O)_2 \rightarrow 2\ CH_2O$$

l'incertitude sur les constantes de vitesse est encore plus grande [56].

3.2.4.6 Méthanoate de méthyle

L'observation de ce produit de première génération demande un schéma de formation réaliste.

Une autre considération particulière au diméthyléther concerne une possible isomérisation $RO_2^{\circ} \rightarrow {}^{\circ}Q(1.3s)OOH$ pour donner le méthanoate de méthyle :

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_2O_2^{\circ} \rightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CH^{\circ}O_2H \rightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CHO + OH$$

Nous constatons que les isomérisations 1,3 ont été souvent négligées chez les hydrocarbures parce que les énergies d'activations seraient élevées à cause de l'état transitoire tendu [43]. Cependant, ces isomérisations ne sont pas à exclure dans la mesure où on trouve expérimentalement des cétones ou aldéhydes avec le même squelette carboné que l'hydrocarbure de départ. Ainsi [44], le butane donne la butanone, le pentane donne la 2-pentanone, le 2-méthylpentane donne

le 2-méthylpentan-4-one, le 2-méthylpentan-3-one et le 2-méthylpentanal, le 3-méthylpentane donne le 3-méthylpentan-2-one, le 3-éthylpentane donne le 3-éthylpentan-2-one. L'isomérisation 1,3s est même considérée comme une étape capitale dans l'oxydation du toluène à basse température [45] et [46]. Dans le cas du diméthyléther, la compétition entre voies d'isomérisation est beaucoup moins grande que dans le cas des alcanes et le rôle de la liaison éther du carbone peroxydé sur un éventuel transfer 1,3 est inconnu. Nous pouvons également considérer à l'instar de [47] que la réaction d'isomérisation 1,3s est en équilibre thermique déplacé vers CH_3-O-$CH_2O_2^{\circ}$ mais que la stabilité du méthanoate de méthyle formé par élimination de OH est suffisante pour que tout radical hydroperoxyle CH_3-O-$CH^{\circ}O_2H$ donne immédiatement le méthanoate de méthyle. Cependant, il ne s'agit là que d'une voie de propagation qui ne peut rendre compte de l'inflammation froide.

Selon Edgar [17], le méthanoate de méthyle se forme par oxydation directe du radical méthoxyméthyle suivant un mécanisme concerté :

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_2^{\circ} + O_2 \rightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CHO + OH$$

Le méthanoate de méthyle peut également provenir de réactions de terminaison [14] et [25] :

$$2\ CH_3OCH_2O_2^{\circ} \rightarrow CH_3OCH_2O_2CH_2OCH_3 + O_2$$

suivi d'une réaction de ramification :

$$CH_3OCH_2O_2CH_2OCH_3 \rightarrow 2\ CH_3OCH_2O^{\circ}$$

$$2\ CH_3OCH_2O^{\circ} + O_2 \rightarrow 2\ CH_3OCHO + 2\ HO_2^{\circ}$$

Le bilan global s'écrit :

$$2\ CH_3OCH_3 + 2\ OH + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CH_3OCHO + 2\ H_2O + 2\ HO_2^{\circ}$$

Il s'agit d'un processus de propagation qui s'accompagne d'une diminution de réactivité du pool de radicaux car HO_2 remplace OH.
Une voie directe

$$2\ CH_3OCH_2O_2^{\circ} \rightarrow CH_3OCHO + CH_2OCH_2OH + O_2$$

est proposée dans [21], s’inspirant de [25].
Une autre réaction de terminaison est possible [57] :

$$CH_3OCH_2O_2^{\circ} + HO_2^{\circ} \rightarrow CH_3OCH_2O_2H + O_2$$

suivi d'une réaction de ramification :

$$CH_3OCH_2O_2H \rightarrow CH_3OCH_2O^{\circ} + OH$$

$$CH_3OCH_2O^{\circ} + O_2 \rightarrow CH_3OCHO + HO_2$$

Le bilan global s'écrit :

$$CH_3OCH_3 + O_2 \rightarrow CH_3OCHO + H_2O$$

Il s'agit ici d'un processus de propagation qui n'a pas d'influence sur le pool de radicaux.

Dans le mécanisme [2], on propose que le formiate de méthyle se forme par six réactions compétitives d'élimination de H à partir du radical méthoxyméthyle.

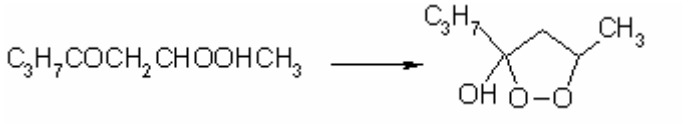
3.2.4.7 Premières ramifications dégénérées

Selon la théorie de l'oxydation des alcanes, le radical QO_2H additionne à son tour une molécule d'oxygène, subit une nouvelle isomérisation et le radical dihydroperoxylique résultant se décompose en un cétohydroperoxyde OQO_2H et un radical OH. Le cétohydroperoxyde se décompose à son tour par une réaction de ramification capitale pour l'inflammation de la flamme froide :

$$^{\circ}QO_2H + O_2 \rightarrow {}^{\circ}O_2QO_2H \rightarrow HO_2Q^{\circ}O_2H \rightarrow OQO_2H + OH$$

$$OQO_2H \rightarrow OQO^{\circ} + OH$$

Ce mécanisme admet la formation d'un cétohydroperoxyde OQO_2H dont l'hypothèse est due à Cartlidge et Tipper [58]. Cette espèce n'a été détectée que pour le n-heptane mais, malheureusement, le spectre d'identification n'a pas été publié [50]. Par ailleurs, des tentatives de synthèse des cétohydroperoxydes du n-heptane à partir d'heptènone par la réaction de Michael n'ont pas donné satisfaction en ce sens que le cétohydroperoxyde attendu s'isomérise très rapidement en un hydroxydioxolane :



Ce produit n'a jamais été identifié dans l'oxydation de basse température du n-heptane [59].

Dans le cas du diméthyléther, l'agent de ramification dégénéré de basse température proposé n'est pas un cétohydroperoxyde mais le méthanoate d'hydroperoxyméthyle :

$$HOCO\text{-}CH_2OOH \rightarrow HOCO\text{-}CH_2O^{\circ} + OH$$

Ce produit n'a pas été identifié dans les expériences de Liu [1] sur l'oxydation de basse température du diméthyléther, malgré sa relative stabilité [41]. La ramification dégénérée par décomposition de cette espèce fait partie des mécanismes de Curran et Dagaut. Les paramètres utilisés sont différents de ceux proposés antérieurement par Sahetchian [39] pour le cétohydroperoxyde du n-heptane, par Walker et Morley [38] pour la rupture O-O de l'hydroperoxyde d'hexyle, et par Wang [40] pour la modélisation du neopentane. Le **Tableau 3.7** reprend les paramètres cinétiques utilisés pour calculer la vitesse de ramification dégénérée de basse température :

A s^{-1}	E_a K^{-1}	log_{10} k(700 K)s^{-1}	$t_{1/2}$ ms	références
$1,0.10^{16}$	21660	2,56	1,9	Sahetchian 1992 [39]
$1,1.10^{16}$	18430	4,61	0,017	Walker 1997 [38]
$1,0.10^{20}T^{-1,46}$	22200	2,08	5,8	Curran 1998 [16]
$1,0.10^{15}$	20900	2,03	6,5	Dagaut 1998 [19]
$1,5.10^{16}$	21126	3,07	0,6	Wang 1999 [40]
$2,0.10^{16}$	20400	3,64	0,16	Curran 2000 [22]
$1,0.10^{15}$	20650	2,18	4,6	Dagaut 2001 [2]

Tableau 3.7 : Paramètres cinétiques utilisés pour la décomposition de cétohydroperoxydes

Le méthanoate ou formiate d'hydroperoxyméthyle est connu sous le sigle de HPMF et a été synthétisé, analysé, et ses spectres publiés [41]. Il aurait une durée de vie de 35 min en phase vapeur et sa décomposition serait inhibée par le méthanal. Ce temps de vie de HPMF est d'un tout autre ordre de grandeur que les valeurs proposées pour les cétohydroperoxydes. Néanmoins, l'hypothèse d'une décomposition monomoléculaire de l'état excité de HPMF n'est pas à exclure [62].

Une autre voie de ramification de basse température peut être considérée : la décomposition de l'hydroperoxyde de méthoxyméthyle CH_3OCH_2OOH. Cet hydroperoxyde se forme par des réactions monomoléculaires d'abstraction intermoléculaire d'hydrogène par $CH_3OCH_2O_2^{\circ}$:

$$CH_3OCH_2OO^{\circ} + CH_3OCH_2\text{-}H \rightarrow CH_3OCH_2OOH + CH_3OCH_2^{\circ}$$

qui sont en compétition avec les réactions d'abstraction d'hydrogène

intramoléculaire (isomérisation) :

$$CH_3OCH_2OO^{\circ} \rightarrow {}^{\circ}CH_2OCH_2O_2H$$

Deux voies sont proposées pour la décomposition de cet hydroperoxyde :

une rupture O-O simple [16] et [17]

$$CH_3OCH_2OOH \rightarrow CH_3OCH_2O^{\circ} + OH$$

ou deux ruptures concertées O-O et O-C [2] et [19] :

$$CH_3OCH_2OOH \rightarrow CH_3O^{\circ} + CH_2O + OH$$

Enfin, le mécanisme [21] n'envisage aucune décomposition de cet hydroperoxyde. Le **Tableau 3.8** reprend les paramètres cinétiques de ces réactions de décomposition :

A s^{-1}	E_a K^{-1}	$\log_{10}$ k(700 K)s^{-1}	$t_{1/2}$ ms	références
$4{,}0 \times 10^{15}$	21600	2,20	4,37	Dagaut [2],[19]
$1{,}83 \times 10^{20} T^{-1{,}54}$	22240	2,08	5,72	Curran [16]
$5{,}8 \times 10^{6} T^{3{,}6}$	22160	3,25	0,39	Edgar [17]

Tableau 3.8 : paramètres cinétiques de la décomposition des hydroperoxydes

3.2.4.8 Deuxième ramification dégénérée

L'indice d'octane relativement élevé du neopentane a été attribué à la formation précoce d'isobutène [48]. La réaction correspondante du diméthyléther donne le méthanal qui pourrait être à l'origine de la formation de quantités importantes du second agent de ramification dégénérée H_2O_2 [49] par la séquence en chaîne :

$$H_2CO + HO_2 \rightarrow HCO + H_2O_2$$

$$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$$

Le bilan s'écrit :

$$H_2CO + O_2 \rightarrow CO + H_2O_2$$

La barrière d'activation de la première étape est particulièrement basse : 4870 K^{-1} chez [37], 4030 K^{-1} chez [17], 3300 K^{-1} chez [21]. Il est probable que le formiate de méthyle réagisse plus vite encore avec HO_2 :

$$CH_3OCHO + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + CH_3OC^{\circ}O$$

$$CH_3OC^{\circ}O \rightarrow CO + H_2CO + H$$

$$H + O_2 \rightarrow HO_2$$

Notons que la formation de H_2O_2 à partir du méthanoate de méthyle se trouve dans le mécanisme de Dagaut [2] avec une énergie d'activation de 7000 K^{-1}, dans le mécanisme d'Edgar [17] avec 6070 K^{-1}, dans le mécanisme de Fischer [21] avec 8560 K^{-1}, valeurs supérieures à la valeur préconisée récemment par Walker pour le méthanal : 5135 K^{-1} [37].

Quelque soit le mécanisme de formation du peroxyde d'hydrogène, il implique des radicaux HO_2. Dans le cas des alcanes, ceux-ci sont générés par la réaction R + $O_2 \rightarrow$ alcène + HO_2 ou par la décomposition QOOH $\rightarrow$ alcène + HO_2. La première réaction ne peut être envisagée pour le diméthyléther. La seconde donnerait de l'oxyde d'éthylène, un produit qui n'a pas été détecté [14] et [65]. La voie la plus probable serait l'oxydation du méthanal [64]

$$CH_2O + OH \rightarrow CHO + H_2O$$

$$CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$$

Cette séquence désactive le système car elle remplace OH par HO_2.

3.2.4.9 Coefficient négatif de température

Les trop nombreuses incertitudes concernant le mécanisme d'oxydation de basse température qui conduit à la flamme froide du diméthyléther font penser que le mécanisme devrait être réexaminé. Par ailleurs, la réaction analogue à $R + O_2 \rightarrow$ alcène + HO_2 invoquée pour justifier le coefficient négatif de température des alcanes n'existe pas ici. L'indice d'octane relativement élevé du neopentane est interprété comme l'absence d'une réaction de formation d'alcène et le retard conséquent de la formation critique de H_2O_2 à partir de HO_2. Son coefficient négatif de température serait le résultat d'une compétition avec d'autres réactions [40]. Il reste à découvrir quelles sont les réactions responsables du coefficient négatif de température du diméthyléther. L'inhibition observée du méthanal [12] (et peut-être du méthanoate de méthyle) par conversion de OH en HO_2 suivant :

$$H_2CO + OH + O_2 \rightarrow HO_2 + CO + H_2O$$

interviendrait à plus haute température lorsque la concentration en OH est plus élevée.

La réactivité plus grande des éthers plus lourds que le diméthyléther peut simplement provenir d'une multiplicité des liens C-H et, partant, des voies d'oxydation de basse température.

3.2.4.10 Action de NO_2

On sait que les nitrates organiques, principalement le nitrate de 2-éthylhexyle (EHN) [60], sont d'usage courant pour favoriser l'auto-inflammation des hydrocarbures dans les moteurs diesel. Ces nitrates sont des générateurs du radical NO_2. Le mécanisme d'activation est simple [61] :

$$ONO + RH \rightarrow HONO + R^{\circ}$$

$$HONO \rightarrow NO + OH$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2\ ONO$$

NO_2 est un porteur de chaîne. Le bilan donne une production nette de radicaux OH :

$$2\ RH + O_2 \rightarrow 2\ R^{\circ} + 2\ OH$$

3.2.5 Conclusions

Nous constatons que le premier stade de l'auto-inflammation du diméthyléther est particulièrement facile à atteindre. L'explication peut en être trouvée dans une initiation et un transfert interne d'hydrogène particulièrement aisés, plus que dans la formation d'un agent de ramification dégénéré labile. Ceci rejoint l'hypothèse de H. Abou-Rachid [13]. Pour le neopentane chez qui le premier stade de l'auto-inflammation est également précoce, l'initiation et le transfert interne sont énergétiquement moins favorables, en revanche, l'agent de ramification dégénéré est probablement labile. L'insensibilité de l'apparition de la flamme froide aux conditions de pression suggère une étape limitante de vitesse monomoléculaire hors de la région du fall off.

Le second stade de l'inflammation du diméthyléther est également précoce, contrairement au neopentane, car les intermédiaires insaturés qu'il peut former par oxydation partielle, le méthanal et le formiate de méthyle, sont réactifs vis à vis du radical HO_2 et forment plus facilement l'agent de ramification dégénéré H_2O_2 du second stade. En revanche, le neopentane forme l'isobutène qui serait plus résistant à l'attaque de HO_2.

Il ressort de ces considérations que le mécanisme d'oxydation et d'inflammation est encore mal connu dans la mesure où il a été calqué sur le mécanisme des alcanes, comprend beaucoup de réactions incertaines et ne rend pas compte des observations en machine à compression rapide. Notons plus particulièrement :

- le rôle du lien éther sur la réactivité des hydrogènes liés au carbone
- le rôle limitant des transferts internes d'hydrogène
- la possibilité d'un transfert interne 1,3
- la nature des agents de ramification dégénérée
- les voies de formation du formiate de méthyle
- la réactivité du formiate de méthyle vis à vis de HO_2
- l'origine de l'acide formique précoce et son rôle possible dans l'auto-inflammation finale
- les réactions responsables du coefficient négatif de température

Cette petite revue de l’état de l’art montre que les mécanismes détaillés déjà publiés ont tous quelques faiblesses dans leur conception. Néanmoins, s’ils sont capables de reproduire nos résultats expérimentaux, nous espérons qu’ils possèdent une auto cohérence suffisante pour pouvoir être appliqués dans d’autres conditions.

3.3 Les résultats obtenus en TAC

Les études menées au LCSR au sein de l'équipe "tube à choc" ont pour objectif la mesure des délais d'auto-inflammation du biogaz et du gaz de synthèse et l'établissement des corrélations permettant l'estimation de ces délais. Pour le biogaz représenté dans notre étude par un mélange CH_4 & H_2, plusieurs pourcentages en hydrogène ont été utilisés (0, 10 et 40%). En ce qui concerne le gaz de synthèse (un mélange de CO et H_2), il est constitué de 49% H_2 et 51% CO. Il est préalablement mélangé dans une bouteille sous une pression de 200 bar. La pureté des gaz utilisés est très élevée (> 99.9%). Les mélanges gazeux étudiés sont préparés dans des ballons en pyrex avec une très grande dilution (99%).

Les mesures de délais d'auto-inflammation ont été effectuées à la stœchiométrie et en milieu pauvre et après le passage de l'onde de choc réfléchie (caractérisée par une température T_5 et une pression p_5). Le **Tableau 3.9** présente un récapitulatif des différentes compositions étudiées.

composition du gaz		richesse ϕ			
le biogaz					
% molaire CH_4	% molaire H_2				
100	0	0,2	-	1	-
90	10	-	0,5	1	2
60	40	0,2	0,5	1	-
le gaz de synthèse (49% H2 / 51% CO)		0,2	0,5	1	-

Tableau 3.9 : composition des gaz étudiés.

3.3.1 Présentation des résultats

3.3.1.1 Le gaz de synthèse

Les **Figures 3.23** à **3.25** présentent les profils expérimentaux des délais d'auto-inflammation en fonction de la température. A la stœchiométrie le profil des délais est une fonction exponentielle de l'inverse de la température ($1000/T_5$) ; dans ce domaine de pression (p_5 = 10 ± 1 bar) l'auto-inflammation a lieu à partir de 1200 K. En milieu pauvre (ϕ = 0,5) et ultra pauvre (ϕ = 0,2) les délais d'auto-inflammation ne sont pas alignés ; à ϕ = 0,5 et dans le domaine de pression (p_5 = 9 ± 1 bar) l'auto-inflammation a lieu à partir de 1100 K (100 K de moins qu'à la stœchiométrie).

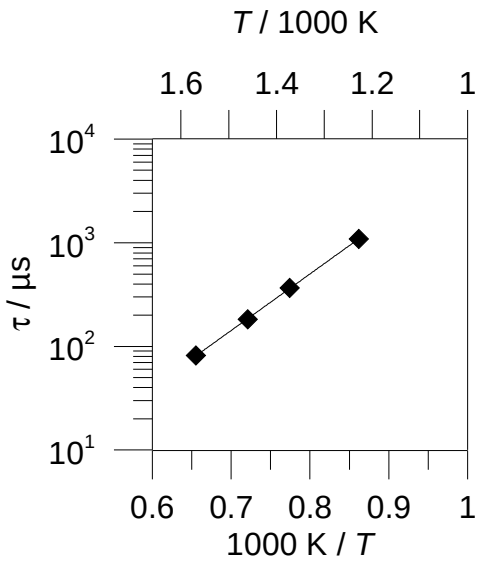


Figure 3.23 : Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange (51% CO / 49% H_2), ϕ = 1, p_5 = 10 ± 1 bar ◆: expérience / ligne : courbe de tendance

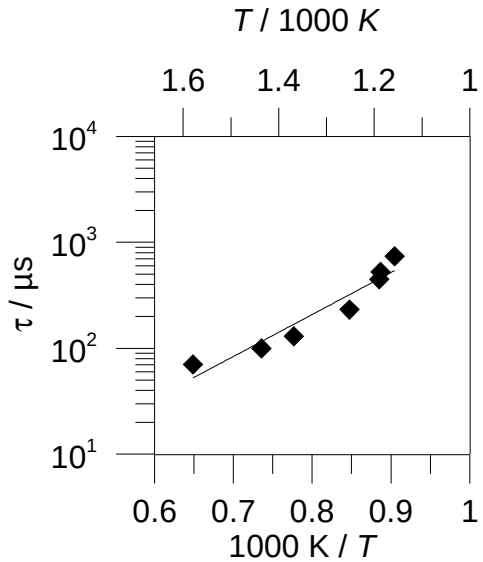


Figure 3.24 : Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange (51% CO / 49% H_2), ϕ = 0,5, p_5 = 9 ± 1 bar, ◆ expérience / ligne : courbe de tendance

La **Figure 3.26** présente une comparaison des délais d'auto-inflammation obtenus à différentes richesses, les délais mesurés sont plus courts en milieu pauvre sauf à haute température (1600 K) où l'effet de la richesse a peu d'influence sur la valeur des délais mesurés.

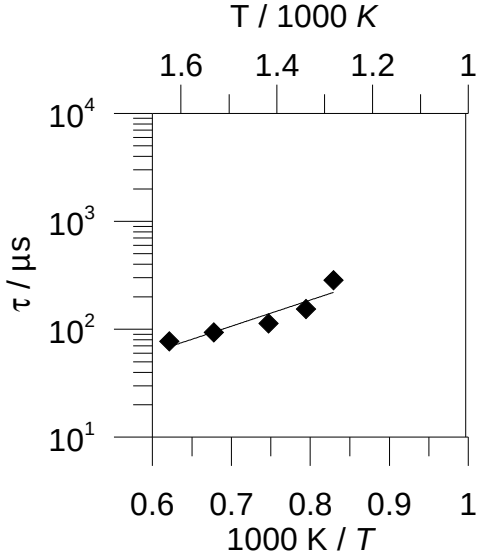


Figure 3.25 : Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange (51% CO / 49% H_2), ϕ = 0,2, p_5 = 8 ± 1 bar, ◆ expérience / ligne : courbe de tendance

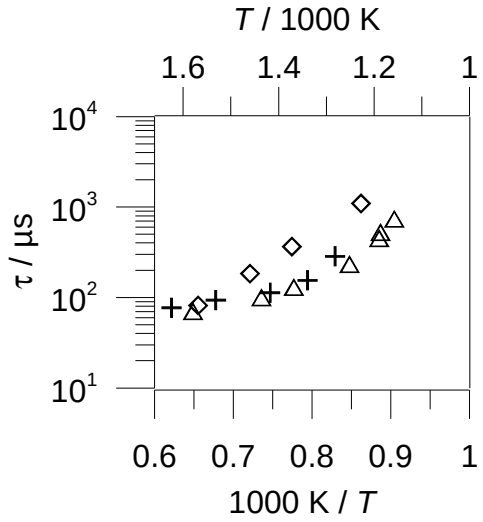


Figure 3.26 : Comparaison des délais d'auto-inflammation du mélange (51% CO / 49% H_2) à différentes richesses, ◇ (ϕ = 1), △ (ϕ = 0,5), **+** (ϕ = 0,2)

Corrélation des délais d'auto-inflammation des mélanges CO/H_2

En utilisant les résultats expérimentaux présentés dans les **Figures 3.23** à **3.25**, nous avons établi une corrélation exprimant le délai d'auto-inflammation en fonction de la concentration du monoxyde de carbone et de l'oxygène (exprimée en mol/m^3) et de l'énergie d'activation (exprimée en J/mol). *R* étant la constante des gaz parfait (8,314 J/mol.K) et *T* la température en Kelvin.

$$\tau(\mu s)=0{,}048*[CO]^{0.0039}*[O_2]^{-0{,}97}*\exp(+80481/RT)$$

Cette corrélation est valable dans l'intervalle de température [1100-1600 K], dans le domaine de pression [7,4-10,6 bar] et le domaine de richesse [0,2-1]. La valeur du coefficient de corrélation (R^2 = 0,842) indique que cette corrélation est peu précise. Nous remarquons également que cette corrélation est indépendante de la concentration en hydrogène. Ceci s'explique par le rapport hydrogène-monoxyde de carbone qui est constant ([H_2]/[CO] = 0,96). En effet l'utilisation de la méthode des moindres carrés nécessite des concentrations variables pour H_2, CO et O_2 alors que la concentration de l'hydrogène dépend de celle du monoxyde de carbone [H_2] = 0,96×[CO], la méthode de calcul tient compte uniquement de la concentration de CO. Notons que la concentration en argon ne figure pas dans la corrélation car elle est constante.

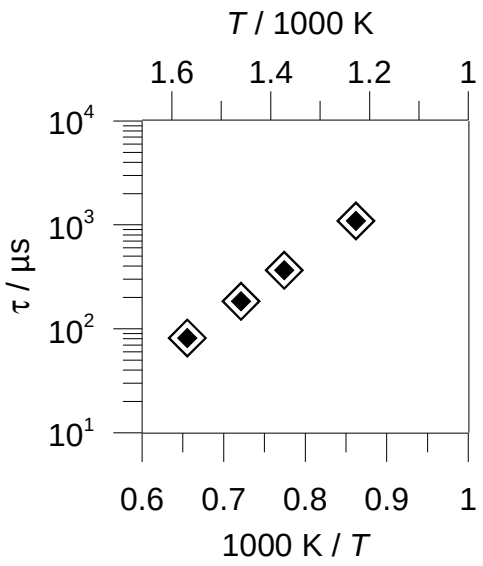


Figure 3.27 : Comparaison des délais d'auto-inflammation du mélange (51% CO / 49% H_2), ϕ = 1, p_5 = 10 ± 1 bar ◆: expérience / ◇ : corrélation

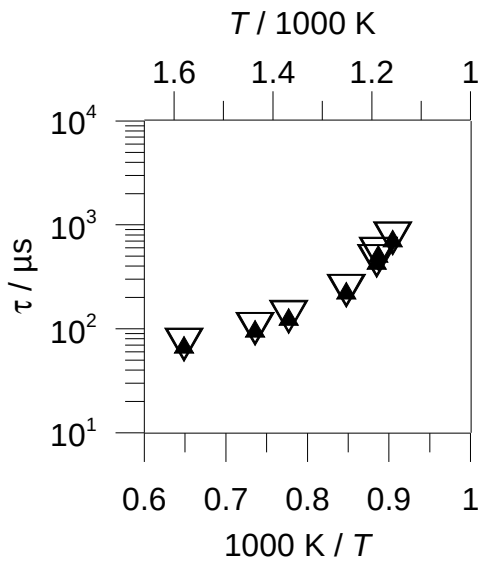


Figure 3.28 : Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange (51% CO / 49% H_2), ϕ = 0,5, p_5 = 9 ± 1 bar, ▲ : expérience / ▽ : corrélation

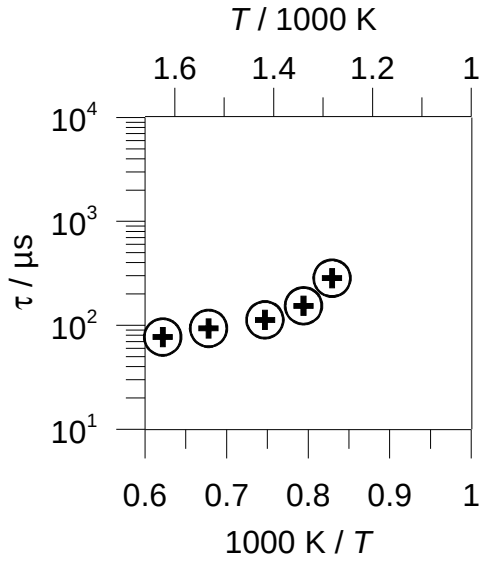


Figure 3.29 : Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange (51% CO / 49% H_2), ϕ = 0,2, p_5 = 8 ± 1 bar, ✚ : expérience / ○ : corrélation

Les **Figures 3.27** à **3.29** présentent une confrontation des délais d'auto-inflammation calculés par la corrélation à ceux mesurés expérimentalement. Quelque soit les domaines de pression et de richesse les délais calculés par la corrélation sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

3.3.1.2 Le biogaz

3.3.1.2.1 Le méthane pur

Les **Figures 3.30** et **3.31** présentent les profils des délais d'auto-inflammation mesurés en fonction de l'inverse de la température (1000/T_5). A la stœchiométrie et dans le domaine de pression (p_5 = 10,4 ± 1,04 bar) l'auto-inflammation du méthane pur est possible à partir de 1580 K par contre en milieu ultra pauvre (ϕ = 0,2) et dans le même domaine de pression l'auto-inflammation a lieu à une température un peu plus basse (1460 K).

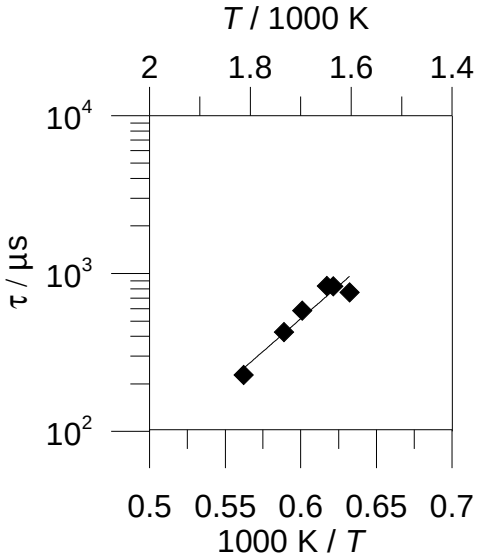


Figure 3.30 : Mesure des délais d'auto-inflammation du méthane pur, ϕ = 1, p_5 = 10,4 ± 1,04 bar, ◆ expérience / ligne : courbe de tendance

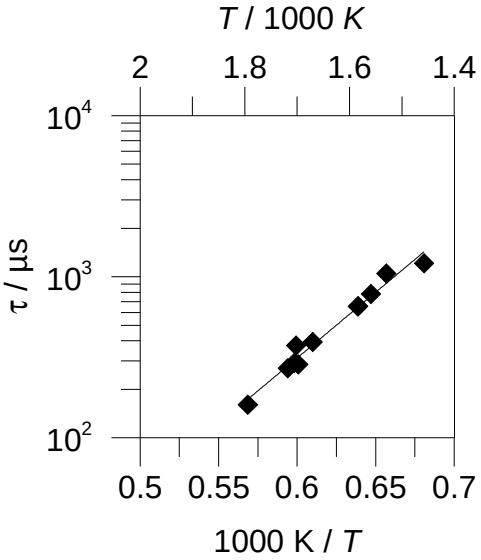


Figure 3.31 : Mesure des délais d'auto-inflammation du méthane pur, ϕ = 0,2, p_5 = 10,1 ± 1,01 bar, ◆ expérience / ligne : courbe de tendance.

La **Figure 3.32** présente une comparaison des délais d'auto-inflammation mesurés à la stœchiométrie et en milieu ultra pauvre dans l'intervalle de température [1450-1850 K] et à une pression relativement stable (10 bar). Les délais mesurés en milieu ultra pauvre sont plus court que ceux mesurés à la stœchiométrie. Le méthane s'enflamme plus facilement en milieu ultra pauvre (1450 K) qu'à la stœchiométrie (1600 K).

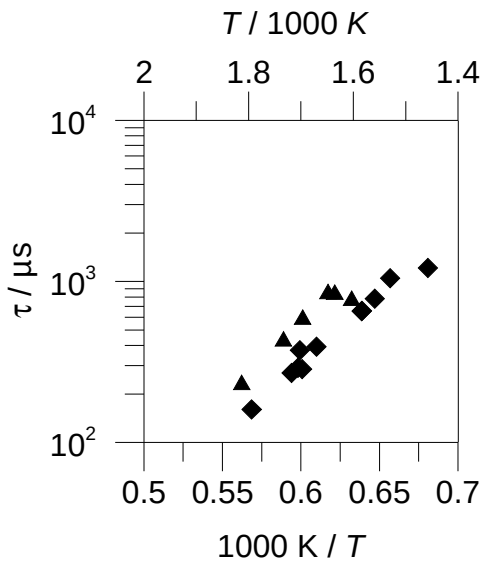


Figure 3.32 : Comparaison des délais d'auto-inflammation mesurés du méthane pur. P_5 = 10,4 ± 1,04 bar, ▲ (ϕ = 1), ◆ (ϕ = 0,2)

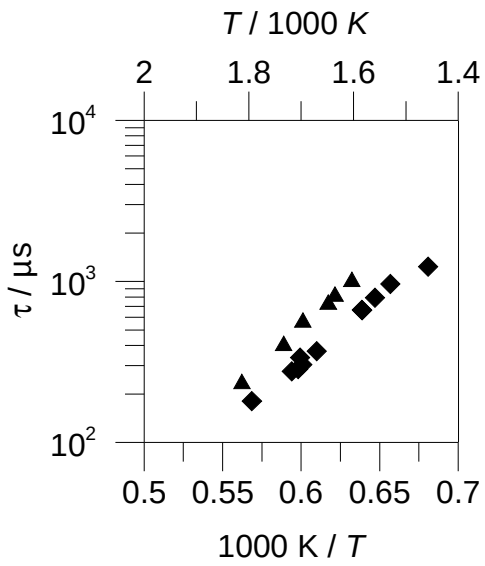


Figure 3.33 : Comparaison des délais d'auto-inflammation corrélés du méthane pur. P_5 = 10,4 ± 1,04 bar, ▲ (ϕ = 1), ◆ (ϕ = 0,2)

Corrélation des délais d'auto-inflammation du méthane pur

Les résultats expérimentaux présentés dans les **Figures 3.30** et **3.31**, ont servi à l'établissement d'une corrélation exprimant le délai d'auto-inflammation en fonction de la concentration du méthane et de l'oxygène (exprimée en mol/m^3) et de l'énergie d'activation (exprimée en J/mol). *R* étant la constante des gaz parfait (8,314 J/mol.K) et *T* la température en Kelvin.

$$\tau(\mu s)=0{,}002*[CH4]^{0.147}*[O2]^{-1.1}*\exp(+164880/RT)$$

Cette corrélation est valable dans l'intervalle de température [1470-1780 K], dans le domaine de pression [9-11,5 bar] et le domaine de richesse [0,2-1]. Le coefficient de corrélation, R^2, est de 0,973.

La **Figure 3.33** présente une comparaison des délais d'auto-inflammation corrélés du méthane pur à la stœchiométrie et en milieu ultra pauvre dans l'intervalle de température [1450-1850 K] et à une pression relativement constante de 10 bar. La corrélation montre tout comme l'expérience que le méthane s'enflamme plus facilement en milieu ultra pauvre (1450 K) qu'à la stœchiométrie (1600 K). Les délais d'auto-inflammation sont également plus courts.

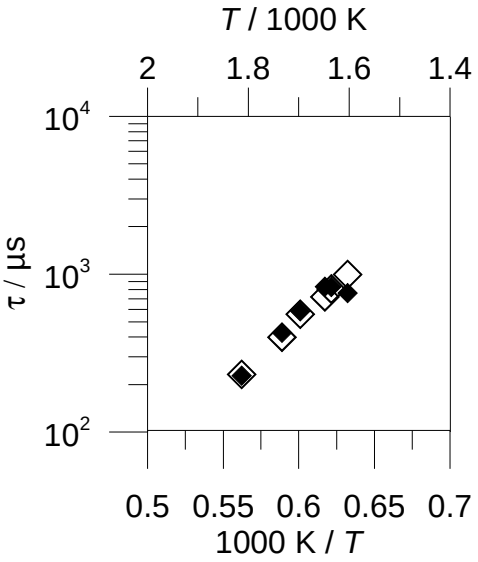


Figure 3.34 : Confrontation corrélation / expérience des délais d'auto-inflammation du méthane pur, ϕ = 1, p_5 = 10,4 ± 1,04 bar, expérience (◆), corrélation (◇)

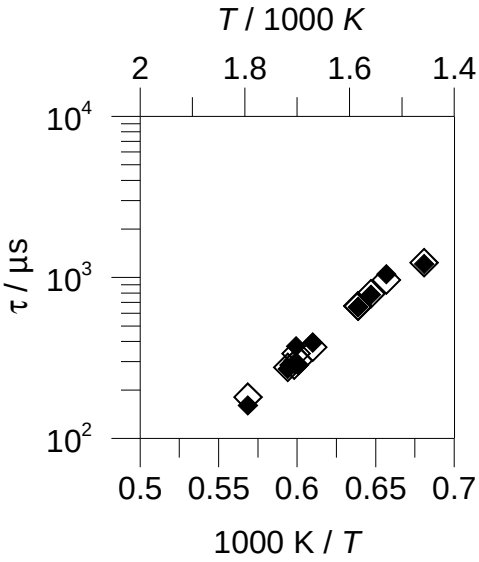


Figure 3.35 : Confrontation corrélation / expérience des délais d'auto-inflammation du méthane pur, ϕ = 0,2, p_5 = 10,1 ± 1,01 bar, expérience (◆), corrélation (◇)

Les Figures 3.34 et **3.35** présentent une confrontation des délais d'auto-inflammation du méthane pur calculés par la corrélation à ceux mesurés expérimentalement. Un très bon accord est obtenu dans tous les domaines de pression et de richesse.

3.3.1.2.2 Mélange 90% CH_4 et 10% H_2

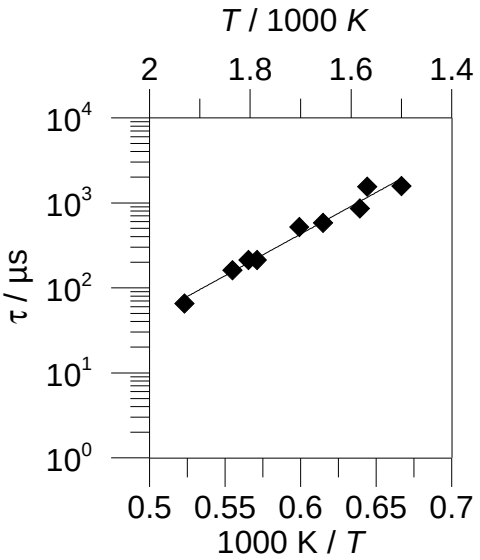


Figure 3.36 : Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange 90% CH_4 / 10% H_2, ϕ = 1, p_5 = 10 ± 1 bar, ◆ expérience / ligne : courbe de tendance

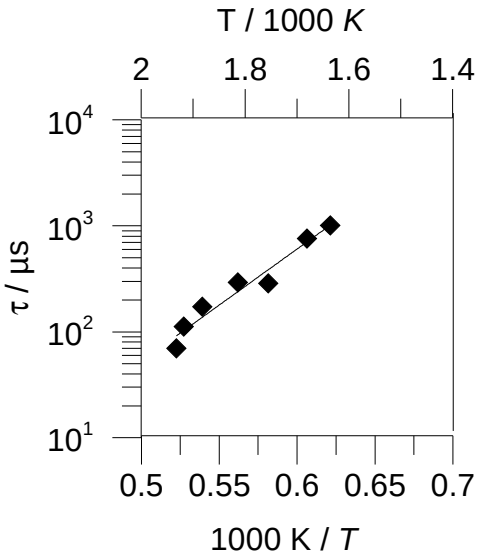


Figure 3.37 : Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange 90% CH_4 / 10% H_2, ϕ = 2, p_5 = 10 ± 1 bar, ◆ expérience / ligne : courbe de tendance.

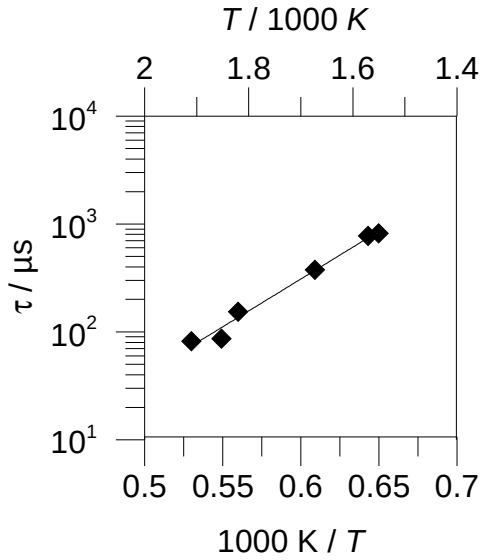


Figure 3.38 : Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange 90% CH_4 / 10% H_2, ϕ = 0,5, p_5 = 10,3 ± 1 bar, ◆ expérience / ligne : courbe de tendance

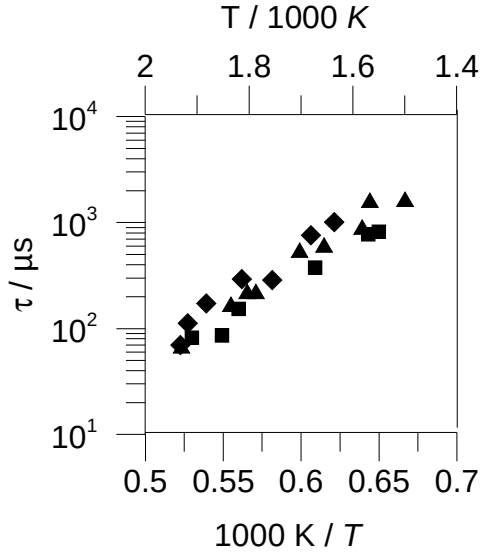


Figure 3.39 : Comparaison des délais d'auto-inflammation mesurés du mélange 90% CH_4 / 10% H_2, p_5 = 10 ± 1 bar. ■ (ϕ = 0,5), ▲ (ϕ = 1), ◆ (ϕ = 2)

Les **Figures 3.36** à **3.38** présentent les profils des délais d'auto-inflammation mesurés en fonction de l'inverse de la température (1000/T_5). A la stœchiométrie et en milieu pauvre (ϕ = 0,5) et dans le domaine de pression (p_5 = 10,1 ± 1 bar) l'auto-inflammation du mélange 10% H_2 / 90% CH_4 est possible à partir de 1500 K, en milieu riche (ϕ = 2) et dans le même domaine de pression l'auto-inflammation du mélange a lieu à une température un peu plus élevée (1600 K).

La **Figure 3.39** présente une comparaison des délais d'auto-inflammation mesurés à différentes richesses (ϕ = 0,5/1/2). Globalement les délais diminuent quand la concentration en oxygène augment.

3.3.1.2.3 Mélange 60% CH_4 et 40% H_2

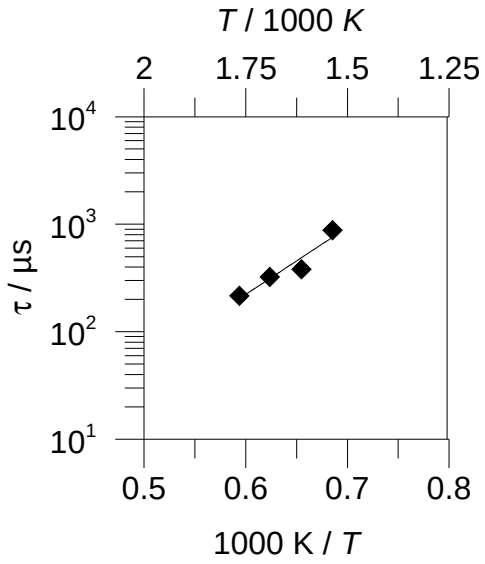


Figure 3.40 : Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange 60% CH_4 / 40% H_2, ϕ = 1, p_5 = 14.6 ± 0.1 bar, ◆ expérience, ligne : courbe de tendance

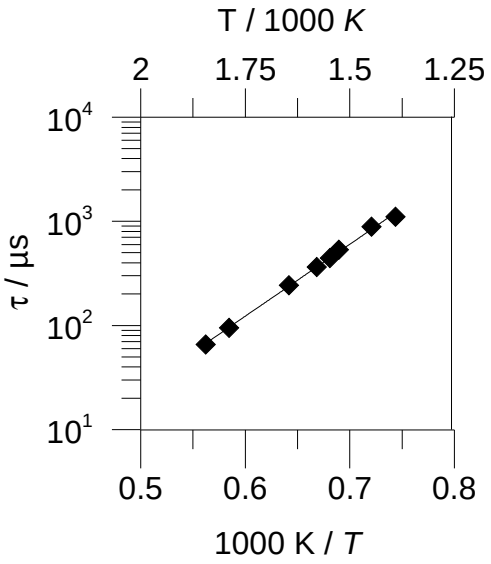


Figure 3.41 : Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange 60% CH_4 / 40% H_2, ϕ = 0,5, p_5 = 10 ± 1,5 bar, ◆ expérience / ligne : courbe de tendance.

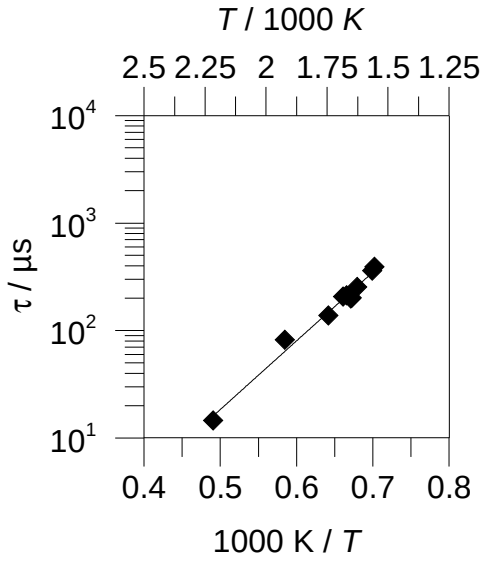


Figure 3.42 : Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange 60% CH_4 / 40% H_2, ϕ = 0,2, p_5 = 14 ± 1,4 bar, ◆ expérience / ligne : courbe de tendance

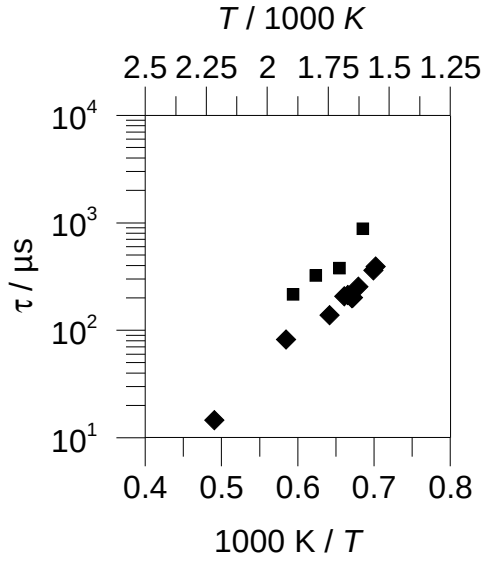


Figure 3.43 : Comparaison des délais d'auto-inflammation mesurés du mélange 60% CH_4 / 40% H_2, p_5 = 14 ± 1,4 bar. ■ (ϕ = 1), ◆ (ϕ = 0,2)

Les **Figures 3.40** à **3.42** présentent les profils des délais d'auto-inflammation du mélange 40% H_2 / 60% CH_4 mesurés en fonction de l'inverse de la température (1000/T_5) à la stœchiométrie (p_5 = 14 ± 1,4 bar), en milieu pauvre (ϕ = 0,5 / p_5 = 10 ±

1,5 bar) et en milieu ultra pauvre (ϕ = 0,2 / p_5 = 14 ± 1,4 bar). A ϕ = 1 l'auto-inflammation est possible à partir de 1500 K, à ϕ = 0,5 l'auto-inflammation a lieu à une température plus basse (1375K) mais en milieu ultra pauvre la température remonte jusqu'à 1500 K.

La **Figure 3.43** présente une comparaison des délais d'auto-inflammation mesurés à ϕ = 1 et 0,2, nous constatons que les délais mesurés en milieu ultra pauvre sont plus court que ceux mesurés à la stœchiométrie.

Corrélation des délais d'auto-inflammation des mélanges CH_4/H_2

Les résultats expérimentaux obtenus avec les deux mélanges méthane / hydrogène (10 et 40% H_2) présentés dans les **Figures 3.36** à **3.38** et **3.40** à **3.42**, ont servi à l'établissement d'une corrélation exprimant le délai d'auto-inflammation en fonction de la concentration du méthane, d'hydrogène et de l'oxygène (exprimée en mol/m^3) et de l'énergie d'activation (exprimée en J/mol). *R* étant la constante des gaz parfait (8,314 J/mol.K) et *T* la température en Kelvin.

$$\tau(\mu s)=0{,}007*[CH_4]^{1,11}*[H_2]^{-0,49}*[O_2]^{-0,26}*\exp(+146370/RT)$$

Cette corrélation est valable dans l'intervalle de température [1340-2040 K], dans le domaine de pression [8,7-15,1 bar] et le domaine de richesse [0,2-1]. Le coefficient de corrélation, R^2, est de 0,938

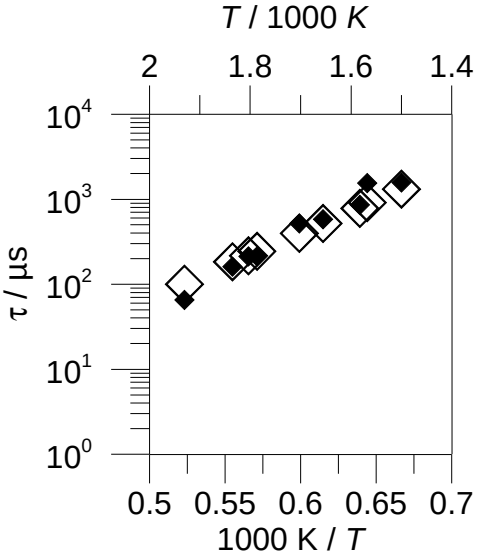


Figure 3.44 : Confrontation expérience / corrélation des délais d'auto-inflammation du mélange 90% CH_4 / 10% H_2, ϕ = 1, p_5 = 10 ± 1 bar, ◆ expérience / ◇ : corrélation

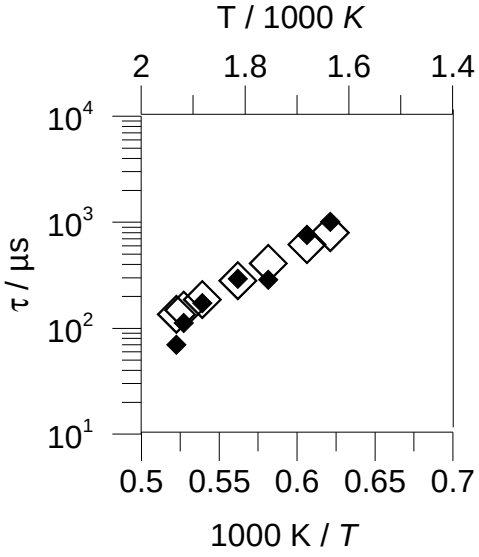


Figure 3.45 : Confrontation expérience / corrélation des délais d'auto-inflammation du mélange 90% CH_4 / 10% H_2, ϕ = 2, p_5 = 10 ± 1 bar, ◆ expérience / ◇ : corrélation.

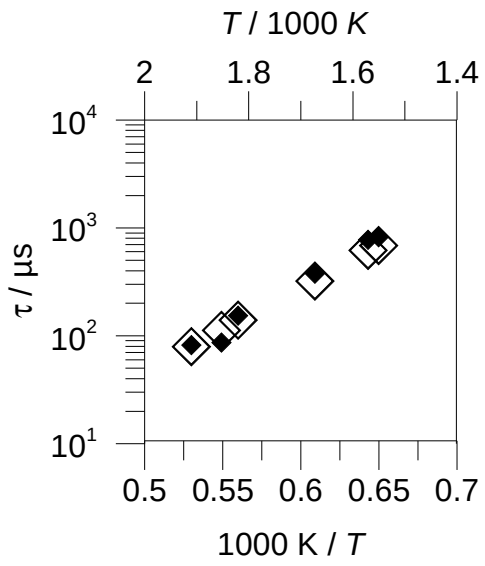


Figure 3.46 : Confrontation expérience / corrélation des délais d'auto-inflammation du mélange 90% CH_4 / 10% H_2, ϕ = 0,5, p_5 = 10,3 ± 1 bar, ◆ expérience / ◇ : corrélation

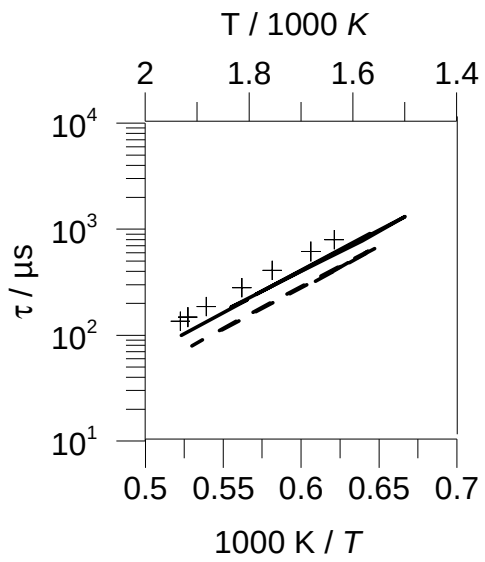


Figure 3.47 : Résultats de corrélation (90% CH_4 / 10% H_2), p_5 = 10,3 ± 1 bar, ligne continue (ϕ = 1), ligne discontinue (ϕ = 0,5), signe + (ϕ = 2)

Les **Figures 3.44** à **3.46** présentent une comparaison entre les délais d'auto-inflammation mesurés et ceux calculés par la corrélation pour des mélanges composés de 10% H_2 et 90% CH_4. A la stœchiométrie et en milieu pauvre (ϕ = 0,5) les délais corrélés sont en bon accord avec l'expérience mais en milieu riche (ϕ = 2) nous observons un écart entre l'expérience et la corrélation.

La **Figure 3.47** présente une comparaison des délais d'auto-inflammation corrélés pour différentes richesses (ϕ = 2, 1 et 0,5) dans un même domaine de pression (p_5 = 10 ± 1 bar). La corrélation montre tout comme l'expérience que les délais d'auto-inflammation diminuent quand la richesse diminue. (c'est à dire que la concentration d'oxygène augmente).

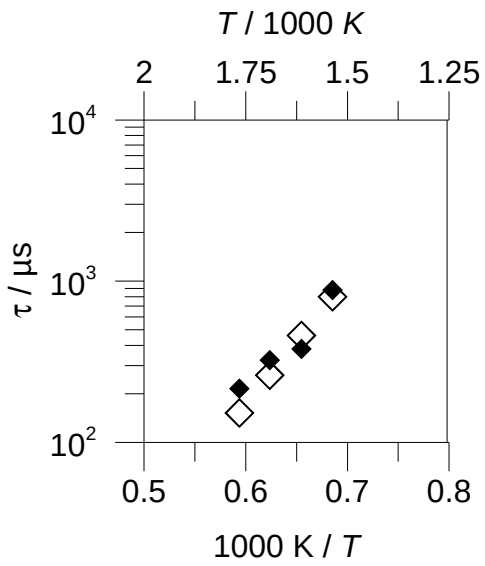


Figure 3.48 : Confrontation expérience / corrélation des délais d'auto-inflammation du mélange 60% CH_4 / 40% H_2, ϕ = 1, p_5 = 14.6 ± 0.1 bar, ◆ expérience, ◇ : corrélation

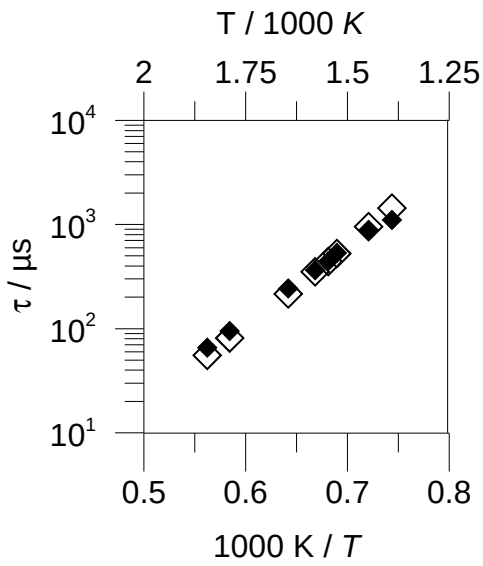


Figure 3.49 : Confrontation expérience / corrélation des délais d'auto-inflammation du mélange 60% CH_4 / 40% H_2, ϕ = 0,5, p_5 = 10 ± 1,5 bar, ◆ expérience / ◇ : corrélation

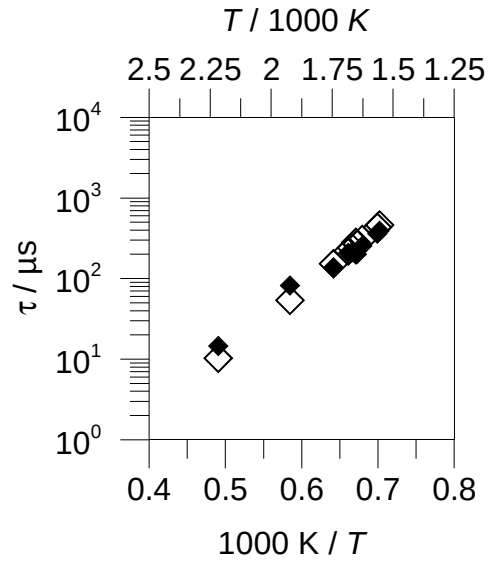


Figure 3.50 : Confrontation expérience / corrélation des délais d'auto-inflammation du mélange 60% CH_4 / 40% H_2, ϕ = 0,2, p_5 = 14 ± 1,4 bar, ◆ expérience / ◇ : corrélation

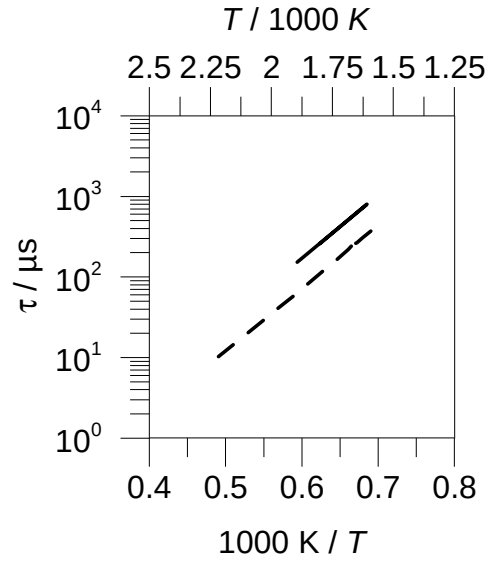


Figure 3.51 : Résultats de corrélation des délais d'auto-inflammation du mélange 60% CH_4 / 40% H_2, p_5 = 14 ± 1,4 bar. ligne continue (ϕ = 1), ligne discontinue (ϕ = 0,2)

Les **Figures 3.48** à **3.50** présentent une comparaison entre les délais d'auto-inflammation mesurés et ceux calculés par la corrélation pour des mélanges composés de 40% H_2 et 60% CH_4. En milieu pauvre (ϕ = 0,5) les délais corrélés sont en bon accord avec l'expérience. A la stœchiométrie et en milieu ultra pauvre (ϕ = 0,2) un écart entre la corrélation et l'expérience est observé à haute température.

La **Figure 3.51** présente une comparaison des délais d'auto-inflammation corrélés des mélanges composés de 40% H_2 et 60% CH_4 à deux richesses (ϕ = 0,2 et 1) et dans un même domaine de pression (p_5 = 14 ± 1,4 bar). La corrélation montre, tout comme l'expérience, que les délais d'auto-inflammation diminuent quand la richesse diminue (c'est-à-dire que la concentration d'oxygène augmente).

3.3.1.2.4 Effet de l'hydrogène sur la mesure des délais d'auto-inflammation du biogaz

La **Figure 3.52** montre l'effet de l'hydrogène sur la mesure des délais d'auto-inflammation du biogaz en milieu stœchiométrique, nous constatons que lorsque la fraction molaire de l'hydrogène augmente dans le biogaz les délais d'auto-inflammation sont raccourcis. La **Figure 3.53** montre l'effet d'hydrogène sur les délais d'auto-inflammation obtenus avec la corrélation que nous avons proposée. La corrélation montre que les délais diminuent lorsque le pourcentage d'hydrogène augmente dans le biogaz.

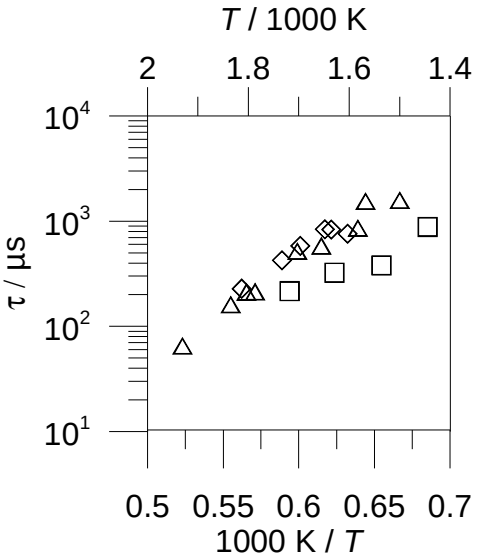


Figure 3.52 : Effet de H_2 sur les délais d'auto-inflammation mesurés des mélanges CH_4 /H_2 ϕ = 1, ◇ : 0% H_2 (p_5 = 10,4 ± 1,04 bar), △ : 10% H_2 (p_5 = 10 ± 1 bar), □ : 40% H_2 (p_5 = 14,6 ± 0,1 bar)

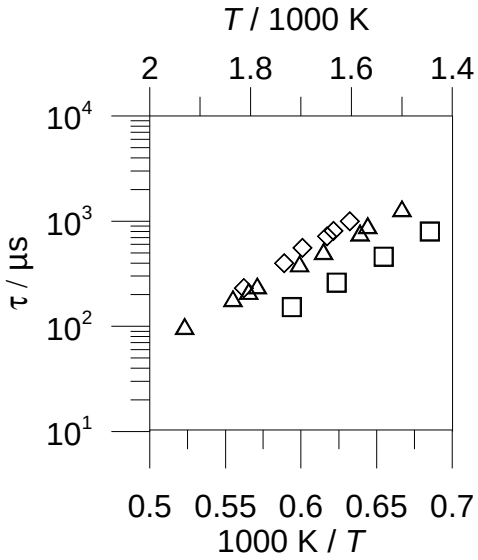


Figure 3.53 : Effet de H_2 sur les délais d'auto-inflammation corrélés des mélanges CH_4 / H_2, ϕ = 1, ◇ : 0% H_2 (p_5 = 10,4 ± 1,04 bar), △ : 10% H_2 (p_5 = 10 ± 1 bar), □: 40% H_2 (p_5 = 14,6 ± 0,1 bar)

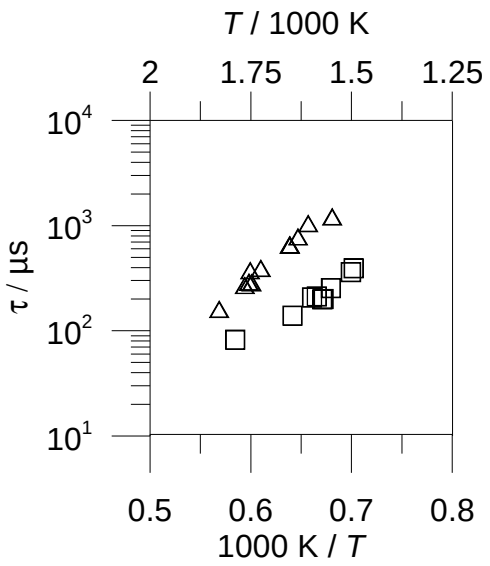


Figure 3.54 : Effet de H_2 sur les délais d'auto-inflammation mesurés des mélanges CH_4 /H_2 ϕ = 0,2, △ : 0% H_2 (p_5 = 10,1 ± 1,01 bar), □ : 40% H_2 (p_5 = 14 ± 1,4 bar)

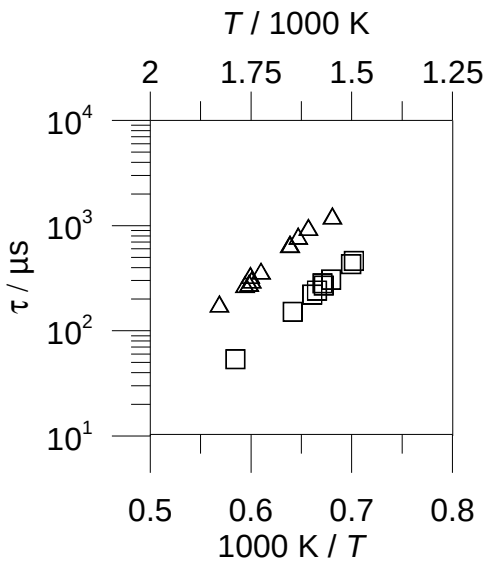


Figure 3.55 : Effet de H_2 sur les délais d'auto-inflammation corrélés des mélanges CH_4 /H_2, ϕ = 0,2, △ : 0% H_2 (p_5 = 10,1 ± 1,01 bar), □ : 40% H_2 (p_5 = 14 ± 1,4 bar)

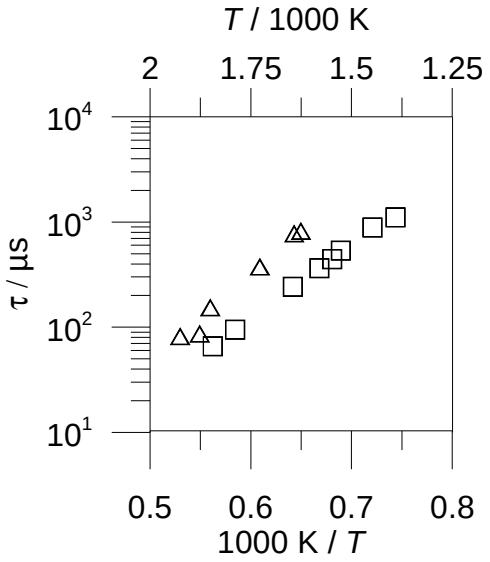


Figure 3.56 : Effet de H_2 sur les délais d'auto-inflammation mesurés des mélanges CH_4 /H_2, ϕ = 0,5, △ : 10% H_2 (p_5 = 10,3 ± 1, bar), □ : 40% H_2 (P = 10 ± 1,5 bar)

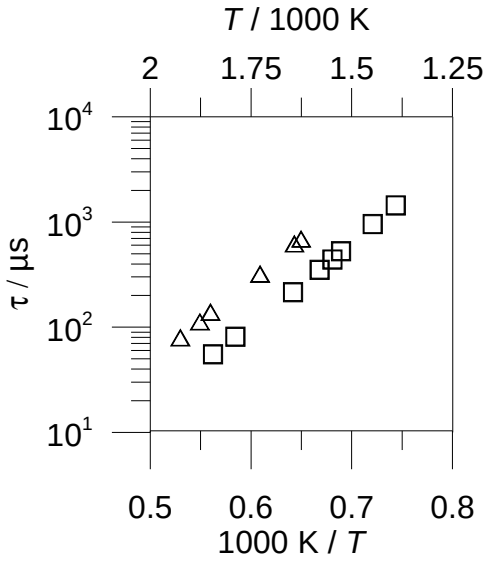


Figure 3.57 : comparaison des délais d'auto-inflammation corrélés des mélanges CH_4 /H_2, ϕ = 0,5, △ : 10% H_2 (p_5 = 10,3 ± 1, bar), □ : 40% H_2 (p_5 = 10 ± 1,5 bar)

En milieu pauvre (ϕ = 0,5) les délais mesurés avec ajout de 40% de H_2 sont également plus courts que ceux mesurés avec ajout de 10% de H_2 (**Figure 3.56**). La corrélation montre également le même effet d'hydrogène (**Figure 3.57**).

En milieu ultra pauvre (ϕ = 0,2) les délais mesurés avec ajout de 40% de H_2 sont également plus courts que ceux mesurés avec du méthane pur (**Figure 3.54**). La corrélation montre également le même effet d'hydrogène (**Figure 3.55**).

La **Figure 3.58** montre l'effet de l'hydrogène sur l'auto-inflammation du méthane, les délais présentés sur cette figure ont été mesurés à la stœchiométrie et pratiquement à la même température derrière l'onde de choc réfléchie (T_5 = 1671 K ± 11), la pression derrière l'onde de choc réfléchie varie de 9,5 à 14,6 bar tel que indiquée sur la figure. Nous constatons que les délais d'auto-inflammation du biogaz diminuent lorsque le pourcentage d'hydrogène augmente.

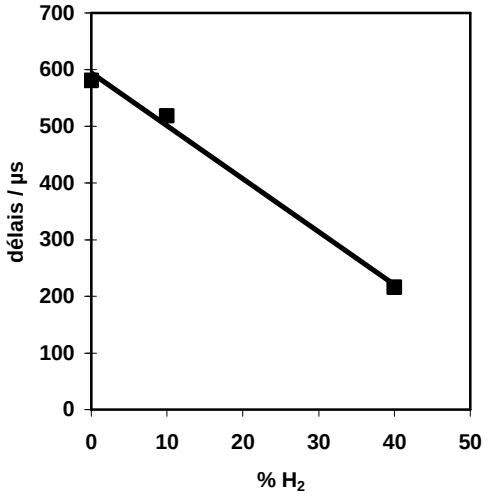


Figure 3.58 : Effet de l'hydrogène sur la mesure des délais d'auto-inflammation des mélanges CH_4 /H_2, ϕ = 1, T_5 = 1671 K ± 11, (P_5 = 9,6 bar, 0% H_2), (P_5 = 10 bar, 10% H2), (P_5 = 14,7 bar, 40% H_2). ◆ : expérience, ligne : courbe de tendance.

3.3.1.2.5 Effet de la richesse sur les délais d'auto-inflammation du biogaz

La **Figure 3.59** montre l'effet de la richesse sur les délais d'auto-inflammation du biogaz composé de 10% H_2 et 90% CH_4. La température et la pression derrière l'onde de choc réfléchie sont maintenues fixes (voir la figure). Nous constatons que les délais mesurés à 1625 K augmentent considérablement lorsque la richesse augmente mais l'effet est moins marqué à 1777 K.

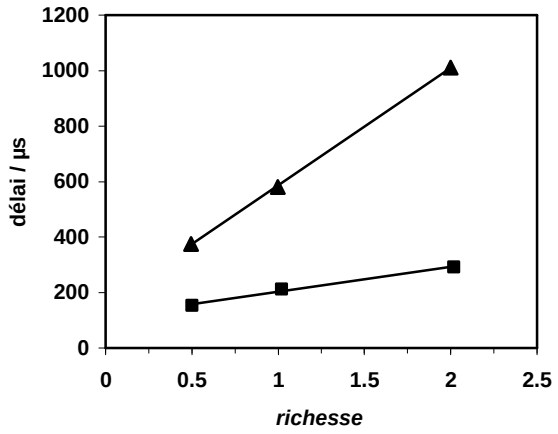


Figure 3.59 : Effet de la richesse sur la mesure des délais d'auto-inflammation du mélange 90% CH_4 /10% H_2. Symbole (expérience), ligne (courbe de tendance).

▲ (T_5 = 1625 K ± 17), P_5 = 9,5 ± 0,2 bar

■ (T_5 = 1777 K ± 10), P_5 = 10 ± 1 bar

3.3.2 Conclusion

Nous avons mesuré les délais d'auto-inflammation du gaz de synthèse et du biogaz en TAC, ces mesures ont été faites à la stœchiométrie et en milieu pauvre tel que précisé dans le contrat de recherche "Programme Energie". Le **Tableau 3.10** récapitule le nombre d'expériences réalisées et le taux de réussite.

gaz	nombre total d'expériences	nombre d'expériences réussies	nombre d'expériences échouées	Taux de réussite (%)
51% CO/49% H_2	93	35	58	37%
CH_4 pur	62	23	39	37%
10% H_2/90% CH_4	36	26	10	72%
40% H_2/60% CH_4	102	37	65	36%

Tableau 3.10 : récapitulatif des expériences faites en TAC

L'ensemble des expériences ont été menées à une pression derrière l'onde de choc réfléchie relativement constante (P_5 = 10 bar) à l'exception du mélange composé de 40% H_2 et 60% CH_4 qui est très difficile à auto-enflammer, pour résoudre ce problème nous avons augmenté la pression p_5 jusqu'à 14 bar.

A l'exception du mélange contenant 10% d'hydrogène le taux de réussite des expériences est trop faible (37%), ce pourcentage donne une idée des difficultés rencontrées pour obtenir ces résultats. L'auto-inflammation du méthane pur à 10 bar est difficile, elle est plus facile à réaliser en présence d'une petite quantité d'hydrogène (10%), le taux de réussite dans ce cas est de 72%. Lorsque le pourcentage d'hydrogène est élevé (49% dans le gaz de synthèse et 40% dans le biogaz) l'auto-inflammation est également difficile à une pression de 10 bar.

3.4 Références bibliographiques

[1] : I. Liu, N.W. Cant, J.H. Bromly, F.J. Barnes P.F. Nelson, B.S. Haynes, Chemosphere, 42, 583 (2001).

[2] : P. Dagaut, J. Luche, M. Cathonnet, Combust. Sci. and Tech, 165, 61 (2001)

[3] : G.J. Minkoff et C.F.H. Tipper, Chemistry of Combustion Reactions, Butterworths, London 1962, p.187.

[4] : T.A. Eastwood et C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 733 (1952).

[5] : A. Lemay, C. Ouellet, Canad. J. Chem., 33, 1316 (1955) et 35, 124 (1957).

[6] : K. C. Salooja, *in* Motor Gasoline, Crit.Rep. Appl. Chem., Roy. Soc. Chem., 34, 15 (2005)

[7] : M. J. Murphy, J. D. Taylor, R. L. McCormick, Compendium of Experimental Cetane Number Data, National Renewable Energy Laboratory, Septembre 2004.

[8] : G.T.Kalghatgi, SAE 2005-01-0239.

[9] : D.J. Waddington, Proc. Roy. Soc., A 252, 260 (1959)

[10] : J. S. Francisco, Combust. and Flame 118, 312 (1999).

[11] : J.A. Barnard, *in* Gas phase combustion of organic compounds other than hydrocarbons and aldehydes, in Comprehensive Chemical Kinetics, Ed. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, 17, 469 (1977).

[12] : H. Yamada, K. Suzaki, H. Sakanashi, N. Choi, A. Tezaki, Combust. and Flame, 140, 24 (2005).

[13] : H. Abou-Rachid, L. Bonneviot, G. Xu, S. Kaliaguine, J. Mol. Struct. (Theochem), 621, 293 (2003).

[14] : J. Sehested, T. Moegelberg, T.J. Wallington, E.W. Kaiser, O.J. Nielsen J. Phys. Chem., 100, 17218 (1996).

[15] : P. Dagaut, J.C. Boettner, M. Cathonnet, Proc. Combust. Instit., 26, 627 (1996).

[16] : H.J. Curran, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, P. Dagaut, J.C. Boettner, M. Cathonnet, Int. J. Chem. Kinet., 30, 229 (1998).

[17] : B. L. Edgar, R. Dibble, D.W. Naegli, SAE Paper 971617 (1997)

[18] : U. Pfahl, K. Fieweger, G. Adomeit, Proc. Combust. Instit., 26, 781 (1996)

[19] : P. Dagaut, C. Daly, J.M. Simmie, M. Cathonnet, Proc. Combust. Instit., 27, 361 (1998).

[20] : M. U. Alzueta, J. Muro, R. Bilbao, P. Glarborg, Isrl. J. Chem., 39, 73 (1999)

[21] : S.L. Fisher, F.L. Dryer, H.J. Curran, Int.J. Chem. Kinet., 32, 713 (2000).

[22] : H.J. Curran, S.L. Fisher, F.L. Dryer, Int.J. Chem. Kinet., 32, 741 (2000).

[23] : A. Andersen, E. A. Carter, Isrl. J. Chem., 42, 245 (2002)

[24] : C.M. Rosado-Reyes, J.S. Francisco, J.J. Szente, M.M. Maricq, L.E. Ostergaard, J. Phys. Chem., 109 10940 (2005)

[25] : M.E. Jenkin, G.D. Hayman, T.J. Wallington, M.D. Hurley, O.J. Nielsen, T. Ellermann, J. Phys. Chem., 97, 11712 (1993).

[26] : M. Ribaucour, R. Minetti, L.R.Sochet, H.J.Curran, W.J.Pitz, C.K.Westbrook, Proceed. Combust. Instit., 28, 1671 (2000).

[27] : R. Minetti, M. Carlier, M. Ribaucour, E. Therssen, L. R. Sochet, Combust. and Flame, 102, 298 (1995).

[28] : A. Roubaud, thèse de doctorat, Etude de l'oxydation et de la combustion de quelques hydrocarbures aromatiques entrant dans la composition des carburants automobiles, Université des Sciences et Technologie de Lille (1999).

[29] : R. Minetti, M. Ribaucour, M. Carlier, L. R. Sochet, Combust. Sci. Technol., 113-114, 179 (1996).

[30] : J.W. Bozzelli, W.J. Pitz, Proc. Combust. Instit., 25, 783 (1994).

[31] : R.W. Walker, C. Morley, *in* Comprehensive Chemical Kinetics, Edited by M.J. Pilling, 35, 64 (1997).

[32] : R.W. Walker, Research Chem. Kinet., 3, 1, 1995

[33] : K. Hoyermann, F. Nacke, Proceed. Combust. Instit., 26, 505 (1996)

[34] : A. Fisch, Adv. Chem. Ser., 76, 31 (1968)

[35] : K.J. Hughes, P.A. Halford-Maw, M.J. Pilling, T. Turanyi, , Proceed. Combust. Instit., 24, 645 (1992)

[36] : R.W. Walker, C. Morley, *in* Comprehensive Chemical Kinetics, Edited by M.J. Pilling, 35, 61 (1997)

[37] : M. Scott, R. W. Walker, Combust. and Flame, 129, 365 (2002).

[38] : R.W. Walker et C. Morley, *in* Comprehensive Chemical Kinetics, Edited by M.J. Pilling, 35, 72 (1997).

[39] : K.A. Sahetchian, R. Rigny, J.T. De Maleissye, L. Batt, M. Anwar-Khan, S. Matthews, Proceed. Combust. Instit., 24, 637 (1992).

[40] : S. Wang, D.L. Miller, N.P. Cernansky, H.J. Curran, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, Combust. and Flame, 118, 415 (1999).

[41] : J. Thamm, S. Wolff, W.W. Turner, S. Gäb, W. Thomas, F. Zabel, E.H. Fink, K.H. Becker, Chem. Phys. Letters, 258, 155 (1996).

[42] : A. Aplincourt, M.F. Ruiz-Lopez, J. Phys. Chem. A, 104, 380 (2000).

[43] : Wai-To Chan, I.P. Hamilton, H.O. Pritchard, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 2303 (1998).

[44] : R.T. Pollard, *in* Comprehensive Chemical Kinetics, Edité par C. H. Bamford et C.F.H. Tipper, 17, 282 (1977).

[45] : P.Q.E. Clothier, D. Shen, H.O. Pritchard, Combust. and Flame, 101, 383 (1995).

[46] : C. Ellis, M.S. Scott, R.W. Walker, Combust. and Flame, 132, 291 (2003).

[47] : Wai-To Chan, H.O. Pritchard, I.P. Hamilton, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 3715 (1999).

[48] : H.J. Curran, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, Proceed. Western State Section Combust. Instit., 1995.

[49] : J.F. Griffiths, K.J. Hughes, R. Porter, Proceed. Combust. Instit., 30, 1083 (2004).

[50] : K.A. Sahetchian, R. Rigny, S. Circan, Combust. and Flame, 85, 511 (1991).

[51] : L. E. Ostergaard, J. Phys. Chem., 109, 10940 (2005)

[52] : Wai-To Chan, I. P. Hamilton, H. O. Pritchard, J. Chem. Soc., Farad. Trans., 94, 2303 (1998)

[53] : R. W. Walker, Spec. Period. Rep., Roy. Soc. Chem., Reaction Kinetics 1, 161 (1975)

[54] : C. K. Westbrok, W. J. Pitz, SAE Paper 872107 (1987)

[55] : R. R. Baldwin, W. M. Hisham, R. W. Walker, J. Chem. Soc., Fard. Trans. 1, 78, 1615 (1982)

[56] : T. Yamada, J. W. Bozzelli, T. H. Lay, Int. J. Chem. Kinet., 32, 435 (2000)

[57] : R. Lesclaux, *in* The Chemistry of Free Radicals, Ed. Z. B. Alfassi, J. Wiley, 81 (1997).

[58] : J. Cartlidge, C. F. H. Tipper, Proc. Roy. Soc. A, 261, 388 (1961)

[59] : P. J. Bennet, BP International Limited, résultats non publiés (1993)

[60] : J. Bacha *et al*., Diesel Fuels Technical Review (FTR-2), Chevron Products Company 1998, p. 55

[61] : W.T. Chan, S. M. Heck, H.O. Pritchard, Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 56 (2001)

[62] : A. Andersen, E. A. Carter, J. Phys. Chem. A, 107, 9463 (2003)

[63] : T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. C. Ball, M. E. Jenkin, Chem. Phys. Lett., 211, 41 (1993)

[64] : K. Suzaki, N. Kanno, K. Tomoshura, M. Koshi, K. Tsuchiya, A. Tezaki, Chem. Phys. Lett., 425, 179 (2006)

[65] : J. Sehested, K. Sehested, J. Platz, H. Egsgaard, O. J. Nielsen, Int. J. Chem. Kinet., 29, 627 (1997)

[66] : J. D. DeSain, S. K. Klippenstein, C. A. Taatjes, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 1584 (2003)

Table des matières

Chapitre 4 : Modélisation 101
4.1 Modèles thermocinétiques d'oxydation et de combustion.....101
4.1.1 Mécanisme cinétique, base thermochimique et schéma réactionnel 101
4.1.2 Elaboration des modèles thermocinétiques détaillés pour l'oxydation des hydrocarbures 101
4.1.2.1 Les régimes de la chimie de combustion.....101
4.1.2.2 Détermination des données cinétiques des réactions.....102
4.1.2.3 Détermination des données thermochimiques des espèces.....103
4.1.3 Mécanisme général d'oxydation entre 600 et 1000 K 104
4.2 Simulation numérique de la cinétique chimique dans l'environnement CHEMKIN II 106
4.2.1 Format des données cinétiques.....106
4.2.2 Format des données thermochimiques.....106
4.2.3 Interpréteur CKINTERP 107
4.2.4 Code de calcul SENKIN.....108
4.2.5 Code de calcul PSR.....112
4.2.6 Analyse de sensibilité 113
4.2.6.1 Avec le code SENKIN.....113
4.2.6.2 Avec le code PSR.....114
4.2.6.2.1 Analyse des voies réactionnelles.....115
4.3 Programmes de post-traitement des résultats d'un calcul effectué avec le code SENKIN 115
4.3.1 Programme TIMTEMP.....115
4.3.2 Programme CKSENS.....116
4.3.3 Programme CKVITE.....117
4.3.4 Programme CKPROF.....118
4.4 Réalisation des calculs de modélisation 118
4.4.1 Avec le code SENKIN 118
4.4.2 Avec le code PSR 119
4.5 Modélisation de l'oxydation et de l'auto-inflammation du DME 119
4.5.1 Etude bibliographique des modèles existants.....119
4.5.1.1 Le modèle de Dibble et al. 119
4.5.1.2 Le modèle d'Alzueta et al.....119
4.5.1.3 Les modèles de Dagaut et al. 119
4.5.1.4 Les modèles de Curran et al.....120
4.5.2 Schéma réactionnel du modèle 2001 de Dagaut et al.....121
4.5.3 Schéma réactionnel du modèle 2000 de Curran et al. 123
4.5.4 Analogies et différences entre les modèles de Dagaut 2001 et Curran 2000.....123
4.6 Confrontation modèles / expériences 125
4.6.1 Simulation des délais d'auto-inflammation et de flamme froide du DME125
4.6.1.1 Avec les modèles de Dagaut 2001 et Curran 2000 125
4.6.1.2 Avec description de la zone de fall off pour neuf réactions du modèle de Dagaut et al. 128
4.6.1.3 Comparaison des prédictions des modèles de Curran et al. et Dagaut et al. 132

4.6.1.4 Avec ajout de la réaction $CH_3OCH_2 + O_2 = 2\ CH_2O + OH$ 132
4.6.1.5 Avec mise à jour des paramètres cinétiques de la réaction $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ dans le modèle2 135
4.6.1.6 Avec modification des énergies d'activation de sept réactions dans le modèle3 137
4.6.1.6.1 La réaction $CH_3OCH_2^{\circ} = CH_2O + CH_3$ 138
4.6.1.6.2 La réaction $CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 \Rightarrow 2\ CH_2O + OH$ 138
4.6.1.6.3 La réaction $CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 = CH_3OCH_2O_2^{\circ}$ 138
4.6.1.6.4 La réaction $CH_3OCH_2O_2^{\circ} = {}^{\circ}CH_2OCH_2O_2H$ 138
4.6.1.6.5 La réaction ${}^{\circ}CH_2OCH_2O_2H + O_2 = {}^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H$ 139
4.6.1.6.6 La réaction ${}^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H = HO_2CH_2OCHO + OH$ 139
4.6.1.6.7 La réaction $HO_2CH_2OCHO = {}^{\circ}OCH_2OCHO + OH$ 139
4.6.1.7 Caractérisation de la zone du CNT dans le cas du DME : comparaison avec les alcanes 139
4.7 Simulation des profils temporels des produits d'oxydation 141
4.7.1 Avec le modèle4 141
4.7.2 Modifications du modèle4 143
4.7.2.1 Concernant le profil du méthanoate de méthyle 143
4.7.2.2 Concernant le profil du méthane 144
4.7.2.3 Test du modèle4 modifié 145
4.8 Validation du modèle5 sur des données obtenues en RPA et en TAC 148
4.8.1 Sur des donnés obtenues en RPA 148
4.8.2 Sur des données obtenues en TAC 159
4.9 Schéma d'oxydation du DME dans les conditions RPA 160
4.10 Comparaison des études de sensibilités réalisées par le modèle de Dagaut et al. et le modèle5 161
4.11 Conclusion sur la modélisation de l'oxydation et l'auto-inflammation du DME 164
4.12 Modélisation de l'oxydation du méthanol 165
4.13 Voies d'oxydation du Méthanol et schémas réactionnels 170
4.13.1 Sans ajout des oxydes d'azote 170
4.13.2 Avec ajout de NO 172
4.13.3 Avec ajout de NO_2 173
4.14 Références bibliographiques 176

Chapitre 4 : Modélisation

Dans ce chapitre nous allons présenter le travail de modélisation que nous avons effectué au PC2A. Il concerne la modélisation des délais d'auto-inflammation du DME obtenus en machine à compression rapide (MCR) et en tube à choc (TAC) et les profils de concentration des espèces intermédiaires formées pendant l'oxydation du DME, profils obtenus en MCR et en réacteur parfaitement agité (RPA). Des travaux de modélisation de l'oxydation du méthanol menés à l'ICARE seront également présentés à la fin du chapitre.

4.1 Modèles thermocinétiques d'oxydation et de combustion

4.1.1 Mécanisme cinétique, base thermochimique et schéma réactionnel

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

4.1.2 Elaboration des modèles thermocinétiques détaillés pour l'oxydation des hydrocarbures

L'élaboration des modèles thermocinétiques détaillés valables dans une large gamme de conditions paramétriques demande une interaction continue entre la modélisation et l'expérience tout en tenant compte des imperfections inhérentes aux deux démarches. L’élaboration d'un mécanisme passe par l'assemblage des réactions qui constituent le processus d'oxydation à simuler, par la détermination des données cinétiques des réactions et des données thermochimiques des espèces. Le modèle sera ensuite testé et validé à l'aide des mesures expérimentales effectuées dans des conditions strictement contrôlées.

4.1.2.1 Les régimes de la chimie de combustion

Pour qu'un mécanisme soit validé, il faut qu'il ait été testé dans un large domaine de conditions expérimentales, car une même réaction élémentaire peut jouer un rôle très différent pour des régimes expérimentaux de pression, de température, de richesse et de dilution différents. De ce fait un mécanisme d'oxydation n'est pas forcement valable dans tous les domaines de combustion en raison de l'extrême complexité de la chimie détaillée et de sa dépendance en pression et en température. Dans le cas des alcanes, on peut distinguer deux régimes de chimie caractérisés par des réactions et des agents de ramification différents :

- un régime de haute température (températures supérieures à 1000 K) où la réaction de ramification est $H + O_2 \rightarrow OH + O$. Cette réaction est en compétition avec la réaction de recombinaison $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ qui tend à réduire la vitesse globale d'oxydation à pression élevée.
- un régime de basse température (600 à 1000 K) où les réactions de ramification correspondent à la décomposition de peroxydes organiques : cétohydroperoxydes, dihydroperoxydes, alkylhydroperoxydes. Ces espèces sont générées par des radicaux alkylperoxyles $RO_2°$ issus de la réaction réversible et exothermique $R° + O_2 = RO_2°$. Lorsque la température s'élève, la réaction inverse devient prépondérante ce qui suspend la chimie développée à partir des radicaux $RO_2°$. Dans ce régime la propagation est assurée par le radical OH peu sélectif et très réactif.

On considère parfois un régime transitoire entre les régimes de haute et basse température. Dans ce régime appelé régime de température intermédiaire (800 à 1000 K) la réaction de ramification est $H_2O_2 + M \rightarrow 2\ OH + M$. L'agent de ramification H_2O_2 est produit par des réactions du radical HO_2 telles que $HO_2 + RH \rightarrow H_2O_2 + A°$. RH peut être l'alcane parent, un produit d'oxydation de l'alcane possédant une liaison C-H faible comme un aldéhyde ou un alcène ou le radical HO_2 lui-même. Dans ce régime la propagation est assurée par le radical HO_2 sélectif et peu réactif.

4.1.2.2 Détermination des données cinétiques des réactions

Nous reprenons ici l'essentiel d'un travail antérieur réalisé par *Ribaucour* [1]. Lors de la construction d'un modèle thermocinétique, la détermination des données cinétiques des réactions est une étape délicate et qui exige beaucoup de temps. En effet il n'est pas toujours aisé de trouver dans la littérature les données dont on a besoin et la qualité de ces données, qu'elles résultent de mesures expérimentales ou d'estimations, est une source majeure d'incertitude dans les modélisations. La tâche est rendue compliquée pour le domaine de température basse et intermédiaire (600-1000 K) et de pression (plusieurs bars) d'intérêt pratique. La raison est que les techniques expérimentales de mesure des constantes de vitesse opèrent généralement à des températures et pressions éloignées des conditions des processus pratiques d'oxydation et de combustion. Malgré tout il importe de considérer avec attention toutes les données expérimentales disponibles même si elles ont été déterminées pour des gammes de pression et température restreintes, car on peut en tirer des informations utiles pour nos conditions d'étude. Interpoler et extrapoler ces données expérimentales aux conditions de nos études est également une solution envisageable.

Les valeurs de constantes de vitesse mesurées expérimentalement sont très dispersées dans la littérature et de qualité variable. Heureusement le modélisateur qui n'est pas forcément un expert en cinétique des réactions élémentaires dispose de différentes sources bibliographiques, et aussi de base d'évaluations critiques de données, pour l'aider à faire un choix parmi plusieurs mesures d'une même constante et le renseigner sur la fiabilité des données disponibles. Les sources principales de données cinétiques sont :

- des compilations de données : en terme de compilations de données nous avons surtout eu recours à la base de données du NIST [2]. C'est la compilation la plus complète. Elle inclut 38000 réactions, couvre la littérature de la cinétique en phase gazeuse jusqu'à 2000 et a l'avantage d'être informatisée.
- des revues : les revues spécialisés de la chimie physique sont des sources de données cinétiques qu'un modélisateur se doit de consulter régulièrement car la mise à jour des bases de données n'est pas effectuée tous les ans ; citons par exemple

la revue "***Kinetics Databases***" extrêmement bien faite de Baulch qui présente une synthèse exhaustive des sources disponibles et aborde aussi les méthodes d'estimation des données cinétiques [3].
- des articles spécifiques : la consultation des articles traitant de la modélisation de l'oxydation et de la combustion d'hydrocarbures est également une source majeure de données cinétiques. Les équipes de modélisateurs développant des modèles d'oxydation pour les régimes de basse température et de température intermédiaire étant peu nombreuses, la recherche bibliographique est aisée.
- un contact direct avec des auteurs permet souvent d'obtenir la version intégrale et la base thermochimique associée d'un mécanisme publié dans un article. L'inscription aux groupes des utilisateurs de la librairie de programmes CHEMKIN majoritairement utilisée pour la modélisation en combustion à l'URL :

http://www.reactiondesign.com/cgi-bin/discus/discus.cgi?pg=topics

est aussi un moyen d'obtenir des modèles thermocinétiques en s'adressant à la communauté internationale des utilisateurs de CHEMKIN. On peut également y poser toute question relative à des problèmes rencontrés lors de l'utilisation des programmes CHEMKIN.

4.1.2.3 Détermination des données thermochimiques des espèces

Les données thermochimiques nécessaires pour la modélisation sont (i) les enthalpies standard de formation des espèces $\Delta_f H°_{298}$ pour calculer les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H°_{298}$, (ii) les capacités calorifiques standard à pression constante $c_p°_T$ à différentes températures pour évaluer les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H°_T$ à différentes températures, (iii) l'entropie standard absolue $S°_{298}$ pour calculer les constantes d'équilibre K des réactions par l'intermédiaire de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°_T$. La connaissance de K permet de trouver k_r, la constante de vitesse inverse d'une réaction à partir de sa constante de vitesse directe k_f et de la constante d'équilibre K_c exprimée en fonction des concentrations des espèces (déduite de K).

La recherche dans la littérature des données thermochimiques des espèces est l'un des moyens de construction d'une base de donnée thermochimique fiable. Le NIST WebBook comporte les données mais souvent partielles d'environ 6700 espèces jusqu'à 2003 et se trouve à l'URL http://webbook.nist.gov/chemistry. La base de données thermochimiques développée par Burcat est régulièrement étendue et mise à jour et inclut environ 850 espèces [4]. Le format adopté pour les données est le format polynomial NASA utilisé par la librairie de programmes CHEMKIN. Ces données sont donc complètes et prêtes pour un travail de modélisation avec l'outil CHEMKIN. La base est téléchargeable a l'URL :

− ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics

La méthode d'additivité des groupes (méthode AG) est une méthode semi-empirique utilisée pour déterminer les données thermochimiques. Beaucoup de modélisateurs, dont les équipes du Lawrence Livermore National Laboratory (USA) et du Département de Chimie Physique des Réactions de Nancy, ont recours à cette méthode. Elle est basée sur la théorie de l'additivité des groupes développée par Benson et Cohen et consiste à découper l'espèce chimique en fragments appelés groupes dont les données thermochimiques ($\Delta_f H°_{298}$, $S°_{298}$, $c_p°_T$ à 300, 400, 500, 600, 900, 1000, 1500 K) sont tabulées [5, 6, 7]. Un groupe est défini comme un atome polyvalent (valence ≥ 2) avec tous ses ligands. Les données thermochimiques de ces groupes ont été déduites des décompositions en groupes d'un nombre restreint

de molécules dont les propriétés thermochimiques sont bien connues. On additionne les contributions dues aux différents groupes pour obtenir les propriétés thermochimiques de l'espèce chimique concernée.

L'avantage de la méthode AG est qu'elle se prête bien à une informatisation. Trois logiciels de détermination des données thermochimiques basés sur l'utilisation de la méthode AG sont disponibles :

- le logiciel NIST Structures & Properties Database and Estimation Program (NIST S&P) développé par Stein et coll. au National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg USA) [8, 9].
- le logiciel THERGAS développé par Muller et coll. au Département de Chimie Physique des Réactions de Nancy [10].
- le logiciel THERM développé par Ritter et Bozzelli au New Jersey Institute of Technology (Newark USA) [11, 12].

Citons à l'avantage des logiciels THERGAS et THERM, le fait qu'ils sont dotés d'une fonctionnalité permettant de générer des données au format polynomial NASA utilisé par la librairie de programme CHEMKIN.

4.1.3 Mécanisme général d'oxydation entre 600 et 1000 K

Nous allons décrire ci-après un mécanisme général d'oxydation des alcanes comportant au moins quatre atomes de carbone et pour la gamme de température 600-1000 K.

La réaction d'initiation est l'arrachement d'un atome d'hydrogène à l'alcane RH par l'oxygène moléculaire, formant un radical alkyle R° et le radical hydroperoxyle HO_2. Cette réaction est lente et endothermique.

$RH + O_2 = R° + HO_2$ réaction 4.1

Les radicaux R° additionnent l'oxygène moléculaire et forment des radicaux alkylperoxyles $RO_2°$ selon la réaction :

$R° + O_2 = RO_2°$ réaction 4.2

Il s'agit d'un équilibre rapide et exothermique. Lorsque la température s'élève, cet équilibre est déplacé dans le sens de la dissociation du radical alkylperoxyle.

Les radicaux $RO_2°$ subissent un arrachement d'hydrogène intramolécul aire par la fonction peroxyle OO° (réaction d'isomérisation), f ormant des radicaux hydroperoxyalkyles °QOOH selon la réaction :

$RO_2° = °QOOH$ réaction 4.3

Les radicaux °QOOH peuvent se décomposer de différe ntes façons selon la position du carbone radicalaire et de la fonction OOH.

°QOOH = hétérocycle oxygéné + OH réaction 4.4

°QOOH = alcène conjugué + HO_2 réaction 4.5

°QOOH = alcène inférieur + aldéhyde + OH réaction 4.6

L'alcène conjugué est l'alcène homologue de l'alcane. En raison de leur énergie d'activation relativement élevée ces réactions ne prennent de l'importance que durant l'augmentation de température associée à la flamme froide lors d'une auto-inflammation en deux stades.

Les radicaux °QOOH vont principalement additionner de l'oxygène comme les radicaux R° :

°QOOH + O_2 = °O_2QOOH réaction 4.7

Cette réaction équilibrée et exothermique est sensible à la température comme la réaction 4.2. Lorsque la température s'élève, cet équilibre est déplacé dans le sens de la dissociation de l'adduit.

Les radicaux hydroperoxyalkylperoxyles °O_2QOOH formés par la réaction 4.7 s'isomérisent comme les radicaux RO_2° par arrachement intramoléculaire d'un hydrogène. Les espèces radicalaires isomérisées se décomposent en cétohydroperoxydes HO_2Q'O (CETO) et un radical OH :

°O_2QOOH = CETO + OH réaction 4.8

Les cétohydroperoxydes CETO sont relativement stables. Leur décomposition intervient entre 800 et 850 K [13] :

HO_2Q'O = radical carbonylé + aldéhyde + OH réaction 4.9

Libérant deux radicaux, dont un radical OH très réactif, cette réaction est la ramification de basse température. Elle se produit lors du développement du phénomène de flamme froide en raison de l'élévation de température. Les réactions 4.8 et 4.9 libèrent deux radicaux OH qui consomment l'alcane par la réaction exothermique :

RH + OH = R° + H_2O réaction 4.10

Les réactions 4.2 à 4.9 constituent le mécanisme d'oxydation de basse température. Il reste actif jusqu'au moment où l'élévation de température entraîne un déplacement des équilibres des réactions 4.2 et 4.7 dans le sens de la dissociation des radicaux RO_2° et °O_2QOOH. Ce déplacement explique l'aspect transitoire de l'accélération de la vitesse d'oxydation et du phénomène de flamme froide.

Au-delà de 850 K, intervient le mécanisme d'oxydation de température intermédiaire dont les principales réactions sont :

°QOOH = alcène conjugué + HO2 réaction 4.5

RH + HO_2 = R° + H_2O_2 réaction 4.11

HO_2 + HO_2 = O_2 + H_2O_2 réaction 4.12

H_2O_2 + M = 2 OH +M réaction 4.13

Le radical HO_2 est peu réactif comparativement au radical OH. La propagation par le radical HO_2 est moins rapide que celle par OH. La conséquence est une diminution de la vitesse du processus d'oxydation.

Les réactions 4.11 et 4.12 forment le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dont la concentration augmente car il est relativement stable. Cette espèce est l'agent de ramification dégénérée de température intermédiaire. Lorsque la température s'est suffisamment élevée (vers 950 K), la décomposition de H_2O_2 intervient par la réaction

4.13 qui est une ramification. La concentration en radicaux OH augmente rapidement, l'alcane est consommé par la réaction 4.10 et la température augmente fortement conduisant à l'auto-inflammation durant laquelle intervient la ramification de haute température :

$H + O_2 = O + OH$ réaction 4.14

4.2 Simulation numérique de la cinétique chimique dans l'environnement CHEMKIN II

La librairie de programmes **CHEMKIN** développée par SANDIA National Laboratoires (USA) est constituée d'un ensemble de programmes écrits en Fortran 77 [14]. Nous utilisons la librairie de l'environnement CHEMKIN II dans sa version 3.3. Elle rend aisée la formulation d'un problème de cinétique chimique en proposant un formalisme qui n'exige pas de traitement préalable. Les règles d'écriture du mécanisme sont simples et le format des données cinétiques associées est celui des bases de données cinétiques. Le format des données thermochimiques est plus compliqué et ne correspond pas à celui que l'on peut trouver dans les bases de données thermochimiques courantes. Cependant la librairie comporte une base de données thermochimiques [15] et nous avons vu que le logiciel THERM (paragraphe 4.1.2.3) permet de générer des données au format CHEMKIN pour les espèces non présentes dans la base. De plus la librairie CHEMKIN étant largement utilisée à travers le monde, il est possible d'obtenir des bases thermochimiques au format voulu auprès des auteurs de mécanismes ; certaines bases sont même disponibles sur des sites internet [4].

Plusieurs codes de cinétique chimique basés sur le formalisme CHEMKIN ont été développés en parallèle par SANDIA National Laboratories. Ces codes permettent de traiter les différents types de réacteur utilisés dans la recherche : le code **PREMIX** pour le brûleur à flamme plate laminaire, le code **PSR** pour le réacteur parfaitement agité et le code **SENKIN** pour la machine à compression rapide, le tube à choc, la bombe à combustion, le réacteur statique et le réacteur à écoulement piston. La librairie CKLIB offre la possibilité de développer ses propres applications en faisant appel à des programmes de cette librairie.

4.2.1 Format des données cinétiques

L'écriture des réactions du mécanisme est limitée aux réactions élémentaires (ou traitées comme élémentaires), réversibles ou irréversibles, photochimiques ou non, et à celles faisant intervenir un troisième corps avec possibilité de spécifier un coefficient d'efficacité pour des espèces particulières. Les formalismes de Lindeman, de Troe et du SRI sont disponibles pour la description des zones de "fall-off". Le format standard des données cinétiques est celui de la loi d'Arrhenius à trois paramètres $A.T^n.\exp(-E/RT)$. Les valeurs du facteur préexponentiel A, de l'exposant de température n et de l'énergie d'activation E sont indiquées les unes à la suite des autres après l'équation de la réaction. Les unités utilisées sont cm^3, mol, s, cal, K.

4.2.2 Format des données thermochimiques

Le format utilisé est celui de la NASA développé par McBride et coll. [16]. Il s'agit d'un format polynomial bien adapté au calcul numérique et utilisant deux jeux de sept coefficients. Le premier jeu dit de "haute température" est valide de 1000 K à 5000 K, le second jeu dit de "basse température" est valide de 298 à 1000 K. Les deux polynômes

donnent la même valeur à 1000 K pour toutes les propriétés thermochimiques. Les grandeurs thermochimiques molaires standard sont décrites par les polynômes suivants dans chaque domaine de température :

$$\frac{c_p^\circ}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \qquad \text{Eq. 4.1}$$

$$\frac{H_T^\circ}{RT} = \frac{1}{T}\int_0^T \frac{c_p^\circ}{R} dT = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \qquad \text{Eq. 4.2}$$

$$\frac{S_T^\circ}{R} = \int_0^T \frac{c_p^\circ}{RT} dT = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \qquad \text{Eq. 4.3}$$

$$\frac{G_T^\circ}{RT} = \frac{H_T^\circ}{RT} - \frac{S_T^\circ}{R} = a_1(1 - \ln T) - \frac{a_2}{2}T - \frac{a_3}{6}T^2 - \frac{a_4}{12}T^3 - \frac{a_5}{20}T^4 + \frac{a_6}{T} - a_7 \qquad \text{Eq. 4.4}$$

La fonction $H°_T$ n'est pas la fonction $H°_T$ - $H°_{298}$ souvent tabulée dans les tables comme les tables JANAF mais plutôt :

$$H_T^o = \Delta_f H^o{}_{298} + \int_{298}^{T} \frac{C_p^o}{R} dT \qquad \text{Eq. 4.5}$$

De cette manière, les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H°_T$ peuvent être calculées directement par sommation des valeurs de $H°_{k,T}$ des espèces de la réaction pondérées par les nombres stœchiométriques algébriques ν_k de ces espèces (pris positif pour un produit, négatif pour un réactif) :

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_k \nu_k H^\circ{}_{k,T} \qquad \text{Eq. 4.6}$$

De manière similaire la fonction $G°_T/RT$ peut être utilisée directement pour calculer la constante d'équilibre K_c exprimée en fonction des concentrations à travers la relation

$$K_c = (R'T)^{-\sum_k \nu_k} \exp(-\sum_k \nu_k \frac{G^\circ{}_{k,T}}{RT}) \qquad \text{Eq. 4.7}$$

où R et R' sont des constantes du gaz parfait exprimées en cal.K^{-1}.mol^{-1} et en atm.cm^3.K^{-1}.mol^{-1} respectivement.

4.2.3 Interpréteur CKINTERP

L'environnement CHEMKIN utilise un interpréteur nommé **CKINTERP** pour fournir au code de cinétique chimique un fichier binaire unique contenant les données du modèle thermocinétique. L'interpréteur CKINTERP utilise pour cela les données fournies par l'utilisateur sous forme de deux fichiers texte. Le premier fichier *meca* contient le mécanisme et les données cinétiques associées. Ce fichier est divisé en trois parties délimitées par les mots clés ELEMENTS et END, SPECIES et END, REACTION et END. La première partie comprend la liste des éléments, la seconde celle des espèces présentes dans le mécanisme et la troisième la liste des réactions avec leurs paramètres cinétiques. Le second fichier *thermdat* renferme les données thermochimiques. Nous utilisons la version 2.8 de CKINTERP.

La première fonction de CKINTERP est de contrôler si les formats d'écriture des réactions, des données cinétiques et des données thermochimiques sont en accord avec le formalisme CHEMKIN. En particulier CKINTERP contrôle la conservation des éléments dans les équations bilan, vérifie que tous les éléments et toutes les espèces du mécanisme ont été listés, s'assure que toutes les espèces possèdent des données thermochimiques dans le fichier *thermdat* et extrait ces données thermochimiques. La deuxième fonction de CKINTERP, si le formalisme est respecté pour l'ensemble des données, est de transcrire ces données sous forme d'un fichier lien binaire *cklink*. Il génère également un fichier texte *ckinterp.out* rappelant la liste des éléments, la liste des espèces et celle des réactions avec leurs données cinétiques. Si des erreurs ont été détectées lors du contrôle du formalisme, elles sont mentionnées dans le fichier *ckinterp.out* et le fichier *cklink* n'est pas créé. Le fichier *ckinterp.out* indique également la taille de trois tableaux de travail : un tableau d'entiers, un tableau de réels et un tableau de caractères. Ces tableaux seront utilisés par le code de calcul et la librairie CKLIB. Leur taille varie en fonction du nombre d'espèces et de réactions dans le mécanisme. Cette information est importante pour le dimensionnement des tableaux utilisés dans les programmes de post-traitement.

Nous avons utilisé pour les calculs de modélisation les codes de calculs de cinétique chimique SENKIN et PSR qui sont associés à la librairie de programmes CHEMKIN II. Les paragraphes qui suivent décrivent leur fonctions et caractéristiques ainsi que celles de programmes servant au post-traitement des résultats des calculs.

4.2.4 Code de calcul SENKIN

Le code de calcul SENKIN prédit l'évolution temporelle d'un mélange gazeux homogène dans un réacteur fermé [17], ceci en relation avec le modèle thermocinétique décrit par le fichier lien *cklink*. Il fournit les profils temporels de pression, de température et des fractions massiques des espèces du modèle. Nous utilisons la version 1.6 de septembre 1990. La **Figure 4.1** présente un schéma de fonctionnement du code de calcul SENKIN et des programmes de post-traitement dans l'environnement CHEMKIN

SENKIN peut traiter cinq types de problème :

- A. système adiabatique à pression constante.
- B. système adiabatique à volume constant.
- C. système adiabatique où le volume est une fonction du temps spécifiée par l'utilisateur.
- D. système où la pression et la température sont constantes.
- E. système où la pression est constante et où la température est une fonction du temps spécifiée par l'utilisateur.

Les problèmes A à C s'appliquent aux cas des phénomènes d'inflammation spontanée. Ces trois options peuvent être utilisées pour modéliser des expériences effectuées en machine à compression rapide et en tube à choc. L'option C permet de prendre en compte la phase de compression d'une expérience en machine à compression rapide (MCR). Les problèmes D et E s'appliquent aux systèmes dont l'exothermicité est faible, soit parce que le processus chimique est faiblement

exothermique, soit parce que le mélange contient une proportion importante de diluant. L'option E convient pour modéliser un réacteur à écoulement piston pour lequel le profil de température est connu précisément.

Nous utilisons l'option B pour modéliser nos expériences d'auto-inflammation en MCR. Les conditions initiales sont la pression p_1 mesurée en fin de compression, la température calculée T_c en fin de compression et la composition initiale du mélange.

Le fonctionnement de SENKIN nécessite un fichier lien *cklink* et un fichier d'entrée *senkin.in.* Dans ce dernier sont indiquées les conditions initiales du problème (pression, température, composition initiale du mélange), le type de problème traité, un paramètre TLIM définissant le délai d'auto-inflammation (temps pour lequel la température atteint pour la première fois une valeur égale à TLIM : TLIM est généralement pris égal à T_c + 400 K) et des paramètres de contrôle de la précision de la solution. SENKIN résout le système d'équations différentielles non linéaires couplées comprenant les K équations (4.8) de conservation des espèces et l'équation de conservation de l'énergie (4.9). La résolution des équations 4.8 et 4.9 fournit respectivement les profils temporels des fractions massiques y_k des espèces et de la température T.

$$\mathrm{d}y_k / \mathrm{d}t = V_m.v_k.M_k \quad k = 1 \text{ à } K \qquad \text{Eq. 4.8}$$

où V_m est le volume massique du mélange, v_k la vitesse nette de l'espèce k, M_k la masse molaire de l'espèce k.

$$c_v.\mathrm{d}T/\mathrm{d}t + p.\mathrm{d}V_m / \mathrm{d}t + V_m \sum_k^K U_k.v_k.M_k = 0 \qquad \text{Eq. 4.9}$$

où c_v est la chaleur massique moyenne à volume constant du mélange, U_k est l'énergie interne massique de l'espèce k et p est la pression.

Pour résoudre ce système d'équation SENKIN fait appel au solveur DASAC [56] et à la librairie de programmes CKLIB. Il fournit en sortie un fichier *senkin.out* contenant la valeur du délai d'auto-inflammation et un fichier binaire *save* contenant les résultats des calculs à chaque pas de temps.

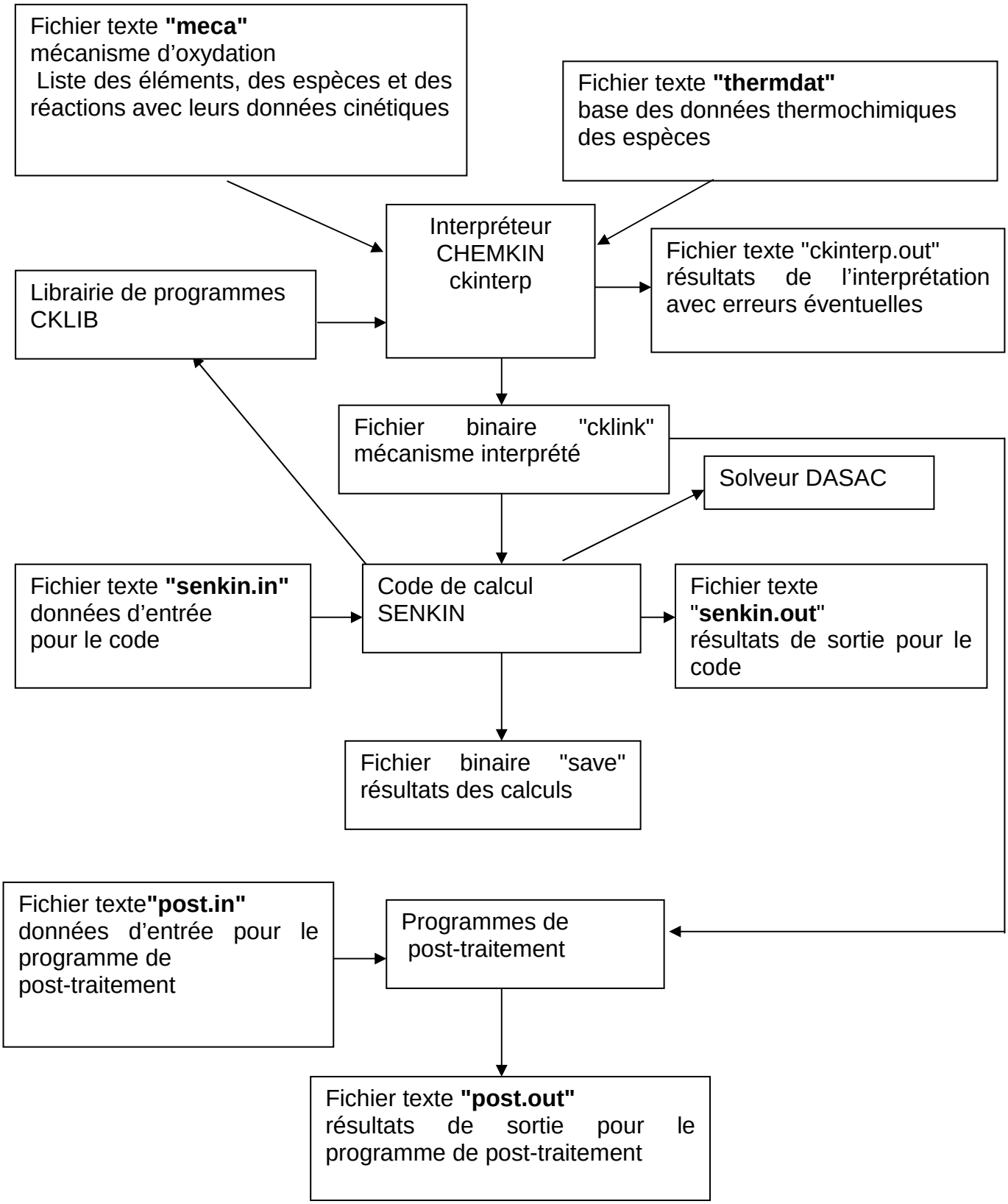


Figure 4.1 : Schéma de fonctionnement du code de calcul SENKIN et des programmes de post-traitement dans l'environnement CHEMKIN

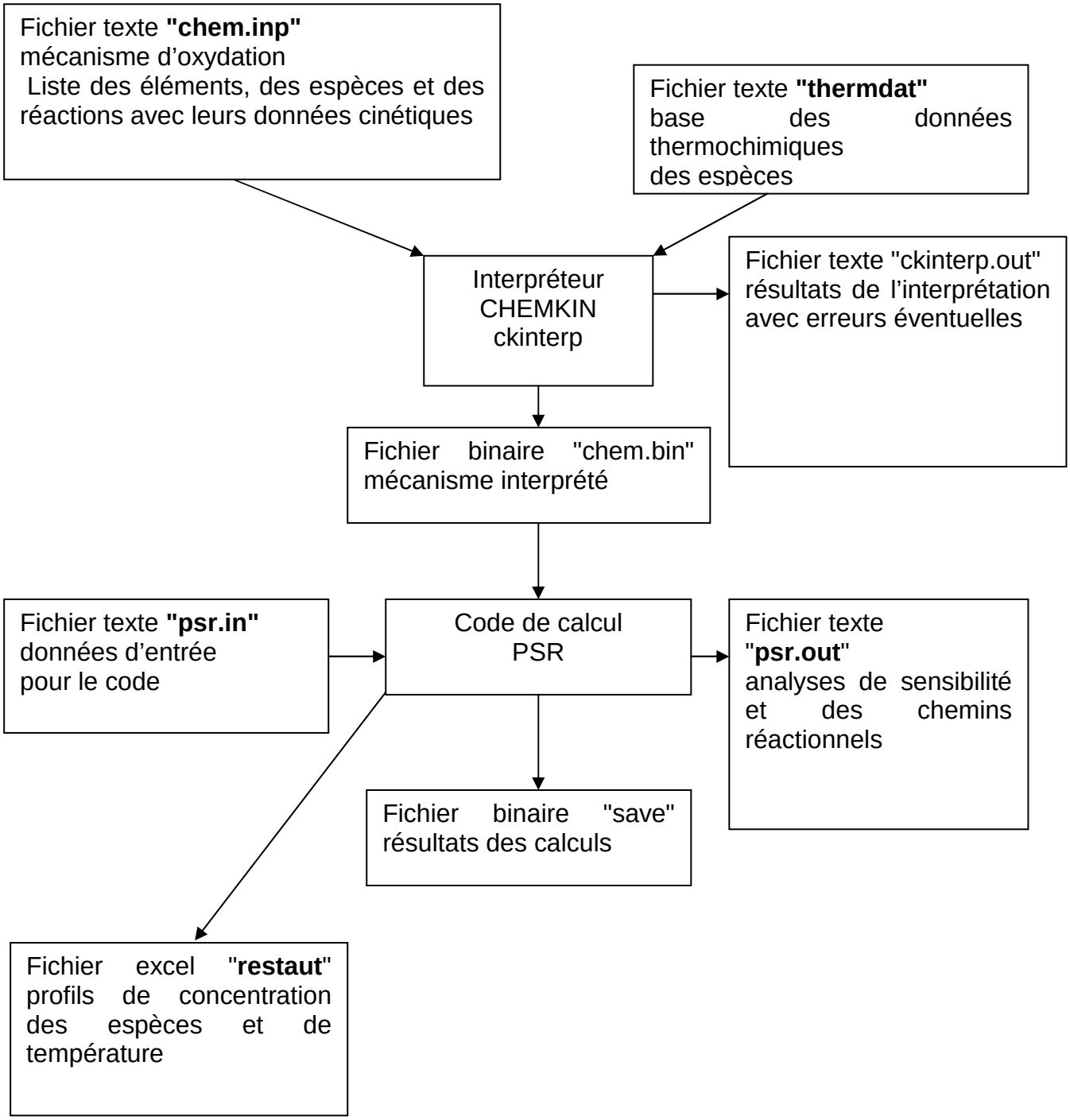


Figure 4.2 : Schéma de fonctionnement du code de calcul PSR dans l'environnement CHEMKIN

4.2.5 Code de calcul PSR

Le code de calcul PSR est utilisé pour simuler l'évolution du profil de concentration des espèces en fonction de la température pendant l'oxydation d'un mélange gazeux homogène hydrocarbure/O_2/inerte dans les conditions du réacteur parfaitement agité. L'organigramme de fonctionnement de PSR est inclus dans la **Figure 4.2**. Pour lancer les calculs PSR a besoin du fichier binaire *chem.inp* et d'un fichier d'entrée *psr.in*. Dans ce dernier sont indiquées les conditions initiales du problème (pression, température, composition initiale du mélange, temps de séjour) et les paramètres de contrôle de la précision de la solution. PSR fournit en sortie un fichier psr.out contenant le profil des concentrations de toutes les espèces stables et radicalaires présentes dans le mécanisme en fonction de la température et un fichier binaire save contenant les résultats des calculs à chaque température.

Le réacteur est caractérisé par un volume *V*, un temps de passage τ, un débit massique $\dot{m}$. Le débit massique à travers le réacteur est maintenu constant. Le temps de passage τ est donné par l'équation suivante :

$$\tau = \rho \frac{V}{\dot{m}} \text{ avec } \rho = \frac{pM_w}{RT}$$

où ρ est la masse volumique du mélange gazeux, *p* est la pression, M_w est la masse molaire du mélange gazeux, *R* est la constante des gaz parfait et *T* est la température.
En régime stationnaire l'équation de conservation de la masse pour l'espèce k est :

$$\dot{m}(Y_k - Y_k^*) - \dot{\omega}_k M_w V = 0$$

où $\dot{\omega}_k$ est la vitesse nette de l'espèce *k*, Y_k est la fraction massique de l'espèce *k* à la sortie du réacteur et Y_k^* est la fraction massique de l'espèce k à l'entrée du réacteur.
En régime transitoire l'équation de conservation de la masse pour l'espèce *k* est donnée par l'équation suivante :

$$\rho V \frac{dY_k}{dt} = -\dot{m}(Y_k - Y_k^*) + \dot{\omega}_k M_{wk} V$$

Le système algébrique des *K* équations de conservation de la masse des espèces est résolu par la méthode de Newton-Raphson. Pour cela, il faut fournir au programme une estimation de la solution (température et fractions massiques) correspondant à l'équilibre thermodynamique du système ($\tau = \infty$), à pression et température constantes. La composition d'équilibre à cette température est calculée en utilisant le programme STANJAN de Reynolds [55] (minimisation de la fonction enthalpie libre). A partir de cette estimation PSR tente de résoudre les équations de conservation de la masse. Dans le cas où le système ne converge pas, le programme bascule sur l'intégration des équations en régime transitoire. Une nouvelle estimation de la solution est obtenue : elle sert à initialiser une nouvelle séquence d'itérations par la méthode de Newton. Ce processus se répète jusqu'à obtention d'une solution ou arrêt du programme si le défaut de convergence se répète.

4.2.6 Analyse de sensibilité

4.2.6.1 Avec le code SENKIN

Les méthodes d'analyse de sensibilité sont très utiles pour mieux comprendre le comportement d'un processus de cinétique chimique simulé avec un modèle thermocinétique détaillé. Elles permettent l'identification des espèces et des réactions importantes pour le phénomène de combustion. Ainsi les réactions qui ont des grandes valeurs de coefficient de sensibilité sont considérées comme des réactions déterminantes de vitesse. Ces méthodes ont pour but d'examiner l'effet de la modification d'un paramètre du modèle (donnée d'entrée) sur une grandeur déterminée par le calcul (donnée de sortie). Dans l'analyse de sensibilité dite "locale" cet effet est mesuré par la valeur de la dérivée partielle de la donnée de sortie par rapport à la donnée d'entrée. Lorsqu'il s'agit de la dérivée première on parle de coefficient de sensibilité de premier ordre.

Le code SENKIN peut calculer à la demande de l'utilisateur les coefficients de sensibilité locaux de premier ordre des fractions massiques y_k des espèces et de la température à une modification des paramètres cinétiques A_i du modèle. Ces coefficients sont notés $S_{j,i}$ et définis par :

$$S_{j,i}(t) = \frac{\partial Z_j(t)}{\partial A_i} \qquad \text{Eq. 4.10}$$

où j varie de 1 à K + 1 et i de 1 à I (I est le nombre de réactions du mécanisme), $Z = (T, y_1, y_2,..., y_K)$ est le vecteur de température ($Z_1 = T$) et des fractions massiques ($Z_2 = y_1, Z_3 = y_2,\ldots, Z_{K+1} = y_K$) de dimension K + 1, et A_i est le facteur préexponentiel de la réaction i. Les coefficients de sensibilité varient en fonction du temps parce que les grandeurs Z_j sont des variables dépendantes du temps.

Afin de s'affranchir des unités des facteurs A_i différentes pour les réactions du premier et du second ordre dans le modèle et des ordres de grandeur différents des Z_j, on utilise des coefficients de sensibilité normalisés (encore appelés coefficients logarithmiques) définis par :

$$\overline{S_{j,i}}(t) = \frac{A_i}{Z_j}\frac{\partial Z_j(t)}{\partial A_i} = \frac{\partial \ln Z_j(t)}{\partial \ln A_i} \qquad \text{Eq. 4.11}$$

Le code SENKIN calcule les coefficients de sensibilité de premier ordre $S_{j,i}$ à chaque pas de temps et les range dans le fichier binaire de résultats *save*. Le programme de post-traitement CKSENS extrait les coefficients $S_{j,i}$ du fichier *save* et calcule les coefficients de sensibilité normalisés à chaque pas de temps (voir paragraphe *4.3.2*).

Le calcul des coefficients de sensibilité est très coûteux en terme de temps de calcul car il comprend systématiquement le calcul des coefficients de sensibilité relatifs à toutes les espèces et à la température et à chaque pas du temps. Pour les mécanismes de taille importante, l'utilisation de l'option "restart" du code SENKIN est indispensable en suivant la procédure décrite ci-après. La déclaration du mot clé "REST" dans le fichier d'entrée *senkin.in* permet d'utiliser les résultats d'un calcul réalisé sans analyse de sensibilité pour générer des résultats avec ces coefficients. Le fichier binaire de sortie *save* obtenu sans analyse de sensibilité est renommé *rest*. On crée un nouveau fichier d'entrée *senkin.in* dont le contenu est le suivant :

- SENS : réalisation de l'analyse de sensibilité pour cette simulation.

- CON (V, T, p, …) : décrit le problème à traiter (à volume, température, pression constante ou autre).
- REST : reprendre le calcul à l'aide des conditions (pression, température, concentrations d'espèces) sauvegardées dans le fichier binaire de sortie *rest* au temps choisi.
- TRES : temps du début de calcul avec analyse de sensibilité.
- TIME : temps de fin de calcul.

Avec cette procédure, le calcul des coefficients de sensibilité peut-être limité à deux ou trois pas de temps, ce qui réduit considérablement le temps de calcul.

L'analyse de sensibilité locale fournit des informations pour des petites perturbations des facteurs préexponentiels mais pas pour des variations importantes et pas pour des grandeurs globales de simulation comme les délais d'auto-inflammation ou de flamme froide. On est obligé dans ce cas d'avoir recours à une analyse de sensibilité dite brute qui consiste à faire varier tour à tour certains paramètres A_i du modèle et à calculer la variation induite sur les délais et la concentration de certaines espèces à un temps donné. Ayant déterminé une grandeur X avec le jeu de paramètres initiaux, on effectue une seconde modélisation avec une valeur A'_i différente de A_i et on détermine la nouvelle valeur X' de la grandeur considérée. Les coefficients de sensibilité bruts normalisés sont alors calculés par la formule :

$$S_i = \frac{X' - X}{X} \cdot \frac{A_i}{A'_i - A_i} \qquad \text{Eq. 4.12}$$

Si la modification opérée sur A_i est une multiplication par un facteur C alors l'équation 4.10 devient :

$$S_i = \frac{X' - X}{X} \cdot \frac{1}{C} \qquad \text{Eq. 4.13}$$

Cette méthode est très facile à mettre en œuvre. Cependant elle est fastidieuse et coûteuse en temps de calcul, aussi n'est-elle appliquée que sur un nombre restreint de réactions dont on sait par expérience que leurs paramètres cinétiques sont sensibles. Ces réactions auront été préalablement identifiées par une analyse de sensibilité locale.

4.2.6.2 Avec le code PSR

Le code PSR calcule les coefficients de sensibilité normalisés $S_{j,i}$ à une température donnée, de la fraction massique Y_j de l'espèce j à une modification du facteur préexponentiel A_i de la réaction i :

$$S_{j,i} = \frac{A_i}{Y_j}\frac{\partial Y_j}{\partial A_i} = \frac{\partial \ln Y_j}{\partial \ln A_i}$$

- Un coefficient $S_{j,i}$ positif signifie qu'une augmentation du facteur préexponentiel A_i provoquera une augmentation de la fraction massique Y_j de l'espèce j.
- Un coefficient $S_{j,i}$ négatif signifie qu'une augmentation du facteur préexponentiel A_i provoquera une diminution de la fraction massique Y_j de l'espèce j.

Le calcul des coefficients $S_{j,i}$ pour l'espèce j est effectué par le code PSR si le mot clé SEN suivi du nom de l'espèce j est mentionné dans le fichier psr.in. Les valeurs

des coefficients $S_{j,i}$, supérieures à un seul fixé par les concepteurs du code, sont données dans le fichier de sortie psr.out.

4.2.6.2.1 Analyse des voies réactionnelles

L'analyse des voies réactionnelles consiste à déterminer pour chaque réaction *i* sa contribution absolue $c_{i,k}$ à la vitesse de formation (si $c_{i,k} > 0$) ou de consommation (si $c_{i,k} < 0$) de l'espèce *k* avec $c_{i,k} = \gamma_{k,i} r_i$ où $\gamma_{k,i}$ est le nombre stœchiométrique de l'espèce k dans la réaction *i* et r_i la vitesse nette de la réaction *i*.

Par commodité on détermine une contribution normalisée $\overline{c_{i,k}}$ en divisant la contribution absolue, soit par la vitesse de formation $r_{f,k}$, soit par la vitesse de consommation $r_{c,k}$.

- La contribution normalisée à la vitesse de formation est calculée par l'expression suivante :

$$\overline{c_{i,k}} = \frac{c_{i,k}}{r_{f,k}} \text{ où } r_{f,k} = \sum_{i=1}^{I} c_{i,k} \text{ avec } c_{i,k} > 0$$

- La contribution normalisée à la vitesse de consommation est calculée par l'expression suivante :

$$\overline{c_{i,k}} = \frac{c_{i,k}}{r_{c,k}} \text{ où } r_{c,k} = \sum_{i=1}^{I} c_{i,k} \text{ avec } c_{i,k} < 0$$

Le calcul des contributions absolues, des contributions normalisées, de la vitesse de formation et de la vitesse de consommation est effectué par le code PSR pour une espèce donnée si le mot clé ROP suivi du symbole de l'espèce *k* est mentionné dans le fichier psr.in. Les valeurs de $c_{i,k}$, $\overline{c_{i,k}}$, $r_{f,k}$ et $r_{c,k}$ sont données dans le fichier de sortie psr.out.

L'analyse des voies réactionnelles permet de construire des schémas réactionnels mettant en évidence les voies principales de consommation et de formation des espèces chimiques mises en jeu dans le modèle cinétique détaillé.

4.3 Programmes de post-traitement des résultats d'un calcul effectué avec le code SENKIN

4.3.1 Programme TIMTEMP

Le fichier binaire de résultats *save* généré par SENKIN a une taille énorme puisqu'il contient les résultats des calculs à chaque pas de temps, ces pas de temps étant très petits en raison de la raideur du système. La représentation graphique et l'analyse des profils temporels de pression, de température et des espèces ne nécessitent pas un découpage temporel aussi fin que celui exigé par la résolution du système d'équations différentielles couplées.

Le laboratoire PC2A a élaboré un programme de post-traitement TIMTEMP ayant pour première fonction de réduire la taille du fichier *save.* Le principe de la réduction est basé sur une analyse de l'évolution de la pente du profil temporel de température *T(t)*. La réactivité du système et les profils de concentration des espèces sont intimement liés à l'évolution de la température : lorsque la pente du profil *T(t)* est importante la réactivité évolue rapidement et inversement. Le programme TIMTEMP sauvegarde les résultats avec une fréquence, qui est faible lorsque la pente est faible,

et qui augmente lorsque le gradient devient plus important, comme lors de l'augmentation de température associée à la flamme froide. La seconde fonction de TIMTEMP est de créer un fichier texte *tpT* contenant les profils temporels de pression *p(t)* et de température *T(t)*. Les valeurs de *p* et *T* sont enregistrées à la fréquence de sauvegarde déterminée par TIMTEMP. La troisième fonction de TIMTEMP est de déterminer le délai de flamme froide lors d'une auto-inflammation en deux stades. Celui-ci est défini comme le temps correspondant à la réactivité maximum durant la flamme froide c'est-à-dire le point pour lequel la pente du profil *T(t)* est maximum dans la zone de flamme froide. La fonction de sauvegarde des résultats de TIMTEMP étant associée à un calcul de la pente du profil *T(t)*, le programme relève le temps qui précède celui pour lequel la pente diminue pour la première fois. Les fichiers d'entrée sont le fichier binaire *save* et le fichier *timtemp.in*. Ce dernier contient :

- le nombre minimum de pas de temps à sauvegarder. Ce paramètre est à moduler en fonction de la valeur du délai d'auto-inflammation.
- le temps initial de la sauvegarde. Sauf exception ce paramètre est pris égal à zéro.
- le temps final de la sauvegarde. Généralement ce paramètre est pris égal au délai d'auto-inflammation mais il peut être plus faible si l'on désire une description plus détaillée d'une période de temps située avant l'auto-inflammation (par exemple, la zone de flamme froide).

Les fichiers de sortie sont le fichier binaire réduit de résultats *rsave*, le fichier texte *tpT.xls* contenant les profils *p(t)* et *T(t)* et le fichier texte *tcf* contenant le délai de flamme froide et le délai d'auto-inflammation.

4.3.2 Programme CKSENS

Le programme de post-traitement CKSENS extrait les coefficients de sensibilité de premier ordre $S_{j,i}$ du fichier binaire *save* généré avec les mots clés REST et SENS et les normalise. La normalisation se fait selon l'expression suivante tirée de l'équation 4.9 :

$$\overline{S_{j,i}}(t) = \frac{A_i}{Z_j(t)} S_{j,i}(t) \qquad \text{Eq. 4.14}$$

Les valeurs de $Z_j(t)$ étant également sauvegardées dans le fichier *save*, le calcul du coefficient $S_{j,i}$ est aisé. Le programme CKSENS a été développé au laboratoire pour réaliser une analyse des coefficients de sensibilité calculés par SENKIN. Ses fonctions sont les suivantes :
- calculer les coefficients de sensibilité normalisés relatifs à la température ou/et à des espèces données.
- classer les réactions du mécanisme en fonction de la valeur absolue de leurs coefficients de sensibilité normalisés.

Le fichier d'entrée *cksens.in* contient : (1) le nom du fichier binaire de résultats *rsave*, (2) le temps initial et final de l'analyse, (3) le temps et le numéro de l'espèce pour lesquels les réactions sont classées par ordre décroissant de leur coefficients de sensibilité pour effectuer éventuellement une réduction du mécanisme, (4) les numéros d'espèces pour lesquelles nous souhaitons extraire leurs coefficients de sensibilité et (5) les numéros de réactions pour lesquelles nous demandons d'afficher les coefficients de sensibilité par rapport aux variables étudiées. Les numéros des espèces et des réactions sont accessibles dans le fichier de sortie texte de l'interpréteur CHEMKIN *ckinterp.out*. Les fichiers de sortie sont au nombre de cinq. Le fichier *cksensp* contient

les valeurs temporelles de coefficients de sensibilité des vingt premières réactions qui ont les plus grands coefficients de sensibilité positifs par rapport à la température ou/et à des espèces demandées. Le fichier *cksensn* a le même contenu que le fichier *cksensp* mais pour les réactions qui ont des coefficients de sensibilité négatifs. Le fichier *cksensr* contient les valeurs temporelles de coefficients de sensibilité des réactions souhaitées par rapport à la température ou/aux espèces demandées. Le fichier *cksensm* contient les réactions qui ont les plus grands coefficients de sensibilité négatif ou positif par rapport à la température ou/aux espèces demandées. Le fichier *cksens.out* contient le classement de toutes les réactions du mécanisme suivant l'ordre décroissant des valeurs absolues de leurs coefficients de sensibilité.

4.3.3 Programme CKVITE

Un mécanisme de cinétique chimique détaillé inclut des réactions consécutives, compétitives, et des réactions réversibles. Il est très difficile de prévoir quelles sont les réactions prépondérantes du processus chimique ainsi que le sens d'évolution des réactions qui sont supposées réversibles. En effet, dans la majorité des cas la constante de vitesse inverse k_r des réactions réversibles est calculée par CKLIB à partir de la constante de vitesse directe k_f et de la constante d'équilibre K_c de la réaction, on a donc aucune idée de sa valeur.

L'analyse des flux réactionnels ou analyse de vitesse pour une espèce a justement pour but d'identifier les réactions prépondérantes pour sa formation et sa consommation. En réalisant cette analyse pour plusieurs espèces on peut établir le diagramme des réactions prépondérantes du mécanisme à un instant donné. En répétant cette procédure à différents temps on accède au comportement dynamique du processus chimique. Le programme CKVITE a été développé au laboratoire pour réaliser cette analyse. Ses fonctions sont les suivantes :

- calculer pour chaque réaction i sa contribution $c_{i,k}$ à la vitesse de formation (si $c_{i,k} > 0$) ou de consommation (si $c_{i,k} < 0$) de l'espèce k, avec $c_{i,k} = \nu_{k,i}\ r_i$ où $\nu_{k,i}$ est le nombre stœchiométrique de l'espèce k dans la réaction i et r_i la vitesse nette de la réaction i.
- classer par ordre d'importance les réactions formant et consommant l'espèce k. Le classement s'effectue sur la valeur absolue de la contribution de la réaction, cumulée entre le temps initial du calcul t_0 et un temps final d'analyse t_f fixé. La contribution est normée à chaque pas de temps j en divisant celle-ci par la vitesse de formation ou de consommation de l'espèce concernée.

pour la formation $\sum_{t_j=t_0}^{t_f} \frac{c_{i,k}(t_j)}{v_{form,k}(t_j)}$ où $v_{form,k}(t_j)$ est la vitesse de formation de l'espèce k au temps t_j définie par $v_{form,k}(t_j) = \sum_i c_{i,k}(t_j)$ avec $c_{i,k}(t_j) > 0$.

pour la consommation $\sum_{t_j=t_0}^{t_f} \frac{c_{i,k}(t_j)}{v_{cons,k}(t_j)}$ où $v_{cons,k}(t_j)$ est la vitesse de consommation de l'espèce k au temps t_j définie par $v_{cons,k}(t_j) = \sum_i c_{i,k}(t_j)$ avec $c_{i,k}(t_j) < 0$.

Le fichier d'entrée *ckvit.in* contient le nom de l'espèce k et le temps final d'analyse t_f. Les autres fichiers d'entrée sont le fichier *cklink* et le fichier *rsave*. Les fichiers de sortie sont au nombre de trois. Le fichier *ckvitf* contient les profils temporels de la vitesse de formation de l'espèce $v_{form,k}(t)$, de la vitesse nette de l'espèce $v_k(t)$

et des contributions $c_{i,k}(t)$ des réactions formant cette espèce. Le fichier *ckvitd* contient les profils temporels de la vitesse de consommation de l'espèce $v_{cons,k}(t)$, de la vitesse nette de l'espèce $v_k(t)$ et des contributions $c_{i,k}(t)$ des réactions consommant cette espèce. Le fichier *ckvitr* contient la liste des équations bilan des réactions prépondérantes pour la formation de l'espèce considérée suivie de celle des réactions prépondérantes pour la consommation de l'espèce considérée.

4.3.4 Programme CKPROF

Ce programme, construit au laboratoire, permet de réaliser l'extraction des profils de concentration d'une série d'espèces pour un intervalle de temps donné à partir du fichier binaire de résultats *rsave*.

Le fichier d'entrée *ckprof.in* contient les numéros d'espèces pour lesquelles les profils de concentration sont souhaités. Les autres fichiers d'entrée sont le fichier *cklink* et le fichier *rsave*. Le fichier de sortie *ckprof.out* contient une liste des concentrations temporelles des espèces demandées. Quatre options de concentrations d'espèces sont accessibles : fraction molaire, fraction massique, concentration molaire (mole/cm^3) et pourcentage en carbone.

4.4 Réalisation des calculs de modélisation

4.4.1 Avec le code SENKIN

Les calculs de modélisation sont effectués par des supercalculateurs de l'IDRIS (Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique). L'IDRIS est une unité propre du CNRS rattachée au département des Sciences et Technologies de l'Information et de la Communication mais dont la vocation est interdépartementale. C'est le centre majeur du CNRS pour le calcul numérique intensif de très haute performance. La connexion avec le supercalculateur s'effectue par un protocole TELNET. Le langage de dialogue avec le supercalculateur est le langage UNIX. Les calculs ont été effectués sur le supercalculateur ZAHIR (IBM REGATTA POWER 4).

Les calculs correspondant à plusieurs simulations ayant des caractéristiques communes sont regroupés et lancés par l'intermédiaire d'une procédure appelée "*job*" dans la terminologie UNIX. Il s'agit d'un fichier qui contient une série de commandes UNIX qui permet de gérer des calculs successifs. En fonction de son temps total CPU estimé le *job* est mis en file d'attente et est rangé dans une classe définissant un ordre de priorité pour son lancement. Dans notre cas le mécanisme du diméthyléther étant de taille petite (290 réactions), les résultats des calculs sont disponibles en moins de 2 min.

Les transferts de fichiers entre le micro-ordinateur et le supercalculateur sont réalisés par un protocole FTP (File Transfer Processing). La compilation et l'exécution de CKINTERP, de la librairie de programmes de CHEMKIN, de SENKIN et des programmes de post-traitement ainsi que certaines manipulations sur les fichiers d'entrée et de sortie sont effectuées via des procédures UNIX (suites d'instructions en langage UNIX) analogues aux fichiers BATCH en langage DOS. Le contenu des fichiers de sortie est visualisé sur le micro-ordinateur avec les programmes WORD et EXCEL.

4.4.2 Avec le code PSR

Les commandes d'exécution du code de calcul PSR n'étant pas adaptées à la terminologie UNIX, une version PC (PSR 2.4 associée à CHEMKIN II version 4.4) a été utilisée pour la réalisation des calculs concernant la modélisation des profils de concentration des espèces présentes dans le mécanisme du DME en fonction de la température. La petite taille du mécanisme du DME (290 réactions) rend les calculs rapides et les résultats sont disponibles en moins de 2 min. Le contenu des fichiers de sortie est visualisé avec les programmes WORD et EXCEL.

4.5 Modélisation de l'oxydation et de l'auto-inflammation du DME

4.5.1 Etude bibliographique des modèles existants

La modélisation de l'oxydation et de l'auto-inflammation du DME a déjà fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [18-25] et plusieurs modèles détaillés ont été proposés mais seules les versions Curran (2000) [24, 25] et Dagaut (2001) [22] ont été validées dans un large domaine de température (550-1300 K), de pression (1-40 bar) et de richesse (0,2-2). Dibble et al. [18] et Alzueta et al. [19] ont également proposé des modèles.

4.5.1.1 Le modèle de Dibble et al.

Le modèle de Dibble et al. [18] est composé de 57 espèces et 187 réactions. Il a été élaboré pour prédire les délais d'auto-inflammation du méthane, du méthanol, du diméthyléther et du diméthoxyméthane (DMM). Pour construire leur mécanisme, les auteurs ont utilisé le mécanisme d'oxydation du méthane établi par Westbrook (1977) [26] auquel ils ont ajouté les réactions d'oxydation du méthanol, du DME et DMM. Les auteurs ont estimé plusieurs constantes de vitesse de réaction de radicaux avec le DME et le DMM par analogie avec des réactions de ces radicaux avec le méthanal et le méthanol. Le modèle a été testé uniquement sur des mesures expérimentales obtenues lors de l'oxydation, la pyrolyse et l'auto-inflammation du DME, du DMM et du méthanol dans un réacteur à volume constant (mesure de concentration des produits d'oxydation et des délais d'auto-inflammation). Le domaine de température est de 600 à 950 K et la pression est de 7 à 49 bar. Les auteurs n'ayant pas pu nous fournir leur modèle, nous ne l'avons pas testé sur nos résultats obtenus en MCR.

4.5.1.2 Le modèle d'Alzueta et al.

Le modèle d'Alzueta et al. [19] a été construit à partir du modèle de Glarborg et al. [27] qui a été développé pour décrire les interactions entre les hydrocarbures légers (C_1/C_2) et les oxydes d'azote NO_x. Un ensemble de réaction tenant compte de la cinétique d'oxydation du DME a été ajouté au mécanisme de Glarborg. Le modèle proposé par les auteurs a été validé dans un large domaine de température (600, 1500 K) et de richesse (0,01-2) mais uniquement à 1,03 bar et sur des profils de concentration d'espèces obtenus dans un réacteur à écoulement. Seul le sous-mécanisme du DME est publié dans l'article.

4.5.1.3 Les modèles de Dagaut et al.

Dagaut et al. ont construit une première version de leur modèle en 1996 [20] (valable à haute température) à partir des mécanismes de l'éthanal et de l'oxyde d'éthylène [28, 29] développés pour la modélisation de la cinétique d'oxydation

des hydrocarbures légers (C_1-C_3). Ils ont ajouté douze réactions spécifiques de l'oxydation du DME :

- décomposition thermique du DME $CH_3OCH_3 = CH_3O + CH_3$.
- réaction d'initiation avec O_2 $CH_3OCH_3 + O_2 = CH_3OCH_2^{\circ} + HO_2$
- réactions de propagation mettant en jeu le DME et les radicaux H, O, OH, HO_2, CH_3 et CH_3O $CH_3OCH_3 + X = CH_3OCH_2^{\circ} + HX$
- décomposition thermique du radical méthoxyméthyle ($CH_3OCH_2^{\circ}$) pour former CH_3 et CH_2O $CH_3OCH_2^{\circ} = CH_2O + CH_3$
- réaction du radical $CH_3OCH_2^{\circ}$ avec O_2 $CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 = 2\ CH_2O + OH$
- réaction du radical $CH_3OCH_2^{\circ}$ avec HO_2 $CH_3OCH_2^{\circ} + HO_2 = CH_3O + CH_2O + OH$
- réaction du radical $CH_3OCH_2^{\circ}$ avec CH_3 $CH_3OCH_2^{\circ} + CH_3 = C_2H_5 + CH_3O$

Les paramètres cinétiques des réactions du DME avec H, OH, CH_3 et de sa décomposition ont été obtenus en effectuant un lissage à partir des données de la littérature. Pour les autres réactions du DME et du radical $CH_3OCH_2^{\circ}$, les auteurs ont estimé les paramètres cinétiques par analogie avec des réactions similaires. Le mécanisme de cette première version contient 286 réactions et 43 espèces. Il a été validé avec des résultats obtenus en RPA (profils de concentration des espèces) dans un large domaine de température (800-1300 K), de richesse (0,2-2) et à deux pressions (1 et 10 atm).

Une deuxième version du modèle à été publiée en 1998 [21]. Le mécanisme contient 331 réactions et 55 espèces. Un sous-mécanisme tenant compte de la chimie d'oxydation du DME à basse température à été ajouté à la première version. Des mesures de concentration d'espèces en RPA entre 550 et 800 K ont été utilisées pour valider cette extension du modèle à basse température. Des mesures de délais d'auto-inflammation en TAC (1200-1600 K, 3,5, 13 et 40 bar) [57] ont été utilisées pour valider cette nouvelle version du mécanisme à haute température.

Dans la troisième version de leur modèle (53 espèces et 354 réactions) publiée en 2001 [22], les auteurs ont ajouté un sous mécanisme des oxydes d'azote pour tenir compte des interactions DME-NO_x. Ce modèle nous a été fourni sous deux versions : une version avec des constante de vitesse valable à 1 bar et une seconde version avec des constantes de vitesse valable à 10 bar. Le modèle a été validé sur des profils de concentration d'espèces obtenus en RPA (550, 800 K, 1 atm) et sur des délais d'auto-inflammation mesurés en TAC à 13 et 40 bar.

4.5.1.4 Les modèles de Curran et al.

Curran et al. ont publié deux versions d'un modèle d'oxydation du DME. La première version date de 1998 [23]. Le mécanisme de cette première version est composé des sous-mécanismes d'oxydation de H_2, CO et des hydrocarbures légers C_1-C_2 auxquels ils ont ajouté des réactions d'oxydation du DME. Le mécanisme complet comporte 78 espèces et 336 réactions. Il a été validé en utilisant les résultats obtenus en RPA [20] (800-1300 K, richesse 0,2-2,5, 1 et 10 atm) et en TAC (650-1300 K, $\phi = 1$, 13 et 40 bar) [57].

La deuxième version de leur modèle publiée en 2000 [24, 25] est une amélioration de la première version suite à des travaux expérimentaux réalisés en réacteur à écoulement par les auteurs. Cette nouvelle version contient le sous-mécanisme d'oxydation de l'acide formique identifié durant leur travail expérimental et le sous-mécanisme d'oxydation de la propanone qui n'a pas été identifiée expérimentalement. Le modèle est composé de 80 espèces et de 351 réactions. Il a été

validé dans un large domaine température (550-1300 K), de richesse (0,2-3,4) et de pression (1, 40 bar).

4.5.2 Schéma réactionnel du modèle 2001 de Dagaut et al.

La **Figure 4.3** présente le schéma réactionnel d'oxydation du DME établi à partir du modèle 2001 de Dagaut et al.. L'oxydation débute, soit par une attaque par les radicaux H, O, OH, HO_2, CH_3O et HCO_2 formant le radical méthoxyméthyle CH_3OCH_2, soit par une décomposition thermique formant les radicaux CH_3O et CH_3. A haute température le radical méthoxyméthyle se décompose pour former le méthanal et le radical méthyle, à basse température il additionne le dioxygène pour former le radical méthoxyméthylperoxyle $CH_3OCH_2O_2^{\circ}$. Ce radical initie la séquence réactionnelle de la chimie de basse température. Il subit d'abord un transfert interne d'hydrogène formant le radical $^{\circ}CH_2OCH_2O_2H$ qui additionne ensuite O_2 pour former le radical $^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H$ ($^{\circ}O_2QO_2H$) ou se décompose pour former deux molécules CH_2O et un radical OH. Le radical $^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H$ subit un transfert interne d'hydrogène et une rupture de la liaison O-O pour former l'agent de ramification dégénérée de basse température HO_2CH_2OCHO (hydroperoxyde du méthanoate de méthyle) et un radical OH.

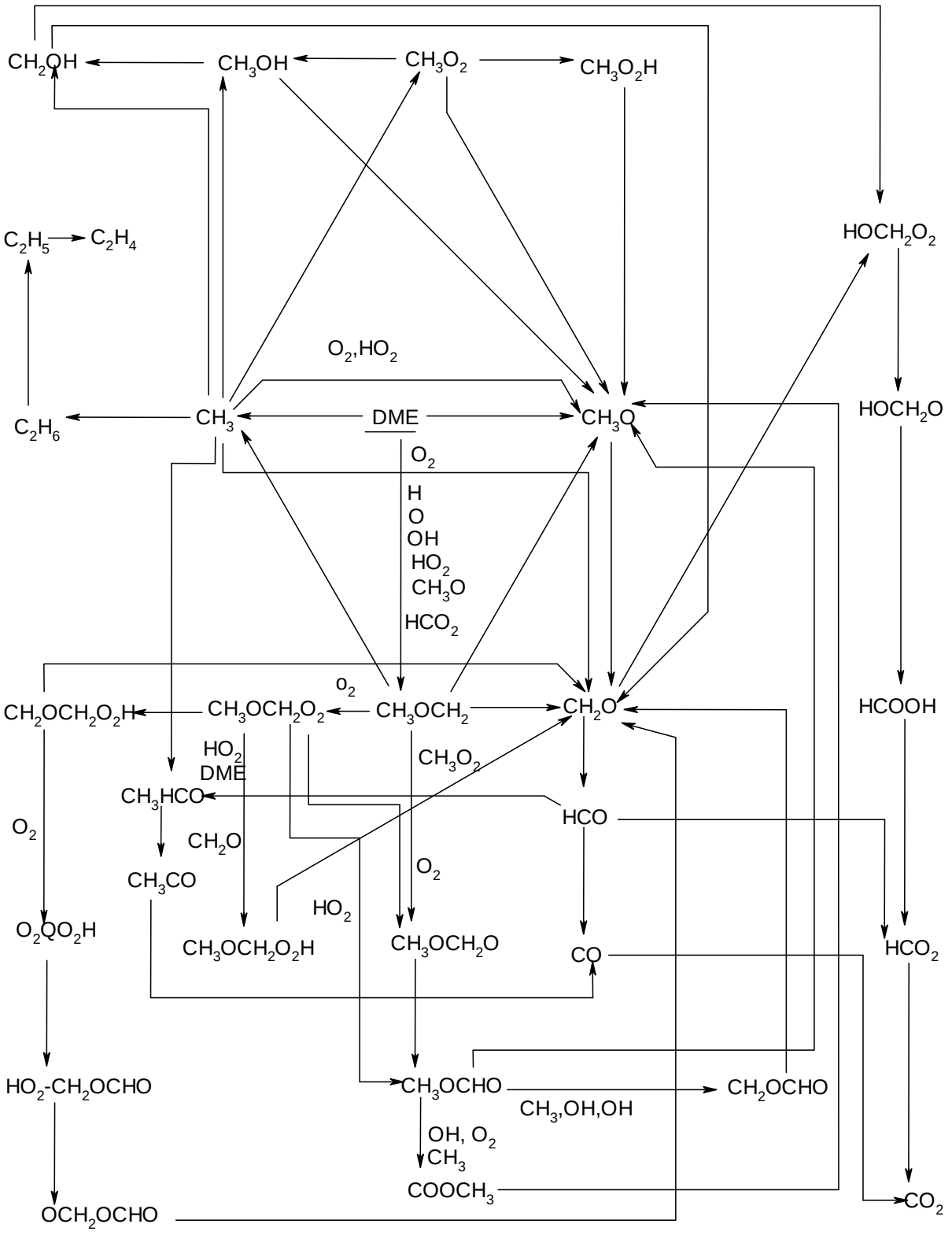


Figure 4.3 : Schéma réactionnel du mécanisme d'oxydation du DME de Dagaut et al..

L'agent de ramification subit une rupture de liaison O-O pour former les radicaux $^{\circ}OCH_2OCHO$ et OH : cette réaction constitue la ramification de basse température. Le radical $^{\circ}OCH_2OCHO$ se décompose en formant le méthanal et le radical HCO_2.

4.5.3 Schéma réactionnel du modèle 2000 de Curran et al.

La **Figure 4.4** présente le schéma réactionnel d'oxydation du DME établi à partir du modèle 2000 de Curran et al. Les voies réactionnelles sont identiques à celle proposé par Dagaut et al. à deux exceptions près :

- la réaction de décomposition thermique du DME n'est pas incluse.
- un sous-mécanisme d'oxydation de l'acétone à été ajouté. L'acétone est formée par recombinaison radicalaire des radicaux CH_3 et CH_3CO. La formation de CH_3CO provient du radical $^{\circ}CH_2CHO$ via un transfert interne d'hydrogène. Le radical $^{\circ}CH_2CHO$ est formé à partir de l'oxyde d'éthylène.

4.5.4 Analogies et différences entre les modèles de Dagaut 2001 et Curran 2000

La comparaison des schémas d'oxydation du DME des mécanismes de Dagaut et al. et Curran et al. montre que la structure des deux mécanismes est pratiquement identique. On retrouve la séquence réactionnelle de basse température :

$CH_3OCH_2O_2^{\circ} \rightarrow {}^{\circ}CH_2OCH_2O_2H$, $^{\circ}CH_2OCH_2O_2H + O_2 \rightarrow {}^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H$, $^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H \rightarrow HO_2CH_2OCHO + OH$, $HO_2CH_2OCHO \rightarrow {}^{\circ}OCH_2OCHO + OH$, $^{\circ}OCH_2OCHO \rightarrow HCO_2 + CH_2O$.
Dans le mécanisme de Curran et al. le radical $^{\circ}OCH_2OCHO$ subit également un transfert interne d'hydrogène formant le radical $HOCH_2OC^{\circ}O$. Ce radical se décompose en formant CO et le radical $HOCH_2O^{\circ}$.

A haute température il existe une différence entre les deux modèles ; si la décomposition thermique du radical $CH_3OCH_2 = CH_3 + CH_2O$ est présente dans les deux mécanismes celle du DME figure uniquement dans le modèle de Dagaut.

La voie de formation de l'acide méthanoïque est différente dans les deux mécanismes. Dans le mécanisme de Dagaut HCOOH est formé selon la séquence réactionnelle suivante :

$^{\circ}CH_2OH + O_2 \rightarrow HOCH_2O_2 + CH_3OCH_2$ ou $HCO \rightarrow HOCH_2O$, $HOCH_2O + O_2 \rightarrow HCOOH + HO_2$

Dans le mécanisme de Curran il est formé par la réaction suivante :

$$HOCH_2O^{\circ} \rightarrow HCOOH + H$$

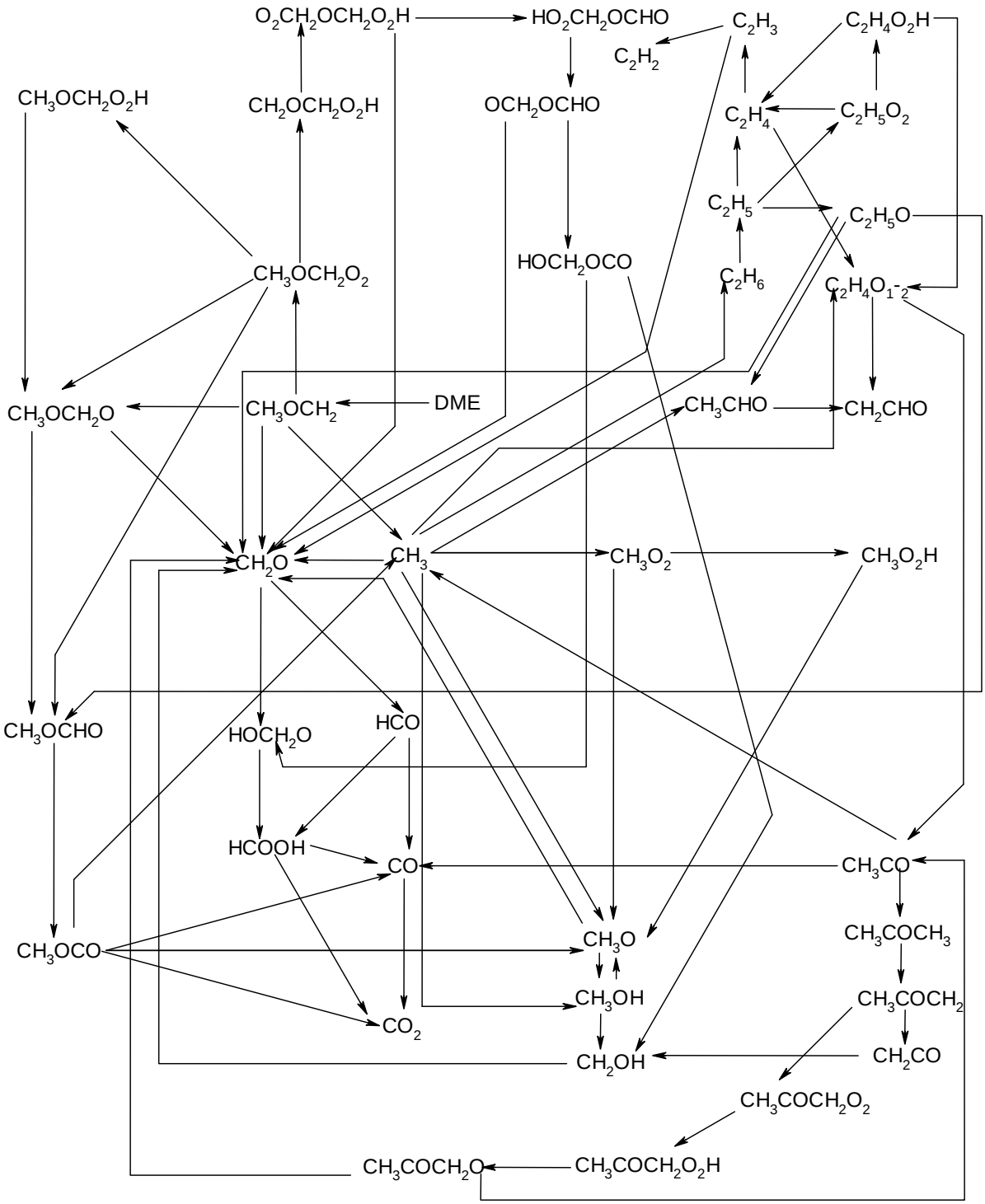


Figure 4.4 : Schéma réactionnel du mécanisme d'oxydation du DME de Curran et al.

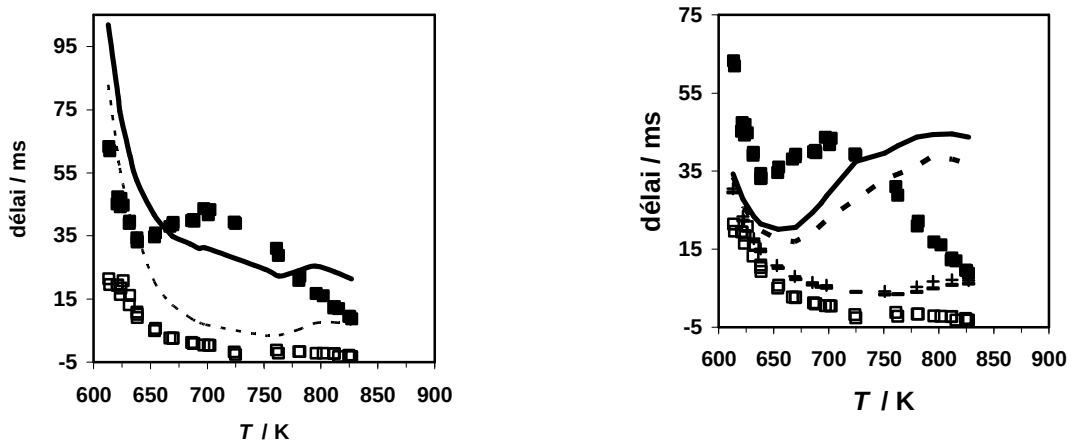
4.6 Confrontation modèles / expériences

4.6.1 Simulation des délais d'auto-inflammation et de flamme froide du DME

Les résultats expérimentaux obtenus en MCR pour l'oxydation du DME à basse température (600-900 K) constituent une nouvelle base de données qui a été utilisée pour tester les modèles de Dagaut et al. et Curran et al.

4.6.1.1 Avec les modèles de Dagaut 2001 et Curran 2000

La **Figure 4.5** présente la comparaison des délais d'auto-inflammation et de flamme froide expérimentaux et calculés avec les modèles de Curran (a) et Dagaut (b) pour des mélanges stœchiométriques DME/O_2/inerte avec une dilution de l'oxygène 79% et une pression initiale p_0 égale à 100 torr ; le domaine de pression en fin de compression p_1 est 1,73-2,49 bar.



(a) (b)

Figure 4.5 : Délais d'auto-inflammation du diméthyléther en fonction de la température de cœur T_c, ϕ = 1, dilution de l'oxygène 79%, p_o = 100 torr. Expérience (délai total ■, délai de flamme froide □). Modèles : (a) modèle de Curran, délai total (ligne continue), délai de flamme froide (ligne discontinue) et (b) modèle de Dagaut, délai total (version 1 bar : ligne continue, version 10 bar ligne discontinue), délai de flamme froide (version 1 bar : -, version 10 bar : +).

Les prédictions des deux modèles ne sont pas en bon accord avec l'expérience. Pour le modèle de Curran les délais d'auto-inflammation et de flamme froide sont surestimés à basse température et le coefficient négatif de température est mal positionné par rapport à l'expérience. Pour le modèle de Dagaut, quelque soit la version utilisée (version 1 bar ou version 10 bar) les délais d'auto-inflammation sont sous-estimés lorsque la température est inférieure à 725 K et surestimés au-delà de 725 K ; par contre les délais de flamme froide sont assez bien reproduits jusqu'à 700 K. Le coefficient négatif de température est mal positionné par rapport à l'expérience. Lorsque la température est supérieure à 675 K, les délais d'auto-inflammation prédits par la version 10 bar sont plus court que ceux prédits par la version 1 bar. Les délais de flamme froide sont eux peu sensibles à la pression.

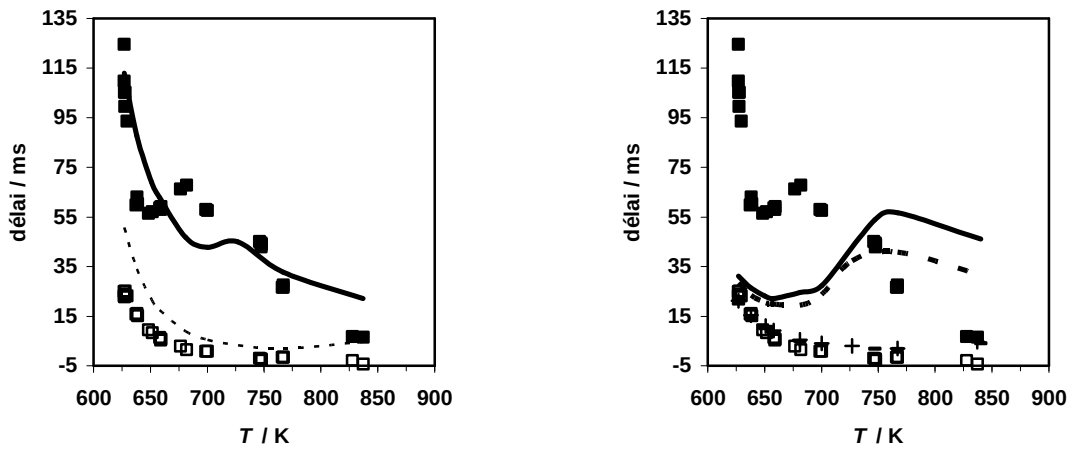
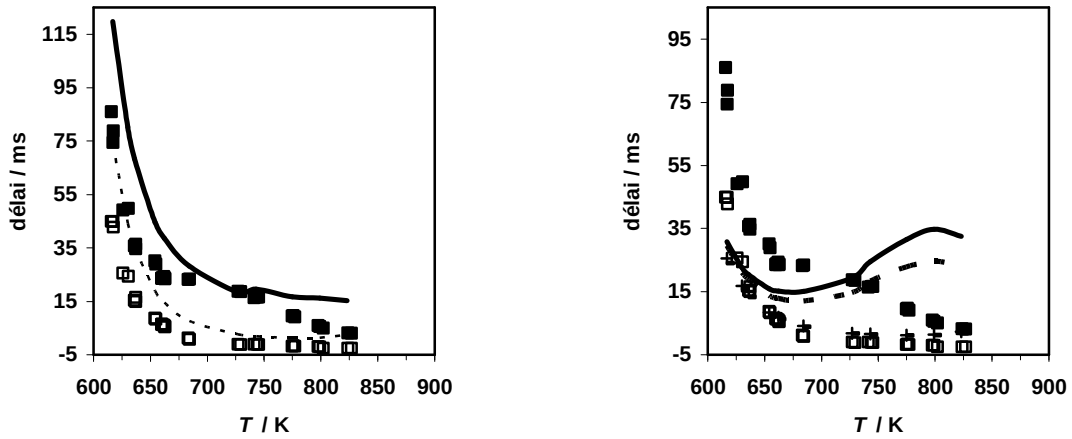


Figure 4.6 : Délais d'auto-inflammation du diméthyléther en fonction de la température de cœur T_c, ϕ = 0,5, dilution de l'oxygène 85%, p_0 = 260 torr. Expérience (délai total ■, délai de flamme froide □). Modèles : (a) modèle de Curran, délai total (ligne continue), délai de flamme froide (ligne discontinue) et (b) modèle de Dagaut, délai total (version 1 bar : ligne continue, version 10 bar ligne discontinue), délai de flamme froide (version 1 bar : -, version 10 bar : +).

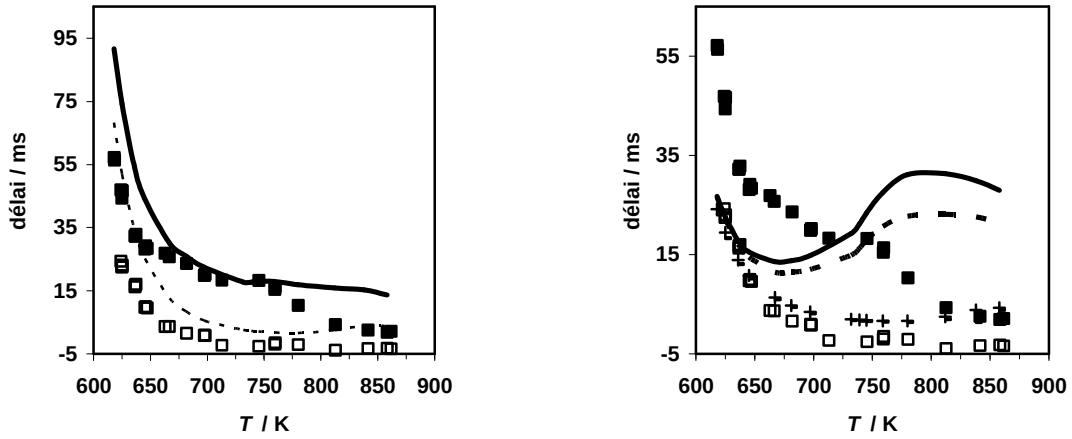
La **Figure 4.6** présente la comparaison des délais d'auto-inflammation et de flamme froide expérimentaux et calculés avec les modèles de Curran (a) et Dagaut (b) pour des mélanges DME/O_2/inerte avec une dilution de l'oxygène 85%, une richesse ϕ =0,5 et une pression initiale p_0 = 260 torr ; le domaine de pression en fin de compression p_1 est 4,65-6,45 bar. Le modèle de Curran et al. prédit relativement bien la limite d'auto-inflammation à basse température, surestime les délais de flamme froide et place la zone du CNT à plus haute température que dans l'expérience. Le modèle de Dagaut et al. n'est pas en mesure de reproduire les délais d'auto-inflammation mais prédit bien les délais de flamme froide sauf lorsque la température est supérieure à 775 K.

La **Figure 4.7** présente la comparaison des délais d'auto-inflammation et de flamme froide expérimentaux et calculés avec les modèles de Curran (a) et Dagaut (b) pour des mélanges DME/O_2/inerte avec une dilution de l'oxygène 85%, une richesse ϕ =0,5 et une pression initiale p_0 = 350 torr ; le domaine de pression en fin de compression p_1 est 6,22-8,27 bar. Le modèle de Curran et al. prédit bien la température limite d'auto-inflammation, surestime les délais d'auto-inflammation entre 625 et 675 K et au-delà de 750 K. Il surestime les délais de flamme froide et positionne la zone du CNT à plus haute température que dans l'expérience. La faible amplitude du CNT est bien reproduite par le modèle. Le modèle de Dagaut et al. ne reproduit pas les délais d'auto-inflammation mais prédit bien les délais de flamme froide.



(a) (b)

Figure 4.7 : Délais d'auto-inflammation du diméthyléther en fonction de la température de cœur T_c, ϕ = 0,5, dilution de l'oxygène 85%, p_0 = 350 torr. Expérience (délai total : ■, délai de flamme froide : □). Modèles : (a) modèle de Curran, délai total (ligne continue), délai de flamme froide (ligne discontinue) et (b) modèle de Dagaut, délai total (version 1 bar : ligne continue, version 10 bar ligne discontinue), délai de flamme froide (version 1 bar : -, version 10 bar : +).



(a) (b)

Figure 4.8 : Délais d'auto-inflammation du diméthyléther en fonction de la température de cœur T_c, ϕ = 0,5, dilution de l'oxygène 79%, p_0 = 200 torr. Expérience (délai total : ■, délai de flamme froide : □). Modèles : (a) modèle de Curran, délai total (ligne continue), délai de flamme froide (ligne discontinue) et (b) modèle de Dagaut, délai total (version 1 bar : ligne continue, version 10 bar ligne discontinue), délai de flamme froide (version 1 bar : -, version 10 bar : +).

La **Figure 4.8** présente les prédictions des modèles de Dagaut et al. et Curran et al. pour un mélange DME/O_2/inerte, ϕ =0,5, dilution de l'oxygène 79%, pression initiale p_0 = 200 torr ; le domaine de pression en fin de compression p_1 est 3,59-4,92 bar. Le modèle de Curran et al. prédit assez bien les délais d'auto-inflammation sauf au-delà de 750 K et surestime les délais de flamme froide à basse température. La faible amplitude du CNT est bien reproduite par ce modèle. Le modèle de Dagaut et al. ne reproduit pas les délais d'auto-inflammation mais prédit bien les délais de flamme froide jusqu'à 700 K, au-delà de cette température il les surestime.

4.6.1.2 Avec description de la zone de fall off pour neuf réactions du modèle de Dagaut et al.

En machine à compression rapide la pression en fin de compression varie en fonction de la pression initiale et de la composition du gaz inerte. L'utilisation des versions 1 bar et 10 bar du mécanisme de Dagaut n'est donc pas appropriée puisque les valeurs des paramètres cinétiques des réactions dépendantes de la pression ont été calculées, soit à 1 bar, soit à 10 bar alors que la pression en fin de compression varie de 1,7 à 8,67 bar. Pour tenir compte de l'effet de la pression, nous avons introduit le formalisme de Troe dans le modèle de Dagaut et al. Le **Tableau 4.1** présente les paramètres cinétiques de neuf réactions dépendantes de la pression de la version 1 bar du modèle. Le **Tableau 4.2** présente les paramètres cinétiques de ces réactions écrits sous le formalisme de Troe que nous a fourni Dagaut. Le **Tableau 4.3** présente les valeurs du facteur d'efficacité du troisième corps M pour trois des neuf réactions dépendantes de la pression. Le paragraphe suivant décrit le formalisme de Troe.

Dans la zone de fall off (**Figure 4.9**) la dépendance en pression de la constante de vitesse k_{uni} n'est pas linéaire. Une première expression a été proposée à partir des travaux de Lindemann et de Christiansen [30, 31].

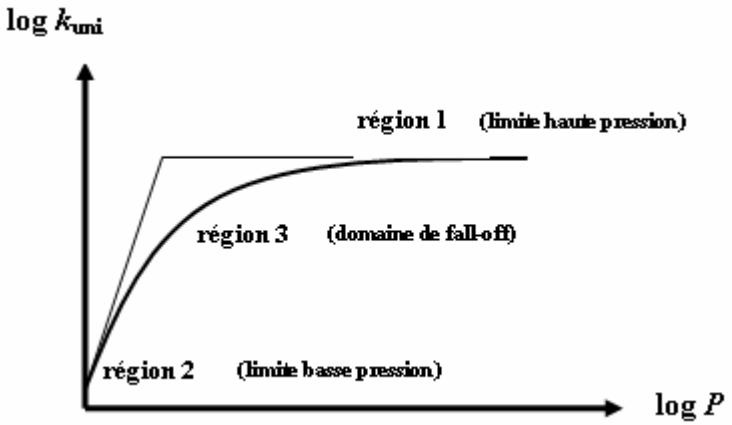


Figure 4.9 : Dépendance en pression de la constante de vitesse d'une réaction unimoléculaire.

A + M $\rightarrow$ A* + M (activation, constante de vitesse k_1)

A* + M $\rightarrow$ A+ M (désactivation, constante de vitesse k_2)

A* $\rightarrow$ produits (décomposition, constante de vitesse k_3)

En appliquant le principe de l'état quasi-stationnaire à la molécule excitée A*, on obtient l'expression : $[A^*] = \dfrac{k_1[A][M]}{k_2[M]+k_3}$

$$\frac{d[produits]}{dt} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3[M]}{k_2[M]+k_3}[A] = K[A]$$

- A basse pression $k_2[M] << k_3$ alors $K = k_1[M] = k_0[M]$
- A haute pression $k_2[M] >> k_3$ alors $K = k_1k_3/k_2 = k_\infty$

$$k_{uni} = k_\infty \frac{P_r}{1+P_r} \qquad \text{Eq. 4.15}$$

où $\frac{P_r}{1+P_r}$ est le facteur de Lindemann-Christiansen avec $P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty}$.

Des expériences ont montré que le modèle de Lindemann-Christiansen ne prédit pas bien la dépendance en pression dans la zone du fall off. Pour corriger la faiblesse de ce modèle Troe [32, 33] a proposé d'introduire un facteur correctif F tenant compte du transfert énergétique par collisions fortes et faibles dans l'équation 4.19. Il est donné par l'expression suivante :

$$\log F = \frac{\log F_{cent}}{1+\left(\frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)}\right)^2} \qquad \text{Eq. 4.16}$$

avec $$F_{cent} = (1-a)\exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a\exp\left(-\frac{T}{T^{*}}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right) \qquad \text{Eq. 4.17}$$

$$c = -0{,}4 - 0{,}67\log F_{cent} \qquad \text{Eq. 4.18}$$

$$n = 0{,}75 - 1{,}27\log F_{cent} \qquad \text{Eq. 4.19}$$

$$d = 0{,}14$$

où F_{cent} est la valeur de F au centre du domaine de pression caractérisé par la valeur de M qui vérifie $k_0[M] = k_\infty$. L'évaluation de F impose donc de déterminer quatre paramètres a, T^*, T^{**} et T^{***}.

L'équation 4.19 devient $$k_{uni} = k_\infty \frac{P_r}{1+P_r} F \qquad \text{Eq.4.20}$$

Réaction	*A*/mol-cm-s-K	n	E_a/calmol^{-1}	Référence
OH+ OH = H_2O_2	1,33E+16	-1,46	61	34
CH_4 = CH_3+ H	2,13E+31	-5,30	104906	35
CH_3+ CH_3 = C_2H_6	2,40E+38	-7,58	11359	36
C_2H_6 = C_2H_5+ H	2,08E+38	-7,08	106507	37
C_2H_5 = C_2H_4+ H	4,59E+25	-4,16	40479	38 (fit)
C_2H_2+ H = C_2H_3	4,53E+14	-0,71	2688	39
CHOCHO = CH_2O+ CO	1,18E+16	-1,28	50937	40
CHOCHO = CO + CO +H_2	6,52E+39	-7,70	67469	40
CH_3OH = CH_3 + OH	1,57E+46	-9,28	103522	41

Tableau 4.1 : Paramètres cinétiques des neuf réactions dépendantes de la pression du modèle de Dagaut et al. (valeurs données à 1 bar)

Réf	Réaction	k_0			k_∞				paramètres de Troe		
		A	n	E_a	A	n	E_a	a	T*	T**	*T****
42	OH + OH (+M)= H_2O_2 (+M)	2,21E+19	-0,76	0,0	7,224E+13	-0,37	0,0	0,5	1E+8	1E-6	-
35	CH_4 (+M) = CH_3 + H (+M)	4,51E+17	0,0	90815	2,400E+16	0,0	104920	0,64	1E-15	3195	12126
42	CH_3 + CH_3 (+M) = C_2H_6 (+M)	1,27E+41	-7,0	2762	3,612E+13	0,0	0,0	0,62	73	1180	-
GRI MECH 2.11	H + C_2H_5 (+M) = C_2H_6 (+M)	1,99E+41	-7,08	6685	5,210E+17	-0,99	1580	8422	125	2219	6882
42	C_2H_4 + H (+M)= C_2H_5 (+M)	2,80E+18	0,0	755,	3,973E+09	1,283	1292	0,76	40	1025	-
PRADO/MILLER CST (1998)	C_2H_2+ H(+M) = C_2H_3 (+M)	2,25E+40	-7,27	6577	2,340E+15	-0,90	3064	0,5	675	0,675	-
40	CHOCHO (+M) = CH_2O + CO (+M)	8,91E+16	0,0	49200	4,27E+12	0,0	50600	-	-	-	-
40, 43	CHOCHO (+M) = CO + CO + H_2 (+M)	2,57E+16	0,0	38400	1,072E+14	0,0	55100	-	-	-	-
44	CH_3+OH(+M) = CH_3OH(+M)	5,75E+41	-7,4	626	5,65E+13	0,1	0,0	0,025	1E-15	8000	3000

Tableau 4.2 : Paramètres cinétiques des neuf réactions introduites sous le formalisme de Troe dans le modèle 2001 de Dagaut et al. décrivant la zone de fall off. Unité : *A* en mol-cm-s-K, E_a en calmol^{-1}

Réf	Réaction	facteur d'efficacité					
		H_2	H_2O	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6
GRI MECH2.11	$H + C_2H_5$ (+M) = C_2H_6 (+M)	2	6	1.5	2	2	3
PRADO /MILLER CST (1998)	C_2H_2+ H(+M) = C_2H_3 (+M)	2	5	2	3	-	-
44	CH_3+OH(+M) = CH_3OH (+M)	2	16	2	3	-	-

Tableau 4.3 : Valeurs du facteur d'efficacité du troisième corps M pour les molécules H2, H2O, CO, CO2, CH4 et C2H6

Nous avons étudié l'effet de l'introduction du formalisme de Troe dans le modèle 2001 de Dagaut et al. Deux simulations ont été effectuées avec deux pressions initiales de 100 et 350 torr.

Nous appelons modèle1 le modèle 2001 de Dagaut et al. dans lequel nous avons introduit le formalisme de Troe pour les neuf réactions citées précédemment. Les **Figures 4.10 et 4.11** présentent la comparaison entre les délais expérimentaux et les délais calculés avec le modèle1. Les délais calculés avec le modèle de Dagaut versions 1 et 10 bar sont également reportés sur ces figures. Nous constatons que l'introduction du formalisme de Troe diminue les délais d'auto-inflammation par rapport aux versions 1 et 10 bar mais n'a pas d'effet sur les délais de flamme froide.

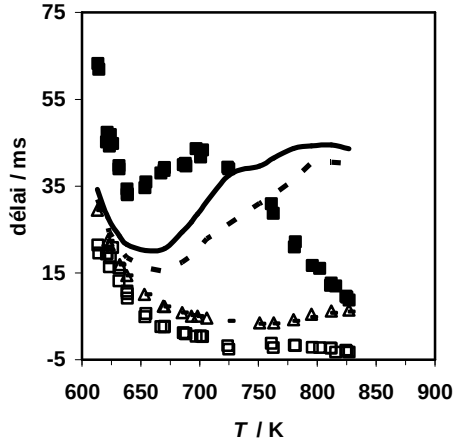


Figure 4.10 : Délais d'auto-inflammation du diméthyléther, ϕ = 1, dilution de l'oxygène 79%, p_o = 100 torr. Expérience (délai total : ■, délai flamme froide : □). Modèles : Dagaut version 1 bar (délai total : ligne continue, délai flamme froide : -) ; modèle1 (délai total : ligne discontinue, délai flamme froide : Δ).

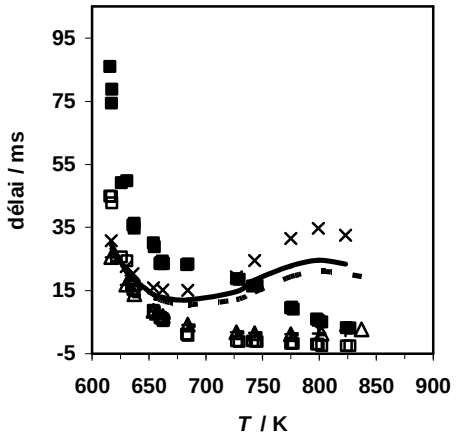


Figure 4.11 : Délais d'auto-inflammation du diméthyléther, ϕ = 0,5, dilution de l'oxygène 85%, p_o = 350 torr. Expérience (délai total : ■, délai flamme froide : □). Modèles : Dagaut version 1 bar (délai total : ×, délai flamme froide : -) ; Dagaut version 10 bar (délai total :ligne continue, délai flamme froide : +) ; modèle1 (délai total : ligne discontinue, délai flamme froide : Δ).

4.6.1.3 Comparaison des prédictions des modèles de Curran et al. et Dagaut et al.

La modélisation des délais d'auto-inflammation et de flamme froide du DME a été réalisée avec les modèles 2001 de Dagaut et al. et 2000 de Curran et al. Globalement, les deux modèles ne sont pas en mesure de reproduire la zone du CNT. Lorsque le coefficient négatif de température est moins marqué (**Figure 4.7** et **Figure 4.8**) le modèle 2000 de Curran et al. simule assez bien les délais d'auto-inflammation sauf à haute température mais surestime les délais de flamme froide quelle que soit la température. Le modèle 2001 de Dagaut et al. simule bien les délais de flamme froide sauf à haute température mais n'est pas en mesure de reproduire les délais d'auto-inflammation.

Les paragraphes suivants présentent les différentes modifications apportées aux deux mécanismes pour améliorer l'accord expérience-modélisation.

4.6.1.4 Avec ajout de la réaction $CH_3OCH_2 + O_2 = 2\ CH_2O + OH$

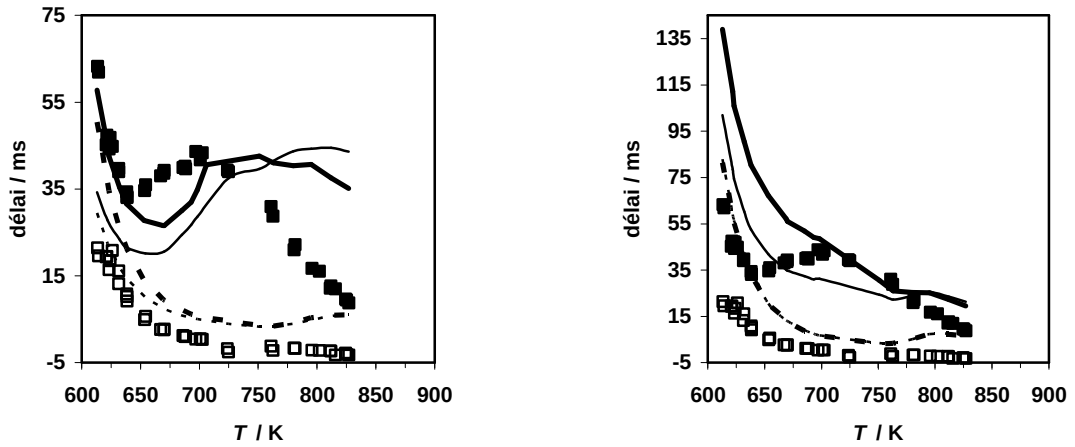
D'après les travaux d'Alzueta et al. [19] le radical méthoxyméthyle peut réagir avec le dioxygène pour former par voie directe 2 CH_2O et OH.

$CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 = 2\ CH_2O + OH$ réaction 4.15

D'après les **Figures 4.10 et 4.11** le modèle1 est trop réactif à basse température ; nous attribuons cette réactivité élevée à basse température, à la séquence réactionnelle $CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 \rightarrow CH_3OCH_2O_2^{\circ} \rightarrow {}^{\circ}CH_2OCH_2O_2H \rightarrow {}^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H \rightarrow HO_2CH_2OCHO$ qui forme l'agent de ramification dégénérée de basse température. Pour abaisser cette réactivité nous avons introduit dans le modèle1 la réaction 4.15 proposé par Alzueta et al. qui est une autre voie de consommation du radical CH_3OCH_2. Le nouveau modèle obtenu est appelé modèle2.

Alzeuta et al. ont proposé pour cette réaction une expression d'Arrhenius à deux paramètres (E_a = -1700 cal/mol et A = 2,5×10^{11} cm^3/mole.s) basé sur les travaux de Sehested et al. [45], [46].

La réaction 4.15 étant une réaction compétitive avec la réaction $CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 = CH_3OCH_2O_2^{\circ}$ qui est la première étape de la séquence réactionnelle conduisant à la formation de l'agent de ramification dégénérée de basse température, son introduction devrait entraîner une diminution de la réactivité à basse température. La réaction 4.15 a également été introduite dans le modèle 2000 de Curran et al. Le nouveau modèle obtenu est appelé modèle de Curran modifié.



(a) (b)

Figure 4.12: délais d'auto-inflammation du DME, ϕ = 1, dilution de l'oxygène 79 %, P_o = 100 Torr. Expérience (délai total : ■, délai de flamme froide : □), modèles (délai total : ligne continue, délai de flamme froide : ligne discontinue) (a) modèle1 : trait fin, modèle2 : trait épais. (b) modèle 2000 de Curran : trait fin, modèle de Curran modifié : trait épais.

La **Figure 4.12** montre les résultats de simulation obtenus avec le modèle1, le modèle de Curran, le modèle2 et le modèle de Curran modifié.

L'effet de l'introduction de la réaction 4.15 sur les prédictions des deux modèles est net. Nous constatons une augmentation des délais d'auto-inflammation jusqu'à 775 K, au-dessus de cette température les délais d'auto-inflammation sont accrus (modèle2) ou inchangés (modèle de Curran modifié). Dans le cas du modèle2 les délais de flamme froide sont augmentés jusqu'à 700 K et pratiquement inchangés au-delà de 700 K. Dans le cas du modèle de Curran modifié nous ne constatons pas d'effet sur les délais de flamme froide. Nous concluons que l'introduction de la réaction 4.15 a un effet négatif sur l'accord expérience-modélisation dans le cas du modèle de Curran. Par contre dans le cas du modèle1 il y a deux effets positifs :

- La température limite d'auto-inflammation est maintenant parfaitement reproduite avec un accord parfait entre les délais calculés et expérimentaux dans l'intervalle de température 610-640 K.
- Le délai maximum de la zone du CNT calculé par le modèle2 coïncide avec le délai maximum expérimental. Cependant le début de la zone du CNT est prédit trop tard par le modèle2 (vers 675 K contre 650 K expérimentalement). De plus au-delà de 700 K les délais prédits par le modèle2 ne diminuent pratiquement pas alors qu'expérimentalement nous observons une diminution très importante.

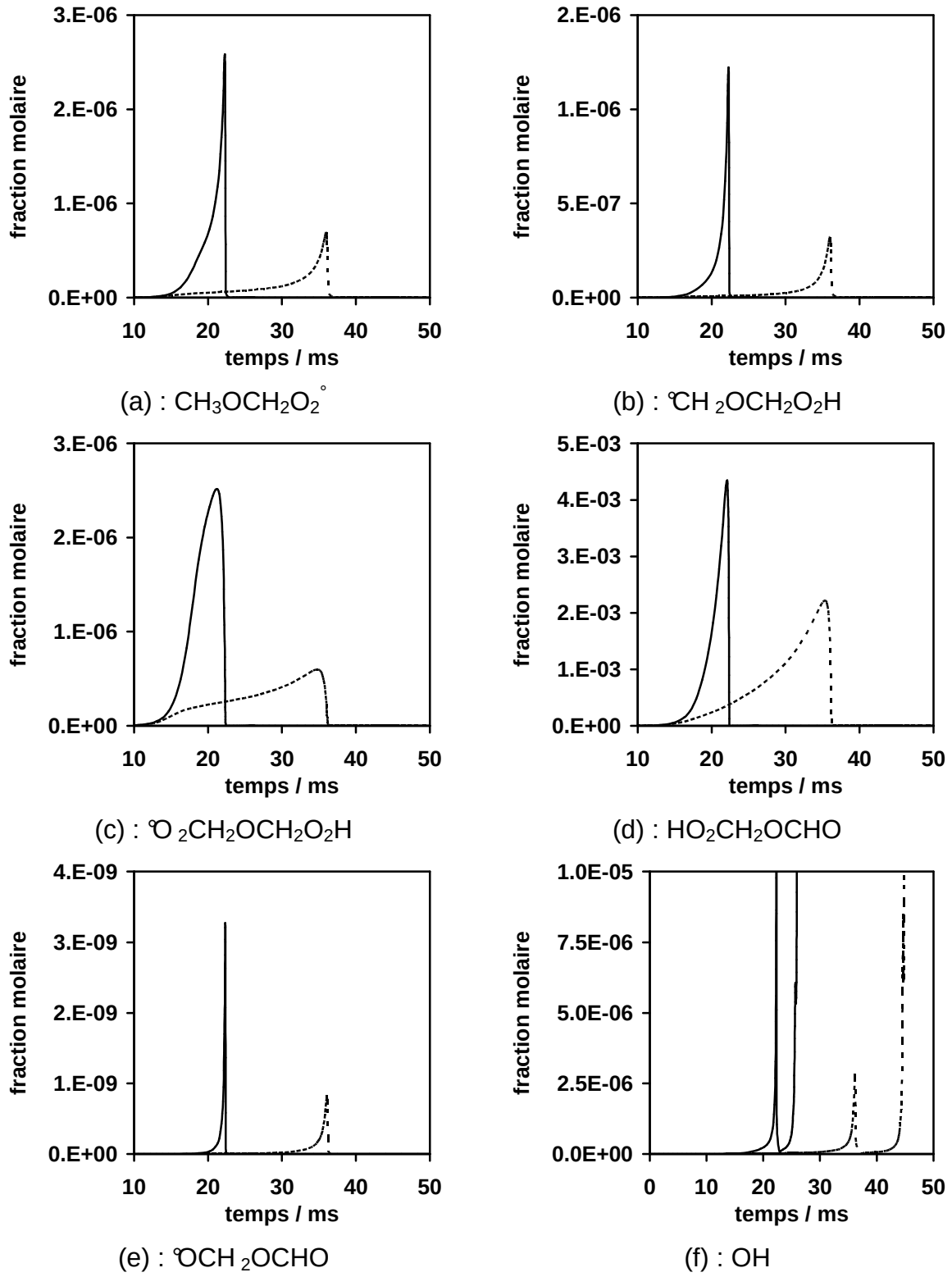


Figure 4.13 : Profils temporels simulés des fractions molaires des espèces formées lors de l'auto-inflammation en deux stades d'un mélange DME/O_2/inerte (ϕ = 1, dilution de l'oxygène 79 %, p_0 = 100 torr, T_c = 622 K, p_1 = 1,75 bar). Modèle1 (ligne continue, délai total = 25,67 ms et délai flamme froide = 22,53 ms), modèle2 (ligne discontinue, délai total = 45 ms et délai flamme froide = 36,43 ms).

La **Figure 4.13** présente les profils temporels simulés des fractions molaires de plusieurs espèces lors de l'auto-inflammation en deux stades d'un mélange DME/O2/inerte. Les espèces sont celles intervenant dans la séquence réactionnelle aboutissant à la ramification de basse température ainsi que le radical OH. Les modèles utilisés sont le modèle1 et le modèle2. Le modèle1 prédit le premier stade à 22,53 ms et le second stade à 25,67 ms, tandis que le modèle2 prédit le premier stade à 36,43 ms et le second stade à 45 ms.

La fraction molaire du radical $CH_3OCH_2O_2^{\circ}$ prédite par le modèle2 est presque trois fois inférieure à celle prédite par le modèle1. Le **Tableau 4.4** présente les résultats d'une analyse de flux réactionnels pour la consommation du radical $CH_3OCH_2^{\circ}$ dans les conditions de la **Figure 4.13**. Dans le modèle2 la réaction $CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 \Rightarrow 2CH_2O + OH$ (réaction 4.15) consomme 25,5% du radical $CH_3OCH_2^{\circ}$ par rapport au modèle1, l'introduction de la réaction 4.15 provoque une diminution d'environ 7% de la consommation du radical $CH_3OCH_2^{\circ}$ par la réaction $CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 = CH_3OCH_2O_2$.

Comme les espèces $^{\circ}CH_2OCH_2O_2H$, $^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H$, HO_2CH_2OCHO et $^{\circ}OCH_2OCHO$ sont formées à partir du radical $CH_3OCH_2O_2^{\circ}$, ceci explique que leurs fractions molaires prédites par le modèle2 soient inférieures à celle prédites par le modèle1. Au premier stade d'inflammation, le maximum de la fraction molaire des radicaux OH prédit par le modèle2 est quatre fois inférieur à celui prédit par le modèle1.

réactions consommant le radical $CH_3OCH_2^{\circ}$	modèle1	modèle2
$CH_3OCH_2^{\circ} = CH_2O + CH_3$	69,3%	59,1%
$CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 = CH_3OCH_2O_2$	20,6%	12,8%
$CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 \Rightarrow 2CH_2O + OH$	inexistante	25,5%

Tableau 4.4 : Analyse de vitesse montrant les principales réactions consommant le radical CH_3OCH_2 à 622 K.

Nous concluons que la baisse de réactivité constatée dans le modèle2 est dû à la baisse des fractions molaires des radicaux $^{\circ}OCH_2OCHO$ (issu de la ramification de basse température : $HO_2CH_2OCHO = OCH_2OCHO + OH$) et des radicaux OH.

Dans les paragraphes suivants nous présentons les modifications opérées sur le modèle2 dans le but d'améliorer ses prédictions. Le modèle de Curran modifié a quant à lui été abandonné afin de concentrer nos efforts sur l'amélioration du modèle2.

4.6.1.5 Avec mise à jour des paramètres cinétiques de la réaction $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ dans le modèle2

La **Figure 4.14** présente les résultats de recherche effectué par Hippler et al. [48] sur la réaction $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$. Les hauteurs ont montré que la constante de vitesse de cette réaction a une dépendance complexe en température ne pouvant être reproduite par une seule série de paramètres d'Arrhenius. Pour tenir compte de cette dépendance ils ont proposé deux séries de paramètres d'Arrhenius.

$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ $\quad A = 4{,}2.10^{+14}$ $\quad E_a = 12060$ cal/mol

$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ $\quad A = 1{,}3.10^{+11}$ $\quad E_a = -1640$ cal/mol

Ce lissage est valable dans l'intervalle de température 300 – 1200 K et à 1 bar.

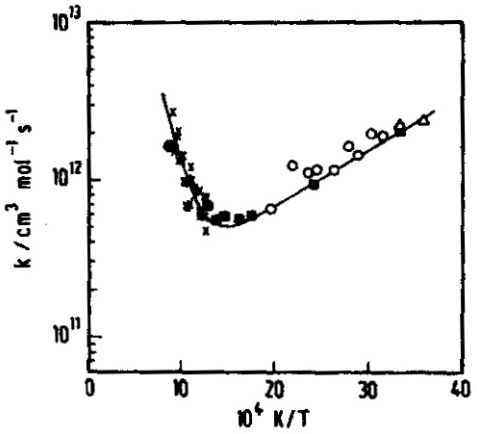


Figure 4.14: profil de la constante de vitesse de la réaction 2 HO2 = H2O2 + O2. Confrontation fit (Hippler et al.) / expérience (symboles) ; source [48].

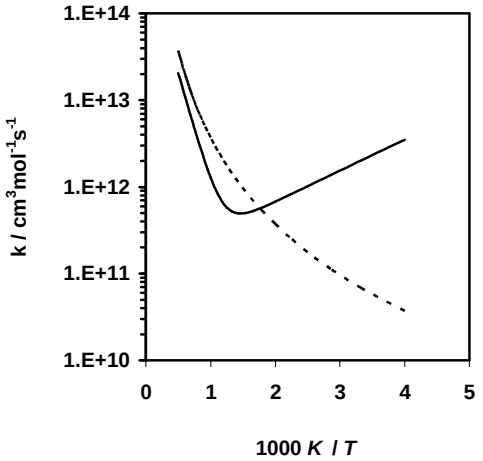


Figure 4.15 : profil de la constante de vitesse de la réaction 2 HO2 = H2O2 + O2. . Hippler et al. (ligne continue), Dagaut et al. (ligne discontinue)

Dagaut et al. ont utilisé une expression d'Arrhenius à trois paramètres (. A = 407,5, n= 3.32, E_a = 1979 cal/mol). La **Figure 4.15** présente une comparaison entre l'expression utilisé par Dagaut et al. et celle proposé par Hippler et al. Nous constatons que l'expression utilisée par Dagaut et al. n'est pas en mesure de reproduire les résultats expérimentaux de la **Figure 4.14**

Nous avons actualisé les paramètres cinétiques de la réaction $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ en adoptant ceux proposés par Hippler et al. [48]. Le modèle2 assorti de cette modification est appelé modèle3. La **Figure 4.16** montre les délais calculés avec le modèles3 et le modèle2. Les délais d'auto-inflammation prédits par le modèle3 sont légèrement plus élevés que ceux prédits par le modèle2 entre 650 et 750 K. Par contre ils sont un peu plus courts au-delà de 750 K. Les délais de flamme froide sont inchangés.

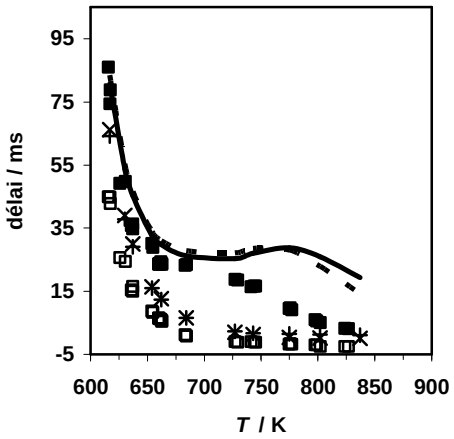


Figure 4.16 : délais d'auto-inflammation du diméthyléther, ϕ = 0,5, dilution de l'oxygène 85 %, p_o = 350 Torr. Expérience (délai total : ■, délai de flamme froide : □). Simulation : délai total (modèle2 (ligne continue), modèle3 (ligne discontinue)), délai de flamme froide (modèle2 +, modèle3 ×).

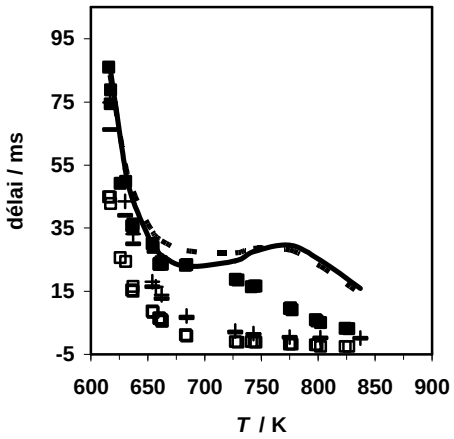


Figure 4.17 : délais d'auto-inflammation du diméthyléther, ϕ = 0,5, dilution de l'oxygène 85 %, p_o = 350 Torr. Expérience (délai total : ■, délai de flamme froide □). Simulation (délai total : modèle3 (ligne discontinue), modèle4 (ligne continue)), délai de flamme froide : (modèle3 : -), (modèle4 : +)

4.6.1.6 Avec modification des énergies d'activation de sept réactions dans le modèle3

Nous nous sommes intéressés aux paramètres cinétiques de sept réactions listées ci-dessous pour tenter d'améliorer les prédictions du modèle3. Les résultats de ces modifications sont montrés sur la **Figure 4.17** et la **Figure 4.18**

$CH_3OCH_2^{\circ} = CH_2O + CH_3$

$CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 \Rightarrow CH_2O + CH_2O + OH$

$CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 = CH_3OCH_2O_2^{\circ}$

$CH_3OCH_2O_2^{\circ} = {}^{\circ}CH_2OCH_2O_2H$

${}^{\circ}CH_2OCH_2O_2H + O_2 = {}^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H$

${}^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H = HO_2CH_2OCHO + OH$

$HO_2CH_2OCHO = {}^{\circ}OCH_2OCHO + OH$

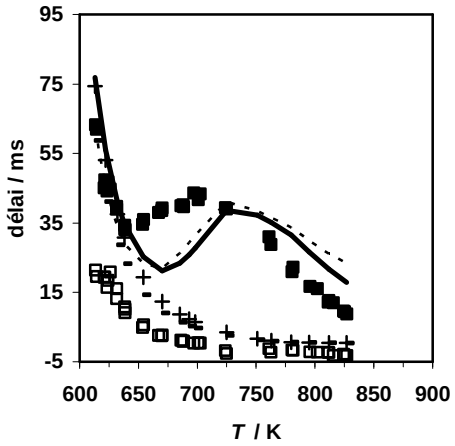


Figure 4.18 : Simulation des délais d'auto-inflammation et de flamme froide du diméthyléther. ϕ = 1, dilution de l'oxygène 79 %, p_o = 100 Torr. Expérience (délai total : ■, délai de flamme froide : □), Simulation : modèle3 (délai total : ligne discontinue, délai de flamme froide : -), modèle4 (délai total : ligne continue, délai de flamme froide : +).

4.6.1.6.1 La réaction $CH_3OCH_2^{\circ} = CH_2O + CH_3$

Dans le mécanisme de Dagaut, les paramètres cinétiques de la réaction de décomposition du radical méthoxyméthyle ($CH_3OCH_2 = CH_2O + CH_3$) utilisés sont ceux proposés par Sehested et al. [45] [$1{,}6.10^{13}$exp(-25,5 kcal/mol/*RT*)].

D'après le **Tableau 4.4**, le modèle2 prédit une décomposition ($CH_3OCH_2^{\circ} = CH_2O + CH_3$) importante du radical méthoxyméthyle (59,1% à 622 K). Cela empêche le développement de la chimie de basse température à partir du radical ($CH_3OCH_2O_2^{\circ}$) et la reproduction des délais d'auto-inflammation dans la zone du coefficient négatif de température. Pour minimiser l'importance de la décomposition du radical $CH_3OCH_2^{\circ}$ à basse température et améliorer les prédictions dans la zone NTC nous avons augmenté la valeur de l'énergie d'activation utilisée par Dagaut et al. (25,5 kcal/mol) à 33.15 kcal/mol.

4.6.1.6.2 La réaction $CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 \Rightarrow 2\ CH_2O + OH$

Nous avons vu (paragraphe 4.6.1.4) que l'ajout de la réaction 4.15 ($CH_3OCH_2 + O_2 \Rightarrow 2\ CH_2O + OH$) a nettement amélioré le modèle de Dagaut et al. La valeur de l'énergie d'activation (-1700 cal/mol) pour cette réaction a été proposée par Alzueta et al. [19]. Pour abaisser la réactivité du modèle3 dans la zone du CNT nous avons diminué son énergie d'activation de 10% (-1870 cal/mol).

4.6.1.6.3 La réaction $CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 = CH_3OCH_2O_2^{\circ}$

Les paramètres cinétiques utilisés dans le mécanisme de Dagaut et al. sont ceux proposé par Hoyermann et al. [50] (3.5×10^{11}exp(+1700 cal/mol /*RT*), cette expression est valable à très basse pression (1-5 mbar) et basse température (302-473 K). Nous avons diminué son énergie d'activation de 10% (-1870 cal/mol) pour abaisser la réactivité du modèle3.

4.6.1.6.4 La réaction $CH_3OCH_2O_2^{\circ} = {}^{\circ}CH_2OCH_2O_2H$

Dagaut et al. ont estimé les paramètres cinétiques de cette réaction. L'expression de la constante de vitesse (k) est k = $2{,}9\text{x}10^{11}$exp(-15 kcal/mol /*RT*). Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'autres valeurs pour les paramètres d'Arrhenius à l'exception de ceux utilisés par Curran et al. dans leur modèle 2000 :

k = $6x10^{10}$exp(-21580 cal/mol /*RT*). Nous remarquons que la différence entre les énergies d'activation utilisées par les deux auteurs est importante. Nous avons augmenté l'énergie d'activation de cette réaction de 10% (16500 cal/mol) dans le modèle3 pour abaisser la réactivité du mécanisme dans la zone du CNT.

4.6.1.6.5 La réaction $^{\circ}CH_2OCH_2O_2H + O_2 = {}^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H$

Les paramètres cinétiques utilisés par Dagaut et al. sont les mêmes que ceux utilisés pour la réaction $CH_3OCH_2^{\circ} + O_2 = CH_3OCH_2O_2^{\circ}$. Nous avons augmenté l'énergie d'activation de 10% (-1530 cal/mol) dans le modèle3 pour minimiser l'influence de cette réaction à basse température.

4.6.1.6.6 La réaction $^{\circ}O_2CH_2OCH_2O_2H = HO_2CH_2OCHO + OH$

En absence de données cinétiques pour cette réaction dans la littérature, Dagaut et al. utilise l'estimation suivante : k = $2x10^{11}$exp(-17000 cal/mol/*RT*). Curran et al. utilise une autre estimation k = $4x10^{10}$exp(-18580 cal/mol /*RT*). Nous avons augmenté l'énergie d'activation proposé par Dagaut de 5% : E_a = 17850 cal/mol pour retarder la décomposition du radical $O_2CH_2OCH_2O_2H$ à basse température.

4.6.1.6.7 La réaction $HO_2CH_2OCHO = {}^{\circ}OCH_2OCHO + OH$

Les données cinétiques de cette réaction n'existent pas dans la littérature. Dagaut et al. utilise l'estimation suivante k = 10^{15}exp(-41000 cal/mol/*RT*) tandis que Curran et al. utilise l'estimation suivantes k = $2x10^{16}$exp(-40500 cal/mol /RT). Nous avons augmenté l'énergie d'activation proposée par Dagaut de 1% : E_a = 41410 cal/mol dans le modèle3 pour retarder la décomposition de l'agent de ramification dégénérée dans la zone du CNT.

Avec l'ensemble des modifications des énergies d'activation pour les sept réactions citées ci-dessus nous avons construit une nouvelle version du modèle3 que nous avons appelé modèle4. La **Figure 4.17** et la **Figure 4.18** présente une comparaison des résultats de simulations obtenues avec les modèles 3 et 4. Nous constatons que les prédictions du modèle4 sont meilleures dans la zone NTC et à haute température. Les délais de flamme froide ont été améliorés uniquement à haute température.

4.6.1.7 Caractérisation de la zone du CNT dans le cas du DME : comparaison avec les alcanes

Dans le cas des alcanes, la réaction entre les radicaux alkyles R° et l'oxygène moléculaire joue un rôle important dans le mécanisme d'oxydation des alcanes à basse température et haute pression. Il s'agit de l'équilibre

$R^{\circ} + O_2 \rightarrow RO_2^{\circ}$ réaction 4.16

A basse température la formation de RO_2° est favorisée. Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens de la dissociation de RO_2° réduisant sa concentration et par conséquent l'importance de la chimie se développant à partir de celui-ci et conduisant à la ramification de basse température. Il en résulte une diminution de la vitesse globale du processus d'oxydation.

Lorsque le radical R° dispose d'un hydrogène en position β du carbone radicalaire, l'alcène conjugué est l'un des principaux produits d'oxydation observés lors de la réaction entre R° et O_2 à haute température ou basse pression. Il est formé selon trois voies différentes :

- par réaction directe d'arrachement d'un hydrogène au radical R° par O_2

$R° + O_2 \rightarrow$ alcène + HO_2 réaction 4.17

- par décomposition du radical $RO_2°$ formé par la réaction 4.16

$RO_2° \rightarrow$ alcène + HO_2 réaction 4.18

- par décomposition du radical hydroperoxyalkyle °QOOH formé par isomérisation (transfert interne d'un hydrogène par la fonction peroxyle) de $RO_2°$

$RO_2° \rightarrow$ °QOOH $\rightarrow$ alcène + HO_2 réaction 4.19

Le mécanisme envisagé pour le système R° + O_2 est donc un mécanisme à voies parallèles impliquant les réactions 4.16 et 4.17. A basse température la formation de $RO_2°$ par la réaction 4.16 est dominante en raison de sa stabilité. A haute température la réaction 4.17 est favorisée à cause du déplacement de l'équilibre 4.16 dans le sens de la dissociation. Cet équilibre est central dans les mécanismes d'oxydation des alcanes et est à l'origine des phénomènes de flamme froide et de coefficient négatif de température

Dans le cas du DME, la formation d'un alcène conjugué est impossible. La baisse de réactivité dans la zone du CNT ne peut être expliquée par la formation du radical HO_2 (peu réactif) à la place des radicaux OCH_2OCHO et OH issus de la ramification de basse température (HO_2CH_2OCHO = OCH_2OCHO + OH). La **Figure 4.18** présente les délais d'auto-inflammation et de flamme froide prédits par le modèle4 (ligne continue). Même si le modèle4 sous-estime les délais d'auto-inflammation dans la zone du CNT, il a le mérite de bien prédire son existence dans un domaine de température très proche de celui identifié expérimentalement. Notons que le modèle de Dagaut et al. et le modèle de Curran et al. ne reproduisent pas bien cette zone du CNT (**Figure 4.5**).

Nous expliquons ce passage de la chimie de basse température à la chimie de haute température (630-700 K) par la formation des radicaux méthyles. Ces radicaux méthyles sont peu réactifs en comparaison avec les radicaux OCH_2OCHO et OH. Lorsque la température est inférieure à 630 K, la réaction du radical CH_3OCH_2 avec le dioxygène est dominante. L'analyse de vitesse réalisée avec le modèle4 (617K, ϕ = 0,5, p_1 = 6,22 bar) montre que la consommation du radical CH_3OCH_2 par le dioxygène domine (74%) et la décomposition thermique du radical CH_3OCH_2 ne représente que 19%. Dans la zone du CNT l'analyse de vitesse réalisée également avec le modèle4 (657K, ϕ = 0,5, p_1 = 6,56 bar) montre que la consommation du radical CH_3OCH_2 par le dioxygène domine mais un peu moins (64%) et l'importance de la décomposition thermique du radical CH_3OCH_2 a augmenté (28%). Nous supposons que cette compétition entre la réaction du radical CH_3OCH_2 avec le dioxygène et sa décomposition est à l'origine des phénomènes de flamme froide et du coefficient négatif de température.

La simulation des délais d'auto-inflammation et de flamme froide est une première étape dans la validation d'un modèle sensé reproduire la chimie de l'oxydation et de l'auto-inflammation d'un combustible. La seconde étape est de tester la capacité du modèle à reproduire les profils temporels de concentration des espèces analysées. C'est le sujet des paragraphes suivants de ce mémoire.

4.7 Simulation des profils temporels des produits d'oxydation

Six espèces ont été analysées lors des prélèvements effectués en MCR, à savoir le méthane, le méthanol, le méthanoate de méthyle, le monoxyde de carbone, le méthanal et le DME. Les profils temporels de ces espèces ont été construits. Nous avons modélisé ces profils de concentration avec le modèle4 puis avec une évolution de ce modèle appelée modèle5.

4.7.1 Avec le modèle4

La **Figure 4.19** présente la comparaison entre les profils expérimentaux et les profils simulés avec le modèle4. Les concentrations des espèces sont exprimées en pourcentages de carbone. Les conditions de simulation sont celles des prélèvements. Expérimentalement l'auto-inflammation se produit en deux stades avec un délai de flamme froide de 6,8 ms et un délai d'auto-inflammation de 24,1 ms. Le modèle4 prédit également une auto-inflammation en deux stades avec un délai de flamme froide de 16,4 ms et un délai d'auto-inflammation de 28,7 ms. Les écarts entre l'expérience et la modélisation sont de 139% pour le délai de flamme froide et de 19% pour le délai d'auto-inflammation. Etant donné ces écarts, seule l'allure globale des profils pourra être comparée.

Le modèle4 reproduit l'allure du profil du DME, cependant les consommations pendant la flamme froide et l'auto-inflammation sont plus brutales que lors de l'expérience. Le modèle4 surestime la consommation du DME durant la flamme froide : 35,5% contre 8% expérimentalement.

Le modèle4 reproduit l'allure du profil du méthanol mais la formation et la consommation sont de nouveau plus brutales que lors de l'expérience. La concentration maximale simulée est environ deux fois plus faible que celle mesurée.

Le profil du méthanoate de méthyle n'est pas bien reproduit par le modèle4. La concentration après la flamme froide est sous-estimée d'un facteur voisin de six et présente un plateau jusqu'au moment de l'auto-inflammation alors qu'expérimentalement elle augmente jusqu'à l'instant de l'auto-inflammation. La consommation du méthanoate de méthyle est progressive expérimentalement alors qu'elle est brutale dans le cas de la modélisation. La concentration maximale est surestimée par le modèle4 d'un facteur 1,15.

L'allure du profil du méthanal est grossièrement reproduite par le modèle4. Le modèle4 prédit une formation moins brutale qu'expérimentalement. Il prédit une consommation entre la flamme froide et l'auto-inflammation d'environ 5% alors qu'expérimentalement la concentration reste relativement stable. La concentration maximale est surestimée d'un facteur de 2,35 par le modèle4.

L'allure du profil du méthane est mal reproduite par le modèle4, cependant la concentration maximale est assez bien prédite.

La forme du profil du monoxyde de carbone est reproduite par le modèle4 mais les évolutions prédites par le modèle sont plus brutales qu'expérimentalement. La concentration maximale est surestimée d'un facteur 3,24.

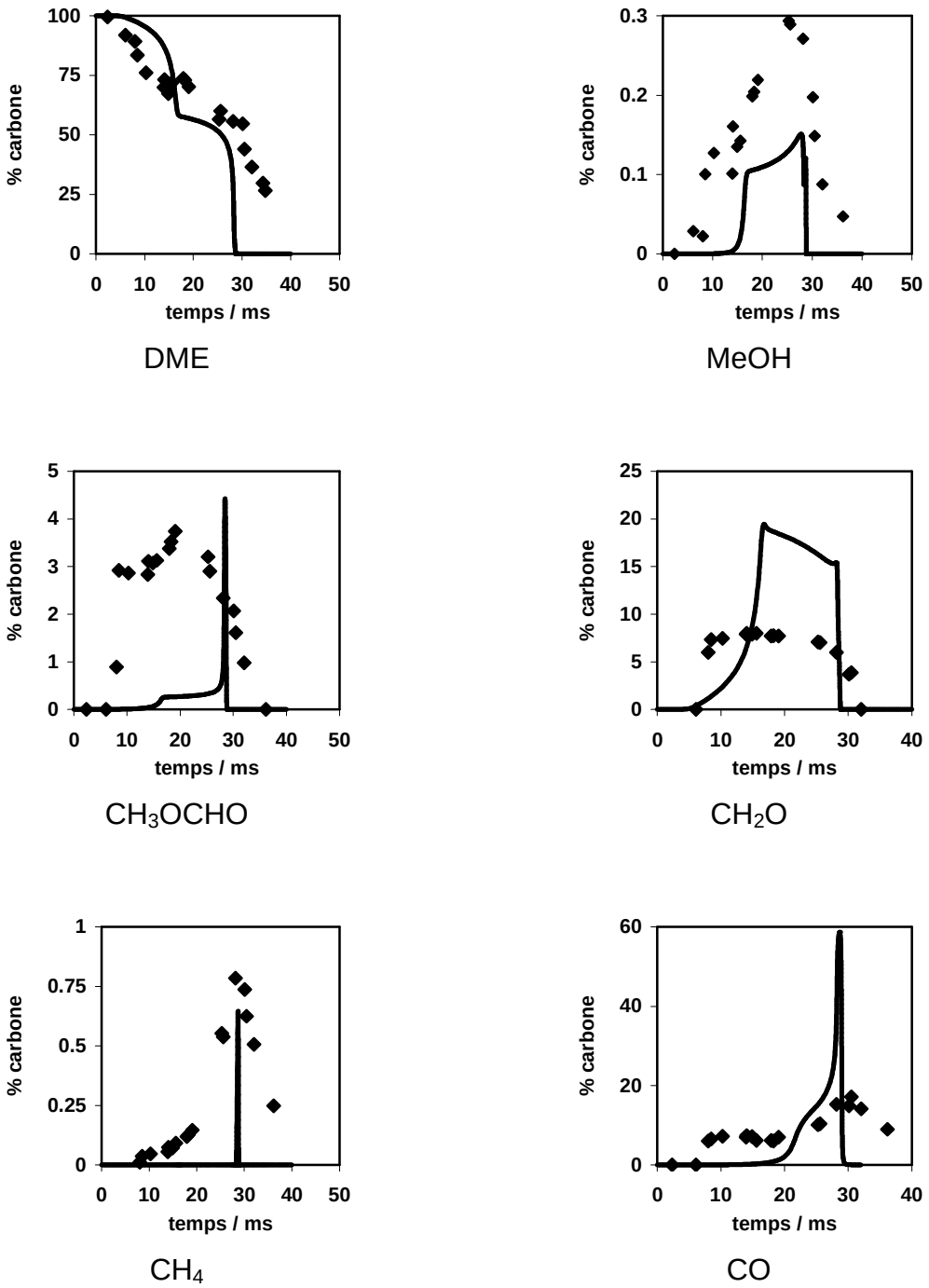


Figure 4.19 : Profils temporels de concentration des espèces identifiées lors des prélèvements effectués en MCR pendant l'oxydation d'un mélange DME/O_2/inerte. p_0 = 350 torr (0,46 bar), ϕ = 0,5, dilution de l'oxygène de 85%, T_c = 657 K, p_1 = 6.56 bar. Expérience (symbole), modèle4 (ligne).

4.7.2 Modifications du modèle4

4.7.2.1 Concernant le profil du méthanoate de méthyle

Le **Tableau 4.5** présente les résultats d'une analyse de flux réactionnel pour la formation du méthanoate de méthyle réalisée avec le modèle4 dans les conditions de prélèvement en MCR.

réaction	E_a calmol^{-1}	E_a obtenue par analogie avec	contribution (%)
$CH_3OCH_2O^\circ + M = CH_3OCHO + H + M$	22773	$CH_3O + M$	29,4
$CH_3OCH_2O_2^\circ + HO_2 = CH_3OCHO + O_2 + H_2O$	-1270	$CH_3O_2 + HO_2$	27.7
$CH_3OCHO + O_2 = {}^\circ COOCH_3 + HO_2$	47500	$iC_3H_8 + O_2$ (÷2)	25,2
$CH_3OCHO + O_2 = HCOOC^\circ H_2 + HO_2$	43400	$C_2H_6 + O_2$ (÷2)	10,5
$CH_3OCH_2O^\circ + O_2 = CH_3OCHO + HO_2$	1788	$CH_3O + O_2$	6

Tableau 4.5 : Principales réactions responsables de la formation du méthanoate de méthyle. Estimation de l'énergie d'activation par analogie avec d'autres réactions.

Dans le modèle de Dibble et al. [18] une autre voie de formation de cette espèce est envisagée, il s'agit de la réaction :

$$CH_3OC^\circ HO_2H = CH_3OCHO + OH$$

Le radical $CH_3OC^\circ HO_2H$ est formé à partir du radical $CH_3OCH_2O_2$ par un transfert interne d'hydrogène de type 1,3. Dans le modèle 2001 de Dagaut et al. ce type de transfert n'est pas pris en compte pour le radical $CH_3OCH_2O_2^\circ$.

Comme le modèle4 sous-estime la formation du méthanoate de méthyle pendant et après la flamme froide, nous avons décidé d'introduire les deux réactions évoquées précédemment. Les équations de ces réactions accompagnées de leurs paramètres cinétiques estimés par Dibble et al. sont reportées ci-dessous :

$CH_3OCH_2O_2^\circ = CH_3OC^\circ HO_2H$ $\qquad A = 10^{+13}$ s^{-1}, E_a= 25987 calmol^{-1}

$CH_3OC^\circ HO_2H = CH_3OCHO + OH$ $\qquad A = 5{,}8.10^{+6}$, n =3,6, E_a = 44000 calmol^{-1}

Nous n'avons pas observé une amélioration du profil du méthanoate de méthyle. Cela s'explique par l'existence d'une compétition entre les deux voies d'isomérisations du radical $CH_3OCH_2O_2^\circ$ (1,3 et 1,5)

$CH_3OCH_2O_2^\circ = {}^\circ CH_2OCH_2O_2H$ $\qquad$ (isomérisation 1,5 avec E_a = 16500 calmol^{-1})

$CH_3OCH_2O_2^\circ = CH_3OC^\circ HO_2H$ $\qquad$ (isomérisation 1,3 avec E_a = 25987 calmol^{-1})

L'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation en mode 1,3 (25987 cal/mol) est supérieure de 57% à l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation en mode 1,5 (16500 cal/mol). Nous l'avons abaissé de 11% (23000 cal/mol).

Selon Dibble le radical $CH_3OC^\circ HO_2H$ se décompose pour former CH_3OCHO mais avec une énergie d'activation de 44000 cal/mol. Cette décomposition ne peut pas avoir lieu à basse température. Comme le méthanoate de méthyle est un produit de basse température nous avons abaissé l'énergie d'activation de cette réaction

de décomposition de 45% (24000 cal/mol) et utilisé une expression d'Arrhenius à 2 paramètres (A = 10^{13} s^{-1}, valeur identique à celle de la réaction d'isomérisation 1,3).

$CH_3OCH_2O_2^{\circ} = CH_3OC^{\circ}HO_2H$ 10^{+13} s^{-1},E_a = 23000 calmol^{-1}

$CH_3OC^{\circ}HO_2H = CH_3OCHO + OH$ 10^{+13} s^{-1},E_a = 24000 calmol$_{-1}$

Avec ces deux modifications effectuées simultanément sur le modèle4, le profil de CH_3OCHO a été amélioré (**Figure 4.20**).

4.7.2.2 Concernant le profil du méthane

Le **Tableau 4.6** présente les résultats d'une analyse de flux réactionnel pour la formation du méthane réalisée avec le modèle4 dans les conditions de prélèvement en MCR. Nous constatons que le méthane est formé à 25% par la réaction $CH_2O + CH_3 = HCO + CH_4$. Les paramètres cinétiques utilisés pour cette réaction dans le modèle de Dagaut et al. sont ceux proposé par Baulch et al. [52] : A = 4,09x10^{12} cm^3mole^{-1} s^{-1} et E_a = 8843 calmol^{-1}.Nous avons multiplié par deux le facteur préexponentiel pour donner plus d'importance à cette réaction. Il faut noter que Manthorne et al. [53] proposent les paramètres cinétiques suivants pour cette réaction : A = 1,26x10^{13} cm^3mole^{-1} s^{-1} et E_a =10751 calmol^{-1}. La valeur de A que nous avons utilisée (8,18x10^{12} cm^3mole^{-1} s^{-1}) est donc intermédiaire entre celle de Baulch et al. et celle de Manthorne et al.

réaction	contribution (%)
$CH_2O + CH_3 = HCO + CH_4$	25,1
CH_4 (+M) = CH_3 + H (+M)	21,9
DME + CH_3 = CH_3OCH_2 + CH4	20,3
$CH_4 + H = CH_3 + H_2$	14,1

Tableau 4.6 : Contribution (exprimée en pourcentage) des principales réactions formant le méthane.

Avec cette modification le profil temporel de CH_4 reste mal simulé mais le modèle a le mérite de bien prédire la concentration maximale mesurée au environ de 30 ms (**Figure 4.20**).

4.7.2.3 Test du modèle4 modifié

Nous appelons modèle5 le modèle4 incluant les modifications décrites dans les paragraphes 4.7.2.1 et 4.7.2.2.

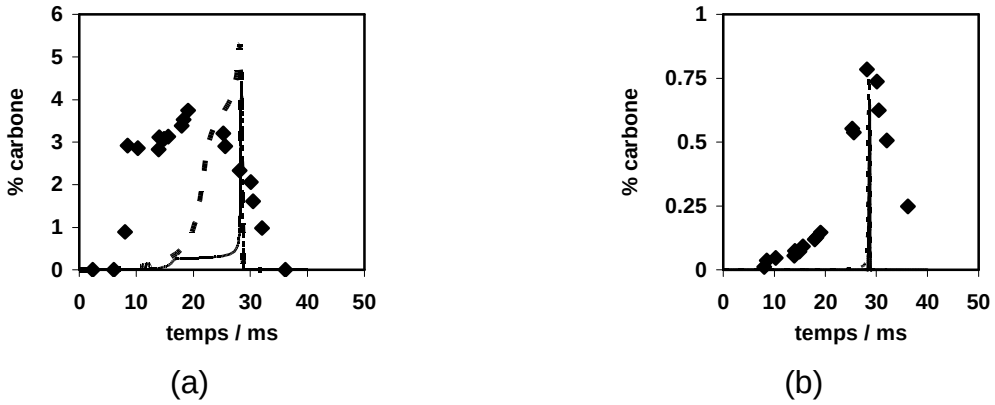


Figure 4.20 : Comparaison des profils temporels de concentration de CH_3OCHO (a) et de CH_4 (b) obtenus dans les conditions de la **Figure 4.19**. . Expérience (symbole), modèle4 (ligne continue) et modèle5 (ligne discontinue).

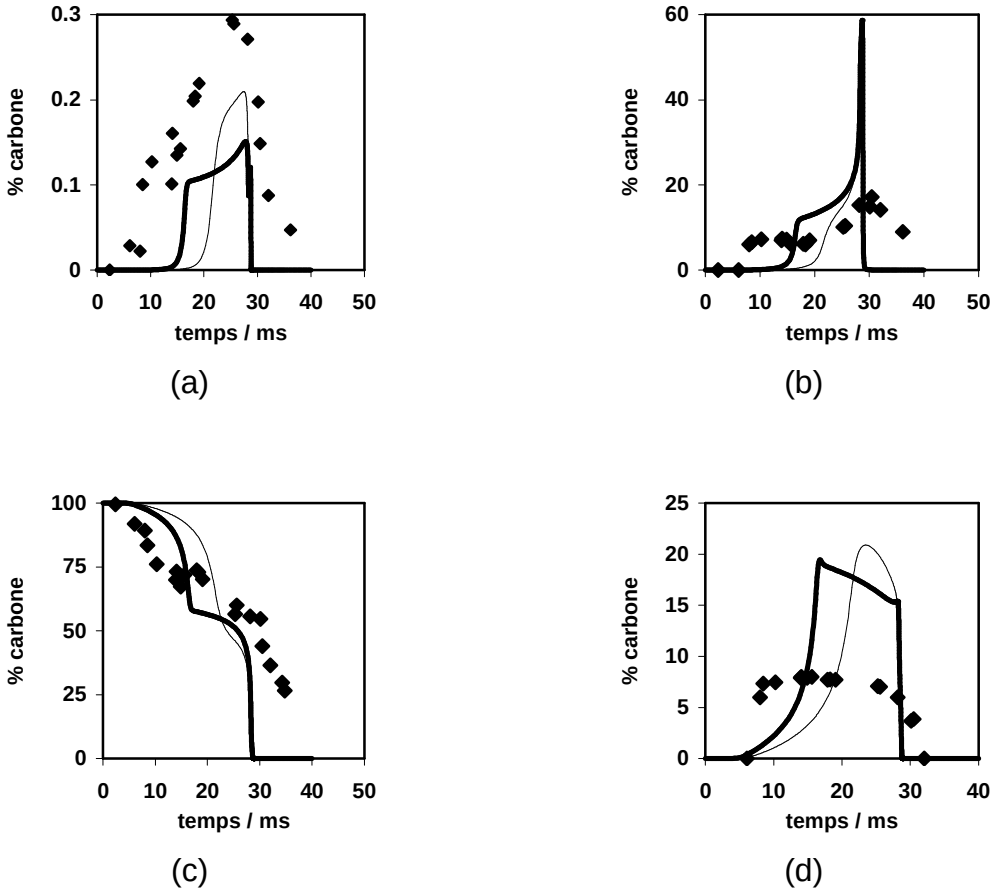


Figure 4.21 : Comparaison des profils temporels de concentration de CH3OH (a), CO (b), DME (c) et CH2O (d) obtenus dans les conditions de la **Figure 4.19**. Expérience (symbole), Simulation (ligne), modèle4 (trait épais), modèle5 (trait fin).

La **Figure 4.20** et la **Figure 4.21** présentent la comparaison des profils expérimentaux avec les profils simulés avec le modèle4 et le modèle5 pour les six espèces analysés en MCR. Pour le méthanoate de méthyle, l'ordre de grandeur de la concentration après la flamme froide et l'allure du profil prédits par le modèle5 sont plus proche de l'expérience que dans le cas du modèle4. Pour le méthane, le modèle5 apporte une amélioration concernant la concentration maximale qui coïncide avec la valeur expérimentale, par contre l'allure du profil reste identique à celle prédite par le modèle4.

	délai d'auto-inflammation/ms	délai de flamme froide/ms	intervalle de temps entre les 2 délais/ms
expérience	24,1	6,8	17,3
modèle4	28,7	16,4	12,3
modèle5	28,7	21,6	7,1

Tableau 4.7 : Intervalle de temps entre le délai d'auto-inflammation et le délai de flamme froide mesurés ou calculés dans les conditions de la **Figure 4.17** à 657 K.

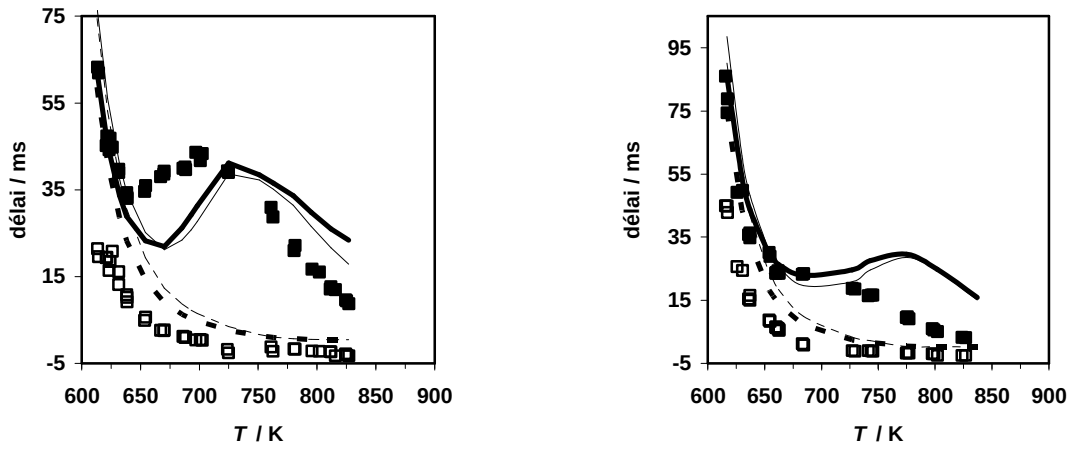
Le **Tableau 4.7** montre une comparaison de l'intervalle de temps entre le délai d'auto-inflammation et le délai de flamme froide mesurés ou calculés à partir des modèles 4 et 5 à 657 K. Cet intervalle de temps est plus court (7,1 ms) dans le cas du modèle5. Ceci aura une conséquence directe sur la simulation des profils temporels des concentrations des espèces et seule l'allure globale des profils pourra être comparée.

Le profil du MeOH simulé avec le modèle5 prédit mieux la concentration maximale (0,2% de carbone) en comparaison avec la valeur expérimentale (0,3% de carbone), le maximum simulé avec le modèle4 est de 0,15% de carbone.

Le profil de CO simulé avec le modèle5 est identique au profil simulé par le modèle4.

L'allure du profil du DME simulée avec le modèle5 est identique à celle simulée par le modèle4. Les consommations pendant la flamme froide et l'auto-inflammation restent brutales. Le modèle5 surestime la consommation du DME durant la flamme froide également de 35,5%.

Le profil du méthanal n'a pas été amélioré par le modèle5.



p_0 = 100 torr p_0 = 350 torr

Figure 4.22 : Comparaison des délais d'auto-inflammation et de flamme froide simulés par le modèle4 et le modèle5 dans les conditions de la **Figure 4.17** (350 torr) et de la **Figure 4.18** (100 torr) ; confrontation avec l'expérience. Expérience : (délai total : ■, délai de flamme froide □), simulation : (délai total : ligne continue, délai de flamme froide : ligne discontinue), modèle4 (trait épais), modèle5 (trait fin)

La **Figure 4.22** présente une comparaison des délais d'auto-inflammation et de flamme froide calculés par le modèle4 et le modèle5. Lorsque la pression initiale est peu élevée (p_0 = 100 torr), les délais d'auto-inflammation prédits par le modèle5 sont légèrement supérieurs à ceux prédits par le modèle4 à basse température (< 675 K) et légèrement inférieurs lorsque la température est supérieure à 675 K. Lorsque la pression initiale est élevée (p_0 = 350 torr), les délais d'auto-inflammation prédits par le modèle5 sont presque identiques à ceux prédits par le modèle4 à basse température (< 650 K) et légèrement inférieurs dans la zone du CNT mais reste identiques à ceux prédits par le modèle4 lorsque la température est supérieure à 775 K.

Nous expliquons cette baisse de réactivité à basse température (> 675 K) par l'existence d'une compétition entre les voies d'isomérisations (1.3p et 1.5p) du radical $CH_3OCH_2O_2$:

$CH_3OCH_2O_2 = CH_3OCHO_2H$ $10^{+13}, E_a = 23000$ calmol^{-1}

$CH_3OCH_2O_2 = CH_2OCH_2O_2H$ $2{,}9\text{x}10^{+11}$, $E_a = 16500$ calmol^{-1}

La deuxième réaction débouche sur la ramification de basse température ($HO_2CH_2OCHO = OCH_2OCHO + OH$). La concentration de HO_2CH_2OCHO est reliée à celle du radical $^{\circ}CH_2OCH_2O_2H$ qui n'est pas l'unique voie de consommation du radical $CH_3OCH_2O_2^{\circ}$ dans le modèle5. L'analyse de flux réactionnel réalisée avec le modèle5 dans les conditions de prélèvement en MCR montre que la réaction $CH_3OCH_2O_2^{\circ} = {}^{\circ}CH_2OCH_2O_2H$ contribue à la consommation du radical $CH_3OCH_2O_2^{\circ}$ à 65% seulement contre 100% avec le modèle4.

Dans la zone du CNT nous expliquons la réactivité élevée du modèle5 par rapport au modèle4 par la réaction de décomposition du radical CH_3OCHO_2H qui forme le méthanoate de méthyle et les radicaux OH. Les radicaux OH sont plus réactifs que les radicaux OCH_2OCHO.

4.8 Validation du modèle5 sur des données obtenues en RPA et en TAC

Un modèle robuste doit être en mesure de reproduire différents types de données expérimentales (délais d'auto-inflammation, de flamme froide, profils de concentration d'espèces en fonction du temps et de la température) obtenues dans un large domaine de richesse, de pression et de température et avec différents appareillages expérimentaux (MCR, RPA, TAC). Nous avons testé et partiellement validé le modèle5 sur des données obtenues en MCR, données courant le domaine de température 600-900 K, le domaine de pression 1,7-8,5 bar et deux richesses (0,5 et 1). Or le modèle5 est une version modifiée du modèle 2001 de Dagaut et al. qui a été validé sur des données obtenues en RPA et en TAC. Il faut donc vérifier que le modèle5 est capable de reproduire ces données avec un accord similaire à celui du modèle original.

4.8.1 Sur des donnés obtenues en RPA

Les données sont des profils de fractions molaires d'espèces en fonction de la température, obtenues en RPA de l'ICARE d'Orléans [20-22]. Elles correspondent à six jeux de conditions expérimentales reportées dans le **Tableau 4.8**. Les numéros de figures correspondant à chaque jeu de conditions expérimentales sont mentionnés dans ce tableau.

N°	*T*/K	*p*/bar	τ/s	ϕ	% de DME	% de O_2	% de N_2	Figure
1	550-800	1	0,2	0,2	0,4	6	93,6	4.23
2	550-750	1	0,24	0,5	0,4	2,4	97,2	4.24
3	900-1200	1	0,1	1	0,1	0,3	99,6	4.25
4	550-800	10	1	1	0,2	0,6	99,2	4.26
5	800-1100	10	1	2	0,2	0,3	99,5	4.27
6	550-800	10	1	0,2	0,2	3	96,8	4.28

Tableau 4.8 : Jeux de conditions expérimentales des données obtenues dans le RPA de l'ICARE d'Orléans. T : température, p : pression, τ : temps de séjour, ϕ : richesse.

La **Figure 4.23** présente la comparaison entre les profils expérimentaux et les profils simulés avec le modèle5, pour le jeu 1 de conditions expérimentales. Le code PSR n'a pas réussi à converger avec le modèle de Dagaut et al. version 1 bar. Le modèle5 prédit bien les profils du DME et de O_2. Pour les espèces CH_2O et H_2O l'accord entre l'expérience et la modélisation est satisfaisant. Globalement, pour ces deux espèces, le modèle5 sous-estime les fractions molaires en dessous de 750 K et les surestime au-dessus de 750 K avec un écart par rapport à l'expérience qui augmente de part et d'autre de la fraction molaire maximale prédite. Pour les espèces CO, CO_2 et HCOOH l'accord entre les prédictions du modèle5 et l'expérience est mauvais ; le modèle5 prédit bien l'allure des profils mais les fractions molaires calculées sont très inférieures aux fractions molaires expérimentales.

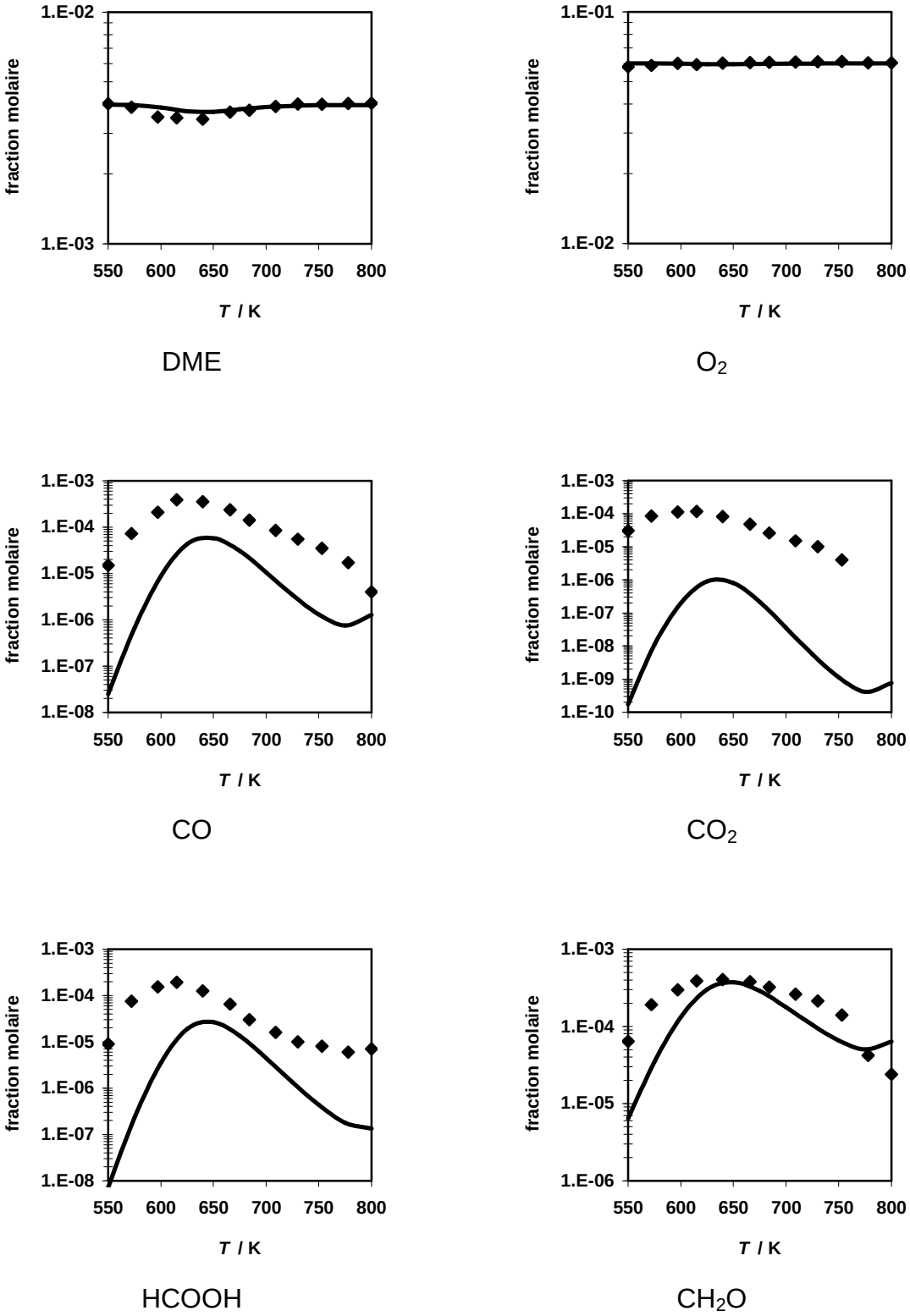
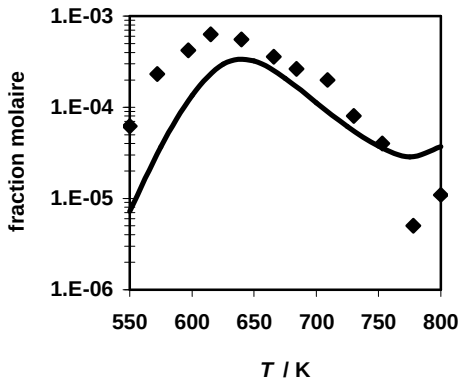


Figure 4.23 : Confrontation modèle / expérience des résultats obtenus en RPA, ϕ = 0,2, τ = 0,2 s, P = 1 bar, (DME = 0,4%, O2 = 6%, N2 = 93,6%). Expérience (symbole), modèle5 (ligne).

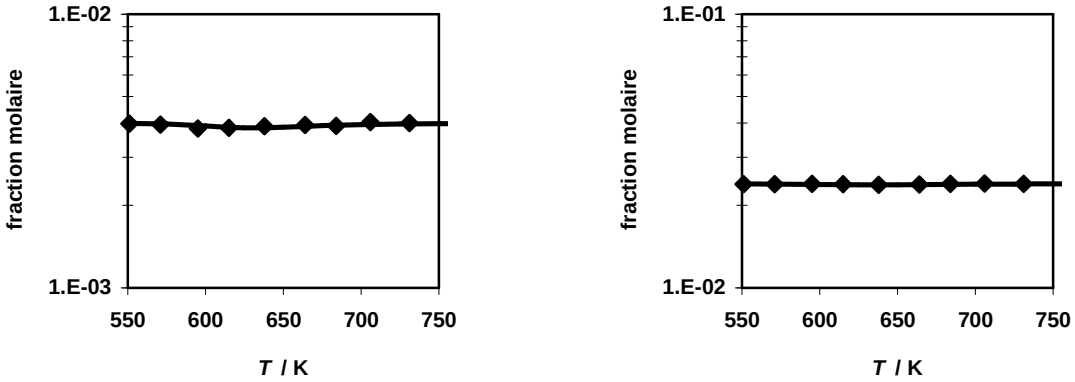


H_2O

Figure 4.23 : suite

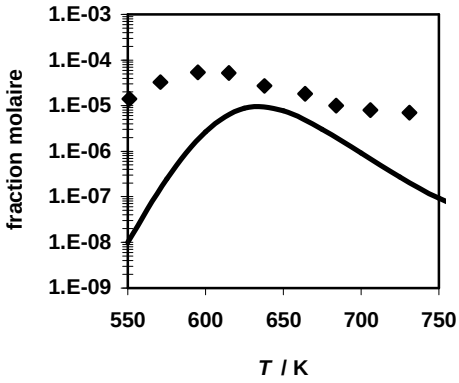
La **Figure 4.24** présente la comparaison entre les profils expérimentaux et les profils simulés avec le modèle5, pour le jeu 2 de conditions expérimentales. De nouveau le code PSR n'a pas réussi à converger avec le modèle de Dagaut et al. version 1 bar.

Les profils du DME et de O_2 sont bien reproduits par le modèle5. Pour les espèces CH_2O et H_2O l'accord entre l'expérience et la modélisation est satisfaisant. Pour les espèces HCOOH, CO et CO_2 l'accord entre l'expérience et la modélisation est mauvais. Les fractions molaires de ces espèces sont sous-estimées par le modèle5. L'allure du profil est bien reproduite uniquement pour l'espèce CO.

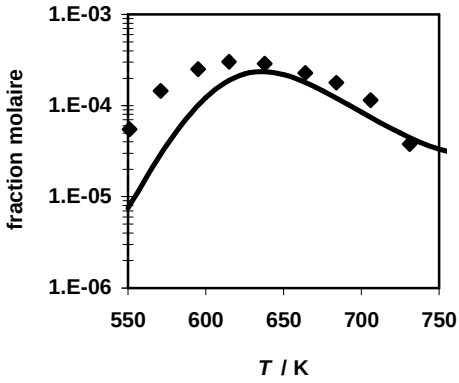


DME O_2

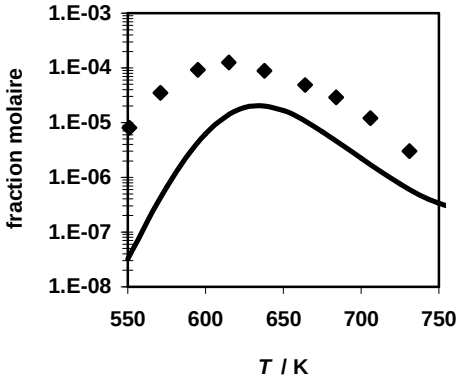
Figure 4.24 : Confrontation modèle / expérience des résultats obtenus en RPA, ϕ = 0,5, τ = 0,24 s, P = 1 bar, (DME = 0,4%, O2 = 2,4%, N2 = 97,2%). Expérience (symbole), modèle5 (ligne).



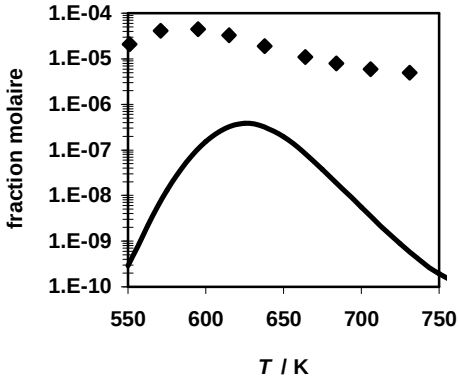
HCOOH



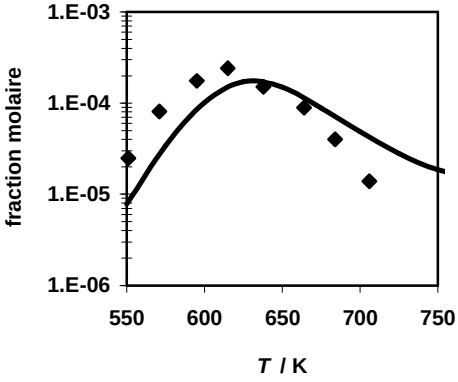
CH_2O



CO



CO_2



H_2O

Figure 4.24 : suite

La **Figure 4.25** présente la comparaison entre les profils expérimentaux, les profils simulés avec le modèle5 et ceux simulés avec le modèle de Dagaut et al. (version 1 bar) pour le jeu 3 de conditions expérimentales.

Concernant le DME, O_2, C_2H_4 et C_2H_6 les profils calculés par les deux modèles coïncident. Pour les autres espèces (CH_4, CH_2O, CO, CO_2 et C_2H_2) les prédictions des deux modèles sont très voisines. Pour les espèces CH_4, H_2 et CO les prédictions du modèle5 sont plus proches de l'expérience que celles du modèle de Dagaut et al. A l'exception de l'espèce CO_2, les profils calculés par les deux modèles sont en bon accord avec l'expérience. Les fractions molaires de CO_2 calculées sont sous-estimées en dessous de 1150 K.

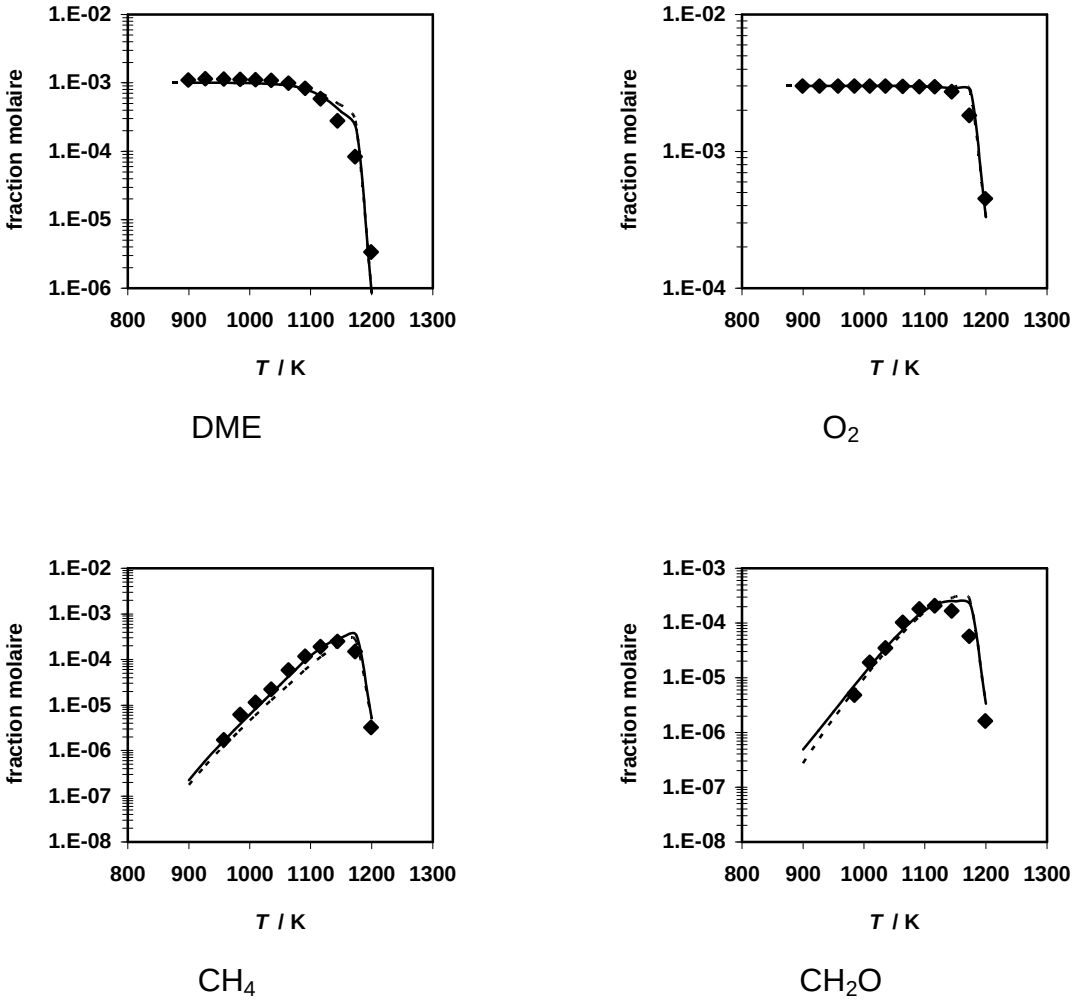
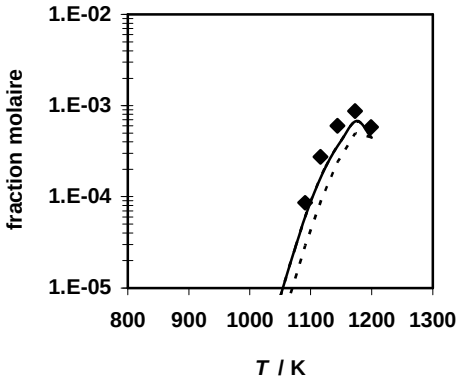
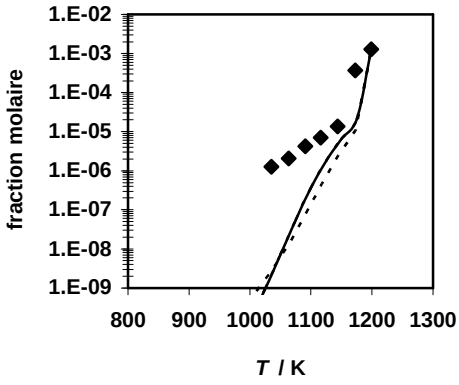


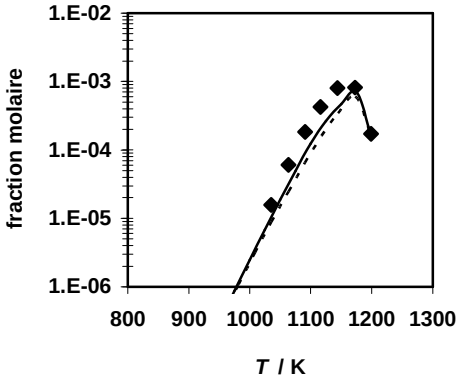
Figure 4.25 : Confrontation modèle / expérience des résultats obtenus en RPA, ϕ = 1, τ = 0,1 s, P = 1 bar, (DME = 0,1%, O2 = 0,3%, N2 = 99,6%). Expérience (symbole), modèle5 (ligne continue), modèle original de Dagaut et al. (ligne discontinue).



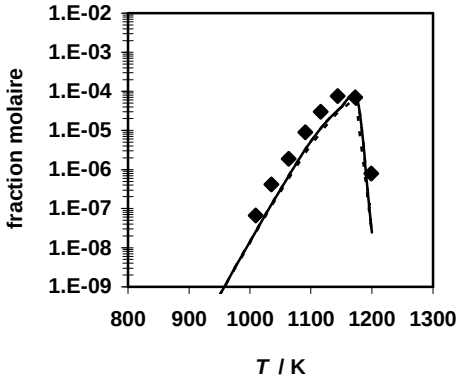
CO



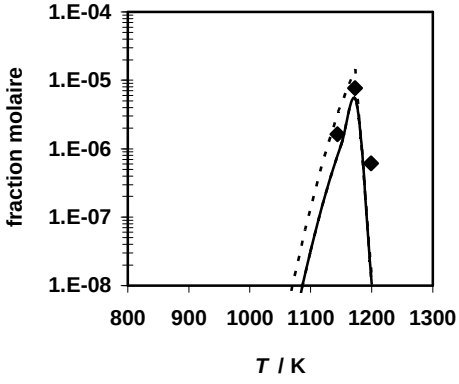
CO_2



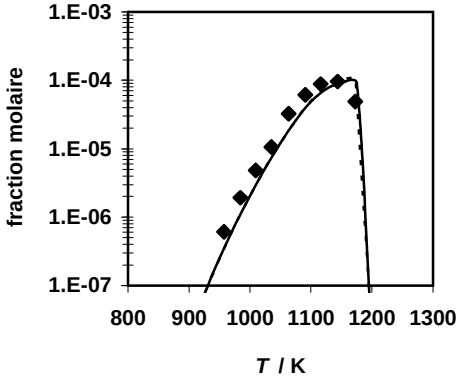
H_2



C_2H_4



C_2H_2



C_2H_6

Figure 4.25 : suite

La **Figure 4.26** présente la comparaison entre les profils expérimentaux, les profils simulés avec le modèle5 et ceux simulés avec le modèle de Dagaut et al. (version 10 bar) pour le jeu 4 de conditions expérimentales. Le code PSR n'a pas réussi à converger avec le modèle de Dagaut et al. pour :

- l'espèce O_2 sur l'intégralité du domaine de température.
- les espèces CO, CO_2, CH_2O pour les températures inférieures à 700 K.

Concernant le DME, les prédictions du modèle5 sont en meilleur accord avec l'expérience que celles du modèle de Dagaut et al. Pour les températures inférieures à 650 K : la diminution de la fraction molaire jusqu'à 600 K puis son augmentation sont bien reproduite par le modèle5. Par contre au-delà de 750, les prédictions du modèle de Dagaut et al. sont en meilleur accord avec l'expérience que celles du modèle5. Celui-ci prédit une diminution brutale de la fraction molaire du DME qui n'est pas observée expérimentalement.

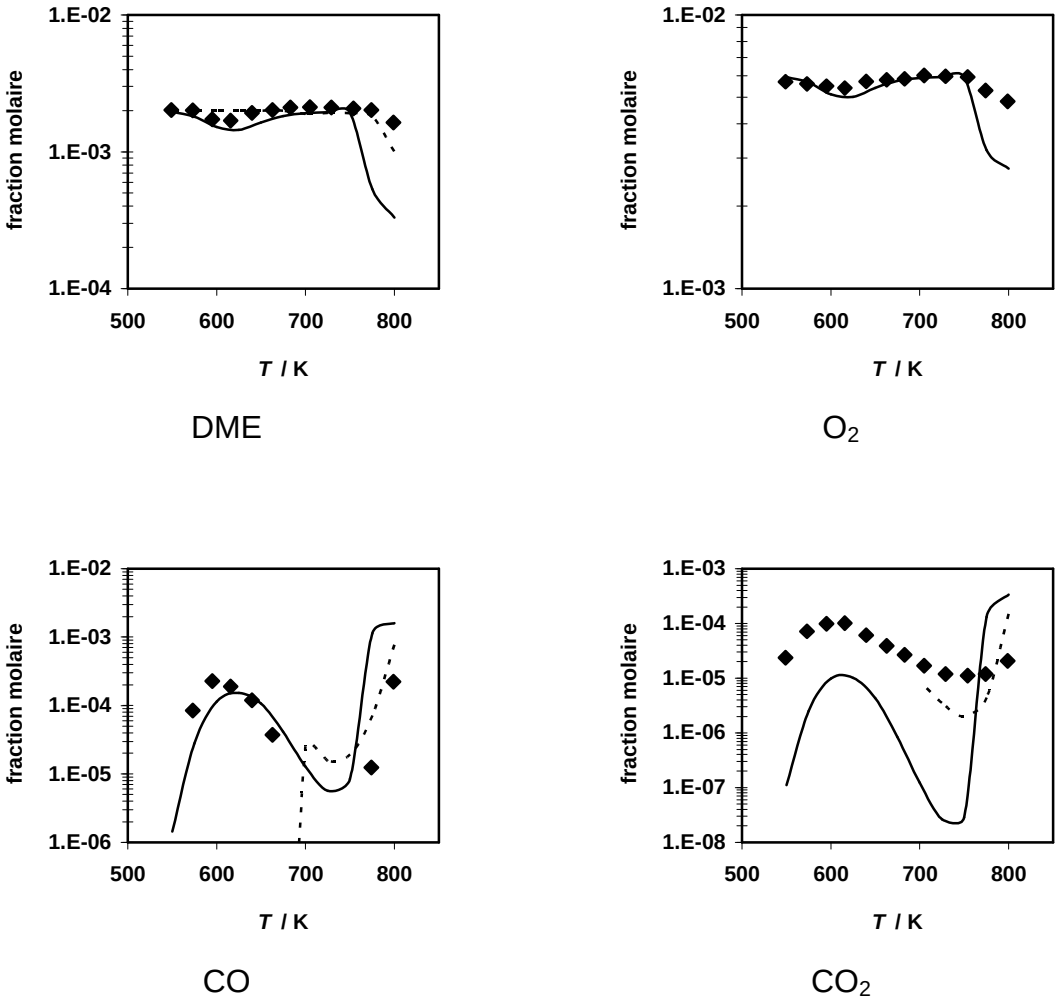
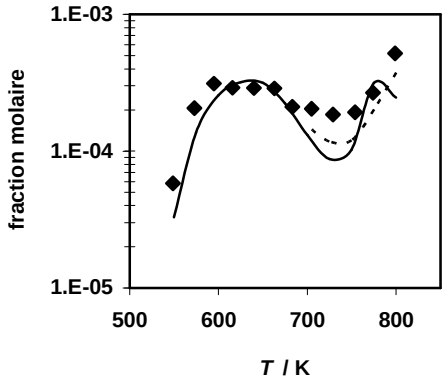


Figure 4.26 : Confrontation modèle / expérience des résultats obtenus en RPA, ϕ = 1, τ = 1 s, P = 10 bar, (DME = 0,2%, O2 = 0,6%, N2 = 99,2%). Expérience (symbole), modèle5 (ligne continue), modèle original de Dagaut et al., version 10 atm (ligne discontinue).



CH_2O

Figure 4.26 : suite

Concernant l'espèce CO, les prédictions du modèle5 sont en moins bon accord avec l'expérience que celles du modèle de Dagaut et al. Dans la zone de température où les prédictions du modèle de Dagaut et al. n'ont pas été obtenues, les prédictions du modèle5 sont en bon accord avec l'expérience.

Concernant l'espèce CO_2, les prédictions du modèle5 sont en désaccord avec l'expérience, de même que celles du modèle de Dagaut et al. mais à un degré moindre.

Concernant l'espèce CH_2O les prédictions du modèle5 sont en moins bon accord avec l'expérience que celles du modèle de Dagaut et al. Dans la zone de température où les prédictions du modèle de Dagaut et al. n'ont pas été obtenues (en dessous de 700 K), les prédictions du modèle5 sont en bon accord avec l'expérience.

La **Figure 4.27** présente la comparaison entre les profils expérimentaux, les profils simulés avec le modèle5 et ceux simulés avec le modèle de Dagaut et al. (version 10 bar) pour le jeu 5 de conditions expérimentales.

Concernant les espèces DME, O_2, CO, et CO_2 les prédictions du modèle5 sont en moins bon accord avec l'expérience, que celles du modèle de Dagaut et al.

Concernant les espèces H_2 et CH_2O, les prédictions des deux modèles sont voisines.

Concernant les espèces CH_4, C_2H_6, C_2H_2 et C_2H_4 les prédictions du modèle5 sont en meilleur accord avec l'expérience que celles du modèle de Dagaut et al.

L'accord entre les profils simulés avec le modèle5 et les profils expérimentaux est bon pour les espèces CH_4, C_2H_6, C_2H_2, et C_2H_4. Pour les autres espèces, l'allure des profils n'est pas reproduite par le modèle5 mais ceci est valable aussi pour le modèle de Dagaut et al.

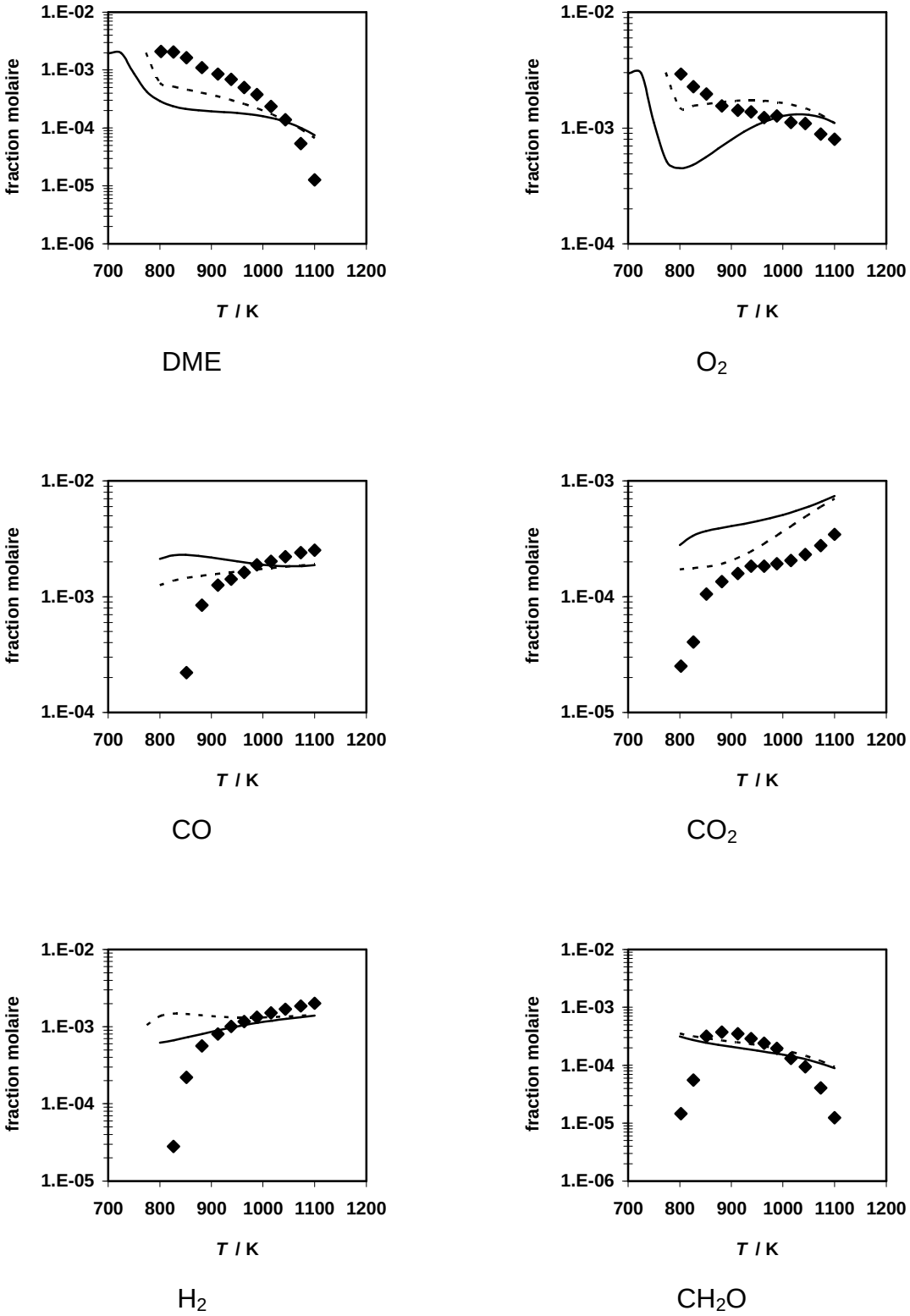


Figure 4.27 : Confrontation modèle / expérience des résultats obtenus en RPA, ϕ = 2, τ = 1 s, P = 10 bar, (DME = 0,2%, O2 = 0,3%, N2 = 99,5%). Expérience (symbole), modèle5 (ligne continue), modèle original de Dagaut et al., version 10 atm (ligne discontinue).

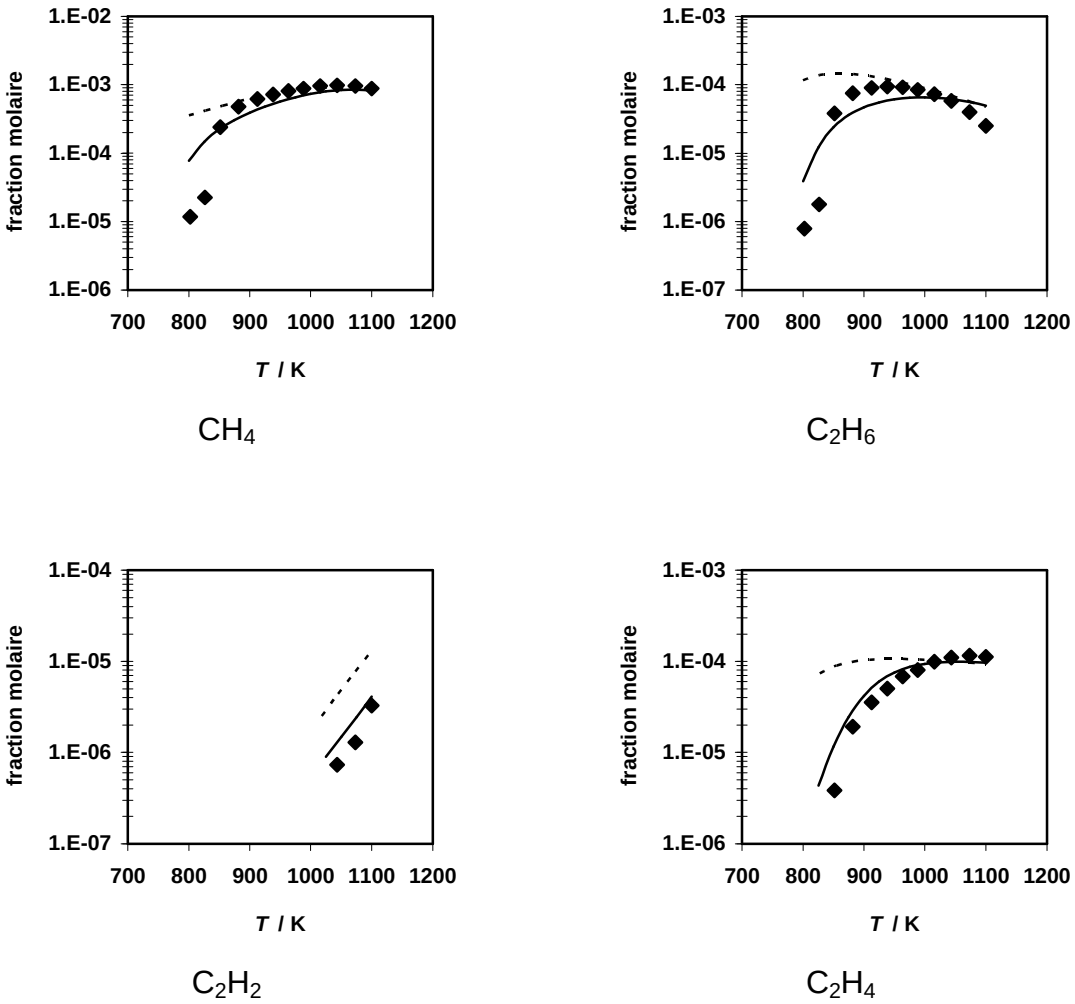


Figure 4.27 : suite

La **Figure 4.28** présente la comparaison entre les profils expérimentaux, les profils simulés avec le modèle5 et ceux simulés avec le modèle de Dagaut et al. (version 10 bar) pour le jeu 6 de conditions expérimentales.

Concernant le DME, les prédictions du modèle5 sont meilleures que celles du modèle de Dagaut et al. en dessous de 600 K, coïncident avec celles du modèle de Dagaut et al. entre 600 et 750 K et sont moins bonnes que celles du modèle de Dagaut et al. au-dessus de 750 K.

Concernant l'espèce O_2, les prédictions des deux modèles coïncident et sont en bon accord avec l'expérience.

Concernant l'espèce CO, les prédictions du modèle5 sont moins bonnes que celles du modèle de Dagaut et al. entre 700 et 750 K mais l'accord avec l'expérience est satisfaisant.

Concernant les espèces CO_2 et H_2, les prédictions du modèle5 sont nettement moins bonnes que celles du modèle de Dagaut et al. L'allure des profils est mal reproduite par le modèle5.

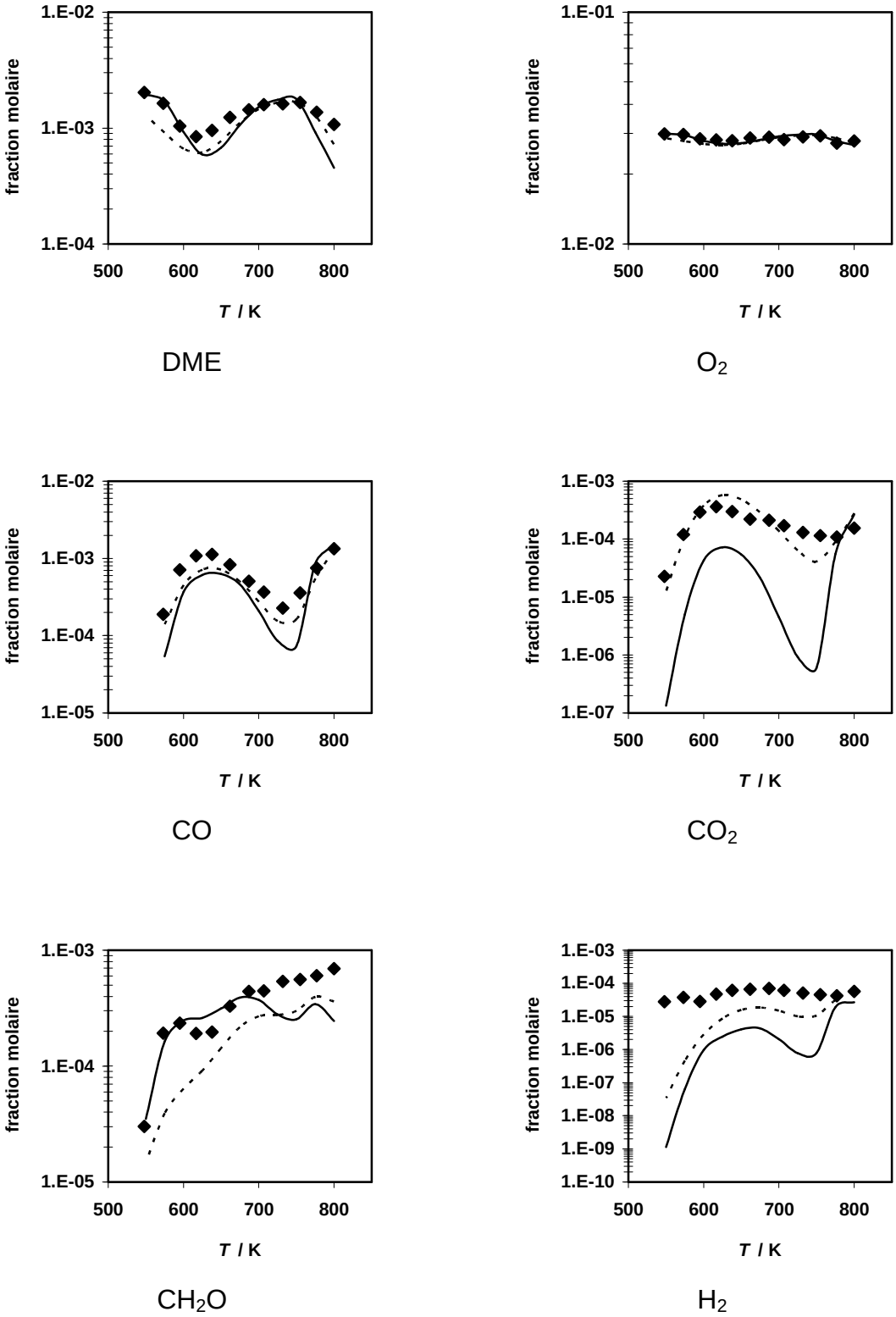


Figure 4.28 : Confrontation modèle / expérience des résultats obtenus en RPA, ϕ = 0,2, τ = 1 s, P = 10 bar, (DME = 0,2%, O2 = 3%, N2 = 96,8%). Expérience (symbole), modèle5 (ligne continue), modèle original de Dagaut et al., version 10 atm (ligne discontinue).

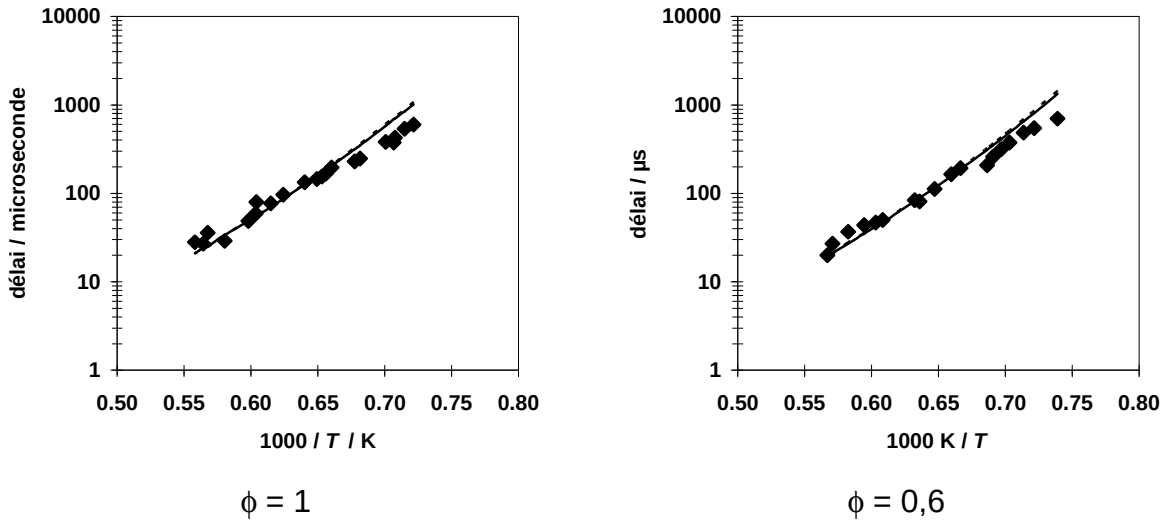
Concernant l'espèce CH_2O, les prédictions du modèle5 sont meilleures que celles du modèle de Dagaut et al. entre 550 et 700 K. Cependant, l'allure du profil expérimental n'est pas parfaitement reproduite par le modèle5 entre 600 et 650 K. Le modèle5 prédit un palier à cet endroit du profil alors qu'expérimentalement une diminution de la fraction molaire puis seulement un palier sont observés.

En conclusion, lorsque les prédictions du modèle5 ont pu être comparées à celles du modèle de Dagaut et al., elles sont globalement aussi bonnes que celles du modèle de Dagaut et al. Les modifications apportées au modèle de Dagaut et al. pour qu'il soit capable de mieux reproduire les données obtenues en MCR lors de ce travail de thèse n'ont donc pas altéré la capacité du modèle à prédire les données obtenues en RPA. Indépendamment des modèles utilisés, nous constatons qui si l'accord avec l'expérience est satisfaisant pour les données obtenues en milieu stœchiométrique, pauvre (ϕ = 0,5) et ultra pauvre (ϕ = 0,2), il est mauvais pour les données obtenues en milieu riche (ϕ = 2).

4.8.2 Sur des données obtenues en TAC

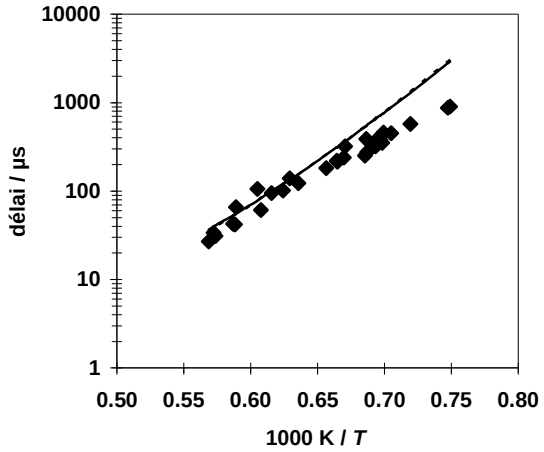
Les données sont des délais d'auto-inflammation de trois mélanges de richesse 0,6, 1 et 1,5 dilués dans 99% d'Argon, ils ont été mesurés sous 5 bar dans la gamme de température 1300-1800 K [54].

La **Figure 4.29** présente la comparaison entre les délais expérimentaux, les délais calculés par le modèle5 et ceux calculés par le modèle1 (modèle de Dagaut et al. auquel nous avons ajouté une description de la zone de fall off selon le formalisme de Troe pour neuf réactions dépendante de la pression). Quelle que soit la richesse, les prédictions du modèle5 coïncident avec celles du modèle1. Pour les mélanges stœchiométrique et pauvre les prédictions des modèles sont en très bon accord avec l'expérience. Pour le mélange riche un désaccord entre les délais calculés et expérimentaux est observé dans la gamme de température 1300-1400 K.



ϕ = 1 ϕ = 0,6

Figure 4.29 : Modélisation des délais d'auto-inflammation des mélanges DME/O_2/Ar (99%) obtenus en TAC à 5 ± 0,5 bar. Expérience (symbole), modèle5 (ligne continue), modèle1 (ligne discontinue)



ϕ = 1,5

Figure 4.29 : suite

En conclusion, les modifications apportées au modèle de Dagaut et al. pour qu'il soit capable de mieux reproduire les délais mesurés en MCR durant ce travail de thèse n'ont pas altéré sa capacité à reproduire les délais mesurés en TAC.

4.9 Schéma d'oxydation du DME dans les conditions RPA

Nous avons cherché à connaître l'influence des réactions que nous avons ajoutées dans le modèle 2001 de Dagaut et al. sur la cinétique d'oxydation du DME dans les conditions du RPA. Pour cela nous avons effectué une analyse de flux réactionnel en utilisant le code de calcul *PSR* avec le modèle5. Les conditions opératoires du RPA sont les suivantes : p = 10 bar, τ = 1 s, ϕ = 0,2 (0,2% DME, 3% O_2) à T = 650 K. Nous avons choisi ces conditions expérimentales pour essayer de se rapprocher des conditions de prélèvement en MCR (657 K et 6,56 bar).

La **Figure 4.30** présente le schéma cinétique d'oxydation du DME obtenu par le code de calcul PSR.

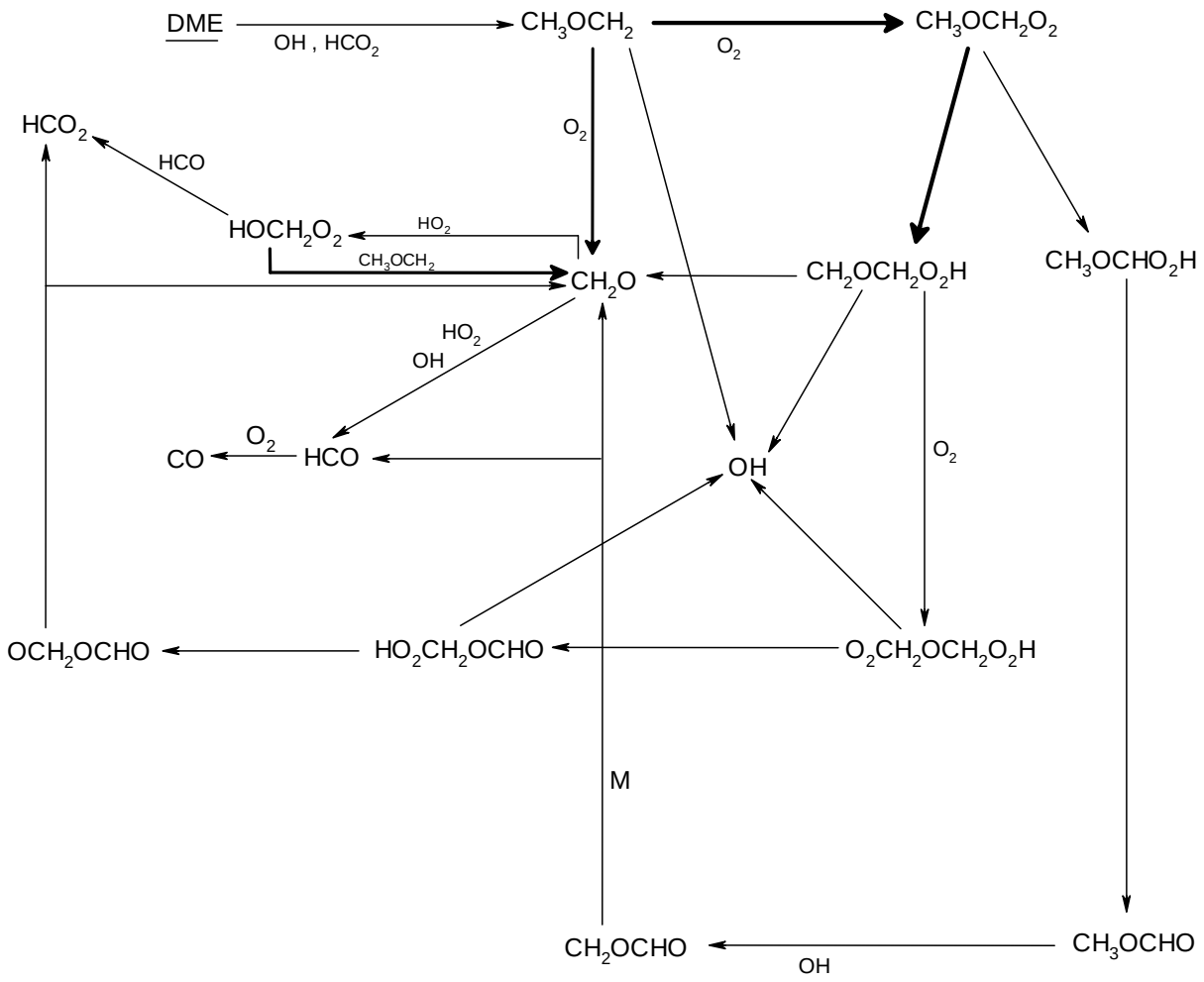


Figure 4.30 : Schéma cinétique d'oxydation du DME établi avec le modèle5 dans les conditions du RPA (p = 10 atm, ϕ = 0,2, τ = 1 s, 0,2% DME, 3% O_2) à T= 650 K.

L'analyse de flux réactionnel montre que :

- le radical $CH_3OCH_2^{\circ}$ réagit uniquement avec le dioxygène pour former :
  - soit le radical $CH_3OCH_2O_2$ (49%)
  - soit deux CH_2O ($CH_3OCH_2 + O_2 \Rightarrow Q^{\#} \Rightarrow 2\ CH_2O + OH$, 37%). Cette réaction que nous avons ajoutée dans le modèle de Dagaut et al. est importante dans ces conditions du RPA.
- Presque la totalité du radical $CH_3OCH_2O_2^{\circ}$ subit le transfert interne d'hydrogène de type 1,5 pour former le radical $^{\circ}CH_2OCH_2O_2H$ (95%). Le type 1,3 qui forme le radical $CH_3OC^{\circ}HO_2H$ est marginal (5%). En RPA l'absence de la réaction $CH_3OCH_2O_2^{\circ} = CH_3OC^{\circ}HO_2H$ dans le modèle 2001 de Dagaut et al. est donc sans conséquence dans les conditions de leur étude.

4.10 Comparaison des études de sensibilités réalisées par le modèle de Dagaut et al. et le modèle5

Dagaut et al. ont effectué une analyse de sensibilité par rapport au DME en RPA. Les conditions de cette analyse sont les suivantes : p= 10 bar τ = 1s, ϕ = 1 (0,2% DME & 0,6% O_2). Les auteurs ont identifié les réactions qui affectent significativement la consommation et/ou la formation du DME. Pour une température inférieure à 750 K, les réactions sont :

85. $CH_2O + OH = HCO + H_2O$

202. $DME + OH = CH_3OCH_2 + H_2O$

280. $CH_2OCH_2O_2H \Rightarrow 2\ CH_2O + OH$

281. $CH_2OCH_2O_2H + O_2 = O_2CH_2OCH_2O_2H$

285. $HO_2CH_2OCHO = OCH_2OCHO + OH$

Pour une température supérieure à 750 K, les réactions sensibles à l'oxydation du DME sont :

6. $H + O_2 = OH + O$

7. $H + O_2 + M = HO_2 + M$

44. $CH_3 + HO_2 = CH_3O + OH$

84. $CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$

200. $DME + H = CH_3OCH_2 + H_2$

202. $DME + OH = CH_3OCH_2 + H_2O$

Nous avons réalisé le même travail en fixant les conditions retenues par Dagaut et al. et en utilisant le modèle5. Pour une température inférieure à 750 K, les réactions sensibles à l'oxydation du DME sont :

30. $HCO + O_2 = CO + HO_2$

85. $CH_2O + OH = HCO + H_2O$

202. $DME + OH = CH_3OCH_2 + H_2O$

234. $HCO + O_2 \Rightarrow HCO_3$

247. $HOCH_2O_2 + CH_3OCH_2 \Rightarrow HOCH_2O + CH_2O + CH_3O$

248. $HOCH_2O_2 + HCO \Rightarrow HOCH_2O + HCO_2$

280. $CH_2OCH_2O_2H \Rightarrow 2\ CH_2O + OH$

281. $CH_2OCH_2O_2H + O2 = O2CH_2OCH_2O_2H$

284. $CH_3OCH_2 + O_2 = RO_2$

285. $HO_2QO = OQO + OH$

287. $CH_3OCH_2 + O_2 \Rightarrow 2\ CH_2O + OH$

En plus des cinq réactions rapportées par Dagaut et al., nous avons identifié les réactions 30, 234, 247, 248, 284 et 287 comme étant sensibles. La **Figure 4.31** illustre l'importance de ces réactions.

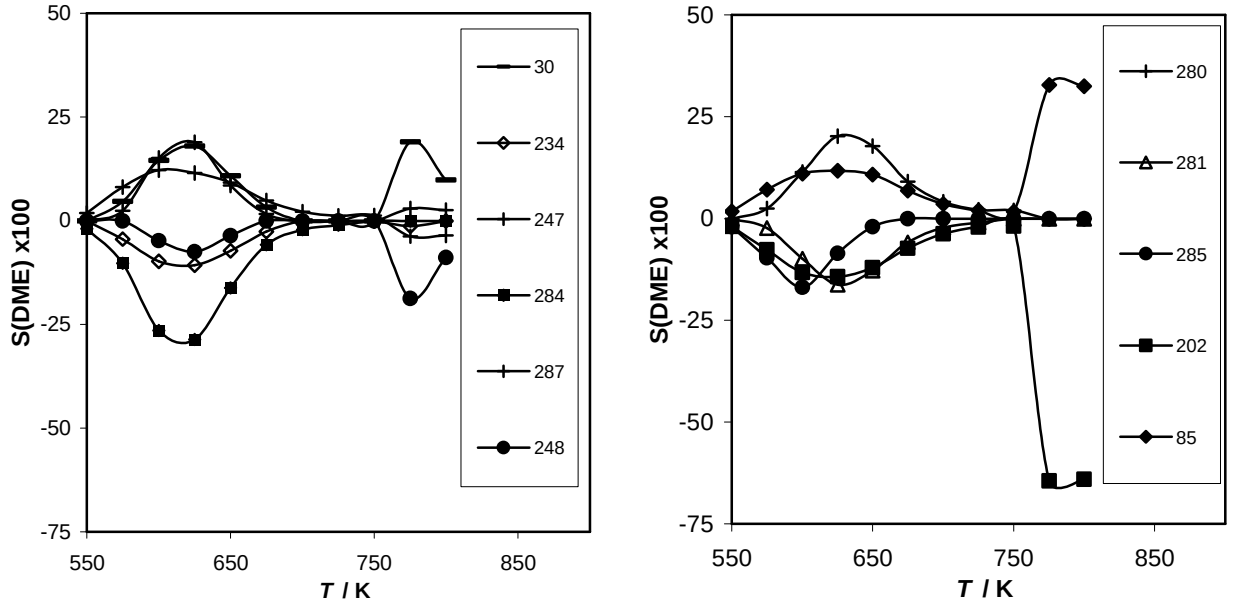


Figure 4.31 : Etude de sensibilité effectuée avec le modèle5 dans les conditions du RPA : *p*= 10 bar, ϕ = 1 (0,2% DME, 0,6% O_2), τ = 1s, T < 750 K.

Lorsque la température est supérieure à 750 K, les réactions sensibles à l'oxydation du DME sont :

11. $HO_2 + OH = H_2O + O_2$

16. $OH + OH (+M) = H_2O_2 (+M)$

17. $H_2O_2 + OH = HO_2 + H_2O$

30. $HCO + O_2 = CO + HO_2$

84. $CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$

85. $CH_2O + OH = HCO + H_2O$

200. $DME + H = CH_3OCH_2 + H_2$

202. $DME + OH = CH_3OCH_2 + H_2O$

248. $HOCH_2O_2 + HCO => HOCH_2O + HCO_2$

278. $H_2O_2+O_2=HO_2+HO_2$

En plus des réactions 84, 200 et 202 rapportées par Dagaut et al., nous avons identifié les réactions 11, 16, 17, 30, 85, 248 et 278 comme étant sensibles. Les réactions 6, 7 et 44 rapportées par Dagaut et al. ne sont pas sensibles dans le modèle5. Notre étude de sensibilité montre que les réactions 30, 85, 202 et 248 sont sensibles dans tout l'intervalle de température 550-800 K. La **Figure 4.32** illustre l'importance de ces réactions.

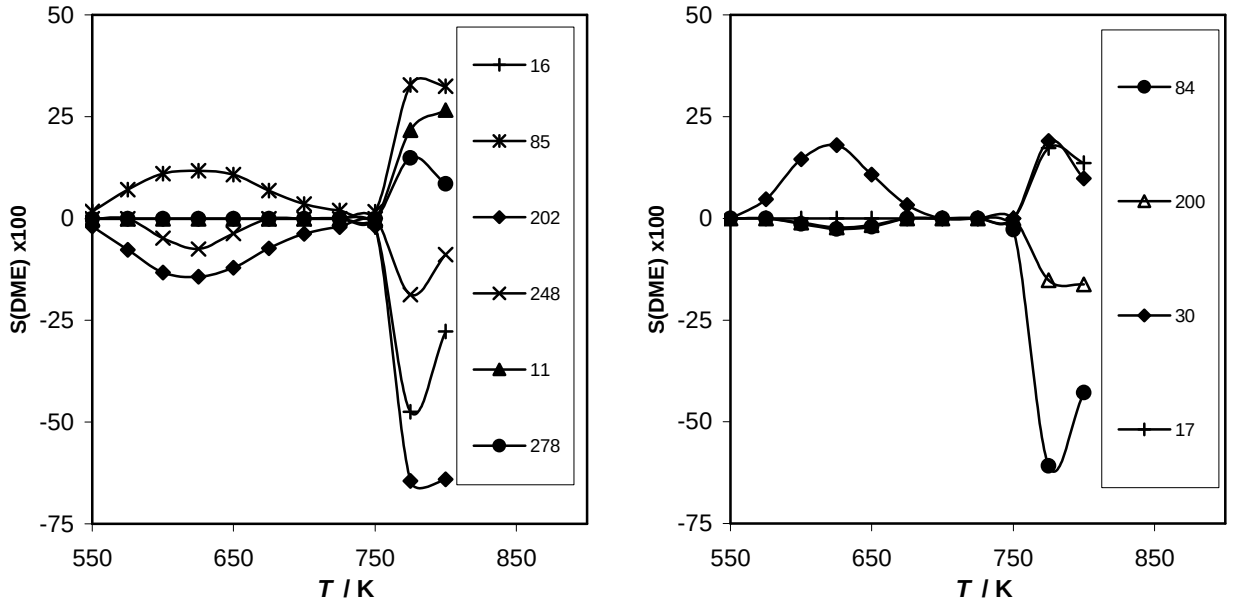


Figure 4.32 : Etude de sensibilité effectuée avec le modèle5 dans les conditions du RPA : *p*= 10 bar, ϕ = 1 (0,2% DME, 0,6% O_2), τ = 1s, T > 750 K.

4.11 Conclusion sur la modélisation de l'oxydation et l'auto-inflammation du DME

Un nouveau modèle thermocinétique pour l'oxydation et l'auto-inflammation du DME a été développé. Il résulte de modifications apportées au modèle 2001 de Dagaut et al. Les modifications sont :

- l'ajout des réactions suivantes :
  - $CH_3OCH_2^\circ + O_2 \Rightarrow 2\ CH_2O + OH$
  - $CH_3OCH_2O_2^\circ = CH_3OC^\circ HO_2H$
  - $CH_3OC^\circ HO_2H = CH_3OCHO + OH$
- la mise à jour des paramètres cinétiques de la réaction $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$.
- la modification des énergies d'activation des sept réactions suivantes :
  - $CH_3OCH_2^\circ = CH_2O + CH_3$
  - $CH_3OCH_2^\circ + O_2 \Rightarrow CH_2O + CH_2O + OH$
  - $CH_3OCH_2^\circ + O_2 = CH_3OCH_2O_2^\circ$
  - $CH_3OCH_2O_2^\circ = {}^\circ CH_2OCH_2O_2H$
  - ${}^\circ CH_2OCH_2O_2H + O_2 = {}^\circ O_2CH_2OCH_2O_2H$
  - ${}^\circ O_2CH_2OCH_2O_2H = HO_2CH_2OCHO + OH$
  - $HO_2CH_2OCHO = {}^\circ OCH_2OCHO + OH$

Ce modèle a été testé sur des données obtenues en MCR durant ce travail de thèse. Ces données couvrent le domaine de température 600-900 K, le domaine de pression 1,7-8,5 bar et deux richesses (0,5 et 1,0). Le modèle peut être considéré comme partiellement validé sur ces données. Les défauts qui subsistent sont les suivants :

- une surestimation des délais de flamme froide ;
- une surestimation des délais d'auto-inflammation au-dessus de 750 K ;

- un positionnement de la zone du CNT à trop haute température ;
- une amplitude en délai et une largueur de la zone du CNT surestimées ;
- une allure des profils de concentration du méthane et du monoxyde de carbone mal prédite.

Le modèle de Dagaut et al. ayant été validé sur des données obtenues en RPA et en TAC, nous avons vérifié que les modifications apportées n'avaient pas altéré la capacité du modèle à prédire les données obtenues dans ces deux autres réacteurs de laboratoire. Pour les données obtenues en RPA la vérification est globalement positive, pour les données obtenues en TAC les prédictions du nouveau modèle et du modèle de départ sont identiques.

Une analyse de sensibilité relative au DME a été réalisée dans des conditions RPA avec le nouveau modèle. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec le modèle original. Le nombre de réactions sensibles pour la formation ou la consommation du DME est plus important dans le cas du nouveau modèle. Parmi les nouvelles réactions sensibles on trouve la réaction $CH_3OCH_2° + O_2 \Rightarrow 2\ CH_2O + OH$ qui a été rajoutée au modèle de départ.

Le nouveau modèle n'est pas parfait mais il constitue une base pour des travaux ultérieurs de modélisation sur l'oxydation et l'auto-inflammation du DME. Il subsiste encore beaucoup d'interrogations sur la compréhension de la chimie d'oxydation à basse température du DME, en particulier sur l'origine des flammes froides précoces et sur celle du coefficient négatif de température. Les difficultés rencontrées pour reproduire ces phénomènes avec le nouveau modèle montrent que des travaux complémentaires sont nécessaires.

4.12 Modélisation de l'oxydation du méthanol

Nos travaux expérimentaux sur la cinétique d'oxydation du méthanol (MeOH) ont servi à la validation du mécanisme cinétique détaillé construit par G. Dayma et P. Dagaut. Le modèle contient 39 espèces et 170 réactions réversibles. Ce mécanisme est une version mise à jour du modèle décrivant les interactions entre le monoxyde d'azote et les hydrocarbures légers (H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, et un mélange représentant le gaz naturel) développé à l'ICARE par Dagaut et al. [58-[60]; le sous mécanisme d'oxydation du méthanol est tiré du modèle proposé par Dryer et al. [61]. Ce travail de recherche sur l'interaction mutuelle MeOH/NO a fait l'objet d'une communication orale au 31ème symposium de combustion (Dayma et al., août 2006).

Expérimentalement, l'analyse IRTF a montré qu'il existe toujours une concentration résiduelle de l'eau dans la cellule d'échantillonnage qui varie entre 700 et 800 ppm. Dagaut et al. ont tenu compte de cette quantité d'eau dans la modélisation des profils des espèces quantifiées pendant l'oxydation du méthanol.

La **Figure 4.33** montre une comparaison des prédictions de leur modèle avec nos résultats expérimentaux. Globalement leur modèle prédit bien les profils de CH_3OH, CO, CO_2, CH_2O et H_2O. La **Figure 4.34** présente les prédictions du taux de conversion de NO en NO_2, le profil simulé est en très bon accord avec l'expérience.

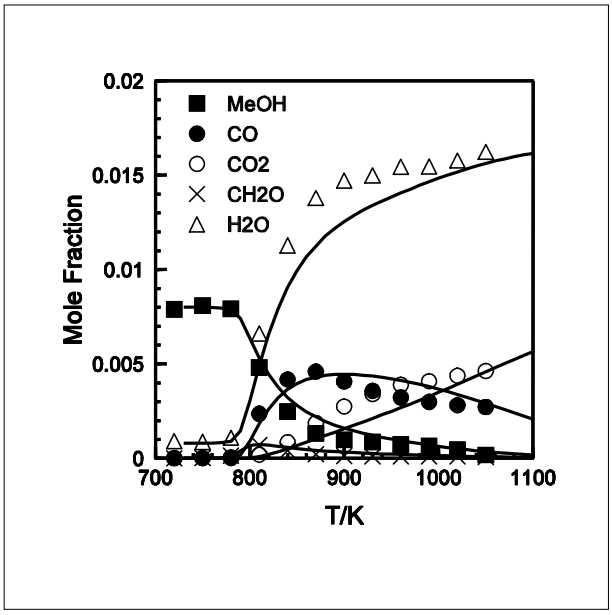


Figure 4.33 : Oxydation du méthanol en RPA à 10 bar (ϕ = 0.6, 8000 ppm of CH_3OH, 20,000 ppm of O_2, 800 ppm of H_2O, τ = 1000 ms). Symbole (experience), Ligne (modèle).

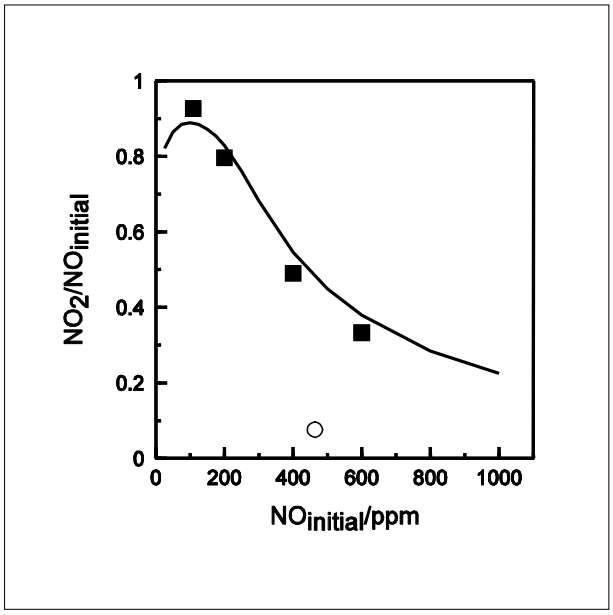


Figure 4.34 : Activation mutuelle de l'oxydation du Méthanol et de NO en RPA à 10 bar. Effet de l'introduction de différentes concentrations initiales de NO sur sa conversion en NO_2 (ϕ = 0.6, 2500 ppm of CH_3OH, 6250 ppm of O_2, 700 ppm of H_2O, τ = 800 ms, T = 850 K). Symbole (experience), Ligne (modèle).

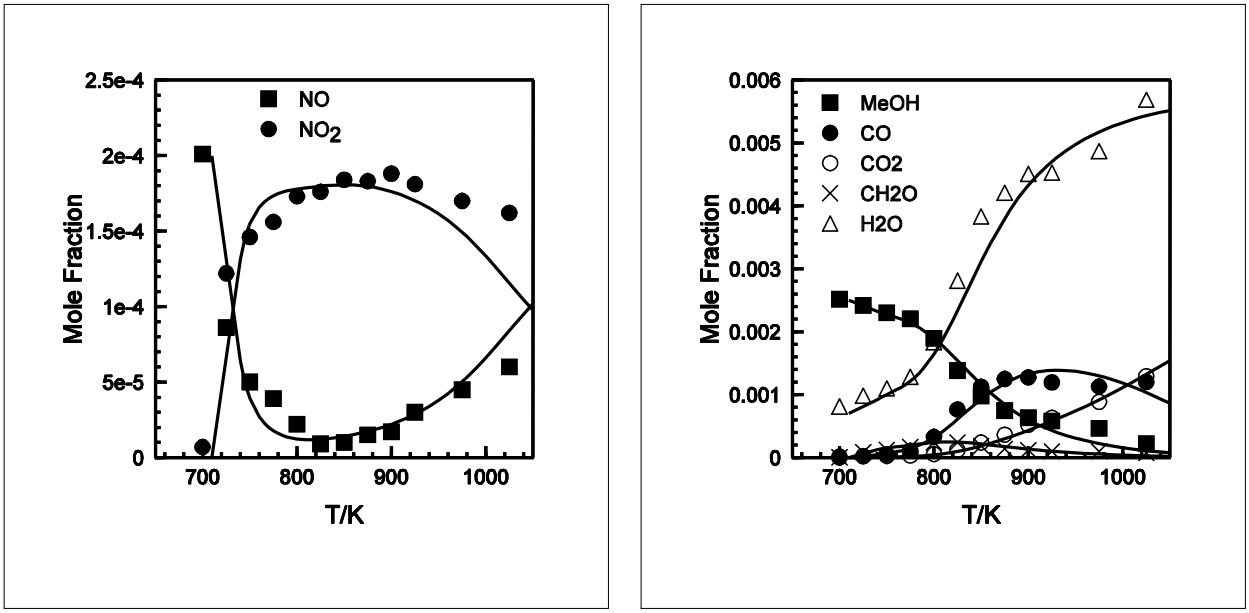


Figure 4.35 : Activation mutuelle de l'oxydation du Méthanol et de NO en RPA à 10 bar. Effet de l'introduction de 200 ppm de NO sur l'oxydation du méthanol (ϕ = 0.3, 2500 ppm of CH_3OH, 12,500 ppm of O_2, 700 ppm of H_2O, τ = 800 ms). Symbole (experience), Ligne (modèle).

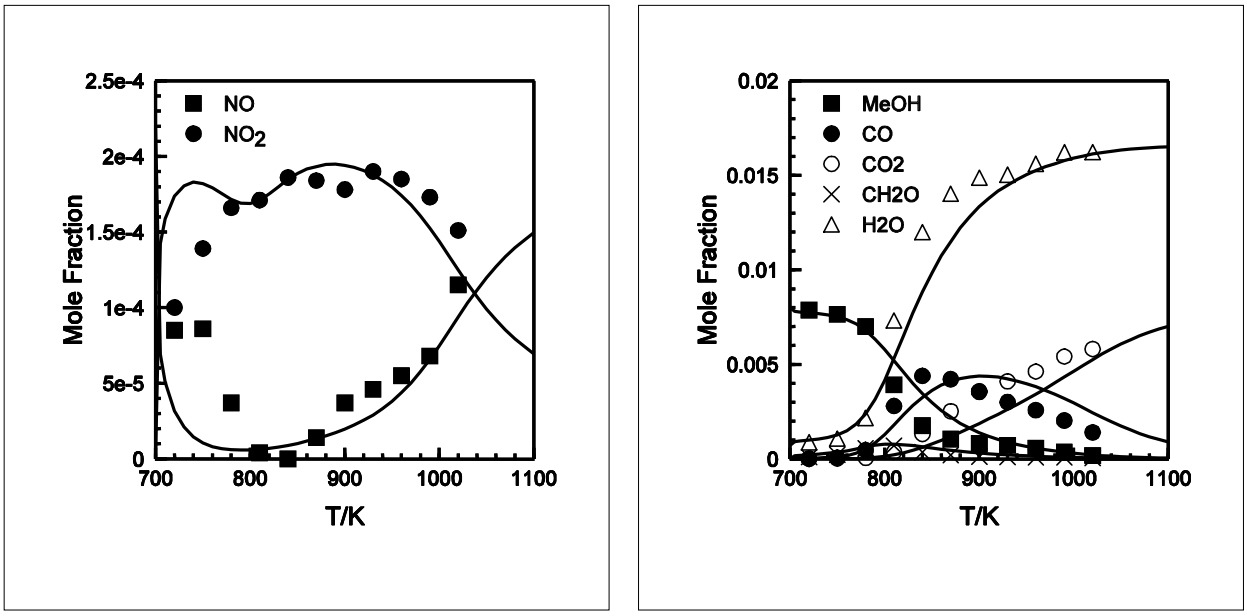


Figure 4.36 : Activation mutuelle de l'oxydation du Méthanol et de NO en RPA à 10 bar. Effet de l'introduction de 220 ppm de NO sur l'oxydation du méthanol (ϕ = 0.6, 8000 ppm of CH_3OH, 20,000 ppm of O_2, 700 ppm of H_2O, τ = 1000 ms). Symbole (experience), Ligne (modèle).

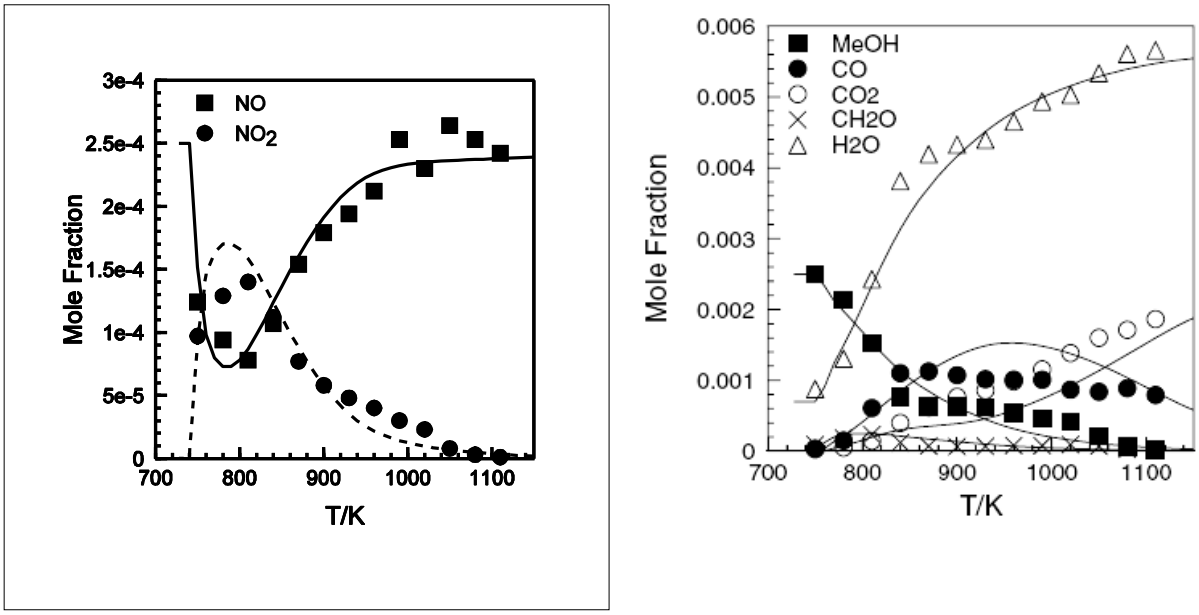


Figure 4.37 : Activation mutuelle de l'oxydation du Méthanol et de NO en RPA à 10 bar. Effet de l'introduction de 250 ppm de NO sur l'oxydation du méthanol (ϕ = 1, 2500 ppm of CH_3OH, 3750 ppm of O_2, 700 ppm of H_2O, τ = 800 ms). Symbole (experience), Ligne (modèle).

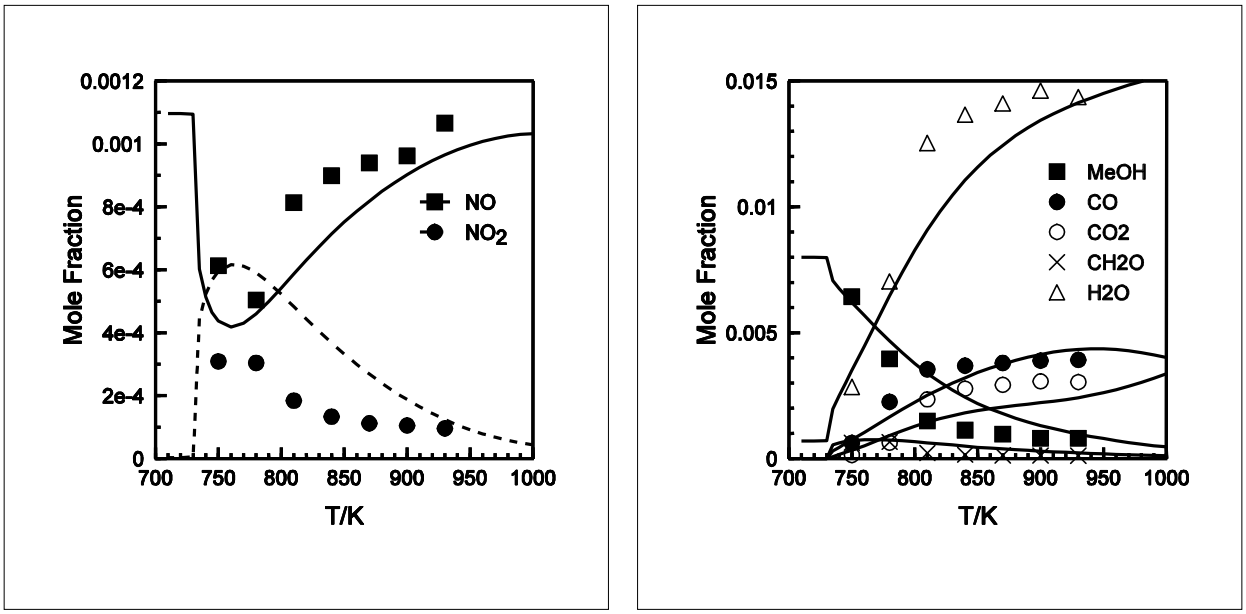


Figure 4.38 : Activation mutuelle de l'oxydation du Méthanol et de NO en RPA à 10 bar. Effet de l'introduction de 1100 ppm de NO sur l'oxydation du méthanol (ϕ = 1, 8000 ppm of CH_3OH, 12,000 ppm of O_2, 700 ppm of H_2O, τ = 1000 ms). Symbole (experience), Ligne (modèle).

Les **Figures 4.35** à **4.38** présentent une confrontation des profils simulés de NO, NO_2, CH_3OH, CO, CO_2, CH_2O et H_2O (obtenus avec ajout de différentes quantités de NO) aux profils expérimentaux. Globalement les prédictions du modèle sont en bon accord avec l'expérience, néanmoins le profil de NO_2 simulé lorsque 1100 ppm de NO sont ajoutées au mélange réactif (**Figure 4.38**) est surestimé par rapport à l'expérience dans l'intervalle de température [750-850 K].

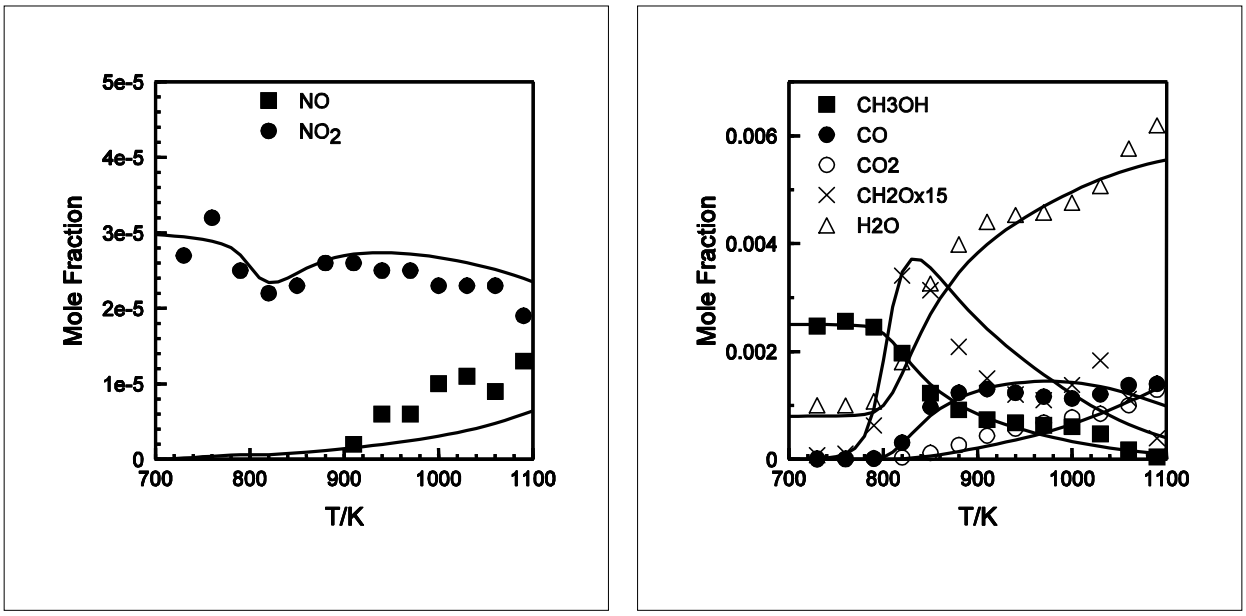


Figure 4.39 : Activation mutuelle de l'oxydation du méthanol et de NO_2 en RPA à 10 bar. Effet de l'introduction de 30 ppm de NO_2 sur l'oxydation du méthanol (ϕ = 0.3, 2500 ppm of CH_3OH, 12,500 ppm of O_2, 800 ppm of H_2O, τ = 800 ms). Symbole (experience), Ligne (modèle).

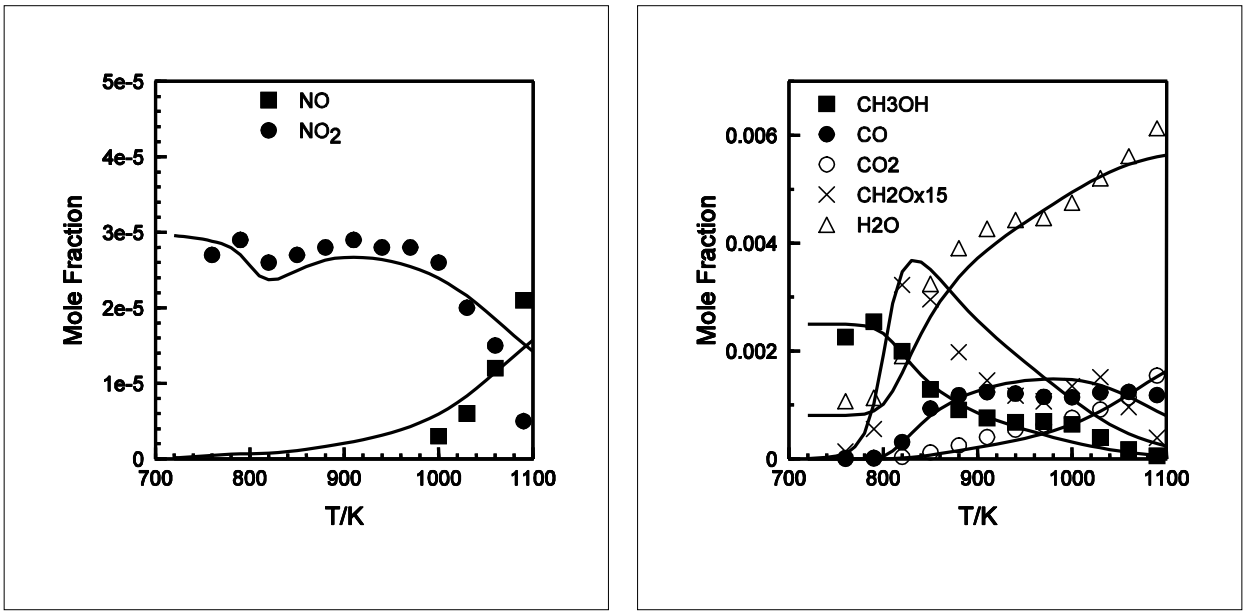


Figure 4.40 : Activation mutuelle de l'oxydation du méthanol et de NO_2 en RPA à 10 bar. Effet de l'introduction de 30 ppm de NO_2 sur l'oxydation du méthanol (ϕ = 0.6, 2500 ppm of CH_3OH, 6250 ppm of O2, 800 ppm of H_2O, ϕ = 800 ms). Symbole (experience), Ligne (modèle).

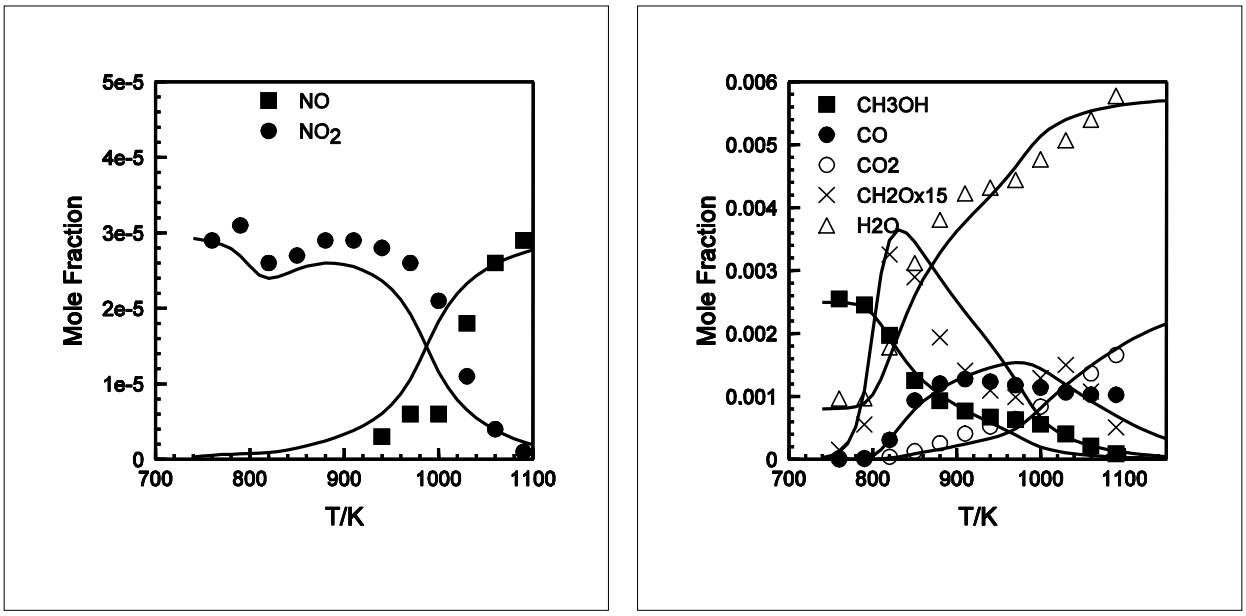


Figure 4.41 : Activation mutuelle de l'oxydation du méthanol et de NO_2 en RPA à 10 bar. Effet de l'introduction de 30 ppm de NO_2 sur l'oxydation du méthanol (ϕ = 1, 2500 ppm of CH_3OH, 3750 ppm of O_2, 800 ppm of H_2O, τ = 800 ms). Symbole (experience), Ligne (modèle).

Les **Figures 4.39** à **4.41** présentent une comparaison des profils simulés de NO, NO_2, CH_3OH, CO, CO_2, CH_2O et H_2O (obtenus avec ajout de 30 ppm NO_2) aux profils expérimentaux, la simulation a été réalisée dans les mêmes conditions et seule la richesse a été modifiée (ϕ = 0,3, 0,6, 1). Globalement les prédictions du modèle sont en bon accord avec l'expérience, cependant le profil de CH_2O simulé ne prédit pas le deuxième maximum observé expérimentalement à 1050 K.

4.13 Voies d'oxydation du Méthanol et schémas réactionnels

4.13.1 Sans ajout des oxydes d'azote

L'analyse de vitesse faite dans les conditions de la figure 4.1 à 770 K a montré que le méthanol est consommé principalement par les réactions :

67 $CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$ (R = -0,51)

68 $CH_3OH + OH = CH_3O + H_2O$ (R = -0.258)

69 $CH_3OH + HO_2 = CH_2OH + H_2O_2$ (R = -0.183)

R étant le pourcentage de la vitesse totale, elle est dite "vitesse de formation" lorsque R prend une valeur positive et "vitesse de consommation" lorsque R prend une valeur négative.
Les radicaux CH_2OH sont consommés via la réaction :

83 $CH_2OH + O_2 = CH_2O + HO_2$ (R = -1)

et les radicaux méthoxy CH_3O sont consommés via la réaction :

85 $CH_3O + M = CH_2O + H + M$ (R = -0.973)

L'oxydation du formaldéhyde a lieu via suivant les réactions :

32 $CH_2O + OH = HCO + H_2O$ (R = -0.441)

33 $CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$ (R = -0.493)

Les radicaux HCO sont consommés via les réactions :

35 $HCO + M = H + CO + M$ (R = -0.03)

44 $HCO + O_2 = CO + HO_2$ (R = -0.969)

Les radicaux hydroxyles responsables de la consommation du méthanol sont formés par la décomposition thermique du peroxyde d'hydrogène :

18 H_2O_2 (+M) = 2 OH (+M) (R = 0.996)

Les radicaux H_2O_2 sont formés par recombinaison radicalaire de HO_2 :

16 $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ (R = 0.66)

Sur la base de cette analyse de vitesse nous avons récapitulé ces différentes voies d'oxydation du méthanol dans un schéma réactionnel présenté à la **Figure 4.42**.

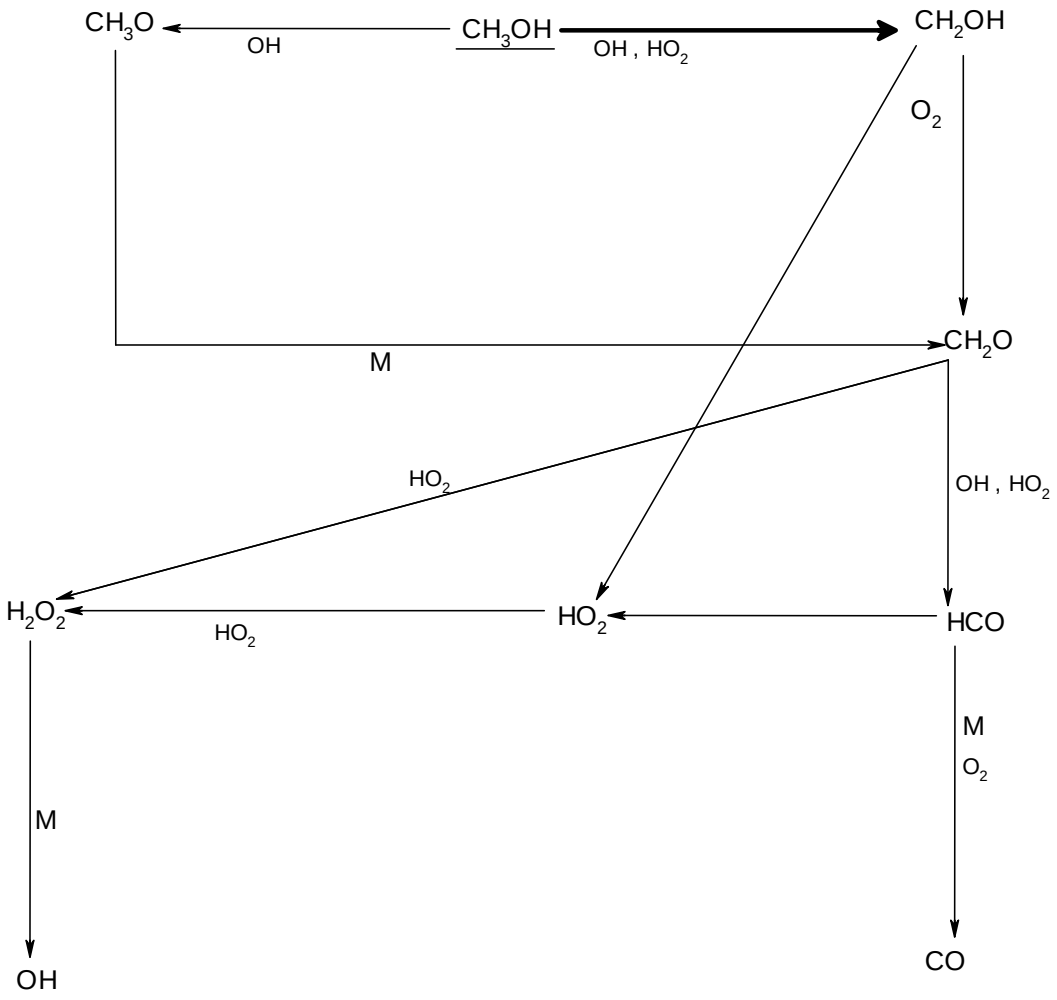


Figure 4.42 : schéma réactionnel du méthanol dans les conditions de **Figure 4.33** à 770 K

4.13.2 Avec ajout de NO

Avec ajout de 220 ppm de NO et dans les conditions de la **Figure 4.33**, l'analyse de vitesse réalisée à 770 K a montré que la consommation du méthanol a lieu via le même chemin réactionnel (réaction 67 (64%) et réaction 68 (32%)). Les radicaux CH_2OH sont complètement oxydés par le dioxygène via la réaction 83. Les radicaux méthoxy se décomposent suivant la réaction 85 (95%) ou réagissent avec O_2 suivant la réaction 92 (1%).

92 $CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$ (R = -0.01)

L'oxydation du formaldéhyde a lieu via la réaction 32 (86,5%) et la réaction 33 (1,6%). Le dioxyde d'azote contribue à la consommation de CH_2O suivant la réaction 136 :

136 $CH_2O + NO_2 = HCO + HONO$ (R = -0.073)

La consommation de HCO a lieu via la réaction 44 (89%) et la réaction 35 (2,9%) mais il est également consommé par réaction avec NO_2 :

137 $HCO + NO_2 = CO + HONO$ (R = -0.012)

138 $HCO + NO_2 = H + CO_2 + NO$ (R = -0.068)

La décomposition thermique de H_2O_2 qui est la principale voie de formation des radicaux OH lors de l'oxydation de méthanol sans ajout de NO est devenue maintenant une voie marginale avec une contribution de l'ordre de 1,4%. En présence de 200 ppm NO les principales réactions qui forment les radicaux OH sont :

98 $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ (R = 0.596)

99 $NO + OH (+M) = HONO (+M)$ (R = 0.247)

102 $NO_2 + H = NO + OH$ (R = 0.141)

Les radicaux HO_2 sont produits via les réactions 44 (30%) et 83 (68,7%)

L'analyse de sensibilité à montré que la consommation de NO est sensible à la réaction 98 tandis que sa formation est sensible à la réaction 105.

105 $NO_2 + HO_2 = HONO + O_2$

Sur la base de cette analyse de vitesse nous avons récapitulé ces différentes voies d'oxydation du méthanol dans un schéma réactionnel présenté à la **Figure 4.43**.

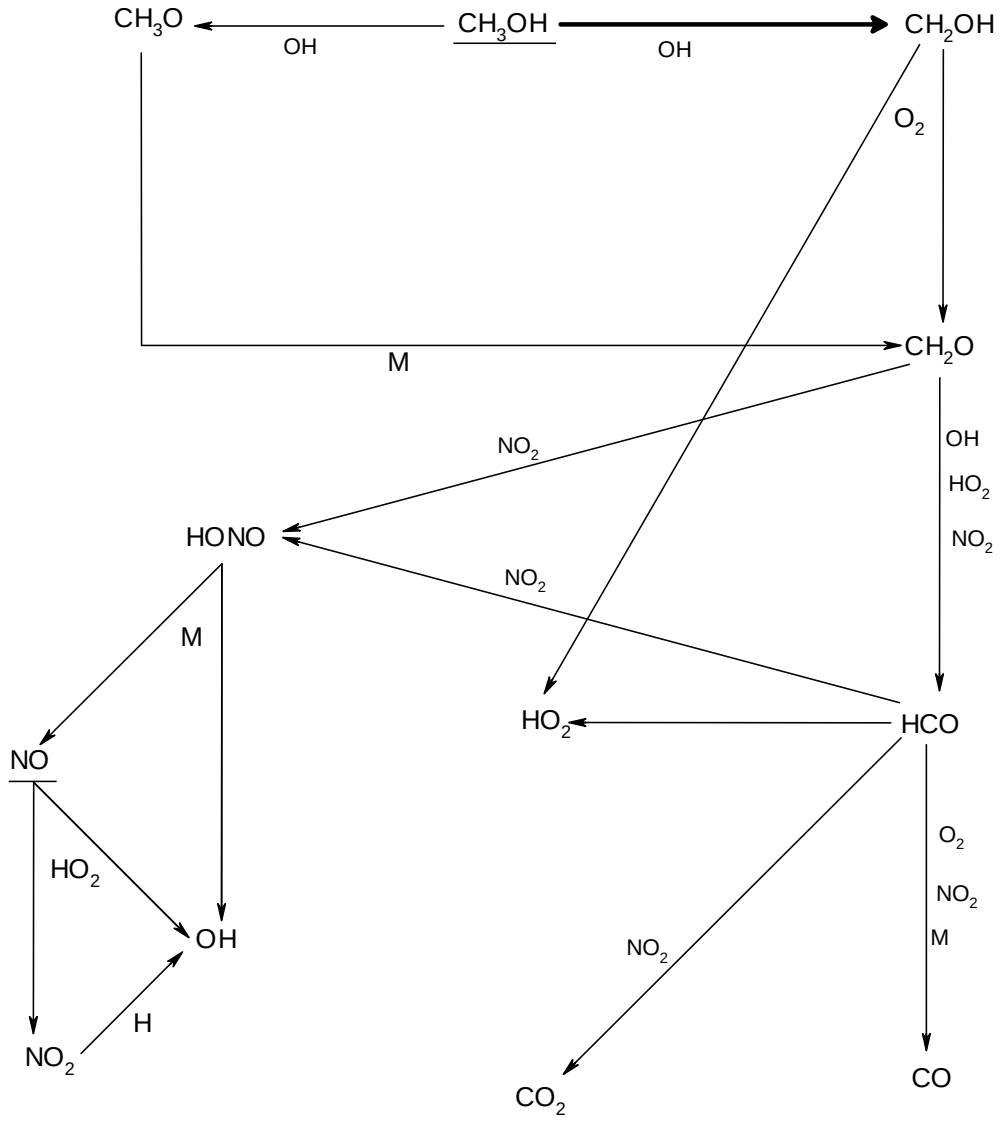


Figure 4.43 : schéma réactionnel du méthanol dans les conditions de la **Figure 4.33** avec ajout de 220 ppm de NO à 770 K

4.13.3 Avec ajout de NO_2

L'analyse de vitesse effectuée dans les conditions de la **Figure 4.40** à 800 K a montré que le méthanol est consommé par les mêmes réactions 67 (61,6%), 68 (32.4%) et 69 (1%) citées précédemment en absence de NO_x et la réaction 65 (3,5%).

65 $CH_3OH + H = CH_2OH + H_2$

Les radicaux CH_2OH et CH_3O sont consommés respectivement via les réactions 83 et 85. L'oxydation du méthanal a lieu via les réactions 32 (85%), 33 (5%) et 31 (7,6%) impliquant les radicaux H, OH et HO2.

31 $CH_2O + H = HCO + H_2$ (R = 0.076)

L'oxydation des radicaux HCO a lieu via les réactions 35 (12,4%), 44 (84%) et 138 (3%). Les radicaux hydroxyles (OH) responsables de la consommation du méthanol sont formés via les réactions 18 (12,4%), 98 (43,7%), 99 (32,4%) et 102 (10,9%).
Le peroxyde d'hydrogène est formé via les réactions 16 (27,3%) et 17 (44,2%).

17. $HO_2+HO_2=H_2O_2+O_2$ (R = 0.442)

Le dioxyde d'azote réagit selon les réactions :

102. $NO_2+H=NO+OH$ (R = -0.236)

105. $NO_2+HO_2=HONO+O_2$ (R = -0.73)

L'oxyde d'azote réagit selon la réaction 98 et le radical HONO réagit selon la réaction 99 pour former le radical OH.
L'étude de sensibilité effectuée par rapport au dioxyde d'azote a montré que ce radical est sensible à la cinétique des réactions 18, 33 et 69.

D'après le modèle, l'activation mutuelle de l'oxydation du Méthanol et NO a lieu via par la conversion de NO en NO_2 par le radical HO_2 ($NO + HO_2 = NO_2 + OH$) ; les radicaux hydroxyles formés accélèrent l'oxydation du Méthanol. En présence de NO_2 (30 ppm) l'accélération de l'oxydation du méthanol est due à la formation des radicaux hydroxyles selon les réactions suivantes :

$NO_2 + HO_2 \Rightarrow HONO + O_2$

$HONO \Rightarrow NO + OH$

$NO_2 + H = NO + OH$

L'oxydation du méthanol a lieu via les réactions :
$CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$
$CH_3OH + OH = CH_3O + H_2O$
La **Figure 4.44** résume sous forme d'un schéma réactionnel les différentes voies d'oxydation du méthanol

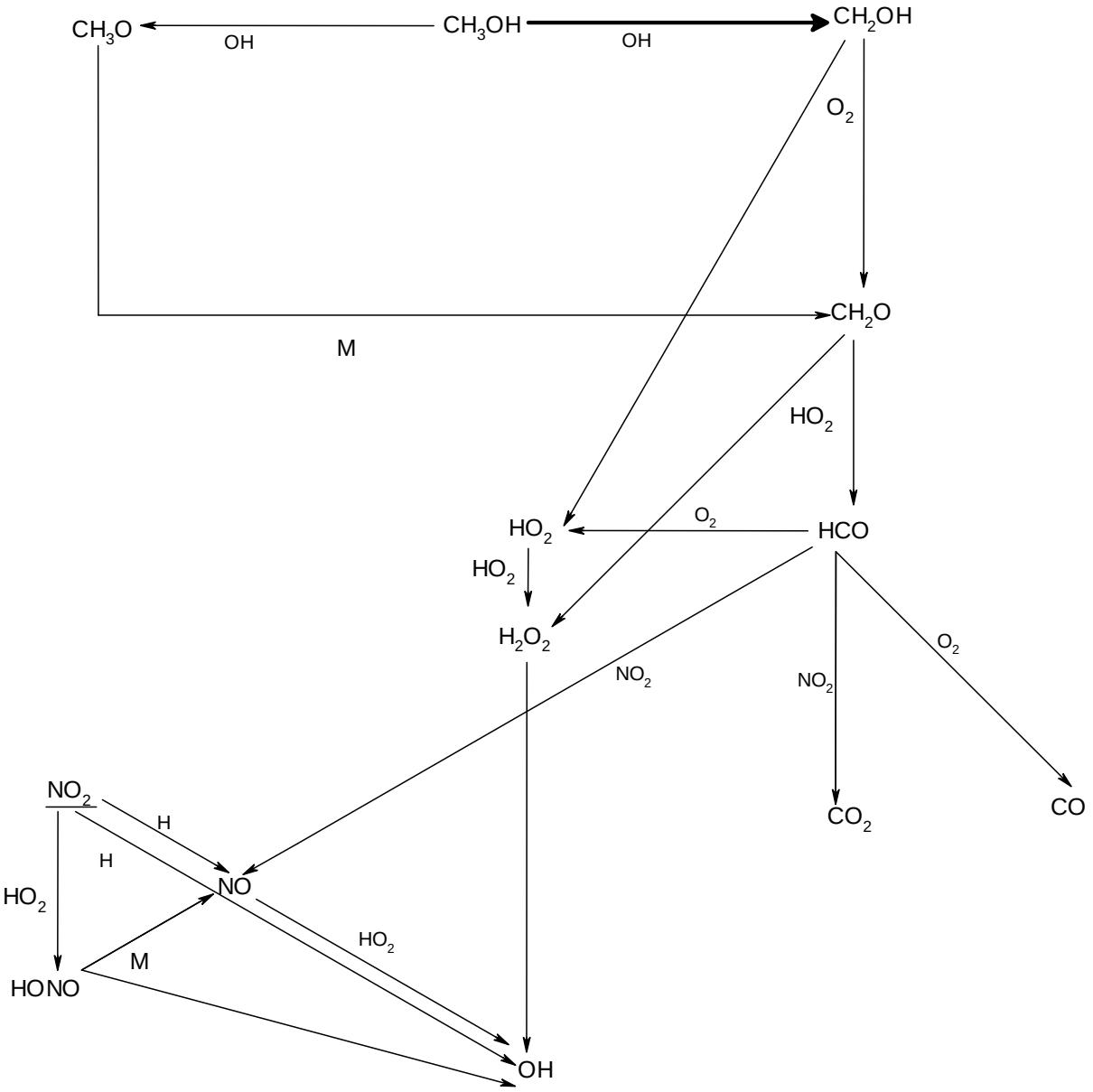


Figure 4.44 : schéma réactionnel du méthanol dans les conditions de la **Figure 4.40** à 800 K

4.14 Références bibliographiques

[1] : M. Ribaucour, Auto-inflammation et oxydation de divers hydrocarbures entre 600 et 1000 K à haute pression : Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation, Habilitation à diriger les recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002.

[2] : Mallard W.G., Westley F., Herron J.T., Hampson R.F., and Frizzell D.H., "*NIST Chemical Kinetics Database - version 2Q98*", National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899 (1998).

[3] : Baulch D.L., "Kinetics Databases, in Comprehensive Chemical Kinetics", vol. 35 Low-Temperature Combustion and Autoignition, R.G. Compton and G. Hancock, Eds., Elsevier, Chap. 3:235-292 (1997).

[4] : Burcat A., "Third Millenium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion", TAE Report N°867 (2001).

[5] : Benson S.W., "*Thermochemical Kinetics*", Second Edition, Wiley, New York (1976).

[6] : Cohen N., "*Thermochemistry of Alkyl Free Radicals*", J. Phys. Chem., 96:9052-9058 (1992).

[7] : Cohen N., "Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds", J. Phys. Chem. Ref. Data, 25(6):1411-1481 (1996).

[8] : Stein S.E., Rukkers J.M., and Brown R.L., "*NIST Structures & Properties Database and Estimation Program Version 1.2", NIST Standard Reference Database 25,* National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (1991).

[9] : Stein S.E., "NIST Structures & Properties Database and Estimation Program Version 2.02", NIST Standard Reference Database 25, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, (1994).

[10] : Muller C., Michel V., Scacchi G., and Côme G.M., "THERGAS: A Computer Program for the Evaluation of Thermochemical Data of Molecules and Free Radicals in the Gas Phase", J. Chim. Phys., 92:1154-1178 (1995).

[11] : Ritter E.R. and Bozzelli J.W., "*THERM: Thermodynamic Properties Estimation for Gas Phase Radical and Molecules*", Int. J. Chem. Kin., 23:767-778 (1991a).

[12] : Ritter E.R., "THERM: A Computer Code for Estimating Thermodynamic Properties for Species Important to Combustion and Modeling", J. Chem. Inf. Comput. Sci., 31(3):400-408 (1991b).

[13] : Westbrook C. K., "Chemical Kinetics of Hydrocarbons Ignition in Practical Combustion Systems", Proc. Comb. Inst., 28:1563-1577 (2000).

[14] : Kee R. J., Rupley F. M., and Miller J. A., "CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", SANDIA Report SAND89-8009B (1991).

[15] : Kee R. J., Rupley F. M., and Miller J. A., "The CHEMKIN Thermodynamic Data Base", SANDIA Report SAND87-8215B UC-4 (1992).

[16] : Mcbride B. J. and Gordon S., "Computer Program for Calculating and Fitting Thermodynamic Functions", NASA RP 1271 (1992).

[17] : Lutz A. E., Kee R. J., and Miller J. A., "SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis", SANDIA Report SAND87-8248 (1988).

[18] : B. L. Edgar, R.W. Dibble, D. W. Naegeli, SAE Technical Paper Series 971677 (1997)

[19] : M. U. Alzeuta, J. Muro, R. Bulbao, P. Glarborg, Israël Journal of Chemistry 39, 73 (1999)

[20] : P. Dagaut, J. C. Boettner, M. Cathonnet, Twenty sixth symposium (International) on combustion / The combustion institute, 627 (1996)

[21] : P. Dagaut, C. Daly, J. M. Simmie, M. Cathonnet, Twenty seventh symposium (International) on combustion / The combustion institute, 361 (1998)

[22] : P. Dagaut, J. Luche, M. Cathonnet, Combustion Science and Technology 165 , 61 (2001)

[23] : H. J. Curran, W. J. Pitz,C. K. Westbrook, P. Dagaut, J.C Boettner, M. Cathonnet, Int. J. Chem. Kint 30 Issue 3, 229 (1998)

[24] : S. L. Fischer, F. L. Dryer, H. J. Curran, Int. J. Chem. Kint 32 Issue 12, 713 (2000)

[25] : H. J. Curran, S. L. Fischer, F. L. Dryer, Int. J. Chem. Kint 32 Issue 12, 741 (2000)

[26] : C. K. Westbrook, J. Creighton, C. Lund, Journal of Physical Chemistry, 81, 2542 (1977)

[27] : P. Glarborg, M. U. Alzeuta, K. Dam-Johansen, J. A. Miller, Combust. Flame 115, 1 (1998)

[28] : P. Dagaut, M. Reuillon, D. Voisin, M. Cathonnet, M. McGuinness, and J. Simmie, Combust. Sci. Technol. 107, 301, 1995.

[29] : P. Dagaut, D. Voisin, M. Cathonnet, M. McGuinness, and J. Simmie, Combust. Flame 106, 62, 1996

[30] : Christiansen J. A., ph.D. Thesis, University of Copenhagen, Oct.(1921).

[31] : Lindemann F. A., "the radiation theory of chemical action", Trans. Faraday Soc., 17, 598 1922

[32] : Troe J., "Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures: I. solution of the Master Equation. II. Strong collision rate constants", J. Chim. Phys., 66:4745-4775 (1977).

[33] : Troe J., "Predictive Possibilities of Unimolecular rate Theory", J. Chim. Phys., 83(1):114-126 (1979).

[34] : W.B. DeMore et al., JPL Publication 90-1, 1990

[35] : COBOS. C. J., TROE. J., Z. Phys. Chem (Neue Folge), 167, 129, 1990

[36] : Walter, D.; Grotheer, H-H., Symp. Int. Combust. Proc, 23, 107 (1991)

[37] : Larson, c.W.; Stewart, P.H.; Golden, D.M, Int. J. Chem. Kinet., 20 (1988)

[38] : Feng, Y.; Niiranen, J.T.; Bencsura, A.; Knyazev, V.D.; Gutman, D.; Tsang, W., J. Phys. Chem., 97, 871, (1993)

[39] : Baulch, D.L.; Cobos, C.J.; Cox, R.A.; Esser, C.; Frank, P.; Just, Th.; Kerr, J.A.; Pilling, M.J.; Troe, J.; Walker, R.W.; Warnatz, J., J. Phys. Chem. Ref. Data, 21, 411, (1992)

[40] : Marinov, N.M., Int. J. Chem. Kinet., 31, 183, (1999)

[41] : Tsang, W., J. Phys. Chem. Ref. Data, 16, (1987)

[42] : Baulch, D.L.; Cobos, C.J.; Cox, R.A.; Frank, P.; Hayman, G.; Just, Th.; Kerr, J.A.; Murrells, T.; Pilling, M.J.; Troe, J.; Walker, R.W.; Warnatz, J., J. Phys. Chem. Ref. Data, 23, 847, (1994)

[43] : Saito, K.; Kakumoto, T.; Murakami, I., J. Phys. Chem., 88, 1182, (1984)

[44] : Fagerstrom, K.; Lund, A.; Mahmoud, G.; Jodkowski, J.T.; Ratajczak, E., Chem. Phys. Lett., 204, 226, (1993).

[45] : J. Sehested, K. Sehested, J. Platz, H. Egsgaard, O. J. Nielson. Int. J. Chem. Kinet, 29, 627 (1997)

[46] : J. Sehested, T. Mogelberg, T. J. Wallington, E. W. Kaiser, O. J. Nielson. J. Phys. Chem. 1996, 100, 17218 (1996)

[47] : A. Saylam, thèse de doctorat, Etudes par modélisation de l'oxydation et de l'auto-inflammation d'alcanes et d'aromatiques purs et de mélanges à haute pression entre 600 et 1500 K. Réduction de mécanismes détaillés. Mesure de la formation des suies (2005)

[48] : H. Hippler, J. Troe, J. Willner , J. Chem. Phys. 1990, Vol. 93, Issue 3, pp 1755.

[49] : Q. S. Li, Y. Zhang, S. Zhang. J. Phys. Chem. A 108, 2014 (2004).

[50] : K. Hoyermann, F. Nacke, 26th Symposium (international) on combustion, 505 (1996)

[51] : W. Tsang, J. Am. Chem. Soc.107 (1985)

[52] : Baulch, D.L.; Cobos, C.J.; Cox, R.A.; Esser, C.; Frank, P.; Just, Th.; Kerr, J.A.; Pilling, M.J.; Troe, J.; Walker, R.W.; Warnatz, J., J. Phys. Chem. Ref. Data, 21, 411 (1992)

[53] : Manthorne, K.C.; Pacey, P.D, Can. J. Chem. 56 (1978)

[54] : C. Daly, Thèse de doctorat, Département de chimie, Collège universitaire de Galway, Ireland (1998).

[55] : W. C. Reynolds, The Element Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis : Implementation in the Interactive Program STANJAN, Departement of Mechanical Engineering, Stanford University (1986).

[56] : CARACOTSIOS M. AND STEWART W.E., Sensitivity Analysis of Initial Value Problems Including ODE's and Algebraic *equation*, Computers and Chemical Engineering, 9 (4):359 (1985)

[57] : U. Pfahl, K. Fieweger, G. Adomeit 26th Symposium (international) on combustion, 781 (1996)

[58] : P. Dagaut, A. Nicolle, Combust. Flame 140 (2005) 161–171.

[59] : P. Dagaut, O. Mathieu, A. Nicolle, G. Dayma, Combust. Sci. Technol. 177 (2005) 1767–1791.

[60] : P. Dagaut, A. Nicolle, Int. J. Chem. Kinet. 37 (2005) 406–413.
[61] : T.J. Held, F.L. Dryer, Int. J. Chem. Kinet. 30 (1998) 805–830.

Conclusion

Cette thèse n'avait pas pour objectif d'apporter une réponse définitive aux conditions d'adaptation des biocarburants aux moteurs à inflammation par compression homogène en mélange pauvre et ultra pauvre. Elle apporte cependant plusieurs éléments nouveaux dans un domaine largement inexploré malgré les enjeux économiques.

Le développement des réactions d'oxydation qui conduisent à l'auto-inflammation des hydrocarbures est très complexe. Des phénomènes tels que des inflammations multi-stades avec flamme froide et coefficient négatif de température ne sont pas rares. Les modèles thermocinétiques capables de reproduire cette phénoménologie dans le détail comportent des centaines d'espèces chimiques et de réactions. La question se posait de savoir si les biocarburants ont aussi un comportement chimique complexe lors de leur auto-inflammation par compression.

Il faudra plus qu'une thèse pour faire le tour de cette question. Une difficulté majeure provient du très large domaine de température et de pression auquel est soumis le mélange carburé lors de son passage dans le moteur à explosion. Dès lors, il a fallu mettre en œuvre trois réacteurs différents afin de balayer le plus largement possible le domaine de pression et de température. Ces réacteurs ont été utilisés dans le passé avec succès pour caractériser la combustion en conditions moteur des constituants des carburants conventionnels. Situés à Orléans et Lille, ils sont équipés de systèmes d'analyse physico-chimique évolués. Malgré les difficultés dues à l'éloignement des deux sites de travail, l'étude de quatre carburants a pu être menée à bien.

Les deux premiers carburants, le gaz de synthèse et le biogaz purifié, sont gazeux. Leur réactivité à la compression est plutôt faible et les données d'auto-inflammation à haute température faisaient défaut. Elles sont maintenant acquises et ont été corrélées avec succès par des lois relativement simples qui pourront être transposées aux moteurs réels.

Les deux autres carburants, le méthanol et le diméthyléther, sont facilement liquéfiables. La phénoménologie de l'auto-inflammation du méthanol avait déjà été examinée sommairement ailleurs et ne montrait pas de caractéristique particulière. Il manquait cependant une étude sur les produits d'oxydation intermédiaires. Cette étude a été réalisée dans ce travail, y compris l'effet des oxydes d'azote des gaz brûlés. Ces données se sont avérées suffisantes pour développer un modèle thermocinétique détaillé de l'oxydation du méthanol. Ce modèle pourra être utilisé pour la prédiction des conditions d'auto-inflammation du méthanol en conditions moteurs ainsi que la nature et la quantité de polluants imbrûlés qui se forment dans les parties froides des moteurs.

L'étude de la phénoménologie de l'auto-inflammation du diméthyléther en dessous de 1000 K a montré une phénoménologie complexe avec plusieurs stades et un coefficient négatif de température. Ces caractéristiques ne sont pas observées dans le cas d'hydrocarbures comportant au moins quatre atomes de carbone. La réactivité du diméthyléther s'est avérée particulièrement élevée, sans commune mesure avec la réactivité d'hydrocarbures de structure proche. Une réactivité analogue ne se rencontre

que chez les hydrocarbures linéaires à plus de sept atomes de carbone. La question de l'origine de la réactivité du diméthyléther se posait d'emblée car, contrairement aux hydrocarbures de réactivité comparable, le diméthyléther ne contient que des liens carbone-oxygène et carbone-hydrogène primaire, réputés plus solide que les liens carbone-carbone et carbone-hydrogène secondaire ou tertiaire des hydrocarbures à longue chaîne.

Une étude détaillée des schémas réactionnels d'oxydation du diméthyléther basée sur la nature des produits d'oxydation intermédiaire, dont certains n'avaient pas été mis en évidence jusqu'ici, a été complétée par une étude de la littérature scientifique de l'oxydation et de l'auto-inflammation des hydrocarbures et des éthers. Ces deux études nous ont permis de mieux saisir l'origine du comportement à l'auto-inflammation du diméthyléther. Elles ont aussi facilité l'amélioration d'un mécanisme thermocinétique d'oxydation et d'auto-inflammation validé quantitativement dans un large domaine de température, tant sur les délais d'auto-inflammation que sur les espèces intermédiaires d'oxydation. Si imparfait qu'il soit, ce modèle qui simule le développement de la chimie de l'allumage et du cliquetis est suffisamment cohérent pour être mis à profit ultérieurement dans des études plus en aval sur les conditions de fonctionnement des moteurs à inflammation par compression homogène. Il pourra aussi être utilisé pour prévoir la nature et la quantité de polluants imbrûlés que génère le diméthyléther dans les parties froides des moteurs.

Etude cinétique de l'oxydation et de l'auto-inflammation en milieu gazeux homogène pauvre et ultra pauvre de carburants de substitution issus de la biomasse

Résumé

L'oxydation et l'auto-inflammation de quatre carburants issus de la biomasse ont été étudiées dans des réacteurs adaptés à leurs réactivités, à haute pression et dans un large domaine de température. L'auto-inflammation du biogaz purifié (CH_4 + H_2) et du gaz de synthèse (CO + H_2) a été étudiée en tube à choc à 10 bar entre 1200 et 2000 K. Elle se fait en un seul stade sans coefficient négatif de température ni de flamme froide. La cinétique d'oxydation du méthanol a été étudiée dans un réacteur parfaitement agité à 10 bar entre 700 et 1200 K. L'influence des oxydes d'azote (NO_x) sur la cinétique d'oxydation du méthanol a également été étudiée. En présence de NO_x l'oxydation du méthanol est accélérée. L'analyse et la quantification des produits de combustion ont permis de construire et de valider un modèle thermocinétique composé de 39 espèces et 170 réactions. L'oxydation et l'auto-inflammation du diméthyléther ont été étudiées en machine à compression rapide de 600 à 900 K et de 1,7 à 8,3 bar. L'effet de NO_2 sur l'oxydation du diméthyléther a également été étudié. La formation de méthanoate de méthyle a été mise en évidence durant ce travail. Le diméthyléther présente une phénoménologie d'auto-inflammation en deux stades avec coefficient négatif de température et flammes froides. Les délais d'auto-inflammation mesurés en présence de NO_2 sont plus courts. La base de données expérimentales établie à partir des résultats de cette étude a permis de mettre à jour un modèle thermocinétique de l'oxydation et de l'autoinflammation du diméthyléther. Le nouveau modèle a été validé sur des mesures obtenues en machine à compression rapide, tube à choc et réacteur parfaitement agité.

Mots clés : Cinétique chimique, oxydation, combustion, biocarburant (diméthyléther, méthanol, gaz de synthèse, biogaz), délais d'auto-inflammation et flamme froide, coefficient négatif de température, NO, NO_2, modélisation, tube à choc, machine à compression rapide, réacteur parfaitement agité.

Kinetic study of the oxidation and autoignition of different biomass fuels in homogenous lean and ultra lean gas mixtures.

Abstract

The oxidation and autoignition of four biofuels has been studied in four reactors according to their reactivities, at high pressure and in the low and high temperature region. The autoignition of purified biogas (CH_4 + H_2) and syngas (CO + H_2) was studied in a shock tube at 10 bar from 1200 to 2000 K. The autoignition occurs in one stage without negative temperature coefficient and cool flames. The chemical kinetic oxidation of methanol was studied in a jet stirred reactor at 10 bar from 700 to 1200 K. The influence of nitrogen oxides (NO_x) on methanol oxidation was also studied. The addition of NO_x promotes the oxidation of methanol. A kinetic model of 39 species and 170 reactions has been developed and validated against concentration profiles of reactants and intermediate species measured in a jet stirred reactor. The oxidation and autoignition of dimethylether was studied in a rapid compression machine from 600 to 900 K and from 1.7 to 8.3 bar. The effect of addition of NO_2 on dimethylether oxidation was also studied. The formation of methyl formate was established during this work for the first time. Dimethylether exhibits a two stage autoignition with a negative temperature coefficient and cool flames. The total ignition delay times measured when NO_2 was added to the mixture were shorter. The experimental database built with the results of this study was used to update a kinetic model of dimethylether. The updated model has been validated against experimental results obtained in a rapid compression machine, shock tube and jet stirred reactor.

Key words: chemical kinetics, oxidation, combustion, biofuels (dimethylether, methanol, syngas, biogas), ignition delay times, cool flame delay times, negative temperature coefficient, NO, NO_2, modelling, shock tube, rapid compression machine, jet stirred reactor.