

REPUBLIQUE ALGERINNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AMAR TELIDJI DE LAGHOUE
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue d'obtenir le diplôme de
MAGISTER en Génie Mécanique
Option : Systèmes thermiques et énergétiques

***Génération automatique des mécanismes réactionnels pour
la combustion des biodiesels***

Par

TELHA Mostefa

Soutenu le : 19/04/2012

Devant le jury :

| | | | |
|-----------|-----------------------|--------|------------------------|
| Président | : BENHORMA Hadj Aissa | MC (A) | Université de Laghouat |
| Examineur | : BENCHATTI Ahmed | MC (A) | Université de Laghouat |
| Examineur | : AOUISSI Mokhtar | MC (A) | Université de Laghouat |
| Encadreur | : MEDJELLED AHMED | MC (A) | Université de Laghouat |

Année 2012

Remerciements

Je tiens à remercier d'abord mon encadreur de mémoire Monsieur MEDJELLEED Ahmed, qui a suivi et a encadré ce travail avec intérêt et disponibilité, et je lui exprime toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et pour la formation scientifique qu'il m'a permis d'acquérir.

Mes sincères remerciements s'adressent également à Monsieur BENHORMA Hadj Aissa, Monsieur BENCHATTI Ahmed, Monsieur AOUISSI Mokhtar d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je n'oublie pas aussi de remercier tous les enseignants de post graduation de département génie mécanique, option: système thermiques et énergétiques qui ont participé à ma formation durant toute cette période en magister.

Je dédie cette thèse à toute ma famille, qui m'a toujours encouragé: Ma très chère mère, mon très cher père et mes chers sœurs et frères.

Résumé : Le présent travail a pour but d'enrichir notre connaissances dans le domaine de combustion des biodiesels . on a étudié (l'oxydation, la génération des mécanismes réactionnels) et cela par le biais de logiciel EXGAS-ESTER qui permet de générer automatiquement les mécanismes de réactions de biodiesel choisi. Dans cette étude on a choisi Le palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$) qui est un ester méthylique présent dans l'huile de colza, le but à travers cette étude est de connaitre les réactions et les espèces qui peuvent avoir lieu et aussi de savoir la faisabilité des agrocarburants comme un combustible.

Mots clés : Combustion, Génération automatique, Mécanismes réactionnels, Biocarburants, Biodiesel, Colza, Palmitate de méthyle, EXGAS-ESTER

Abstract: This work has aim to develop our knowledge on the field of combustion of biodiesels, we have studied the oxidation and the generation of reactional mechanisms with using the software EXGAS-ESTER ,which generate automatically the mechanisms of chosen biodiesel. In this study we used the palmitate of methyl ($C_{17}H_{34}O_2$) as an ester existing in colza-oil. Our purpose via this study is to know the feasibility of biodiesel as a fuel.

Keywords: Combustion, Automated generation, Reactional mechanisms, biodiesel fuels, Biodiesel, Colza, EXGAS-ESTER

المخلص : نهدف من خلال هذه الدراسة إلى إثراء معرفتنا في مجال احتراق وقود الديزل الحيوي، لقد قمنا بدراسة أكسدة وتوليد آليات التفاعل لوقود بالميتات الميثيل ($C_{17}H_{34}O_2$) الموجود في زيت الكولزا النباتي باستعمال البرنامج EXGAS-ESTER، وكما هو معلوم الهدف الأساسي من دراسة آليات التفاعل هو معرفة التفاعلات الحاصلة والأصناف الكيميائية المتشكلة في جميع مراحل التفاعل كما يهمننا أيضا معرفة مدى فعالية الوقود الحيوي.

الكلمات الرئيسية : احتراق ، توليد آلي ، آليات التفاعل ، الوقود الحيوي، الديزل الحيوي ، الكولزا ، بالميتات الميثيل، EXGAS-ESTER

TABLE DES MATIERES



Table des matières

Nomenclature

| | |
|--|----|
| 1.Introduction générale | 1 |
| Chapitre1:Généralité sur les biodiesels | 3 |
| 1.1 | |
| Introduction | 4 |
| 1.2 Généralité sur les biocarburants | 6 |
| 1.3 Les biocarburants pour les moteurs Diesel | 8 |
| 1.4 Utilisation des EMHV dans les moteurs diesel | 9 |
| 1.4.1 Production des EMHV | 9 |
| 1.4.2 Composition et propriétés des carburants biodiesel | 11 |
| 1.4.3 Performances des EMHV en tant que carburant | 14 |
| 1.4.4 Impact des EMHV sur les émissions | 14 |
| Chapitre2: Etat de l'art sur les mécanismes réactionnels | 16 |
| 2.1. Mécanismes d'oxydation des hydrocarbures | 17 |
| 2.1.1. Réactions d'amorçage | 17 |
| 2.1.2. Autres types de réaction | 17 |
| 2.1.2.1. Mécanisme d'oxydation à basse température | 20 |
| 2.2. Etudes antérieures sur l'oxydation des esters méthyliques | 21 |
| 2.2.1. Travaux existant sur l'oxydation des esters méthyliques de petite taille | 21 |
| 2.2.2. Travaux existant sur l'oxydation des esters méthyliques plus lourds que le butanoate de méthyle | 23 |
| 2.3. Récapitulatif des données expérimentales disponibles dans la littérature | 24 |
| 2.4. Conclusion sur les travaux concernant l'oxydation des esters méthyliques | 25 |
| 2.5. Génération automatique de mécanismes réactionnels | 26 |
| 2.5.1. Caractéristiques générales de la génération automatique de mécanisme | 26 |
| 2.5.2. Systèmes de génération automatique existants | 27 |
| 2.5.2.1. Système de Budapest | 27 |
| 2.5.2.2. Système de Milan | 28 |
| 2.5.2.3. Système de Gand | 29 |
| 2.5.2.4. Système de Leeds | 30 |
| 2.5.2.5. Système de Stuttgart | 31 |
| 2.5.2.6. Système SHELL | 32 |
| 2.5.2.7. Système Netgen | 32 |
| 2.5.2.8. Système de Linz / Lund | 34 |
| 2.5.2.9. Système EXGAS | 34 |
| 2.5.2.10. Système GasEl | 35 |
| 2.5.3. Conclusion sur la revue bibliographique | 36 |
| Chapitre 3 : Constitution ,Analyse et Réduction des mécanismes réactionnels | 37 |
| 3.1. Introduction | 38 |
| 3.2. Les schémas simplifiés | 38 |
| 3.2.1 Schémas globaux à une seule réaction | 39 |
| 3.2.1.1. Inconvénients des schémas à une seule réaction | 39 |
| 3.2.2.Schémas globaux à deux réactions | 39 |

| | |
|---|----|
| 3.2.2.1. Avantages des schémas globaux à deux réactions | 40 |
| 3.2.2.2. Inconvénients | 40 |
| 3.2.3. Schémas semi-globaux à plusieurs étapes | 40 |
| 3.2.3.1. Avantages des schémas semi-globaux à plusieurs étapes | 41 |
| 3.2.4. Les mécanismes quasi-globaux | 41 |
| 3.2.4.1. Mécanisme de Edelman et Fortune | 41 |
| 3.2.4.1.1. Avantages du mécanisme quasi-global de EDELMAN | 41 |
| 3.2.4.1.2. Inconvénients | 41 |
| 3.2.4.2. Mécanisme de Duterque et AL. | 42 |
| 3.2.4.3. Mécanisme de Dagaut et AL. | 42 |
| 3.3. Les Mécanismes détaillés | 43 |
| 3.3.1. Introduction | 43 |
| 3.3.2. Description générale du système | 43 |
| 3.3.2.1. Hypothèses | 43 |
| 3.3.2.2. vitesse de formation des espèces | 43 |
| Chapitre 4: Mécanismes d'oxydation d'un EMHV contenu dans les biodiesel | 46 |
| 4.1. Introduction | 47 |
| 4.2. Modélisation de l'oxydation des esters méthyliques | 48 |
| 4.3.1 Description générale du système EXGAS-ESTERS | 48 |
| 4.3. Description du système EXGAS-ESTERS | 48 |
| 4.3.1.1 Base C ₀ -C ₂ | 49 |
| 4.3.1.2 Générateur de mécanismes primaires détaillés de consommation des réactifs | 49 |
| 4.3.1.3 Générateur de mécanismes secondaires de consommation des produits primaires | 50 |
| 4.4. Domaine de l'étude | 50 |
| 4.5. Réactifs et espèces légères formées par l'oxydation du mélange | 50 |
| 4.6.1.1. Identification des espèces oxygénées | 60 |
| 4.6.1. Procédure d'identification des espèces lourdes | 60 |
| 4.6. Espèces lourdes formées lors de l'oxydation du mélange | 60 |
| 4.6.1.2. Identification des oléfines et des esters insaturés | 63 |
| 4.6.2. Quantification des espèces lourdes formées et profils obtenus | 66 |
| 4.7. Mécanisme d'oxydation du palmitate de méthyle | 76 |
| 4.8. Comparaison entre simulation et expérience | 76 |
| 4.9. Conclusion | 85 |
| Chapitre 5 : La maîtrise de la Formation des polluants | 86 |
| 5.1 Introduction | 87 |
| 5.2. Les différents polluants | 89 |
| 5.2.1. Mécanismes de formation de NO en combustion | 89 |
| 5.2.1.1. NO thermique | 89 |
| 5.2.1.2. NO par l'intermédiaire de N ₂ O | 90 |
| 5.2.1.3. NO-Précoce | 90 |
| 5.2.1.4. " Fuel-NO" | 90 |
| 5.2.1.5. L'impact de NO sur l'atmosphère | 91 |
| 5.2.1.6. Indices d'émission de NO _x et normes | 93 |
| 5.2.2. Les imbrulés | 94 |
| 5.2.3. Les suies | 96 |
| 5.2.3.1 Formation des hydrocarbones insaturés | 97 |
| 5.2.3.2 Formation des cycles | 98 |

Table des matières

| | |
|--|-----|
| 5.2.3.3. Formation des hydrocarbures polycycliques | 98 |
| 5.2.3.4. Coagulation | 99 |
| 5.3. Bilan d'émissions de polluants atmosphériques pour les biodiesels | 100 |
| 5.3.1. Cas des huiles végétales pures | 100 |
| 5.3.2. Cas des EMHV | 101 |
| 5.4. Conclusion et perspectives | 103 |
| | |
| Conclusion générale | 106 |
| Bibliographie | 107 |

INTRODUCTION GENERALE



INTRODUCTION GENERALE

Le biodiesel, est l'une des sources d'énergie renouvelable considéré comme une alternative fiable aux énergies fossiles et peut être produit à partir des substances naturelles telles les graisses animales et tout particulièrement des matières et huiles végétales comme le colza. Les huiles végétales renferment majoritairement des triglycérides (triesters du glycérol et d'acides gras : acides carboxyliques à longue chaîne carbonée, saturés ou portant une, voire deux, liaisons éthyléniques) et, en moindres proportions, des acides gras sous forme libre, des phospholipides, des stérols, de l'eau et d'autres impuretés. Elles ne peuvent pas être utilisées directement dans les moteurs Diesel classiques (viscosités élevées, risques de dépôts, indices de cétane faible, mauvaises caractéristiques à froid,) C'est la raison pour laquelle les huiles végétales doivent être préalablement transformées en esters via une transestérification par addition d'un alcool pour produire le biodiesel qui est donc typiquement un mélange d'esters d'acides gras. Actuellement, le méthanol est l'alcool majoritairement utilisé et conduit au biodiesel composé d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV); leur mélange à raison de 5% en volume au diesel est distribué de façon banalisée. Néanmoins, la possibilité de produire des esters éthyliques d'huiles végétales (EEHV), en remplaçant le méthanol par l'éthanol, est en cours de développement (Ballerini, 2006). En effet, l'éthanol obtenu à partir de la biomasse, conduit à la filière EEHV qui offre l'opportunité de produire un biodiesel issu exclusivement du végétal. En outre, les carburants EMHV et EEHV présentent des caractéristiques motrices équivalentes. Des recherches ont montré que, comparativement à l'utilisation du gazole (pétrodiesel pur) comme carburant, l'addition d'EMHV et d'EEHV dans les moteurs Diesel conduit à une diminution des émissions de monoxyde de carbone (CO), d'hydrocarbures imbrûlés et de particules, ainsi qu'à un bilan global positif en dioxyde de carbone. En outre, les EMHV et les EEHV présentent une biodégradabilité totale. Makarevicienne et Janulis (2003) ont montré que les émissions d'oxydes d'azote (NOx), de monoxyde de carbone (CO) et de particules sont significativement plus faibles en utilisant comme biodiesel les esters éthyliques par rapport aux esters méthyliques. De plus, les EEHV sont plus rapidement biodégradables que les EMHV.

Le mécanisme d'une réaction décrit, dans le détail, le chemin que suit la réaction. C'est la connaissance de ce mécanisme qui peut aider à choisir les conditions adéquates pour amener une réaction thermodynamiquement possible à évoluer vers les produits souhaités avec un bon rendement.

Dans le cas idéal, connaître le mécanisme d'une réaction signifie connaître les positions exactes de tous les atomes, de toutes les molécules impliquées, y compris celles du solvant, à tout instant, du début à la fin de la réaction. En plus, il faut connaître la nature exacte et l'importance des interactions ou des liaisons entre les atomes, l'énergie du système à chaque stade de son évolution, et la vitesse à laquelle toutes les transformations élémentaires s'effectuent. Nous sommes là en présence d'un problème très compliqué, et sauf peut-être pour des réactions très simples en phase gazeuse à basse pression, on ne peut pas prétendre maîtriser tous ces paramètres. De ce fait, on s'estimera satisfait si on peut connaître les structures de tous les composés intermédiaires formés et si on peut décrire en termes généraux le déroulement de chacune des étapes de la réaction, c'est-à-

dire quelles sont les liaisons qui se rompent, quelles sont celles qui se forment, quel atome attaque quel autre atome et avec quelle facilité cela se produit.

Les mécanismes ne sont pas nécessairement prouvés. Tout ce qu'on peut dire, c'est que le mécanisme adopté pour une réaction donnée est celui qui, en accord avec les résultats expérimentaux, subsiste, alors que toute autre solution a été éliminée et qui, en outre, n'est en contradiction avec aucun fait expérimental.

Le présent travail vise à faire progresser les connaissances sur le domaine de combustion des biodiesels . on étudie (l'oxydation, la génération des mécanismes) par le biais de logiciel EXGAS-ESTER qui permet de générer automatiquement les mécanismes de réactions de biodiesel choisi pour cette étude.

il y a deux versions différentes de logiciel EXGAS, le premier c'est EXGAS-ALCANE qui est free, c'est-à-dire que l'on peut utiliser dans le cas de combustion des alcanes, et l'autre c'est EXGAS-ESTER qu'elle n'est pas disponible pour des fins académiques. Alors on était obligé de demander des résultats de génération de notre biodiesel de laboratoire de combustion de l'université de Nancy.

Plan de la thèse :

Dans le premier chapitre, on a présenté la théorie des biodiesels en concentrant sur l'huile de colza qui est considéré comme un échantillon privilégié à étudier, à cause de son efficacité et par conséquent son large utilisation dans le monde surtout en Europe.

Dans le deuxième chapitre Après une présentation des bases théoriques et des différents régimes d'oxydation qui existent, ce chapitre présente une revue bibliographique des principaux travaux réalisés sur l'oxydation des alcanes lourds et des esters méthylique.

Dans le troisième chapitre, on donne un rappel sur la constitution ,l'analyse et la réduction des mécanismes réactionnels qui nous donne un aperçu sur la cinétique chimique qui fait une part importante de cette étude.

Dans le quatrième chapitre, on verra comment le biodiesel palmitate de méthyle($C_{17}H_{34}O_2$) se génère en donnant des produits intermédiaires, et on fait l'analyse de ces résultats et on les compare avec des travaux expérimentales antérieurs.

Dans le cinquième chapitre, on a mis la lumière sur les mécanismes de formation des polluant qui est devenue un sujet d'étude particulièrement important surtout dans son aspect environnementale.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES BIODIESELS

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LES BIODIESELS

1.1 Introduction



Rudolf Diesel

Rudolf Diesel est né à Paris en France, au 38 rue Notre-Dame de Nazareth en 1858, le deuxième d'une fratrie de trois enfants. Son père, Theodor Diesel, un relieur de métier, avait quitté sa ville natale d'Augsbourg (Royaume de Bavière) en 1848.

Diesel passe sa petite enfance en France, mais à la suite du déclenchement de la guerre franco-prussienne en 1870, la famille est forcée de quitter son pays, et immigre à Londres.

Cependant, avant la fin de la guerre, la mère de Rudolf l'envoie à l'âge de douze ans vivre à Augsbourg avec son oncle et sa tante.

À l'âge de quatorze ans, Rudolf écrit à ses parents pour leur signifier son envie de devenir ingénieur. Il est ainsi diplômé avec les plus hautes distinctions par son maître d'étude de Munich en janvier 1880, et revient à Paris, où il aide son ancien professeur Carl Von Linde à la conception et à la construction d'un moyen moderne de réfrigération. Rudolf Diesel devient le directeur de l'usine à peine un an plus tard.

Carrière et recherches

En 1883, Rudolf Diesel, marié à Martha Flasche, continue d'œuvrer en faveur de Carl Von Linde, publiant de nombreux brevets en Allemagne et en France.

Au début de 1890, Rudolf Diesel obtient une franchise pour distribuer et vendre, au nord de l'Allemagne, les réfrigérateurs conçus par la société de Carl Von Linde et déménage avec son épouse et leurs trois enfants à Berlin. Pas autorisé à utiliser les brevets développés avec Carl Von Linde, Rudolf Diesel cherche à développer de nouvelles idées dans un domaine extérieur à celui de la réfrigération. Il se tourne tout d'abord vers la vapeur : ses recherches sur l'efficacité énergétique l'amènent à construire une machine à vapeur d'ammoniac. Il

commence également à concevoir un moteur basé sur le cycle de Carnot, et en 1893, peu après que Gottlieb Daimler et Karl Benz aient inventé l'automobile en 1887, Diesel publie un traité intitulé " la théorie et de la construction rationnelle d'un moteur thermique " visant à remplacer la machine à vapeur et les moteurs à combustion connus aujourd'hui qui est la base de son travail sur l'invention du moteur Diesel.

Durant la dernière décennie du XIXe siècle, Diesel développe l'idée d'un moteur à allumage par compression. Il reçoit un brevet pour ce procédé le 23 février 1893. Au début de 1897, alors qu'il est employé à l'usine MAN à Augsburg, il construit un prototype fonctionnel, qui deviendra le « moteur Diesel ». Son brevet est déposé sous le nom de « moteur à huile lourde », car c'est avec ce produit qu'il fonctionne. Les huiles lourdes sont des résidus de la distillation du pétrole brut après extraction des produits utilisés à l'époque : un tout petit peu d'essence, beaucoup de pétrole lampant et de produits de graissage (huiles et graisses).

Le premier moteur commercialisé, présenté en 1900 à l'Exposition universelle de Paris, a une cylindrée de 1 960 cm³ tournant à 172 tr/min, et développe une puissance de 14,7 kW. Le Français Lucien-Eugène Inchauspé (1867-1930), invente en 1924 la pompe à injection, et fait grâce à cela du moteur Diesel un moteur performant. La production par Robert Bosch permet un développement rapide de ces moteurs. Les premières automobiles de tourisme à moteur Diesel sont une Mercedes en 1936, puis la Peugeot 402 en 1938.

Entre 1911 et 1912, Rudolf Diesel déclare que « **le moteur diesel peut être alimenté avec des huiles végétales et sera en mesure de contribuer fortement au développement de l'agriculture des pays qui l'utiliseront** » et prédit que « **l'utilisation d'huiles végétales comme combustible liquide pour moteurs peut sembler insignifiante aujourd'hui** », mais que « **ces huiles deviendront bientôt aussi importantes que le pétrole et le goudron de charbon** ».

1.2 Généralité sur les biocarburants

D'ici 2030, le monde va faire face à une croissance significative de sa demande en énergie primaire qui nécessitera un recours accru aux énergies fossiles. Une telle évolution n'ira pas sans poser un certain nombre de problèmes :

- la consommation accrue d'énergies fossiles devrait entraîner une augmentation des émissions de gaz à effet de serre responsables d'importants changements du climat à la surface de la planète;
- concernant le pétrole, principale source d'énergie aujourd'hui, les ressources conventionnelles se raréfiant, la dépendance des pays consommateurs vis-à-vis des pays producteurs de pétrole ne fera que s'accroître (Ballerini, 2006).

Dans ce contexte, le secteur des transports routiers, l'un des principaux responsables de l'augmentation de la demande d'énergie mondiale dans le futur et qui est, aujourd'hui, presque exclusivement dépendant des produits pétroliers, étudie toutes les options possibles pour un développement plus durable. Les carburants issus de la biomasse sont une de ces solutions.

Les biocarburants sont issus des matières végétales (biomasse) qui, pour leur croissance et leurs besoins en énergie, utilisent le carbone du gaz carbonique présent dans l'atmosphère, grâce au processus de la photosynthèse (cf. figure 1.1). La biomasse ainsi fabriquée est renouvelable, à la différence des énergies fossiles tels que le pétrole, le gaz naturel et le charbon qui, elles, sont en cours d'épuisement. Elle présente, également, le plus fort potentiel de croissance parmi les différentes sources d'énergie renouvelable et elle est produite localement. Dans la figure 1, l'utilisation de la biomasse comme source énergétique peut conduire à un bilan en CO₂ nul à condition que les processus intermédiaires, tel que la culture, le transport...etc., utilisent également une ressource renouvelable.

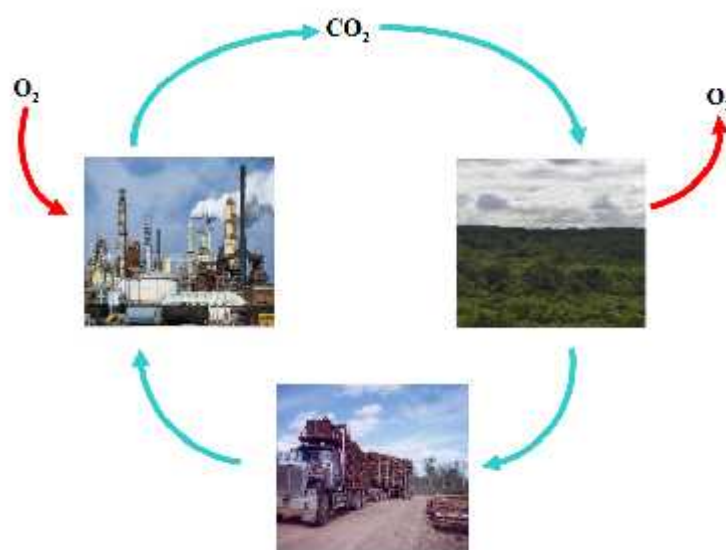


Figure 1.1 : La biomasse : bilan en CO₂ nul (Ballerini, 2007).

Les filières actuelles de production de biocarburants, dits de première génération (cf. figure 1.2), conduisent à deux grands types de produits :

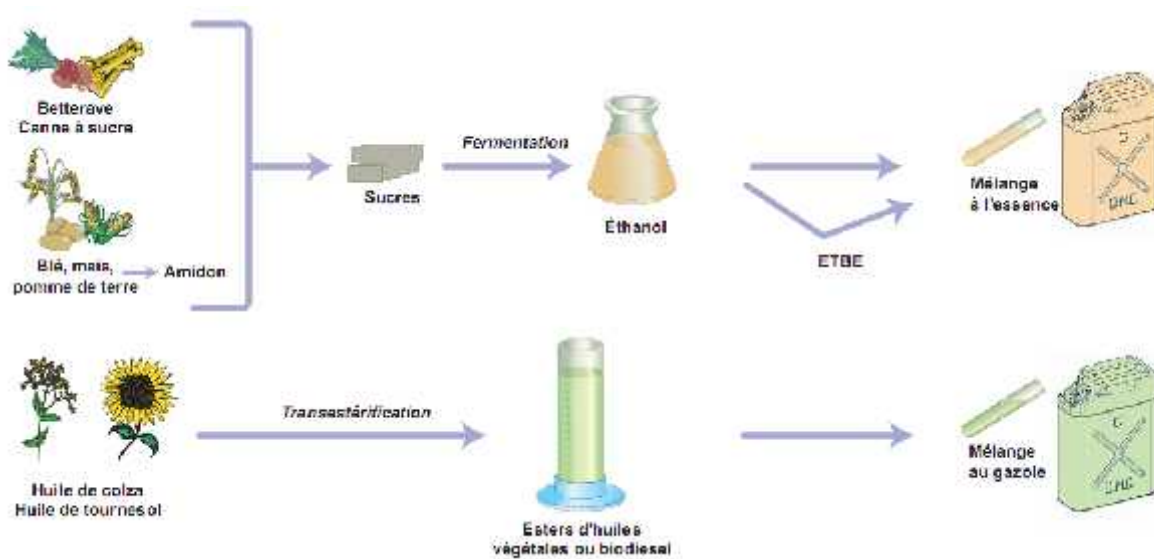


Figure 1.2 : Biocarburants de première génération – filière classique (Ballerini, 2007).

- ❖ le biodiesel, pour utilisation en mélange dans le gazole dans les moteurs Diesel ; il est constitué d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV), eux-mêmes fabriqués à partir d'huiles végétales (colza, tournesol, soja, palme) ;
- ❖ l'éthanol, issu de la fermentation des sucres contenus dans les plantes sucrières (betterave, canne à sucre) et dans les céréales telles que le blé, le maïs, l'orge. Il peut être employé directement, pur ou en mélange dans les essences, ou après transformation en ETBE (éthyltertiobutyléther). Les perspectives de développement à moyen terme des biocarburants de première génération sont réelles, mais elles vont rencontrer des limitations en termes d'approvisionnement en matières premières, notamment dans le cas des huiles végétales. En effet, la disponibilité en surfaces cultivées avec ce type de productions agricoles va aller en s'amenuisant. Il est raisonnable de penser qu'avec l'accroissement prévisible de la population mondiale et malgré l'augmentation continue des rendements agricoles, la compétition entre les différents usages des ressources agricoles à des fins alimentaires, industrielles et énergétiques va aller en se durcissant. L'usage alimentaire demeurera toujours prioritaire.

Dans ces conditions, les biocarburants ne pourront constituer un complément sérieux à la fourniture d'énergie dans le secteur des transports qu'à la condition de diversifier les sources d'approvisionnement en matières premières d'origine végétale. Pour cela, d'autres ressources existent, sous la forme de biomasse lignocellulosique : il s'agit essentiellement de résidus d'origine agricole (pailles, tiges de maïs), de résidus forestiers et de sous-produits de la transformation du bois. Ce ne sont là que quelques

exemples ; les déchets organiques des industries papetières et agro-alimentaires représentent aussi d'importants gisements.

Deux voies principales de synthèse de biocarburants à partir de ces nouvelles ressources sont en cours de développement (cf. figure 1.3) :

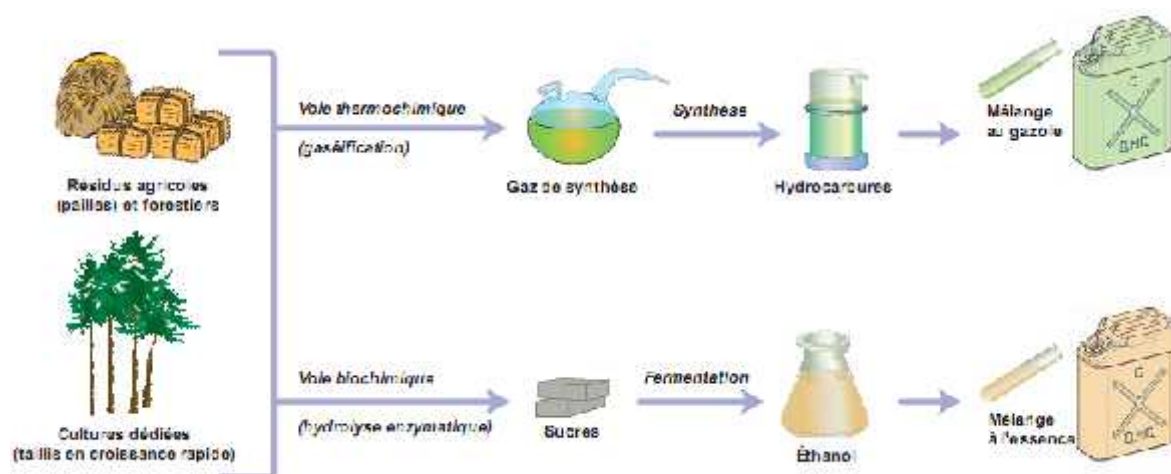


Figure 1.3 : Biocarburants de deuxième génération – filière du future (Ballerini, 2007).

- ❖ La voie thermochimique, encore appelée voie sèche. La biomasse est alors convertie soit en huile par pyrolyse, soit par gazéification, en un mélange riche en CO et H₂ (gaz de synthèse), qui après purification, peut être utilisé pour la production de carburants liquides via la voie de synthèse Fischer-Tropsch. Cette voie est plutôt destinée à produire du carburant pour moteurs Diesel ;
- ❖ la voie biochimique, encore appelée voie humide. Les deux principaux composants de la biomasse, la cellulose et les hémicelluloses, sont alors transformés en éthanol, tandis que le troisième constituant, la lignine, est utilisé pour fournir l'énergie nécessaire à la mise en œuvre du procédé de transformation.

1.3 . Les biocarburants pour les moteurs Diesel

Parmi les biocarburants, le biodiesel est un carburant employé dans les moteurs Diesel en remplacement ou en complément du gazole. C'est actuellement le deuxième biocarburant utilisé dans le monde après l'éthanol, mais sa contribution est encore modeste, avec une production mondiale de seulement 3,7 millions de tonnes par an, soit à peine plus de 10 % de la production totale d'éthanol-carburant (Ballerini, 2007). Son avenir n'en est pas moins prometteur, essentiellement en Europe, déjà sa principale zone de consommation, en raison de la diésélisation importante du parc automobile : environ les 2/3 des nouvelles voitures immatriculées en Europe sont équipés d'une motorisation Diesel (Ballerini, 2007).

Le biodiesel est aujourd'hui essentiellement produit à partir d'huiles végétales (soja, palme, colza et tournesol), que l'on transforme par une réaction dite de transestérification, d'où son appellation scientifique d'esters méthyliques d'huiles végétales, EMHV.

1.4 . Utilisation des EMHV dans les moteurs Diesel

Au début des années 1980, l'Institut Français du Pétrole (IFP), a montré que la transestérification des huiles végétales débouche sur la production d'EMHV dont les propriétés permettent leur emploi comme carburant dans les moteurs Diesel, palliant ainsi à la plupart des inconvénients rencontrés lors de l'utilisation directe des huiles végétales. Durant les années 1990, la France a lancé un programme expérimental important (Ballerini, 2006), regroupant les constructeurs d'automobiles et de poids lourds, les raffineurs, les acteurs de la filière oléagineuse, l'IFP, l'Ademe et les Ministères de l'Agriculture et de l'Industrie et a permis d'incorporer de façon banalisée des EMHV dans le gazole à hauteur de 5 %.

1.4.1. Production des EMHV

Les esters méthyliques sont obtenus par réaction de transestérification des triglycérides avec le méthanol selon le schéma de la figure 4. Cette réaction est équilibrée. Elle s'effectue en présence d'un catalyseur.

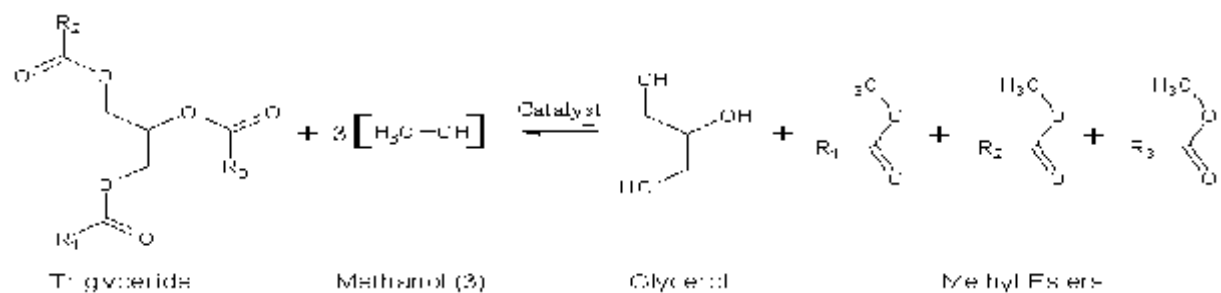
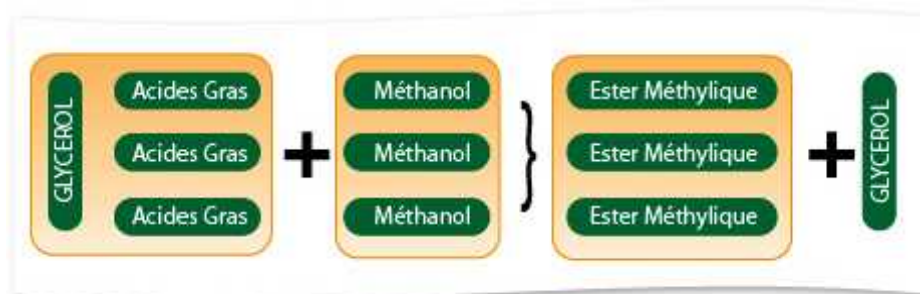


Figure 1.4 : Réaction de la transestérification



1 tonne d'huile + 100 kg de méthanol → 1 tonne de Diester + 100 kg de glycérine

La libération du glycérol n'est définitive qu'après les réactions consécutives de transestérification des triglycérides en diglycérides, puis en monoglycérides et la formation de la troisième molécule d'ester méthylique d'acides gras. Cette réaction peut être effectuée par catalyse homogène, avec des catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel. Trois grandes classes de ce genre de catalyseurs existent :

❖ les catalyseurs basiques

- hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux alcalins ou alcalino-terreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs ...etc.) ;
- amines de la famille des guanidines, par exemple.

❖ les catalyseurs acides

- acides minéraux, HCl, H₂SO₄ ;
- acides sulfoniques ;
- résines échangeuses d'ions (acide fort) ;
- zéolithes.

❖ les autres catalyseurs

- alcoolates de titane, Ti(OBu)₄, Ti(OiPr)₄ par exemple ;
- oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb.

Les catalyseurs acides sont rarement utilisés du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles. Les alcoolates ou oxydes de métaux sont surtout employés pour la synthèse d'esters d'alcools lourds à partir de différentes coupes d'esters méthyliques d'acides gras.

La soude en solution méthanolique ou le méthylate de sodium sont les catalyseurs retenus pour la production des carburants biodiesel.

La réaction de transestérification peut aussi être conduite par catalyse hétérogène, avec des catalyseurs totalement insolubles dans les réactifs. Ceci présente des avantages significatifs en matière de respect de l'environnement. Elle répond aux critères associés aux nouveaux concepts de « chimie verte », car la pureté des produits obtenus, associée à des rendements de synthèse élevés, conduit à une disparition pratiquement totale de rejets polluants. De plus, l'absence de sels dans les produits de réaction n'impose pas, à la différence de la catalyse homogène, des traitements coûteux de purification, et élargit les possibilités de débouchés industriels de la glycérine, sans avoir à la purifier au préalable. Le catalyseur développé par l'IFP, qui se présente sous forme d'extrudés est un aluminat de zinc de type spinelle 1 de formule brute Zn Al₂ O₄. Ce catalyseur présente d'une part une grande stabilité dans le temps puisqu'aucune perte d'activité n'est observée après 1 an de fonctionnement, et d'autre part une bonne résistance à l'attrition.

1.4.2. Composition et propriétés des carburants biodiesel

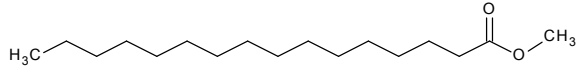
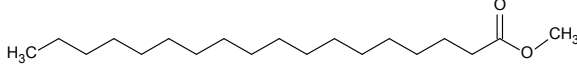
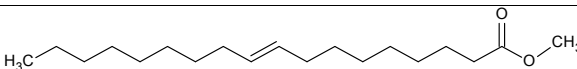
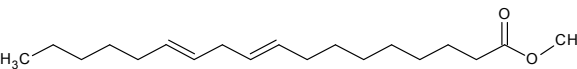
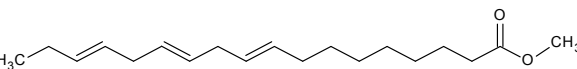
Les carburants biodiesel sont composés d'un mélange d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV), saturés et insaturés, contenus à des proportions variables suivant la matière première utilisée pour la synthèse du carburant. Le tableau 1.1 présente les proportions des EMHV contenus dans des carburants biodiesel issus de différentes sources végétales.

**Tableau 1.1 : teneurs en EMHV de quelques carburants biodiesel
(Schönborn et al.,2009)**

| EMHV | RME¹ | PME² | JME³ | TME⁴ |
|------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| C12:0 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 0,2 |
| C14:0 | 0,1 | 1,1 | 0,0 | 1,2 |
| C16:0 | 4,6 | 43,0 | 12,6 | 18,9 |
| C16:1 | 0,3 | 0,2 | 0,8 | 2,1 |
| C18:0 | 1,8 | 4,7 | 5,9 | 8,9 |
| C18:1 | 60,7 | 40,1 | 35,8 | 44,4 |
| C18:2 | 19,1 | 9,5 | 28,8 | 15,7 |
| C18:3 | 8,3 | 0,2 | 0,2 | 2,8 |
| C20:0 | 0,6 | 0,4 | 0,2 | 0,3 |
| C20:1 | 1,4 | 0,2 | 0,1 | 0,8 |
| C22:0 | 0,3 | 0,0 | 0,1 | 0,1 |
| C22:1 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| C24:0 | 0,1 | 0,0 | 5,1 | 0,0 |
| C24:1 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,0 |
| Autre | 0,4 | 0,4 | 0,0 | 1,8 |
| total | 98,1 | 100,0 | 89,7 | 97,2 |
| Total des composés saturés | 7,5 | 49,4 | 23,9 | 29,6 |
| Total des composés insaturés | 90,2 | 50,2 | 65,8 | 65,8 |

¹ Ester méthylique d'huile de colza; ² Ester méthylique d'huile de palme; ³ Ester méthylique d'huile de jatropha; ⁴ Ester méthylique de suif.

Tableau 1.2 : Principaux EMHV contenus dans les carburants biodiesel .

| Nom de l'EMHV | Formule développée | Désignation technique |
|---|--|-----------------------|
| Palmitate de méthyle (C ₁₇ H ₃₄ O ₂) |  | C16:0 |
| Stéarate de méthyle (C ₁₉ H ₃₈ O ₂) |  | C18:0 |
| Oléate de méthyle (C ₁₉ H ₃₆ O ₂) |  | C18:1 |
| Linoléate de méthyle (C ₁₉ H ₃₄ O ₂) |  | C18:2 |
| Linoléate de méthyle (C ₁₉ H ₃₂ O ₂) |  | C18:3 |

Le tableau 1.3 présente les caractéristiques des esters méthyliques d'huile de **colza**, comparées à celles du gazole. La comparaison montre que les caractéristiques physicochimiques des deux carburants sont très proches, ce qui confère aux esters méthyliques d'huile de colza une place privilégiée.

L'indice de cétane, paramètre utilisé pour évaluer la capacité d'un carburant diesel à s'auto-enflammer, est voisin de ceux que l'on rencontre communément pour les gazoles, et qui doivent aujourd'hui être supérieurs à 51 .

Pour ce qui concerne les caractéristiques de distillation, l'intervalle de distillation des EMHV classiquement rencontrés est compris entre 320 °C et 350°C, les situant au niveau des fractions les plus lourdes de la coupe gazole. L'évolution des spécifications des gazoles conduit à terme à des niveaux de soufre inférieurs à 10 ppm et à un contrôle des teneurs en composés polyaromatiques. Toute base ne contribuant pas à l'accroissement de ces composés est intéressante.

Tableau 1.3 : les principales caractéristiques des gazoles et esters méthyliques d'huile de colza

| Propriétés | Gazole | Esters méthyliques de colza |
|---------------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| Composition (% masse) | | |
| Carbone | 84-87 | 81 |
| Hydrogène | 13-16 | 12 |
| Oxygène | 0 | 7 |
| Densité à 15°C (kg/l) | 0.820-0.845 | 0.88 |
| Point d'ébullition (°C) | 170 –360 | 355 |
| Pression de vapeur à 38°C (kPa) | <1 | <1 |
| Viscosité à 20°C (mm ² /s) | 2,0-4,5 | 3-6 |
| Solubilité dans l'eau | <50 ppm | 130-160 10 ⁻⁶ g/l à 20°C |
| PCI (MJ/kg) | -43 | 37 |
| Point éclair (°C) | 120 | 179 |
| Indice de cétane | >51 | 52 |

¹pouvoir calorifique inférieur : énergie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion de 1kg d'hydrocarbure par l'oxygène.

La forte désulfuration des gazoles induit une réduction significative de leur pouvoir lubrifiant. Aujourd'hui, l'incorporation d'additifs permet de palier à cet inconvénient. Néanmoins, par le biais d'incorporation d'EMHV, le pouvoir lubrifiant des gazoles à très basse teneur en soufre est très significativement amélioré. La viscosité est une caractéristique importante qui a un impact tant sur l'usure que sur les performances. En effet, le carburant diesel a une mission de lubrification des éléments d'injections et la viscosité est une des caractéristiques de ces performances. De plus, la viscosité peut avoir un impact induit sur la pulvérisation, le calage de l'injection et la quantité injectée, ce dernier effet étant nettement plus sensible sur les technologies d'injection des années 1980. La viscosité des EMHV est très proche de celle des gazoles.

En raison des écarts de densité entre gazole et EMHV, un brassage méticuleux doit être effectué pour garantir un mélange homogène, bien que ces deux composants soient miscibles en toute proportion. Le carburant diesel final mis sur le marché doit être en harmonie avec les spécifications des gazoles EN 590. Néanmoins, la nature chimique intrinsèque des esters méthyliques d'huile végétale induit certaines propriétés dont les conséquences doivent être maîtrisées. On citera particulièrement :

- La stabilité dans le temps : en fonction des origines des huiles, la répartition et les quantités respectives de chaînes insaturées (répartition entre chaîne oléique, chaîne linoléique et chaîne linolénique, respectivement C18:1, C18:2, C18:3) peuvent être très différentes. Ces insaturations ont un impact sur la stabilité des esters au cours de leurs stockage, que ce soit la stabilité à l'oxydation ou la stabilité thermique ;
- Les caractéristiques à froid : celles-ci sont très voisines de celles des gazoles mais restent au-dessus de celles des gazoles hiver et plus encore des gazoles grand froid,

dont les températures limites de filtrabilité doivent être respectivement inférieures à -15°C et -20°C .

Il est important de préciser que les esters méthyliques d'huiles végétales ont un pouvoir calorifique inférieur massique plus faible de 11% que celui des gazoles et un pouvoir calorifique inférieur volumique plus faible de 7%. Ceci a pour conséquence une consommation (exprimée en litres/100 km parcourus) plus importante d'environ 7%. enfin, notons que les esters ont un caractère hygroscopique plus marqué que les gazoles, ce qui peut modifier le comportement des mélanges en présence d'eau.

1.4.3. Performances des EMHV en tant que carburant

En raison de leur parfaite miscibilité dans le gazole et de leurs caractéristiques, différents modes d'utilisation sont pratiqués :

- ✚ **EMHV 5** : mélange banalisé contenant jusqu'à 5% volume d'EMHV dans le gazole, distribué dans le cadre de la spécification EN590 ;
- ✚ **EMHV 30** : mélange composé de 70% (volume) d'une coupe gazole et de 30 % volume d'EMHV. C'est un mélange distribué pour des flottes captives fonctionnant sous régime dérogatoire;
- ✚ **EMHV 100** : utilisé pur dans des véhicules adaptés. Ce carburant est utilisé dans certain pays européens tels que l'Allemagne.

Pour chacun de ces mélanges, il est important d'examiner les conséquences de leur utilisation sur les performances du carburant final. Le mélange EMHV5 ne modifie pas les caractéristiques de combustion et d'injection, ni le comportement en endurance, ni le fonctionnement des systèmes de post-traitement, il n'induit pas de dilution significative du lubrifiant et ne conduit pas à un accroissement de l'usure moteur. Dans le cas du carburant **EMHV30**, Il existe une bonne adéquation avec les technologies moteurs, une parfaite compatibilité des systèmes d'injection, un déroulement de la combustion peu ou pas modifié, un fonctionnement des systèmes de post-traitement non affecté, très peu d'accroissement de sensibilité à l'encrassement des injecteurs, une bonne compatibilité des matériaux et des évolutions de consommation en harmonie avec les variations de PCI.

1.4.4. impact des EMHV sur les émissions

Les EMHV offrent un bilan environnemental positif. Ainsi, en, terme de pollution locale, on enregistre avec eux une diminution quasi générale des émissions de polluants, qu'il s'agisse de particules, d'hydrocarbures imbrulés ou d'oxydes de carbone : moins 15 à 30% de rejets avec la formule à 5% d'EMHV (Ballerini, 2007). Seuls les oxydes d'azote ont tendance à légèrement augmenter (moins de 5% d'augmentation avec la formule à 20% d'EMHV, Ballerini,2007) .

Les gains sont encore plus appréciables en termes de rejets de gaz à effet de serre (GES), particulièrement de CO_2 , les émissions étant calculés sur l'ensemble du cycle de vie des EMHV, de leur production à leur utilisation. S'appuyant sur les deux études de *price*

waterhouse coppers (PWHC), réalisée à l'initiative de l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) et de la Direction des Ressources Energétiques et Minières (DIREM) et celle du Centre Commun de Recherche de la Commission Européenne (JRC) avec the oil companies' european organization for environment, health and safety (CONCAWE) et l'european concil for automotive research and development (EUCAR),

L'utilisation des carburants biodiesel permet une réduction des GES par rapport aux solutions conventionnelles allant de 45% (étude JRC) à 70% (étude PWHC), ce qui représente, si l'on prend l'exemple de l'EMHV de huile de colza 2.75 tonnes de CO₂ évitées par hectare (Ballerini,2007).

Enfin, la consommation des carburants biodiesel permet d'économiser de l'énergie fossile dont on sait que les gisements ne sont pas inépuisables.

CHAPITRE II

ETAT DE L'ART SUR LES MECANISMES REACTIONNELS

CHAPITRE II :

ETAT DE L'ART SUR LES MECANISMES REACTIONNELS

Après une présentation des bases théoriques et des différents régimes d'oxydation qui existent, ce chapitre présente une revue bibliographique des principaux travaux réalisés sur les mécanismes d'oxydation des alcanes lourds et des esters méthylique (biodiesels).

2.1. Mécanismes d'oxydation des hydrocarbures

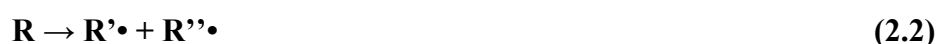
La réaction ci-dessous est une réaction d'oxydation globale, elle recouvre un nombre très important de réactions élémentaires ; par conséquent, elle ne permet pas la description des phénomènes complexes liés à l'oxydation à basse température des composés organiques.



Les réactions élémentaires intervenant dans un mécanisme détaillé sont généralement regroupées dans quatre types de réactions : amorçages, propagations, ramifications et terminaisons .

2.1.1. Réactions d'amorçage

Au court d'un processus d'amorçage, un alcane RH forme un radical R• alkyle, soit par rupture d'une liaison C-C, soit par arrachement d'un atome d'hydrogène par réaction avec l'oxygène suivant :



A basse température, les radicaux alkyles sont principalement formés par la réaction 2.4. Lorsque la température augmente, la réaction 2.2 devient aussi une source importante de formation de ces radicaux. La nature exacte de la réaction 2.4 reste cependant discutée. Sa sensibilité à la nature et à l'étendue relative des parois a conduit Benson et Nangia (1979) à penser que cet amorçage pourrait se faire plutôt par des processus hétérogènes qu'en phase gazeuse.

2.1.2. Autre types de réactions

Les radicaux alkyles R• réagissent différemment selon la température. Il existe trois régimes distincts : un régime de basse température en dessous de 650 K environ, un régime

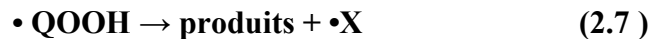
intermédiaire allant de 650 à 1000 K et un régime de haute température au-dessus de 1000 K. La chimie de chacune de ces zones, les produits et espèces intermédiaires formés, ainsi que la réactivité globale du système diffèrent fortement, et les transitions entre chaque régime donnent lieu à d'intéressants phénomènes chimiques. Les limitations précises des zones dépendent du combustible, de la pression et du procédé.

2.1.2.1. Mécanisme d'oxydation à basse température

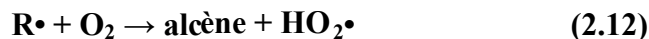
Le schéma de basse température, élaboré par Fish, (1968 a) et repris depuis par Pollard, (1977), Cox et Cole, (1985) puis par Walker et Morley, (1997) dans leurs études respectives des phénomènes d'oxydation à basse température, propose deux processus de propagation concurrents :

le radical alkyle peut s'additionner sur la molécule d'oxygène O₂ pour donner :

- un radical peroxyalkyle ROO•. Ce radical, selon sa taille et sa structure, peut s'isomériser par transfert d'un atome d'hydrogène du groupement alkyle vers le deuxième atome d'oxygène contenant un électron célibataire. Le nouveau radical formé est un radical hydroperoxyalkyle •QOOH. Ce dernier, peut s'additionner une deuxième fois sur l'oxygène moléculaire et former le radical dihydroperoxyalkyle •OOQOOH ou se décomposer en espèces moléculaires et en nouveaux radicaux. Les éthers cycliques et les composés carbonylés représentent la majeure partie des produits stables formés par ce processus. Les réactions présentées ci-dessous résument le mécanisme d'oxydation à basse température selon ce modèle



- une seconde voie conduit à la formation de l'alcène conjugué et du radical HO₂• pouvant par la suite réagir avec le réactif ; l'oxydation de cet alcène contribue pour une part non négligeable à la formation de produits oxygénés.



Le mécanisme d'oxydation à basse température est schématisé sur la figure 2.1. Il gouverne différents phénomènes de combustion tels que les flammes froides et l'auto-inflammation. Il correspond également à la gamme de température dans laquelle la plupart des procédés d'oxydation partielle d'hydrocarbure sont opérés.

Une réaction de branchement conduit, à partir d'un radical, à la formation de deux voire trois radicaux, contribuant à l'augmentation de la réactivité globale du système, pouvant aller jusqu'à l'auto-inflammation. Ainsi, ROOH est un agent de branchement dégénéré, et le radical $\bullet\text{OOQOOH}$ (issu d'une deuxième addition du radical $\bullet\text{QOOH}$ sur l'oxygène) conduit à des agents de branchement dégénéré. En effet, toutes ces espèces porteuses d'une fonction hydroperoxyde réagissent par rupture de la liaison O-OH suivie de la décomposition des radicaux formés, en espèces de petite taille. Lorsque la réaction primaire progresse, les agents de branchement s'accumulent progressivement dans le milieu réactionnel, entraînant une augmentation des vitesses d'amorçages secondaires et, par conséquent, l'auto-accélération de la réaction globale.

A basse température, la voie privilégiée d'oxydation des hydrocarbures est l'addition sur l'oxygène d'un radical alkyle, formant le radical peroxy $\text{ROO}\bullet$ (cf. réaction 2.5), qui s'isomérisé en radical hydroperoxy alkyle $\bullet\text{QOOH}$ (cf. réaction 2.6). Ce radical s'additionne à nouveau sur l'oxygène (cf. réaction 2.8) et se décompose pour donner finalement deux radicaux $\bullet\text{OH}$, un radical oxygéné $\text{R}''\bullet$ et une molécule, généralement un aldéhyde X (cf. réactions 14, 15)

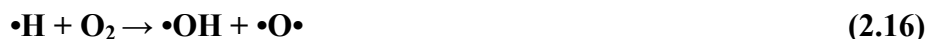
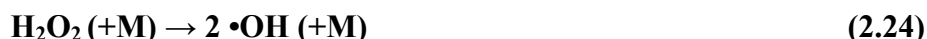


Les radicaux $\bullet\text{OH}$ formés accélèrent grandement la réactivité globale du système. Comme suggéré par Corre et al., (1992), cet enchaînement réactionnel explique l'apparition de flammes froides.

L'addition de $H\cdot$ sur la molécule de d'oxygène produit également le radical hydroperoxyde qui, par transfert d'un atome d'hydrogène avec le réactif forme l'agent de branchement dégénéré H_2O_2 , qui est également formé par réaction entre deux radicaux $HO_2\cdot$. H_2O_2 se décompose rapidement pour donner deux radicaux $\cdot OH$ aux températures supérieures à 850 K.



Après les réactions d'amorçage (cf. réactions 2.2 et 2.4), le mécanisme de haute température peut être schématisé de la manière suivante, où le radical $\cdot OH$ est le porteur de chaîne :



2.2. Etudes antérieures sur l'oxydation des esters méthyliques

Nous avons synthétisé les principaux travaux disponibles dans la littérature concernant l'oxydation des esters méthyliques (biodiesels), que nous avons classés en deux groupes. Le premier est celui des études consacrées aux esters méthyliques de petite taille, notamment au butanoate de méthyle, et le second pour toutes les molécules plus lourdes.

2.2.1. Travaux existant sur l'oxydation des esters méthyliques de petite taille

Parmi les esters méthyliques, le butanoate de méthyle a fait ces dernières années l'objet de beaucoup d'intérêt tant sur le plan expérimental que théorique. En effet, sa chaîne alkyle courte lui confère des propriétés physico-chimiques qui facilitent son étude expérimentale (vapeur saturante importante) et théorique (mécanisme contenant un nombre de réactions limité) en comparaison avec l'étude des molécules réelles du biodiesel.

En 1956, l'oxydation du butanoate de méthyle a été étudiée en réacteur statique par Parsons et al. grâce à la mesure de la pression. Ces résultats ont servi à valider le premier modèle détaillé de l'oxydation du butanoate de méthyle et du méthanoate de méthyle (Fisher et al., 2000).

Plus récemment, Gaïl et al. (2007) ont proposé un mécanisme d'oxydation du butanoate de méthyle validé sur des résultats expérimentaux obtenus sur une large gamme de conditions : en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 800 et 1350 K, à forte dilution, à richesse $\phi = 1,13$, pour un temps de passage $\tau = 0,07$ s et à pression atmosphérique, en réacteur à écoulement entre 500 et 900 K, à 1,266 MPa, à forte dilution, à des richesses de 0,35 et 1, pour un temps de passage de 1,8 s et en flamme de diffusion à contre courant.

Metcalfé et al. (2007) ont étudié expérimentalement et théoriquement l'auto-inflammation du butanoate de méthyle et du propanoate d'éthyle en tube à choc entre 1100 et 1670 K, à des pressions de 1 et 4 atm. Le modèle proposé a récemment été modifié pour simuler des résultats expérimentaux du propanoate d'éthyle obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 750 et 1100 K, à une dilution de 0,1 %, des richesses de 0,3, 0,6, 1 et 2, et un temps de passage de 0,7 s (Metcalfé et al., 2009).

Dooley et al. (2008) ont étudié l'auto-inflammation du butanoate de méthyle en tube à choc entre 1250 et 1760 K, à 1 et 4 atm, pour des concentrations en réactif de 1 et 1,5 % et des richesses comprises entre 0,25 et 1,5 et en machine à compression rapide entre 640 et 949 K, à 10, 20 et 40 atm, pour des concentrations en réactif de 1,59 et 3,13 % et des richesses de 0,33, 0,5, et 1. Ces résultats, ainsi que d'autres issus de la littérature (Gaïl et al., 2007), ont été utilisés pour valider un nouveau modèle proposé pour l'oxydation du butanoate de méthyle.

L'étude de l'auto-inflammation de deux esters, butanoate de méthyle et propanoate d'éthyle, a été réalisée en machine à compression rapide par Walton et al. (2009) à des températures comprises entre 935 et 1117 K, des pressions entre 4,7 et 19,6 atm et des richesses de 0,3-0,4. Ces auteurs ont également proposés un nouveau modèle de l'oxydation des deux esters étudiés, qui découle du mécanisme de Metcalfé et al. (2007).

Farooq et al. (2009) se sont intéressés à l'étude de la décomposition (pyrolyse) de trois esters : l'acétate de méthyle, le propanoate de méthyle et le butanoate de méthyle en tube à choc à des températures allant de 1260 à 1653 K, des pressions de 1,4 à 1,7 atm et des concentrations en réactifs de 2-3 %.

Gaïl et al. (2008) ont étudiés l'effet de la double liaison et de la fonction ester lors de la combustion des esters méthyliques. Leur choix s'est porté sur l'étude de l'oxydation de deux esters en réacteur auto-agité par jets gazeux et en flamme de diffusion à contre courant, le crotonate de méthyle $C_5H_8O_2$, un ester méthylique insaturé et le butanoate de méthyle $C_5H_{10}O_2$. En réacteur auto-agité par jets gazeux, le travail a été effectué à des températures variant entre 850 et 1400 K, à pression atmosphérique, dans un milieu dilué, à des richesses de 0,375 et 0,75 avec un temps de passage de 0,07 s. Les expériences en flamme de diffusion à contre courant ont été réalisées à pression atmosphérique, avec un flux de comburant, constitué de 42 % O_2 et 58 % N_2 et un flux de réactif composé de 4,7 % d'ester dilué dans 95 % de N_2 . La comparaison entre les résultats relatifs aux deux espèces a montré une réactivité similaire des deux esters avec des quantités d'espèces insaturées (acétylène, allène, propyne et 1,3-butadiène) plus importantes dans le cas où le crotonate de méthyle est le réactif.

Très récemment Akih-Kumgeh et al., (2009) ont étudié l'oxydation du butanoate de méthyle en tube à onde de choc à des températures comprises entre 1060 et 1700 K, à des pressions de 1, 4 et 10 atm, pour des teneurs en réactif de 0,5 à 3,1 % et des richesses de 0,5 à 1,5. L'effet de la pression, de la dilution en argon et de la richesse sur l'auto-inflammation du butanoate de méthyle a été abordé dans cette étude. Enfin, des mesures des délais d'auto-inflammation de plusieurs esters méthyliques ainsi que des carburants biodiesel réels réalisées par Vaughn et al. (2006) dans une chambre d'auto-inflammation avec injection de gouttelettes (température jusqu'à 1273 K), ont démontré que des esters méthyliques à longues chaînes alkylées tel que le décanoate de méthyle, le dodécanoate de méthyle, l'oléate de méthyle et le biodiesel issu de l'huile de soja ont une réactivité proche, alors que celle du butanoate de méthyle est plus faible. Ceci confirme que le butanoate de méthyle n'est pas une molécule modèle adéquate pour représenter la combustion des carburants biodiesel. Ces études ont permis d'accéder à une meilleure compréhension de la chimie particulière de la fonction ester et de démontrer que le butanoate de méthyle n'est pas un bon substituant (surrogate) aux carburants biodiesel en raison de la courte longueur de sa chaîne alkyle et de sa chimie qui est conditionnée, presque totalement, par l'effet du groupement ester.

2.2.2. Travaux existant sur l'oxydation des esters méthyliques plus lourds que le butanoate de méthyle

Contrairement au butanoate de méthyle, il existe très peu de données expérimentales sur l'oxydation des esters méthyliques à plus longue chaîne. Dagaut et al. (2007) ont étudié l'oxydation d'esters méthyliques d'huile de colza (RME) en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 800 et 1400 K, à 1 et 10 atm, à 0,05 % de réactif, pour des richesses entre 0,25 et 1,5 et pour des temps de passage de 0,07 et 0,1 s. Une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les alcanes étudiés précédemment (Ristori et al., 2001 et Dagaut et al., 2006) ont montré une forte similarité entre la réactivité des esters méthyliques dérivés de l'huile de colza et celle des alcanes. Ce constat a conduit l'équipe à choisir le n-hexadécane comme molécule représentant le biocarburant (surrogate) et à utiliser le modèle développé par Ristori et al. (2001) pour simuler les résultats de l'oxydation des esters méthyliques d'huile de colza.

Contrairement à l'étude précédente, Dagaut et Gaïl (2007) ont pu observer des esters méthyliques insaturés lors de l'étude de l'effet de l'ajout du biocarburant issu de l'huile de colza (RME) sur l'oxydation du kérosène Jet-A-1 en réacteur auto-agité par jets gazeux dans les conditions : 740-1200 K, 10 atm, composition du mélange Jet A-1/biocarburant (RME) 80/20 en mol. et richesses de 0,5 à 1,5.

La formation des esters insaturés a également été observée par Pedersen et al. (1999) durant l'étude de l'oxydation du biocarburant issu de l'huile de colza (RME) en réacteur tubulaire à 823 K. L'équipe a constaté que la présence des esters méthyliques insaturés favorise la formation d'espèces intermédiaires comme les 1-alcènes, les diènes et le benzène.

Par ailleurs, le groupement carbonyle de la fonction ester contribue à la formation des aldéhydes.

Plus récemment, Szybist et al. (2007) ont étudié l'oxydation du décanoate de méthyle en moteur CFR. Un nombre important de produits de la réaction ont été détectés par FTIR et par GC-MS y compris des esters méthyliques saturés et insaturés, des acides carboxyliques et d'autres espèces oxygénées.

Herbinet et al. (2008) ont développé un modèle d'oxydation du décanoate de méthyle couvrant les basses et hautes températures. Il n'a pas été validé à cause du manque de données expérimentales qui existe dans la littérature. Ce modèle a été réduit, puis utilisé par Seshadri et al. (2009) pour reproduire l'oxydation du décanoate de méthyle en flamme laminaire non prémélangée.

HadjAli et al. (2009) ont étudié l'auto-inflammation, en machine à compression rapide, d'une série d'esters méthyliques allant du butanoate de méthyle à l'heptanoate de méthyle.

L'étude a été menée à basse température de 650 à 850 K et à des pressions comprises entre 4 et 20 bar.

Schönborn et al. (2009) ont réalisé une série d'expériences sur un moteur de recherche doté d'un cylindre unique afin d'étudier l'influence de la structure moléculaire des esters (laurate de méthyle, myristate de méthyle, palmitate de méthyle, stéarate de méthyle, oléate de méthyle, linoléate de méthyle, béhénate de méthyle et oléate d'éthyle) sur la combustion de carburants biodiesel. Ils ont aussi étudié la combustion de quatre différents carburants biodiesel issus des huiles de palme, de colza, de jatropha et de suif afin de comprendre l'effet de la structure des molécules les constituant sur leur combustion. Il a été observé que le délai d'auto-inflammation du carburant biodiesel est fortement influencé par la structure moléculaire des esters méthyliques le constituant. L'augmentation de la longueur de chaîne et des insaturations des esters méthyliques entraîne une diminution dans les délais d'auto-inflammation. Aussi, il a été observé que l'émission des particules de suies est fortement corrélée avec le nombre d'insaturation des esters méthyliques.

2.3. Récapitulatif des données expérimentales disponibles dans la littérature

sur l'oxydation des esters méthyliques Le tableau I.3 regroupe les principaux travaux expérimentaux sur l'oxydation des esters méthyliques disponibles dans la littérature.

Tableau 2.1 : Principaux travaux d'oxydation des esters méthyliques contenant au moins 4 atomes de carbone.

| Ester méthylique | Appareillage | Température (K) | Pression (bar) | Richesse/Teneur | Références |
|--|--|---------------------|--|---------------------------|-------------------------|
| Butanoate | RPA ¹ | 800-1350 | 1,00 | 1,13 | Gall et al. (2007) |
| | Réacteur piston | 500-900 | 12,70 | 0,35 et 1,5 | |
| | Flamme de diffusion à flux opposé | 500-900 | 1,00 | 0,35 et 1,5 | |
| | TC ² | 1100-1670 | 1,00 et 4,00 | 0,25-1,5 | Metcalf et al. (2007) |
| | TC | 1250-1760 | 1,00 et 4,00 | 0,25-1,5 | Dooley et al. (2008) |
| | MCR ³ | 640-949 | 10,00, 20,00 et 40,00 | 0,33, 0,5 et 1 | |
| | MCR | 935-1117 | 4,76 et 19,9 | 0,3-0,4 | Walton et al. (2009) |
| TC | 1060-1700 | 1,00, 4,00 et 10,00 | 0,5-1,5 | Akih-Kumgeh et al. (2009) | |
| Crotonate et butanoate | RPA | 850-1400 | 1,00 | 0,375 et 0,75 | Gall et al. (2007) |
| Décanoate, dodécanoate, oléate et biodiesel issu de l'huile de soja | Chambre d'auto-inflammation avec injection de gouttelettes | Jusqu'à 1273 | 1 | - | Vaughn et al. (2006) |
| Butanoate, Pentanoate, hexanoate et heptanoate | MCR | 650-850 | 4-20 | 1 | Hadj-Ali et al. (2009) |
| Esters d'huile de colza (RME) | RT ⁴ | 823 | - | - | Pedersen et al. (1999) |
| Esters d'huile de colza (RME) | RPA | 800-1400 | 1.013 et 10.133 | 0,25-1,5 | Dagaut et al. (2007) |
| Décanoate | Moteur CFR | - | Taux de compression de l'indice d'octane moteur réglable sur une plage de 4,00 à 13,75 | - | Szybist et al. (2007) |
| Laurate, myristate, palmitate, stéarate, oléate, linoléate, béhénate | Moteur de recherche | - | 450 (pression d'injection) | - | Schönborn et al. (2009) |

¹ Réacteur auto-agité par jets gazeux ; ² Tube à choc ; ³ Machine à compression rapide ; ⁴ Cooperative Fuel Research ; ⁴ Réacteur tubulaire.

2.4. Conclusion sur les travaux concernant l'oxydation des esters méthyliques

Il ressort de cette revue bibliographique que les travaux sur l'oxydation du butanoate de méthyle sont assez nombreux en comparaison avec ceux des esters méthyliques plus lourds et beaucoup plus difficiles à étudier. Nous avons, ainsi, été tentés d'étudier les molécules lourdes contenues dans les carburants biodiesel. Le palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$), ester méthylique saturé présent à hauteur de 4,6 % (masse) dans le carburant biodiesel issu de l'huile de **colza**, a été choisi comme molécule modèle des esters méthyliques.

2.5. Génération automatique de mécanismes réactionnels

A l'image des travaux sur la combustion des alcènes et des mélange, le champ d'application de la modélisation s'étend toujours d'avantage dans le domaine de la combustion. Limitée au départ à la validation des schémas cinétiques et à la description des phénomènes obtenus expérimentalement en laboratoire lors de l'oxydation des hydrocarbures, l'utilisation de modèles cinétiques doit permettre aujourd'hui une description précise des phénomènes afin de pouvoir lier les caractéristiques chimiques des hydrocarbures et les phénomènes macroscopiques comme la vitesse de combustion ou la résistance à l'auto-inflammation traduite dans les indices d'octane. La description de la réactivité globale lors de la combustion d'une espèce est également insuffisante lorsqu'on tente de connaître et de réduire les émissions de produits polluants.

Le développement simultané des bases de données de constantes de vitesse de réactions élémentaires (Baulch et al., 1994) et des moyens numériques de résolution des systèmes d'équations a permis de proposer des modèles de plus en plus complexes. Au-delà de la seule compréhension des phénomènes expérimentaux, les mécanismes réactionnels détaillés peuvent aujourd'hui fournir des résultats plus quantitatifs quant à l'évolution d'un système chimique ou à la formation de produits mineurs ou d'intermédiaires radicalaires. Cette connaissance est nécessaire pour évaluer les émissions de produits toxiques et de polluants atmosphériques. La taille et la complexité atteintes par les mécanismes des hydrocarbures représentatifs des constituants des carburants a conduit plusieurs équipes à développer des systèmes informatiques capables de produire automatiquement les modèles recherchés.

2.5.1. Caractéristiques générales de la génération automatique de mécanisme

L'utilisation de systèmes de génération automatique offre une alternative à la construction manuelle de mécanismes. Celle-ci est toutefois un préalable indispensable en permettant de définir des schémas réactionnels et des types de processus chimiques qui seront mis en œuvre lors de la génération automatique.

Un modèle écrit automatiquement est beaucoup plus souple et susceptible d'être amélioré que son équivalent manuel : le changement ou l'ajout d'un type de réaction, la mise à jour de données cinétiques peuvent être introduits immédiatement dans un mécanisme corrigé.

L'exhaustivité du mécanisme par rapport aux types de réactions envisagés est également assurée sans le risque d'une erreur ou d'un oubli.

Un programme de génération automatique complet possède, selon Tomlin et al. (1997), les caractéristiques suivantes :

- La structure des espèces chimiques doit être retranscrite en une notation informatique qui soit non-ambigüe et unique afin que les réactions ne soient pas écrites plusieurs fois et que les produits issus d'un processus soit identifiés facilement.
- Les types de réactions chimiques élémentaires doivent être traduits informatiquement. Une espèce peut se transformer, si l'on regarde toutes les combinaisons possibles des éléments qui la composent, selon de nombreuses réactions donnant une grande variété de produits ; mais seules quelques voies correspondent à des processus chimiques élémentaires réalistes.
- Des données cinétiques et thermodynamiques doivent être affectées à chaque réaction. Seules quelques constantes de vitesse parmi toutes celles nécessaires peuvent provenir de bases de données expérimentales.
- Une application systématique de règles de génération conduit à l'écriture de mécanismes gigantesques. Le système doit donc pouvoir filtrer les réactions négligeables et posséder des conditions d'arrêt pour savoir s'il est utile d'écrire les réactions induites par l'apparition d'une nouvelle espèce.

Les tentatives initiales de développement de systèmes de génération automatique remontent à la fin des années 1970. Une première méthode, qui ne correspond pas au cadre décrit ci-dessus, a consisté à traduire les espèces chimiques sous forme matricielle et à considérer les réactions comme des réarrangements de matrices (Yoneda, 1979). La difficulté est alors de déterminer les critères nécessaires pour ne conserver, parmi toutes les combinaisons possibles, que celles qui correspondent à un processus chimique. La seconde approche transpose informatiquement des types de réaction chimique prédéfinis et le mécanisme se construit à partir des réactifs initiaux suivant ces règles comme on pourrait l'écrire manuellement.

2.5.2. Systèmes de génération automatique existants

2.5.2.1. Système de Budapest

Une équipe hongroise a développé une procédure de construction systématique de mécanisme pour des systèmes chimiques complexes (Nemes et al., 1977, Emmanuel et al., 1986). Cette procédure a été récemment informatisée et a donné naissance au logiciel MECHGEN (Nemeth et al., 2002). Afin d'éviter l'écueil du trop grand nombre d'espèces produites, ils établissent a priori une liste de toutes les espèces, molécules ou intermédiaires réactionnels, qu'ils jugent nécessaires. Le choix est basé sur la connaissance des espèces identifiées expérimentalement et sur des hypothèses sur des voies probables de la réaction.

Le mécanisme est alors écrit en utilisant la méthode matricielle de construction de Yoneda (1979) et en adoptant des critères de réductions similaires portant sur le nombre de

liaisons transformées, le nombre de réactifs et de produits maximum par réaction, ainsi que sur la valence des atomes et le nombre d'électrons non appariés par atome.

Une autre simplification du modèle suit la génération ; elle est basée sur des considérations thermodynamiques. Les auteurs comparent les réactions parallèles de même catégorie, à savoir les amorçages, les propagations et les terminaisons qui possèdent les mêmes réactifs. A partir des enthalpies de réaction, ils éliminent les processus les plus endothermiques c'est-à-dire ceux dont l'enthalpie est au-dessus d'un seuil choisi en fonction de la réaction d'enthalpie la plus basse.

La limitation de cette méthode est liée au fait que le nombre de réactions écrites devient rapidement gigantesque et il semble difficile d'appliquer cette technique à l'oxydation des hydrocarbures où apparaissent quelques centaines d'espèces. Outre le problème de la taille du modèle, le choix des restrictions préalables est malaisé à cause de la pertinence des réactions produites : si les restrictions sont insuffisantes, des processus non élémentaires ou dénués de tout sens physique vont être écrits ; dans le cas contraire des réactions importantes peuvent éventuellement ne pas être prises en compte.

2.5.2.2. Système de Milan

Le groupe de Milan est un autre pionnier de l'écriture des mécanismes détaillés assistée par ordinateur. Un premier système, SPYRO, a été mis au point pour modéliser la pyrolyse des hydrocarbures (Dente et al., 1983). Il permet de créer des modèles du craquage thermique de coupes pétrolières. Les notions développées, notamment à propos de la réduction des mécanismes, ont été reprises dans un système de génération de mécanismes de combustion.

Le système développé par l'équipe de Ranzi (Ranzi et al., 1994b, 1995a) pour modéliser la combustion des alcanes repose sur le générateur de mécanismes primaires MAMOX. Ce générateur a été, dans un premier temps, conçu pour les n-alcanes, puis étendu aux espèces ramifiées. Le mécanisme construit automatiquement comprend les réactions du réactif et des radicaux formés selon les types de réactions pris en compte pour représenter l'oxydation à basse température. Une base, écrite manuellement, regroupe les réactions des espèces qui possèdent jusqu'à quatre atomes de carbone (Ranzi et al. 1994a, 1994c). Les réactions secondaires de consommation des produits primaires ne sont pas prises en compte dans le mécanisme détaillé. Les données cinétiques du modèle sont issues de l'analyse de la littérature et de corrélations semi-empiriques qui ont été développées pour estimer certains paramètres comme dans le cas des réactions de métathèse (Ranzi et al. 1994d).

L'objectif de ce système n'est pas réellement de produire des mécanismes détaillés, mais de construire, grâce à l'analyse des modèles détaillés, des schémas cinétiques réduits dont les données cinétiques ne sont pas corrélés aux résultats expérimentaux, mais déduites des données physico-chimiques. Les auteurs proposent ainsi un mécanisme globalisé de l'oxydation des alcanes, issu du mécanisme détaillé, dans lequel les isomères possédant les mêmes fonctions sont globalisés en une formule unique (lumping). Les réactions parallèles sont également regroupées en un seul processus : pour chaque type de radical globalisé, une

seule réaction de décomposition représente la formation d'un grand nombre de produits, grâce à l'utilisation de coefficients stœchiométriques fractionnaires.

Le mécanisme détaillé permet de calculer les sélectivités des différents produits de réaction pour une faible conversion du réactif, afin de déterminer les coefficients stœchiométriques des équations globales. Les données cinétiques de chaque réaction sont établies par analogie avec celles des processus élémentaires représentés, et en pratiquant ensuite une procédure d'optimisation du modèle globalisé par rapport aux résultats expérimentaux.

Un mécanisme secondaire est ajouté au mécanisme réduit pour représenter les réactions des alcènes et des éthers cycliques formés dans un mécanisme primaire. Il s'agit là encore d'équations globales donnant de nombreux produits, grâce à des coefficients stœchiométriques fractionnaires, et dont la distribution est estimée d'après les proportions relatives des isomères globalisés des alcènes ou des éthers. Les auteurs bâtissent ainsi un modèle réduit pour des espèces de taille croissante, en partant de leur base, et en ajoutant successivement les modules qui correspondent à chaque espèce. Ils ont proposé ainsi une étude de l'oxydation du n-pentane (Ranzi et al., 1995a), puis n-heptane (Ranzi et al., 1995b) et de l'iso-octane (Ranzi et al., 1997).

L'équipe de Ranzi est sans doute celle qui a poussé ses travaux le plus loin vers les applications possibles des modèles, comme dans le cas de SPYRO. Les notions de mécanismes écrits selon les règles de génération déterminées et de sous-mécanisme sous forme de bases, pour les espèces dont la chimie est particulière, sont apparues dans ce système. Les corrélations établies pour l'estimation des paramètres cinétiques comme dans le cas des métathèses, sont particulièrement intéressantes. La méthode du « lumping » des espèces permet enfin d'obtenir des mécanismes réduits qui conservent la majeure partie de l'information chimique du modèle détaillé. Le système de Milan reste cependant, en l'absence d'une notation chimique couplée à un véritable générateur, très peu automatisé et nécessite un important travail de mise au point pour toute nouvelle espèce modélisée. Il ne s'agit pas véritablement d'un système de génération automatique de mécanismes, mais d'une assistance informatique pour l'élaboration du mécanisme de combustion d'une espèce déterminée. Le recours à l'optimisation des paramètres cinétiques dans les mécanismes réduits limite en outre la validité des modèles.

2.5.2.3. Système de Gand

Afin de modéliser les opérations de craquage thermique des coupes pétrolières, l'équipe du laboratoire de technique pétrochimique de l'université de Gand (Clymans et Froment., 1984 ; Hillwaert et al., 1988) a développé un programme de génération automatique de mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures, inspiré du système SPYRO de Ranzi (Dente et al., 1983). Le système repose sur l'écriture des voies de décomposition des radicaux issus des réactifs. Deux types de réactions sont pris en compte : la décomposition par β -scission conduisant à un alcène et à un radical, et l'isomérisation (1,5), la plus facile, qui passe par un état de transition cyclique d'énergie minimale.

Seul le squelette carboné des molécules, après numérotation des atomes, est transcrit dans une matrice de connectivité, où un coefficient non nul indique que les deux atomes représentés respectivement par la ligne et la colonne sont voisins. Un algorithme basé sur les produits booléens de matrices permet de transcrire les deux règles de génération et de déterminer les produits. Le mécanisme est construit de manière itérative, chaque nouveau radical qui apparaît est soumis aux règles de décomposition et d'isomérisation, jusqu'à

l'obtention d'un petit radical qui ne peut plus se décomposer. Le mécanisme est complété en ajoutant les réactions entre les petits radicaux et les réactifs pour former les radicaux initiaux.

Une méthode de simplification est appliquée sur les réactions écrites par le système en se basant sur l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire. Comme les radicaux sont produits et consommés à la même vitesse, leur concentration s'exprime en fonction des constantes de vitesse des processus et des concentrations respectives du réactif et des radicaux porteurs de chaîne. Les vitesses de formation des oléfines s'écrivent alors directement en fonction de ces variables et les réactions des radicaux intermédiaires peuvent être éliminées.

Il est regrettable que peu d'exemples de mécanismes produits soient donnés par les auteurs après l'exposé de la méthode. On trouve cependant un mécanisme partiel utilisé pour modéliser les résultats expérimentaux d'un procédé de synthèse d'oléfines à partir de méthanol (Park et Froment, 2001). Le système est également sensé pouvoir représenter le craquage thermique de mélanges complexes tels que le gas-oil issu des colonnes de distillation sous vide des raffineries (Moustafa et Froment, 2003).

2.5.2.4. Système de Leeds

Chinnick (1987) à l'Université de Leeds a mis au point un système de génération de mécanismes de pyrolyse basé sur dix types de réactions élémentaires. Le codage des structures chimiques est fait sous forme de graphes; l'interprétation des molécules est basée sur une structure arborescente. Cette représentation s'applique à tout hydrocarbure non cyclique. Certaines caractéristiques des espèces, comme la longueur de la chaîne carbonée, la saturation, le caractère moléculaire ou radicalaire, sont également notées sous forme de variables afin d'accélérer la génération du mécanisme : une molécule par exemple ne sera pas soumise aux règles de génération qui concernent seulement les radicaux.

Dix types de réactions sont pris en considération :

- Amorçages par décomposition d'une molécule
- Décompositions de radicaux
- Métathèses
- Additions de radicaux sur les liaisons insaturées
- Recombinaisons de radicaux
- Dismutations de radicaux
- Réactions d'élimination moléculaire
- Conversion d'un alcène et d'un atome en un radical et un nouvel alcène
- Conversion d'un radical et d'un atome en deux nouveaux radicaux

- Isomérisations des radicaux

L'écriture du mécanisme se fait pas à pas à partir des réactifs. Le premier pas consiste en la consommation des réactifs ; au second pas, le système soumet les nouvelles espèces apparues aux règles de génération, et ainsi de suite. Les réactions bimoléculaires au pas n sont écrites entre les espèces créées au pas n-1 et toutes les espèces déjà existantes. Le nombre d'espèces croît ainsi exponentiellement avec le nombre de pas. Il n'y a pas, dans un premier temps, dans le processus de génération de condition d'arrêt basé sur des considérations chimiques ou cinétiques ; c'est seulement la taille du mécanisme qui amène l'utilisateur à interrompre l'écriture. Des exemples de mécanismes sont proposés pour les pyrolyses de l'éthane, du propane et du butane avec, respectivement, 15, 49 et 76 espèces mises en jeu dans 18, 115 et 179 réactions. Les constantes de vitesse sont prises dans une base de données quand elles sont disponibles sinon elles sont estimées pour chaque catégorie de processus à partir de relations établies entre la structure et la réactivité des espèces.

Un des intérêts de ce système est de proposer une procédure de simplification intégrée basée sur des considérations cinétiques. Les vitesses des processus qui consomment les espèces sont comparées, et si la consommation par une réaction est mille fois moins rapide que celle par la réaction la plus aisée, elle n'est pas écrite. Pour ce faire, un ordre de génération des processus a été établi en partant de la réaction jugée la plus facile (la décomposition des radicaux) et en allant vers la plus lente. Ceci est utile pour éliminer les réactions au fur et à mesure de leur écriture, mais pas nécessaire si la simplification est faite dans un second temps. Une erreur a été en outre de comparer entre elles les vitesses de processus de nature différentes, amorçages, propagations et terminaisons.

2.5.2.5. Système de Stuttgart

Dans la suite du système de Leeds, celui développé par Chevalier et al. (1990,1992) dans l'équipe de J. Warnatz écrit à partir de règles chimiques pré-établies un mécanisme primaire de l'oxydation des alcanes à basse température. Il comprend deux additions d'oxygène et la formation d'alcènes, d'éthers cycliques et d'un agent de branchement dégénéré. Le schéma choisi ne représente pas toutes les réactions susceptibles d'avoir lieu à basse température avec les radicaux oxygénés, mais est centré sur la formation des cétohydroperoxydes responsables du branchement dégénéré, et par la suite des phénomènes d'auto-inflammation. Une base écrite manuellement est ajoutée pour les réactions des petites espèces qui possèdent jusqu'à quatre atomes de carbone. Aucun mécanisme secondaire ne consomme les produits moléculaires formés à partir du réactif initial, si ce n'est pour la consommation des aldéhydes formés par la décomposition des cétohydroperoxydes (Nehse et al.,1996), et qui, à basse température, mènent à une réaction de branchement par l'addition des radicaux cétoniques sur l'oxygène. Les constantes de vitesse des réactions proviennent de corrélations entre structure et réactivité des espèces. Les modèles produits ont été validés uniquement par rapport à des mesures de délais d'auto-inflammation pour le n-heptane, le n-hexadécane (Chevalier et al., 1992) et n-décane (Nehse et al. 1996), impliquant des mécanismes qui possèdent jusqu'à 700 espèces et 1200 réactions dans le cas du n-hexadécane. Une tentative de corrélation entre l'indice d'octane et le délai d'auto-inflammation calculé par

le modèle a été menée sur de nombreux alcanes possédant jusqu'à sept atomes de carbone (Chevalier et al., 1992). Les modèles produits par ce générateur ne détaillent pas complètement le mécanisme radicalaire de basse température et s'intéressent uniquement aux facteurs qui influencent directement la concentration des radicaux $\bullet\text{OH}$; il leur serait difficile de reproduire la formation de produits spécifiques de la réaction et leur évolution au cours du temps.

2.5.2.6. Système SHELL

Afin d'étudier l'influence entre la structure des hydrocarbures et leur indice d'octane, Morley (1993) a écrit un programme de génération de réactions qui produit le mécanisme primaire d'oxydation des alcanes et des éthers, selon un schéma cinétique détaillé plus complet que celui adopté par le groupe de Stuttgart et assez proche de celui de Milan. Seule l'étape de formation de l'agent de branchement dégénéré, le cétohydroperoxyde, est globalisée à partir du radical hydroperoxyalkylperoxyde qui en fait s'isomérisse en dihydroperoxyalkyle puis se décompose. Ce système a été utilisé pour écrire les mécanismes réactionnels de 48 alcanes et de 11 éthers. Les modèles n'ont pas été confrontés à des résultats expérimentaux, mais ont servi à rechercher des corrélations entre l'indice d'octane et les caractéristiques chimiques des espèces, afin d'analyser les causes chimiques de la résistance à l'auto-inflammation. Les simulations numériques ont montré la validité des modèles cinétiques dans un large domaine de température, de pression et de richesse. Ils permettent ainsi de bien visualiser les phénomènes de flammes froides (basse température), mais également de donner une bonne estimation aussi bien qualitative que quantitative des produits de combustion.

2.5.2.7. Système Netgen

Broadbelt et al. (1994a, 1994b, 1995, 1996) ont développé, en collaboration avec la société Exxon (Susnow et al., 1997), un système de génération de réactions appliqué tout d'abord à la pyrolyse des hydrocarbures, et étendu depuis à leur oxydation. La représentation des espèces se base sur l'utilisation des graphes pour la saisie et de matrice de connectivité pour représenter les réactions chimiques que le système transcrit (Broadbelt et al., 1994b, 1996).

Les constantes thermodynamiques des espèces proviennent de bases de données ou d'estimations au moyen de calculs *ab initio*. Le calcul des constantes de vitesse s'appuie en particulier sur des équations du type Evans-Polanyi qui lient énergies d'activation et enthalpies de réaction.

Le mécanisme est construit de manière itérative, en soumettant les espèces qui apparaissent aux règles de génération. Le problème est alors de définir une condition d'arrêt pour le système. Le plus simple est de limiter la taille des molécules, mais cela peut être insuffisant et n'a pas de justification cinétique. Une alternative est de considérer le rang des espèces : une espèce primaire est une molécule produite à partir du réactif en ne passant que par des intermédiaires radicalaires. Une espèce secondaire provient de la même façon d'une espèce primaire. Broadbelt et al. (1995) ont tenté d'établir des critères de convergence à partir

du nombre maximal d'atomes de carbone et du rang de l'espèce pour les mécanismes de pyrolyse. La notion de rang s'avère cependant insuffisante. Elle ne tient pas compte de l'importance relative des chemins réactionnels et de la réactivité différente des espèces d'un même rang. Un nouveau critère a été défini, en décidant de n'écrire les réactions d'une espèce que dans la mesure où sa vitesse de formation est supérieure à une vitesse minimale liée à la conversion du réactif (Susnow et al., 1997). Les auteurs choisissent au départ un certain nombre d'espèces dont les réactions sont écrites. Puis une simulation détermine le produit formé en plus grande quantité parmi les produits de réaction qui ne réagissent pas. Si la vitesse de formation est supérieure à la vitesse minimum choisie, les réactions de consommation de cette espèce sont ajoutées dans le mécanisme, et une nouvelle simulation est menée à bien pour déterminer le nouveau produit formé en majorité. Le mécanisme est construit itérativement jusqu'à ce qu'aucune nouvelle espèce ne réponde au critère.

Ce critère de simplification, acceptable en pyrolyse, ne convient pas en oxydation. En effet, aucun compte n'est tenu de la stabilité des molécules produites et des espèces nouvelles que créent leurs réactions. En oxydation, par exemple, les réactions de décomposition des peroxydes, qui sont formés en faibles quantités, ne sont pas écrites, bien qu'ils soient des agents de branchement dégénéré et que leur rôle cinétique soit primordial à basse température. Ainsi, dans l'exemple de l'oxydation de l'éthane, les auteurs doivent-ils ajouter artificiellement les réactions du radical éthylperoxy qui sont négligées selon leur critère.

Le système Netgen a fait l'objet de deux évolutions récentes :

- Green et al. (2001) ont élaboré une nouvelle version du logiciel Netgen, rebaptisé XMG (eXxon Mobil mechanism Generation code). Un des gros problèmes rencontrés dans la précédente version était le mauvais accord entre les grandeurs thermodynamiques des espèces et les règles de calcul des constantes cinétiques des processus générés, entraînant pour certaines réactions le non respect du principe de microréversibilité. Dans la nouvelle version, le calcul des données thermodynamiques des espèces s'effectue à l'aide du logiciel THERM de Ritter et

Bozzelli (1991), qui utilise les règles d'additivité de groupes. Green et al. (2001) ont en outre affiné les définitions des familles de réaction, évaluant leurs constantes cinétiques soit à partir de base de données, soit par calcul quantique. Ils ont également introduit la dépendance en pression pour un certain nombre de réaction. Les auteurs ont généré à l'aide de ce système un mécanisme de pyrolyse du méthane contenant 100 espèces et 1000 réactions dont 342 sont dépendantes de la pression (Matheu et al., 2003). Ce mécanisme a été validé à partir des résultats de Chen et al. (1976) en réacteur fermé.

- Song et al. (2003) ont développé en parallèle un nouveau logiciel inspiré de Netgen et appelé RMG. L'objectif est d'avoir un outil de génération de mécanisme et de calcul des données thermodynamiques et cinétiques plus flexible que les systèmes existants. Pour cela les auteurs ont utilisé une démarche de programmation du logiciel orientée objet qui permet à l'utilisateur d'actualiser lui-même les données thermodynamiques des espèces. Il lui permet

également de générer de nouveaux types de réactions sans être obligé de reprogrammer les fichiers sources du logiciel.

Dans un premier temps le générateur est capable de définir 33 familles de réaction primaires dont 18 écrites en sens direct et 15 écrites réversibles. Le système RMG a depuis été utilisé pour générer un mécanisme de combustion du n-butane (Song et al., 2004), validé à partir de données expérimentales.

2.5.2.8. Système de Linz / Lund

Le système REACTION, mis au point par Blurock (1995, 2004) à Linz, est à rapprocher de celui de Stuttgart. Les mécanismes primaires d'oxydation des alcanes sont écrits en appliquant des règles de génération qui transcrivent les réactions des alcanes à basse température. Le schéma réactionnel de basse température est encore un peu plus simple que dans le système de Stuttgart et ne considère que la succession des étapes qui conduisent directement à la formation d'alcènes ou d'éthers cycliques. Les limites des utilisations possibles sont de ce fait du même ordre.

Blurock (2004) a récemment amélioré les définitions des classes de réaction utilisées dans la génération de mécanisme par REACTION. Les nouvelles classes et les réactions modèles qui y sont associés sont issus des 25 types de réactions décrits dans les travaux de Curran et al. (1998, 2002) sur l'oxydation de l'iso-octane et du n-heptane. Il peut potentiellement générer des mécanismes détaillés d'oxydation d'alcènes et de molécules oxygénées comme les cétones. Ce système n'a été que partiellement validé pour les alcanes en générant un mécanisme d'oxydation du n-heptane dont les caractéristiques sont proches de celui de Curran et al. (1998).

2.5.2.9. Système EXGAS

Les travaux sur la génération automatique de mécanismes au DCPR ont débuté par la thèse de L. Haux (1982, 1985) et la mise au point d'un générateur de mécanisme primaire de pyrolyse proche de celui de Leeds. Par la suite, la thèse de C. Muller (1987) a conduit au développement du logiciel THERGAS d'estimation de données thermochimiques et celle de V. Bloch-Michel (1995) a permis la réalisation du logiciel KINGAS d'estimation de certaines données cinétiques.

En se basant partiellement sur ces travaux, V. Warth (1999) développe depuis 1992 le logiciel EXGAS pour la génération de mécanismes de pyrolyse et d'oxydation d'alcanes, d'éthers, d'alcènes et de cyclanes. Le logiciel qui utilise une notation canonique arborescente pour les composés acycliques et monocycliques comprend une base de réaction pour les espèces contenant au plus deux atomes de carbone, un générateur de mécanismes primaires détaillés et un générateur de mécanismes secondaires globalisés. Il permet également l'estimation de toutes les données thermodynamiques et cinétiques mise en jeu. Dans le cas des alcanes une version EXGAS-ALKANES est disponible sous WINDOWS. Le système a été validé par deux thèses menées au laboratoire :

- Glaude (1999) a généré à l'aide d'EXGAS des mécanismes d'oxydation du n-butane, du n-heptane et de l'iso-octane, purs et en mélange, du n-octane, du n-décane, ainsi que du MTBE et l'ETBE purs et en mélange avec le n-heptane. Il a réalisé des validations en se basant principalement sur des résultats obtenus dans divers types de réacteur. Ces résultats ont été récemment améliorés par Buda et al. (2005a) qui, en utilisant de nouvelles méthodes de calcul des données cinétiques, ont généré des mécanismes d'oxydation pour toute une série d'alcane de C₄ à C₁₀ et de mélanges n-heptane/iso-octane. Ces modèles ont été validés à partir de délais d'auto-inflammation obtenus en machine à compression rapide et en tube à onde de choc.

- Heyberger (2002) a permis d'étendre l'écriture automatique de mécanismes par EXGAS à l'oxydation des alcènes (propène et 1-butène) et des cyclanes (cyclohexane).

Les simulations numériques ont montré la validité des modèles cinétiques dans un large domaine de température, de pression et de richesse. Ils permettent ainsi de bien visualiser les phénomènes de flammes froides et de coefficient négatif de température (à basse température), mais également de donner une bonne estimation aussi bien qualitative que quantitative des produits de combustion.

2.5.2.10. Système GasEl

Le système GasEl est un générateur de mécanisme récemment développé par Ibanescu (2004) dans le cadre d'une collaboration entre le DCPR et le LORIA (Laboratoire Lorrain de Recherche en Informatique et ses Applications). Un des objectifs de ce projet est de pouvoir automatiser l'écriture de mécanismes réactionnels d'oxydation des hydrocarbures, en particulier des molécules aromatiques polycycliques. GasEl est donc complémentaire

d'EXGAS qui, de par son principe d'écriture de mécanisme, ne permet pas d'effectuer cette tâche. Dans l'état actuel de son développement, le système GasEl permet d'écrire un mécanisme pour la pyrolyse oxydante d'un grand nombre de molécules acycliques et polycycliques. Un mécanisme primaire d'oxydation d'une molécule acyclique généré par GasEl contient, pour les réactions déjà codées, le même nombre de processus élémentaires qu'un mécanisme généré par EXGAS. Seuls n'ont pas été encore codés les processus d'isomérisation, de décomposition en éther cyclique et d'addition de radicaux sur les molécules insaturées. Le potentiel de ce système reste cependant important car en se basant sur l'expérience acquise lors du développement d'EXGAS, il pourrait devenir un logiciel de génération automatique de mécanismes applicables à l'oxydation de tous les hydrocarbures présents dans les carburants.

2.5.3. Conclusion sur la revue bibliographique

Cette bibliographie montre qu'il existe peu de modèles d'oxydation pour des alcènes contenant 5 atomes de carbone et aucun pour ceux en contenant 6. La littérature est aussi très pauvre pour ce qui concerne la modélisation de l'oxydation de mélanges contenant plusieurs familles d'hydrocarbures. Ainsi il n'existe pas de modèle pour des mélanges alcane/alcène. En ce qui concerne la génération automatique de mécanisme, le système EXGAS est le seul qui permette actuellement d'obtenir des modèles cinétiques détaillés validés pour l'oxydation des alcènes. Nous allons présenter dans la suite de ce mémoire les application de logiciel EXGAS en vue d'obtenir des modèles cinétiques détaillés pour l'oxydation de palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$).

CHAPITRE III

**CONSTITUTION ,ANALYSE ET
REDUCTION DES MECANISMES
REACTIONNELS**

CHAPITRE III :

CONSTITUTION ,ANALYSE ET REDUCTION

DES MECANISMES REACTIONNELS

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, on décrit l'évolution subie ces dernières années dans la conception des mécanismes réactionnels susceptibles d'intervenir au cours de l'oxydation des hydrocarbures. La complexité croissante des cinétiques proposées permet de simuler de façon de plus en plus précise les mécanismes en jeu. On présente dans une première partie, les schémas simplifiés utilisés par différents auteurs pour modéliser la cinétique de combustion des hydrocarbures . la deuxième partie est consacrée à l'étude des cinétiques détaillés. Un accent particulier est mis sur la stratégie de génération des mécanismes réactionnels détaillés.

3.2. Les schémas simplifiés

Avant de présenter les différents modèles cinétiques utilisés dans l'étude des réactions de combustion, il est nécessaire de rappeler les principaux processus chimiques intervenant dans l'oxydation des hydrocarbures .

Les expériences effectuées aux laboratoires de combustion et systèmes réactifs Princeton ,Poitiers et Orléans, ont permis d'établir les principaux processus chimiques intervenant dans la combustion des hydrocarbures et aussi de distinguer trois étapes de la combustion des alcanes (C_nH_{2n+2}) :

Première étape:

Cette partie est caractérisé par la dégradation de l'hydrocarbure initial en hydrocarbures intermédiaires oléfines (C_nH_{2n}) . les études faites à Princeton par drayer et al. (1981) dans un réacteur à écoulement turbulent sur les hydrocarbures jusqu'au C_8 , montrent que l'Ethylène (C_2H_4) et le propane (C_3H_8) sont les intermédiaires majoritaires ;l'Ethylène étant le plus important .le bilan énergétique de cette étape est pratiquement nul ($\Delta T \approx 0$) . l'endothermicité des réactions de pyrolyse est compensée par l'exothermicité de la réaction d'oxydation de l'hydrogène .

Deuxième étape:

A leur tour ,les oléfines intermédiaires produisent de l'oxyde de carbone. Cette étape est faiblement exothermique .

Troisième étape :

l'oxyde de carbone se transforme en anhydride carbonique . cette étape, fortement exothermique , produit la majeure partie de l'énergie totale libérée par la combustion.

3.2.1 Schémas globaux à une seule réaction

L'oxydation d'un hydrocarbure peut être représentée par la plus simple des réactions chimiques :



La vitesse de la réaction globale s'écrit :

$$K = A \cdot T^n \cdot (\text{Hydrocarbure})^a \cdot (\text{O}_2)^b \exp(-E/R_g \cdot T) \quad (3.2)$$

Où n est un facteur correctif de la température.

Dans le tableau 4.1 sont portées les expressions utilisées pour un certain nombre d'hydrocarbure et notamment le propane .

| Hydrocarbure | A | E(kcal) | a | B |
|--------------------------------|-------------------------|---------|------|------|
| C ₃ H ₈ | 7,6 . 10 ¹¹ | 30 | 0.15 | 1.65 |
| C _A H ₁₀ | 7, A . 10 ¹¹ | 30 | 0.15 | 1.60 |

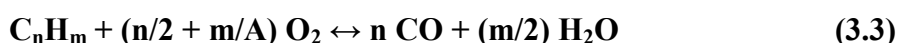
Tableau 3.1 : paramètres de la constante K

3.2.1.1. Inconvénients des schémas à une seule réaction

- Ils supposent que les seuls produits formés sont : CO₂ et H₂O.
- Ils ne permettent pas de représenter les délais d'inflammation ,qui sont liés à l'accumulation des composés intermédiaires.
- Ces schémas ne tiennent pas compte de l'existence d'un équilibre en fin de réaction entre CO₂ et CO et entre H₂O et H₂.

3.2.2.Schémas globaux à deux réactions

L'oxydation de l'hydrocarbure est présentée, dans ce cas, par une séquence de deux réactions:



Westbrook et dryer (1981),utilisent ce schéma afin de calculer les vitesses de flamme .

La constante de vitesse de la réaction (4.3) est la même forme que celles des schémas à une seule réaction :

$$K_1 = A \cdot T^n \cdot (\text{C}_n\text{H}_m)^a \cdot (\text{O}_2)^b \exp(-E/R_g \cdot T) \quad (3.5)$$

Les expressions utilisées pour les constantes de vitesse de la première étape sont portées dans le tableau 4.2 ci-après :

| Hydrocarbure | A | E(kcal) | a | B |
|--------------------------------|----------------------|---------|------|------|
| C ₃ H ₈ | 1,0.10 ¹² | 30.00 | 0.10 | 1.65 |
| C _A H ₁₀ | 8,8.10 ¹¹ | 30.00 | 0.15 | 1.60 |
| CH _A | 1,5.10 ⁷ | 30.00 | -0.3 | 1.30 |

Tableau 3.2 : constantes de vitesse de la première étape

La deuxième étape étant réversible ,les constantes de vitesse utilisées par ces auteurs sont:

$$K_2 = 10^{1A,6} \cdot (CO) \cdot (H_2O)^{0,5} \cdot (O_2)^{0,5} \cdot \exp(-A0/R_g \cdot T) \quad (3.6)$$

$$K_2 = 5 \cdot 10^8 \cdot (CO_2) \cdot \exp(-A0/R_g \cdot T) \quad (3.7)$$

3.2.2.1. Avantages des schémas globaux à deux réactions

la température de flamme peut être calculée avec une bonne précision.

La concentration en oxyde de carbone à l'équilibre peut être calculée.

3.2.2.2. Inconvénients

Ces schémas rendent de manière insuffisante de la nature séquentielle de la combustion des hydrocarbures. la phase initiale de l'oxydation qui procède l'élévation de température n'est pas représentée.

3.2.3. Schémas semi-globaux à plusieurs étapes

Le schéma de hautman, dryer, schung et glassman (hautman et al. , 1981), tient compte de l'accumulation de l'éthylène intermédiaire au cours de la combustion des hydrocarbures. Il fait intervenir la séquences des équations suivantes:



Les expressions cinétiques exprimant les lois d'évolution de ces quatre espèces ont été écrites sous la forme :

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = -10^{14,7 \pm 2} \cdot \exp(-50000 \pm 5000/R \cdot T) \cdot [C_nH_{2n+2}]^{-0,37 \pm 0,04} \cdot [O_2]^{1,18 \pm 0,1} \cdot [C_2H_4]^{0,9 \pm 0,08} \quad (3.12)$$

$$\frac{d[C_nH_{2n+2}]}{dt} = -10^{17,32 \pm 0,88} \cdot \exp(-49600 \pm 2400/R \cdot T) \cdot [C_nH_{2n+2}]^{0,5 \pm 0,2} \cdot [O_2]^{1,07 \pm 0,05} \cdot [C_2H_4]^{0,4 \pm 0,03} \quad (3.13)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -10^{13.52 \pm 2.2} \cdot \text{Exp}(-41000 \pm 6400/R.T) \cdot [O_2]^{1.42 \pm 0.11} \cdot [C_2H_4]^{-0.56 \pm 0.2} \quad (3.14)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = 8 \cdot [-10^{14.6 \pm 0.25} \cdot \text{Exp}(-40000 \pm 1200/R.T) \cdot [O_2]^{0.25} \cdot [H_2O]^{0.5} \cdot [CO]^1] \quad (4.15)$$

3.2.3.1. Avantages des schémas semi-globaux à plusieurs étapes

- Il prend en compte des étapes principales de la combustion des hydrocarbures et permet de représenter l'accumulation de l'éthylène comme composé intermédiaire.
- Il donne une représentation correcte du profil de consommation de l'hydrocarbure initial en fonction du temps.
- Il prend en considération les processus de compétition entre les produits intermédiaires et les produits initiaux au cours de l'évolution de la réaction

3.2.4. Les mécanismes quasi-globaux

3.2.4.1. Mécanisme de Edelman et Fortune

Un schéma cinétique a été proposé par Edelman et Fortune (1969), pour décrire la combustion des hydrocarbures. Ce schéma comprend :

- Une première étape globale :



de constante de vitesse globale :

$$K = 5.52 \cdot 10^8 \cdot P^{-0.825} \cdot [C_nH_m]^{0.5} \cdot [O_2] \cdot \exp(-12200/R_g T) \quad (3.17)$$

- Et neuf réactions élémentaires pour la combustion de CO et H₂ .
Une version plus récente de ce mécanisme a été proposée pour la combustion des hydrocarbures aliphatiques lourds ,par Edelman et Harsha (1978).

3.2.4.1.1. Avantages du mécanisme quasi-global de EDELMAN

Il permet de calculer avec précision la température des gaz brûlés et leurs compositions.

3.2.4.1.2. Inconvénients

Il ne permet pas de représenter correctement les premières étapes de la combustion.

- Les réactions de l'hydrocarbures initial avec les atomes et radicaux ne sont pas prises en considération.
- Les hydrocarbures intermédiaires ne sont pas pris en compte

La conséquence est que la concentration en atomes et radicaux ainsi que la concentration en oxyde de carbone calculée selon ce modèle sont incomplètes pendant une partie de la réaction.

3.2.4.2.Mécanisme de Duterque et AL.

Pour rendre compte d'études effectuées à l'O.N.E.R.A. sur la combustion d'hydrocarbures en réacteur homogène, Duterque, Borghi, Tchtinsky (1981), ont proposée un schéma quasi-global qui apporte des améliorations au schéma de Edelman, car il subdivise la première étape en deux étapes mettant en jeu des composés intermédiaires.

Dans le cas du benzène, les auteurs écrivent une première rapide :



Suivie de :



Dans le cas de l'isooctane ,la première étape qui est rapide est:



Suivie de :



Le tableau 3.3. ci-après indique l'ensemble des réactions invoquées ainsi que les valeurs des constantes de vitesse.

| | | | |
|---|--|---|--------|
| $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ | $(7 \pm 5) \cdot 10^{16} \cdot \exp[-(23.000 \pm 1.00)/T]$ | $\text{C}_{\text{CH}_4} \cdot \text{C}_{\text{O}_2}$ | (3.22) |
| $\text{C}_3\text{H}_8 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2$ | $(5 \pm 1) \cdot 10^{12} \cdot \exp[-(8.000 \pm 5.00)/T]$ | $\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot \text{C}_{\text{O}_2}$ | (3.23) |
| $\text{C}_6\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ | ∞ | | (3.24) |
| $\text{C}_6\text{H}_6 + 5/2 \text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO} + 3\text{H}_2$ | $9 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-(15.300/T)]$ | $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot \text{C}_{\text{O}_2}$ | (3.25) |
| $\text{Isooctane} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O} + 669 \text{ KJ/mole}$ | ∞ | | (3.26) |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{A CO} + 9/2 \text{H}_2$ | $1.25 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-(13.200/T)]$ | $\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_9\text{O}} \cdot \text{C}_{\text{O}_2}$ | (3.27) |

Tableau 3.3 : Etapes du mécanismes de Duterque

3.2.4.3.Mécanisme de Dagaut et AL.

Dagaut, Cathonnet, Boettner et Gaillard (1987) du centre de recherches sue la chimie de combustion et des hautes températures, Orléans, France, ont proposé un schéma quasi-global, qui apporte des améliorations aux schéma de Edelman et à celui de Duterque.

3.3. Les Mécanismes détaillés

3.3.1. Introduction

L'écriture manuelle de mécanismes impliquant quelques centaines d'espèces chimiques et quelques milliers de réactions présente, outre son aspect fastidieux ,des risques élevés d'erreurs matérielles et, ce qui est plus rédhibitoire, nécessite de répondre la totalité de la génération pour chaque molécule nouvelle. Le retour à l'ordinateur est donc inéluctable. La conception assistée par l'ordinateur de mécanismes réactionnels a été rendue possible grâce aux connaissances expérimentales et théoriques accumulées dans les trois dernières décennies sur les grandeurs thermodynamiques de molécules et radicaux libres, sur les réactions élémentaires et sur la morphologie des mécanismes réactionnels eux-mêmes.

Malgré la puissance accrue des ordinateur et l'amélioration constante des logiciels numériques, ces codes ne peuvent accepter que des schémas réactionnels comportant au plus quelques dizaines d'espèces. Deux approches complémentaires permettent d'atteindre cet objectif :

- **La globalisation** des mécanismes détaillés, permet de réduire de manière substantielle la tailles des modèles, tout en sauvegardant des informations chimiques et les caractéristiques cinétiques fondamentales dont ils sont porteurs,
- Il s'avère toutefois que les modèles ainsi obtenus doivent être encore réduits .
Les techniques de réduction mathématique constituent une réponse potentielle à cette préoccupation.

3.3.2. Description générale du système

3.3.2.1 Hypothèses

On fait au préalable les hypothèses restrictives de départ suivantes :

- La réaction chimique étudiée est présentée par un ensemble de réactions élémentaires constituent un mécanisme en chaînes.
- La réaction chimique est supposée homogène et ne fait intervenir aucun phénomène de transport de matière.

3.3.2.2. vitesse de formation des espèces

la première hypothèse permet de formuler la vitesse de formation d'une espèce à partir des vitesses élémentaires de réaction :

$$\frac{ds_j}{dt} = \sum_{i=1}^I (v_i V_i^+ - v_i' V_i^-) \quad (3.28)$$

Où :

I : nombre de réactions élémentaires en présence.

V_j^+ : vitesse élémentaire directe de la réaction j.

V_j^- : vitesse élémentaire inverse de la réaction j.

ν_i^+ et ν_i^- : coefficients égaux à 1,2 ou 0, selon que l'espèce j considérée, participe ou non à la réaction i.

La vitesse V_i^+ peut s'écrire sous la forme :

$$V_i^+ = K_i^+ \cdot C_x \cdot C_p \cdot C_y \quad (3.29)$$

Avec C_x, C_p et C_y étant des constantes empiriques.

K_i^+ est la constante de vitesse et peut exprimée sous la forme d'Arrhenius classique :

$$K_i^+ = A_i T^n e^{-E_i/RT} \quad (3.30)$$

Où :

A_i : facteur préexponentiel.

n : facteur corrective de température.

E_i : énergie d'activation.

R : constante des gaz parfaits.

T : température exprimé en K.

K_i^+ est la constante de vitesse inverse. Elle peut être évalué en fonction de K_i^- et de la constante d'équilibre K_i de la réaction j :

$$\frac{K_i^+}{K_i^-} = K_i = e^{-\Delta G_i/RT} (RT)^{-\Delta \nu_i} \quad (3.31)$$

Où :

$\Delta \nu_i$: accroissement du nombre de molécules dans la réaction j.

ΔG_i : variation de l'enthalpie libre de la réaction j, elle est égale à :

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \cdot \Delta S_i \quad (3.32)$$

ΔS_i étant la variation de l'entropie de la réaction i.

Ainsi , la vitesse de formation de l'espèce j, est une combinaison linéaire des vitesses élémentaires directes et inverses des I réactions mises en œuvre dans le mécanisme. Le déroulement de la réaction, sur le plan cinétique ,peut être présenté par le système différentiel suivant :

$$\frac{dc_j}{dt} = f_j(t, c) \quad j= 1, \dots, J \quad (3.33)$$

Où :

t : temps.

c : concentration de J espèces

En équilibre, on aura :

$$\frac{dc_i}{dt} = 0 \quad (3.34)$$

C'est un système différentiel non linéaire , son intégration sera aisée par les méthodes classiques, par exemple celle de Newton Raphson.

La deuxième hypothèse permet de dire qu'il n'est pas nécessaire d'adjoindre à ce système d'autres systèmes décrivant, par exemple, les transfert de matière. On laisse volontairement de côté le problème de température qui peut être assimiler au plan formel a une $(J+1)^{\text{ème}}$ concentration.

CHAPITRE IV

MECANISMES D'OXYDATION D'UN EMHV CONTENU DANS LES CARBURANTS BIODIESEL



CHAPITRE IV :

MECANISMES D'OXYDATION D'UN EMHV CONTENU DANS LES CARBURANTS BIODIESELS

4.1.Introduction

Le palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$) est un ester méthylique présent dans les carburants biodiesel, à 4,6 % (en masse) dans ceux issus de l'huile de colza et entre 6 et 10 % (en masse) dans ceux issus de l'huile de soja. Il est constitué d'une chaîne alkyle linéaire et saturée de 15 atomes de carbone attachée à une fonction ester méthylique. La figure 4.1 donne la formule développée de cet ester .

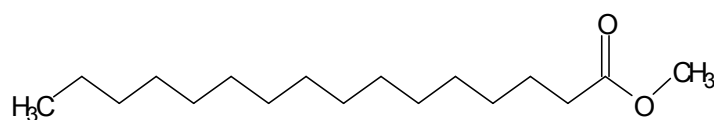


Figure 4.1 : Formule développée du palmitate de méthyle.

Le choix d'étudier cette molécule s'explique par le fait que cet ester est présent dans le biodiesel et représente d'autres esters méthyliques à longue chaîne alkylique saturée tels que le laurate de méthyle (C12:0), le myristate de méthyle (C14:0), le stéarate de méthyle (C18:0) et le behenate de méthyle (C22:0).

Le tableau 4.1 regroupe les principales caractéristiques physico-chimiques du palmitate de méthyle. Les résultats de cette étude ont permis une validation de la version EXGAS-ESTER pour cette molécule.

Tableau 4.1 : Caractéristiques physico-chimiques du palmitate de méthyle (Sigma-Aldrich, Schönborn et al. 2009).

| Masse molaire (g/mole) | d_4^{15} (liquide) ¹ | Température d'ébullition à 1 atm (K) | Point éclair ³ (K) | Indice de cétane ⁴ | P.C.I. à 25 °C (kcal/kg) ⁵ |
|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 270,45 | 0,852 | 458 ; (303) ² | 386 | 81 | 8710,086 |

¹ Rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à 15°C au poids du volume d'eau à 4°C;

²Température de fusion ;

³Température minimale à laquelle les vapeurs d'un liquide s'enflamment ;

⁴ Evalue la capacité d'un carburant à s'auto-enflammer sur une échelle de 0 à 100 ;

⁵ Energie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion de 1 kg d'hydrocarbure par l'oxygène ; elle est mesurée à 25 °C et exprimée en kcal.

4.2. Modélisation de l'oxydation des esters méthyliques

Les esters méthyliques ont une structure assez proche de celle des alcanes : ils sont constitués d'une chaîne alkyle liée à un groupe ester (cf. figure IV.2). La chaîne alkyle réagit de manière similaire aux alcanes et seule l'extrémité de la molécule liée à la fonction ester va être affectée par la présence de cette fonction. Le logiciel EXGAS-ESTERS a donc été développé à partir de la version récente d'EXGAS-ALCANES. Des modifications ont été apportées de manière à prendre en compte les spécificités dues à la présence de la fonction ester. De nouvelles règles de consommation ont été introduites pour les espèces qui possèdent une fonction ester. De nouveaux jeux de paramètres cinétiques ont été déterminés pour les nouveaux types de réactions et les propriétés thermodynamiques des nouvelles espèces ont été mises à jour.

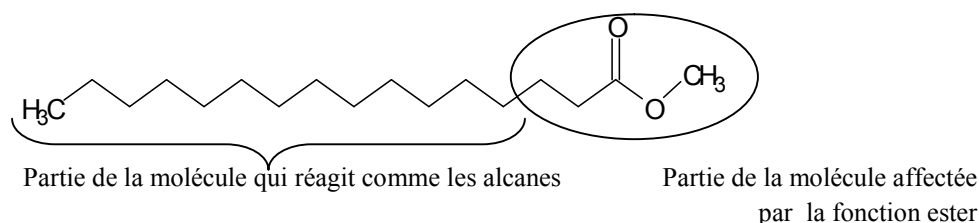


Figure 4.2 : structure des esters méthyliques.

4.3. Description du système EXGAS-ESTERS

4.3.1 Description générale du système EXGAS-ESTERS

EXGAS-ESTERS permet de générer des mécanismes qui comprennent les réactions associées aux données cinétiques et aux données thermodynamiques. Cette dernière version a été développée à partir de celle d'EXGAS-ALCANES (Biet et al., 2008) en prenant en compte l'effet de la fonction ester. Par la présence de cette fonction, les énergies de certaines liaisons sont différentes de celles des alcanes. Ces énergies ont été fournies à partir des travaux de El-Nahas et al., (2007). Par ailleurs, de nouvelles règles de consommation ont été introduites pour automatiser l'écriture des modèles de combustion des esters. Les mécanismes produits comprennent les réactions et les données cinétiques associées et les données thermodynamiques des espèces. Les mécanismes sont écrits sous un format utilisable par les logiciels de la bibliothèque CHEMKIN II (Kee et al., 1993). Les données thermodynamiques de toutes les espèces sont calculées automatiquement par le logiciel THERGAS (Muller et al., 1995) qui utilise les méthodes d'additivité de groupes (stockées sous forme d'un polynôme de 14 coefficients). Seule l'énergie de dissociation de la liaison C-H de l'atome de carbone au voisinage du groupe carbonyle a été prise égale à 95.6 kcal.mole⁻¹ (Luo, 2003). Les données cinétiques des réactions d'isomérisations, de combinaisons et de décompositions unimoléculaires sont soit calculées par le logiciel KINGAS, basé sur les méthodes thermochimiques en utilisant la théorie de l'état de transition ou la théorie des collisions

modifiée ; elles peuvent être aussi estimées à partir de corrélations entre structure et réactivité proposées dans la littérature ou déduites de données cinétiques publiées. Les mécanismes générés avec EXGAS-ESTERS se décomposent en trois parties et gardent la même architecture que celles obtenues avec la version EXGAS-ALCANES :

4.3.1.1 Base C₀-C₂

Cette base a été construite par Barbé et al. (1995) qui comprend toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces qui contiennent jusqu'à deux atomes de carbone et pour lesquelles les données cinétiques sont disponibles dans la littérature. Les paramètres cinétiques proviennent en grande majorité des bases de données de Tsang et Hampson (1986) et de Baulch et al. (1994), avec des compléments issus de la base développée par le NIST (1993). En effet, pour ces petites espèces, l'écriture des réactions et le calcul des données cinétiques ne répondent pas aux règles appliquées pour les hydrocarbures de taille supérieure. Par ailleurs, l'influence de la pression sur les constantes cinétiques et l'existence de processus particuliers aux petites espèces sont ainsi pris en compte. Cette base est ajoutée à tous les mécanismes générés quelles que soient les conditions de température et de pression étudiées.

4.3.1.2 Générateur de mécanismes primaires détaillés de consommation des réactifs

Les réactions primaires sont celles qui font uniquement intervenir les réactifs de départ et les radicaux libres qui en sont issus. Les réactifs et radicaux primaires sont soumis aux mêmes règles de génération appliquées à de l'oxydation des alcanes (Buda et al., 2005) , et toutes les réactions élémentaires possibles sont écrites systématiquement. Les différents isomères de même formule brute et de même groupement fonctionnel sont globalisés. Le schéma cinétique d'oxydation des esters à une température supérieure à 1000 K inclut uniquement les réactions caractéristiques à haute température :

- Amorçage unimoléculaire par rupture des liaisons C-C et C-O,
- Amorçage bimoléculaire avec l'oxygène conduisant à la formation des radicaux alkyles ou alkenyles (R•) et des radicaux hydroperoxy (HO₂•),
- Additions des radicaux •H et •OH sur la double liaison (cas des esters insaturés),
- Isomérisations des radicaux alkyles et alkenyles impliquant un état de transition cyclique et un transfert d'un atome d'hydrogène,
- Décompositions des radicaux par β -scission impliquant la rupture des liaisons C-C, C-O, ou C-H,
- Oxydations des radicaux alkyles et alkenyles avec la molécule d'oxygène pour former les alcènes, les diènes et les radicaux hydroperoxy (HO₂•),
- Métathèse par l'arrachage d'un atome H du réactif par des petits radicaux (•O•, •H, •OH, HO₂• et •CH₃...), et
- Combinaisons et dismutations des radicaux.

Cependant, dans le cas des températures inférieures à 1000 K, il est nécessaire de tenir compte des réactions à basse température :

- Addition des radicaux alkyles ($R\bullet$) et hydroperoxyalkyle ($\bullet QOOH$) sur une molécule de l'oxygène,
- Isomérisations des radicaux alkylperoxy ($ROO\bullet$) et hydroperoxyalkylperoxy ($\bullet OOQOOH$) impliquant un état de transition cyclique et un transfert d'un atome d'hydrogène,
- Décompositions des radicaux hydroperoxyalkyles ($\bullet QOOH$) et dihydroperoxyalkyles $\bullet U(OOH)_2$ pour former les éthers cycliques et les radicaux hydroxyle ($\bullet OH$), et

Dismutations des radicaux alkylperoxy ($ROO\bullet$) avec des radicaux hydroperoxy ($HO_2\bullet$) pour former des molécules hydroperoxydes ($R-O-O-H$) et de l'oxygène.

4.3.1.3 Générateur de mécanismes secondaires de consommation des produits primaires

Le mécanisme secondaire ne concerne plus les réactifs initiaux, mais des produits moléculaires primaires globalisés (Warth et al., 1998). Les réactions mises en jeu regroupent une succession d'étapes élémentaires dégradant les produits primaires sous forme de petites espèces contenues dans la base C_0-C_2 et sous forme de radicaux qui interviennent dans le mécanisme primaire. La globalisation du mécanisme secondaire permet au modèle de garder des dimensions compatibles avec les temps de calculs de simulation. Les règles utilisées pour l'écriture des réactions des hydroperoxydes, des aldehydes, des cétones et des éthers cycliques sont dérivées à partir de celles des alcanes proposées récemment par Biet et al. (2008).

4.4. Domaine de l'étude

Le palmitate de méthyle est solide à température ambiante, nous l'avons donc mélangé au n-décane dans les proportions de 26 % (mol.) de palmitate de méthyle et de 74 % (mol.). Afin de pouvoir comparer la réactivité de l'alcane et de l'ester méthylique.

Tableau 4.2 : Conditions des travaux sur l'oxydation du mélange palmitate de méthyle (PM) / n-décane.

| Hydrocarbure | HC (% mol.) | O ₂ (% mol.) | He (% mol.) | ϕ | τ (s) | T (K) | P (kPa) |
|--|-------------|-------------------------|-------------|--------|------------|--------------|-----------------|
| PM ¹ / n-décane (26 / 74 % mol.) | 0,20 | 3,568 | 96,232 | 1 | 1,5 | 550- 1100 | 10 ⁵ |

¹ PM : palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$)

Le palmitate de méthyle d'étude a une pureté de 99 %. Le co-réactif, le comburant et le diluant (n-décane, O₂, He) ont les mêmes puretés.

4.5. Réactifs et espèces légères formées par l'oxydation du mélange

La figure 4.3 présente le profil du combustible (fractions molaire et conversion du n-décane) et du comburant (oxygène). Les profils montrent une zone de coefficient négatif de température prononcée, entre 600 et 800 K. Sur la figure 4.3-b, la conversion du combustible

varie entre 9,5 % à 550 K et 99,9 % à 1100 K en passant par un minimum après 750 K, à la fin de la zone du CNT, où la conversion est quasi nulle.

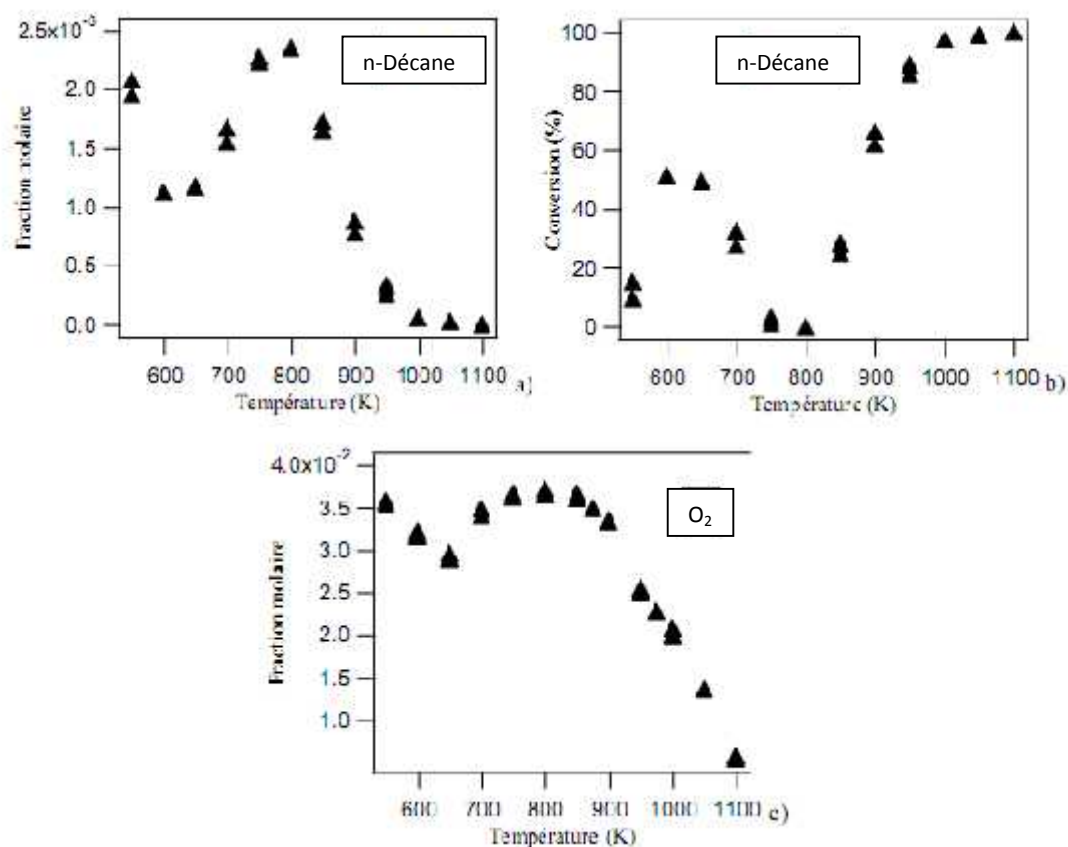


Figure 4.3: Profils des fractions molaires du n-décane et de l'oxygène et évolution de la conversion du n-décane en fonction de la température.

La figure 4.4 illustre l'évolution des fractions molaires de CO et CO₂ en fonction de la température. Nous pouvons observer sur la figure 4.4-a l'influence du coefficient négatif de température sur le profil de CO qui est formé en faibles quantités à basse température (atteignant un maximum à 650 K) et en quantités importantes à haute température affichant un maximum à 1050 K six fois plus important qu'à basse température. La figure 4.4-b montre que CO₂ est formé exclusivement à haute température, à partir de 950 K, par oxydation de CO. En réalité, la formation de CO₂ est indécélable à basse température à cause de l'apparition du pic de l'eau sur le chromatogramme dans la zone d'élution du CO₂, augmentant ainsi la limite de détection du chromatographe pour ce dernier. CO et CO₂ sont les produits les plus abondants issus de l'oxydation du n-décane.

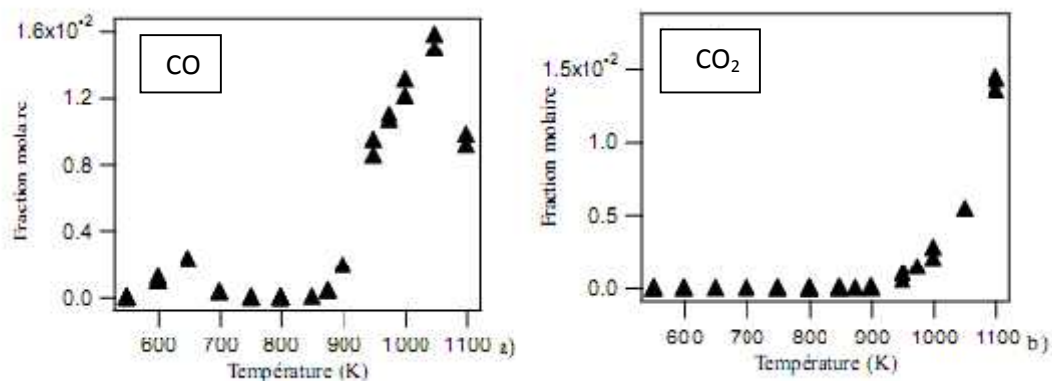


Figure 4.4 : Profils des fractions molaires du monoxyde et dioxyde de carbone lors de l'oxydation du n-décane.

La figure 4.5 présente le profil de CH_4 et des espèces en C_2 . Nous pouvons observer que ces espèces intermédiaires sont formées exclusivement à haute température, excepté l'éthylène pour lequel des quantités de l'ordre de 300 ppm apparaissent au voisinage de 650 K. Parmi les trois composés en C, l'éthylène est le plus abondant.

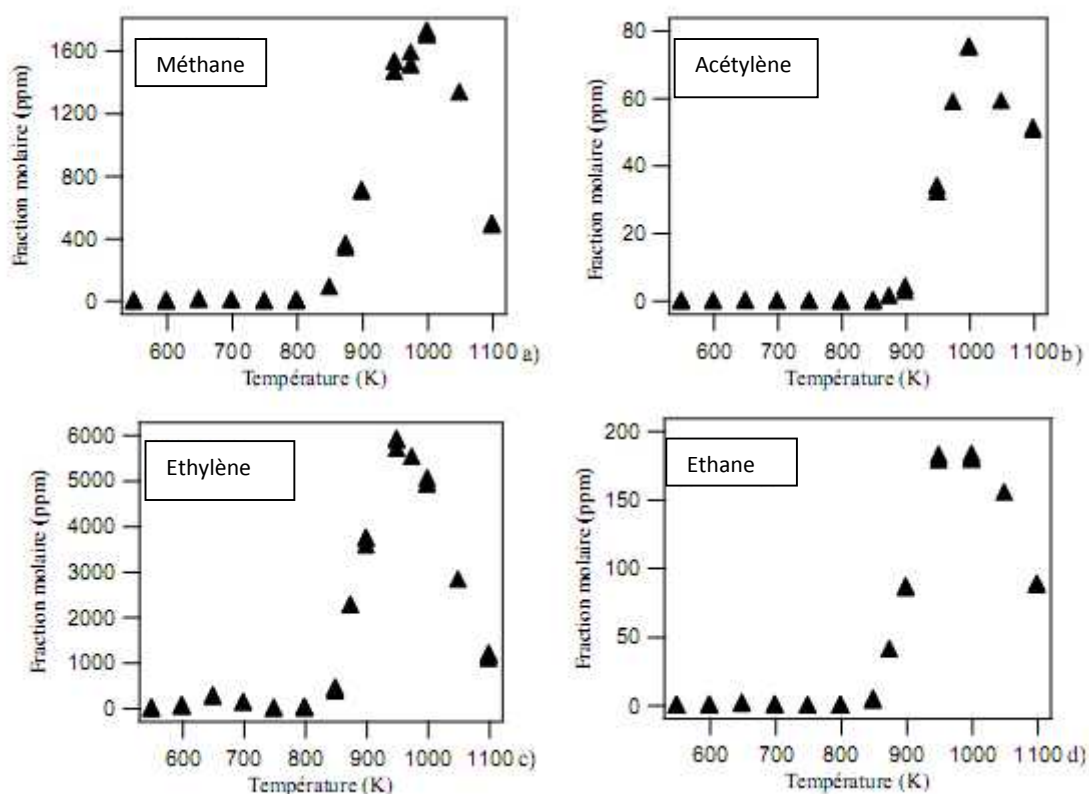


Figure 4.5 : Profils des fractions molaires du méthane et des espèces en C_2 issus de l'oxydation du n-décane.

Quatre espèces en C₃ ont été observées, leurs profils sont présentés sur la figure 4.6. Il s'agit du propane, du propène, de l'allène et du propyne. Le propène est l'espèce en C₃ majoritaire, elle est formée à basse et à haute température avec une concentration maximale à 650 et 950 K et un rapport de concentration entre les deux d'environ 6. Le propane est formé à haute température avec un maximum affiché à 1000 K, néanmoins une quantité de l'ordre de 1 ppm est observée au voisinage de 650 K. L'allène et le propyne sont formés, tous deux, uniquement à haute température, les quantités maximales sont observées à 950 K. Le profil de ces deux espèces montre que la concentration de propyne est deux fois plus élevée que celle d'allène pour toutes les températures étudiées. Enfin, contrairement au méthane et aux espèces en C₂, les espèces en C₃ ont tendance à être consommées presque totalement à 1100K.

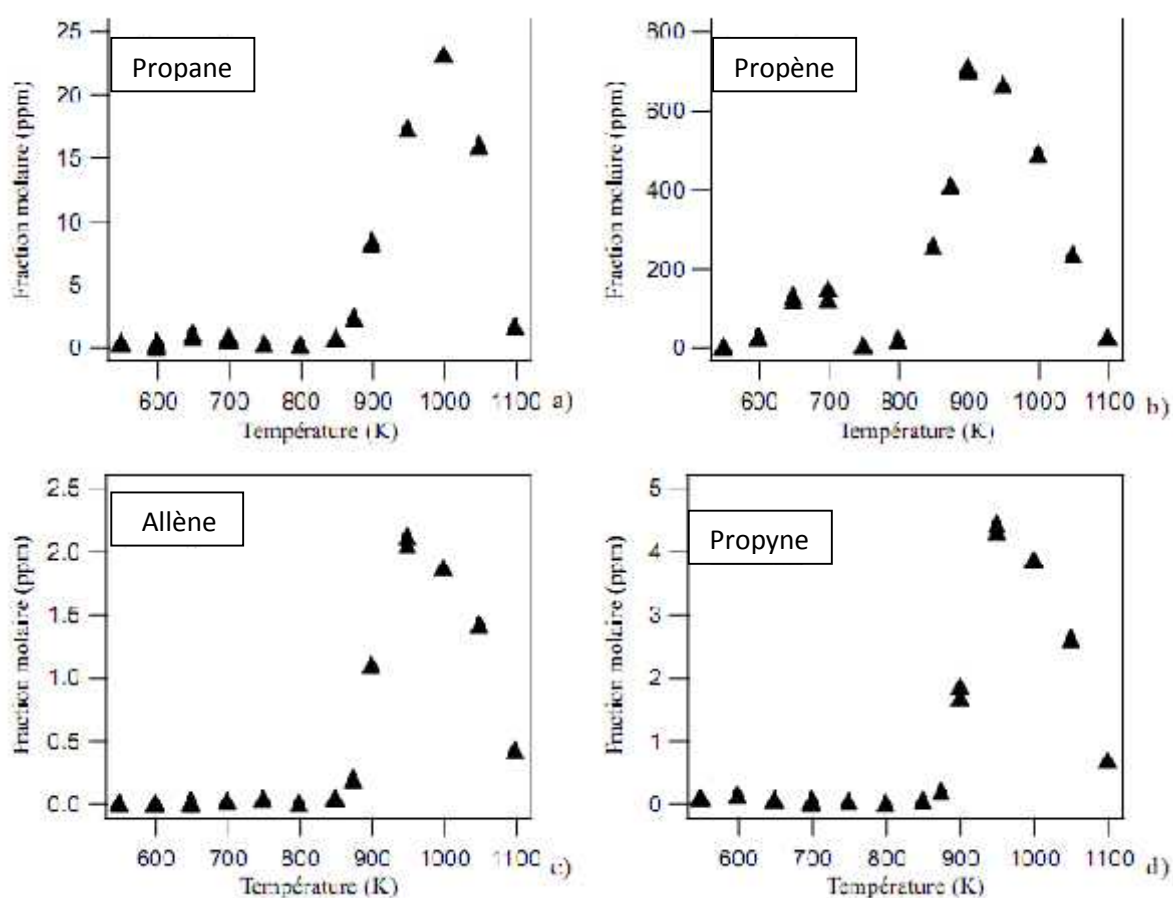


Figure 4.6 : Profils des fractions molaires des espèces en C₃ formées lors de l'oxydation du n-décane.

La figure 4.7 regroupe les profils des espèces en C₄. Ces espèces sont formées à basse et haute température, excepté le 1,3-butadiène qui n'est formé qu'à haute température. Les rapports des quantités maximales à haute et basse température sont d'environ 2,5 pour le butane, 4 pour le 1-butène et 3 pour le 2-butène. A 1100 K, toutes ces espèces intermédiaires sont consommées.

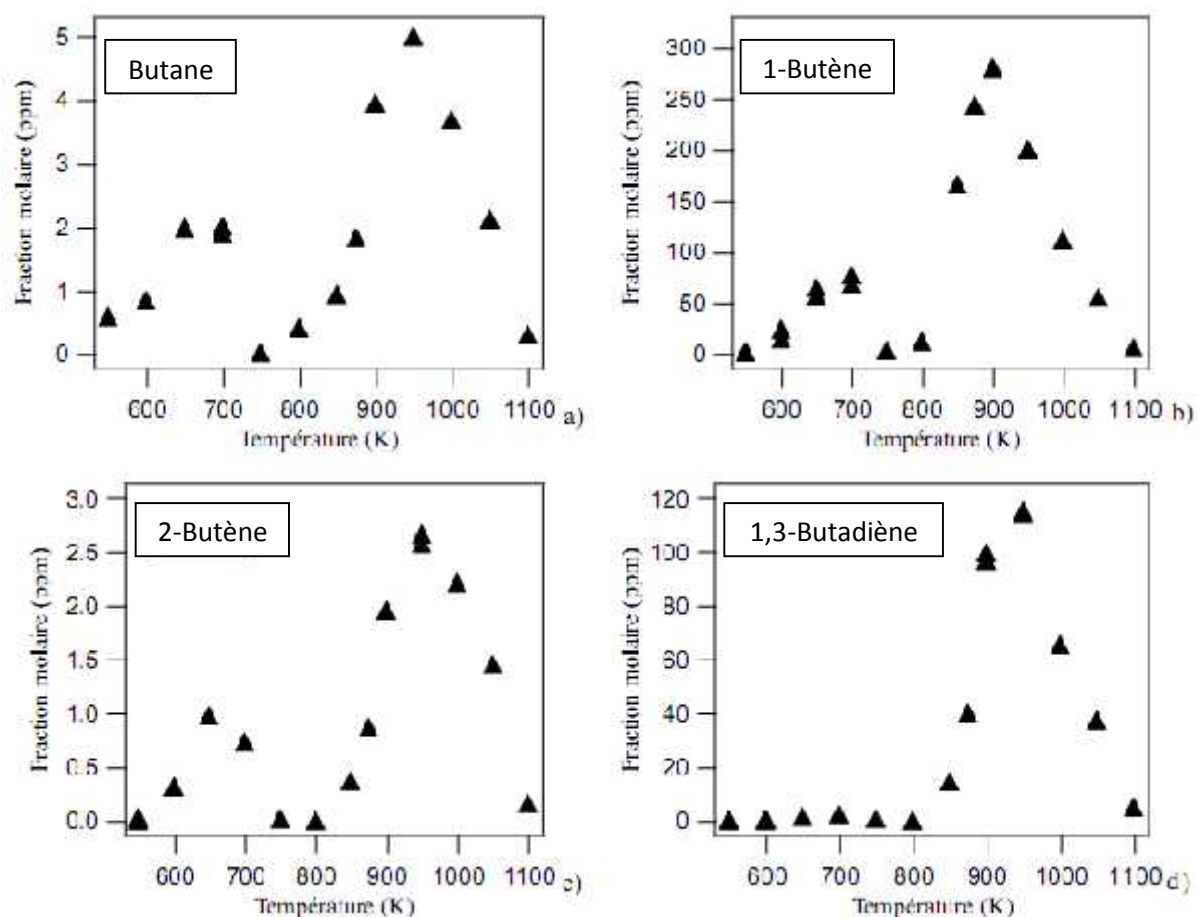


Figure 4.7 : Profils des fractions molaires des espèces en C₄ produite lors de l'oxydation du n-décane.

La figure 4.8 présente l'évolution de la fraction molaire des espèces oxygénées analysées en fonction de la température. Elles sont formées à basse et à haute température pour des quantités pratiquement similaires. L'acétaldéhyde est l'espèce oxygénée la plus abondante. A 1100 K, ces espèces sont consommées presque totalement. Il est à noter que la colonne Haysep ne sépare pas le propanal (C₃H₆O) et l'acroléine (C₃H₄O).

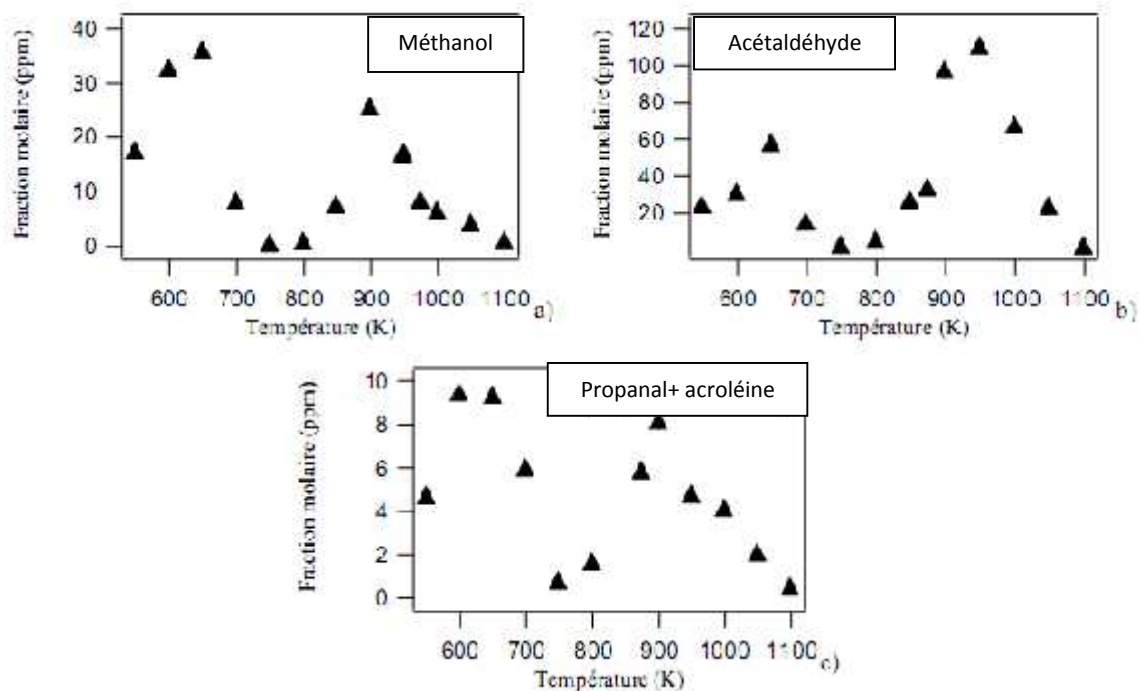


Figure 4.8 : Profils des fractions molaires en fonction de la température des espèces oxygénées légères observées lors de l'oxydation du n-décane.

La figure 4.9 présente le profil des fractions molaires et des conversions des réactifs ainsi que le profil de l'oxygène. Il en ressort que la conversion du palmitate de méthyle, comme celle des alcanes lourds, présente une zone CNT observable entre 650 et 800 K, variant de 30 % à 550 K à 91 % à 1100 K. Elle passe par un minimum de 8 % situé au voisinage de 800 K.

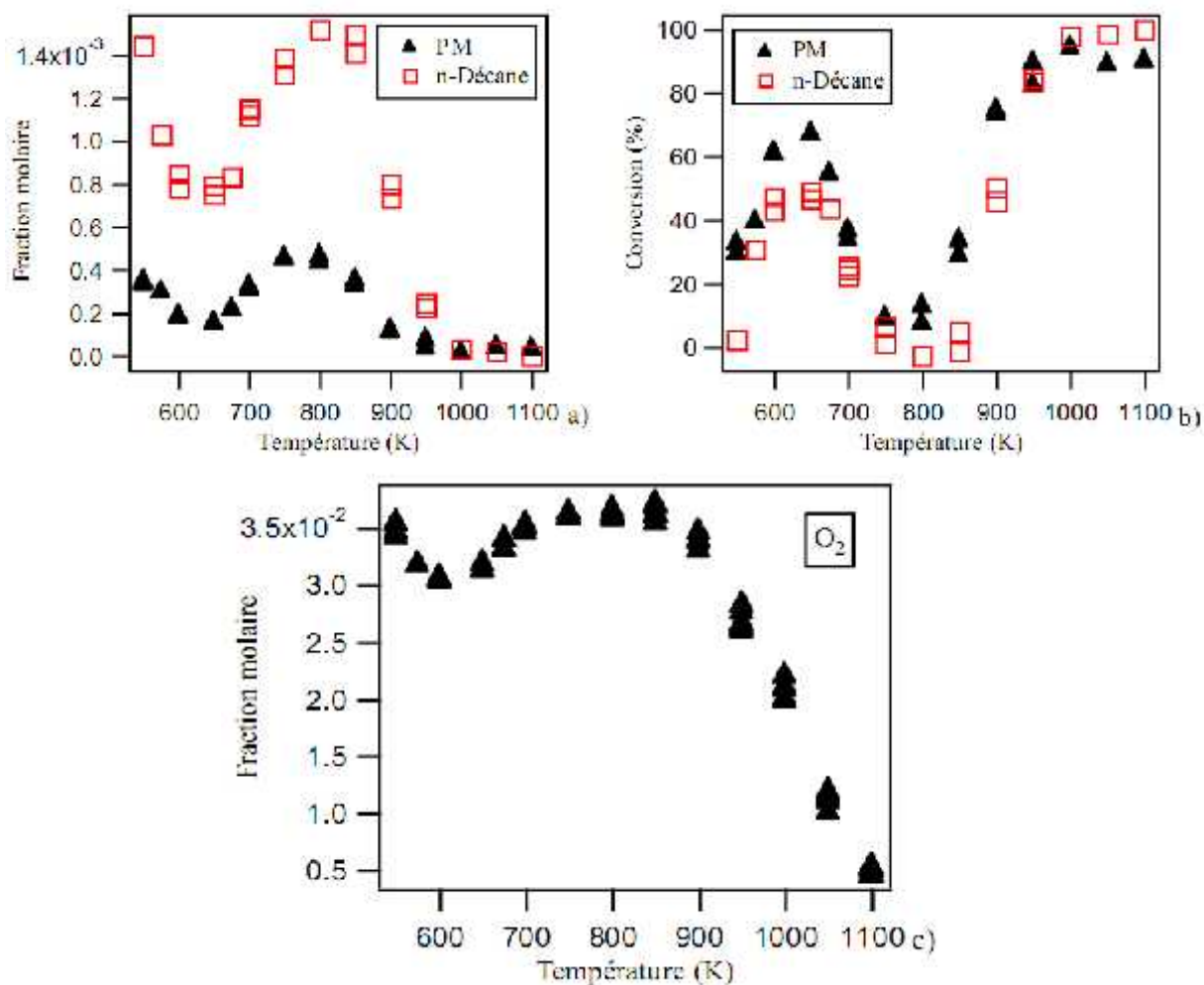


Figure 4.9 : Profils des réactifs et comburant lors de l'oxydation du mélange palmitate de méthyle (PM) / n-décane.

Les profils des produits principaux de la réaction sont regroupés dans la figure 4.10. Les oxydes de carbone sont formés en grande quantité à haute température. Le rapport des quantités maximales à haute et basse température pour le monoxyde de carbone est d'environ 7. A partir de 1000 K, CO commence à être consommé, augmentant ainsi la quantité de CO_2 .

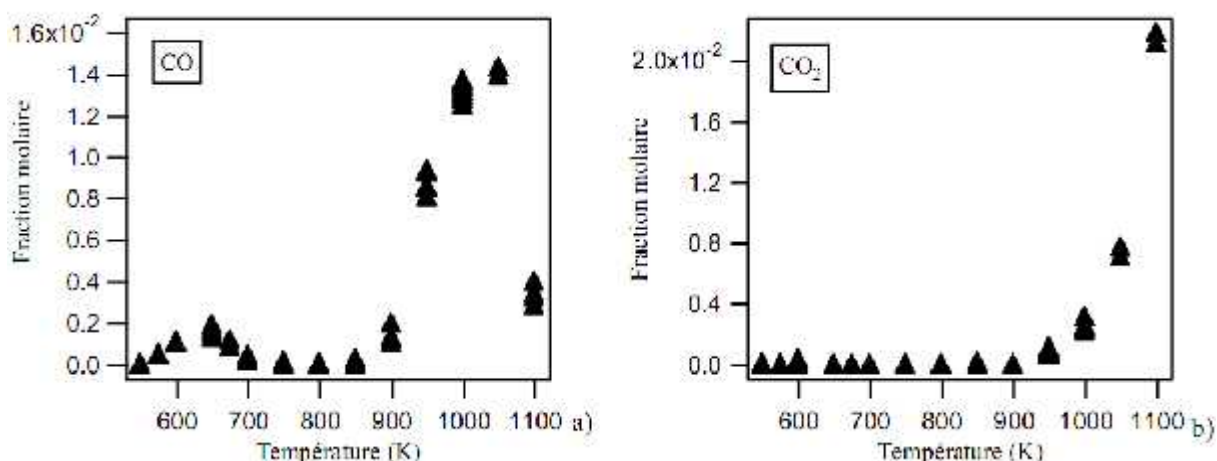


Figure 4.10 : Profils des majoritaires formés par l'oxydation du PM/n-décane.

La figure 4.11 illustre les profils des espèces en C₁-C₂. Elles sont toutes formées à haute température. L'éthylène est formé également à basse température en faibles quantités, c'est l'espèce la plus abondante dans ce groupe.

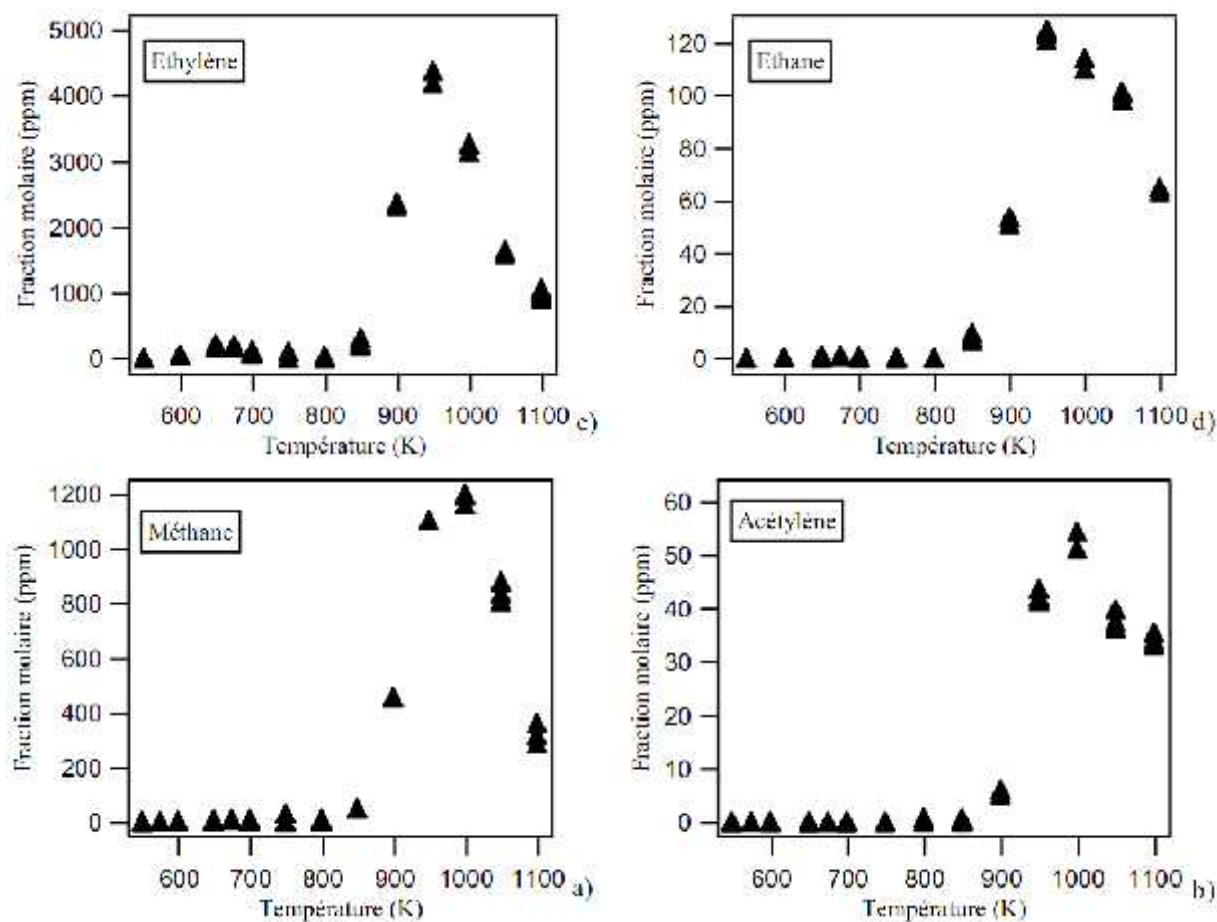


Figure 4.11 : Profils des espèces en C₁-C₂ issues de l'oxydation du PM/n-décane.

Sur la figure 4.12 sont présentés les profils des espèces en C₃. Ces produits sont formés principalement à haute température avec de faibles quantités qui apparaissent à basse température pour le propène (rapport des quantités maximales à haute et basse température d'environ 11). Les quantités qui apparaissent à basse température sur la figure 4.12-d sont probablement dues à une espèce oxygénée non identifiée formée à basse température ayant le même temps de rétention que le propyne. Notons que le propène est l'espèce la plus abondante parmi les composés en C₃.

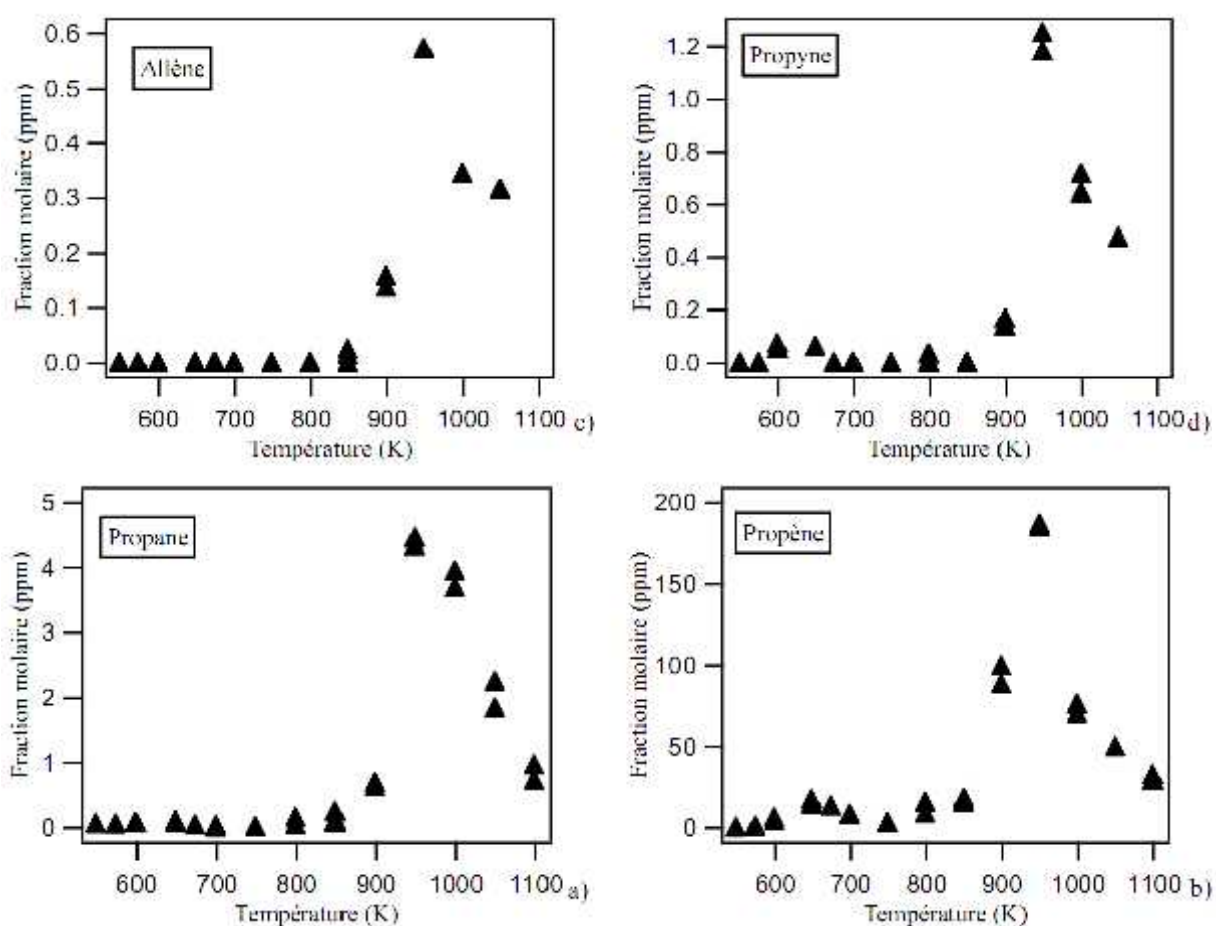


Figure 4.12 : Profils des espèces en C₃ produites par l'oxydation du PM / n-décane.

La figure 4.13 illustre l'évolution des fractions molaires des espèces en C₄. A l'exception du 1,3-butadiène, formé uniquement à haute température, ces espèces sont formées à basse et haute température avec des rapports des concentrations maximales d'environ 5 pour le butane et le 1-butène et de 6 pour le 2-butène. Le 1-butène est le produit présent en plus grandes quantités. A 1100 K, ces espèces sont presque totalement consommées.

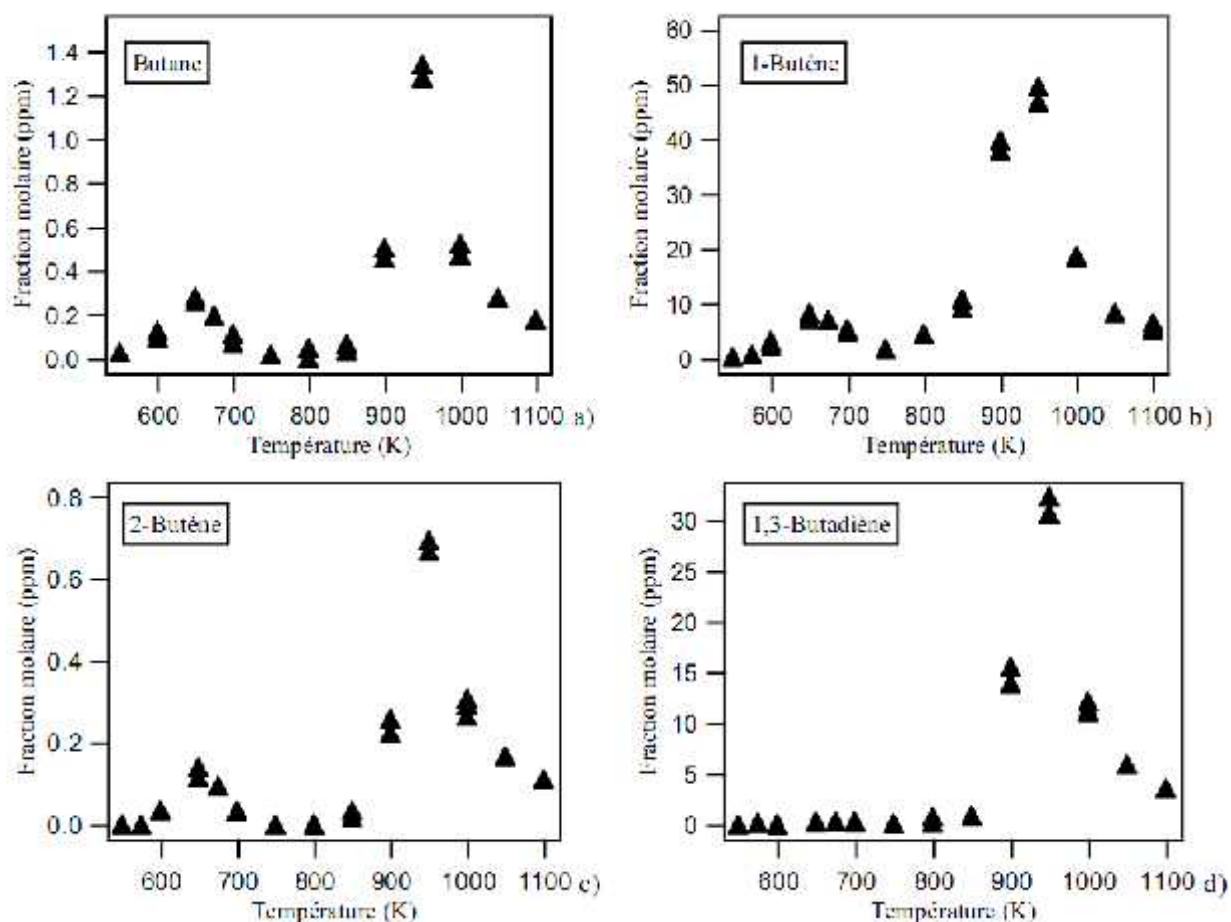


Figure 4.13 : Profils des produits en C₄-C₅ formés par oxydation du PM / n-décane.

Les espèces oxygénées légères sont regroupées dans la figure 4.14. La somme des aldéhydes en C₃ est importante à basse température ; le rapport des sommes maximales des aldéhydes en C₃ à basse et à haute température est d'environ 5. Le méthanol, produit en quantités supérieures, et aussi formé majoritairement à basse température avec un rapport à basse et haute température d'environ 4. Enfin, l'acétaldéhyde est formé avec des quantités presque égales à basse et à haute température.

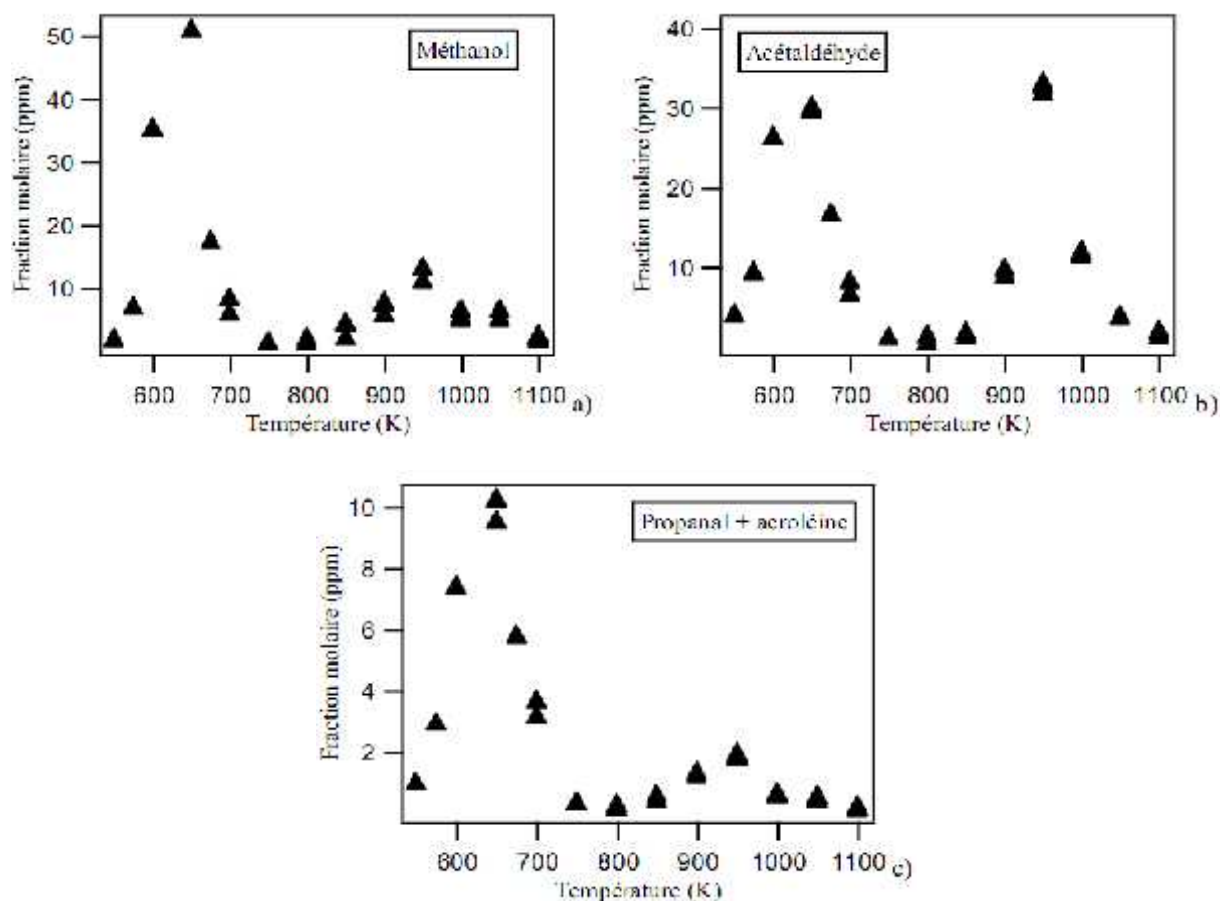


Figure 4.14 : Espèces oxygénés légères formées par l'oxydation du PM / n-décane.

4.6. Espèces lourdes formées lors de l'oxydation du mélange

Un nombre très important de produits lourds a été identifié et quantifié. On retrouve aussi des espèces nouvelles comportant la fonction ester.

4.6.1. Procédure d'identification des espèces lourdes

Nous avons porté notre attention sur l'identification des produits oxygénés (éthers cycliques), des oléfines et des esters insaturés (espèces possédant une fonction ester).

4.6.1.1. Identification des espèces oxygénées

En ce qui concerne le palmitate de méthyle, seule la formation des éthers cycliques en C_{17} avec un cycle à 5 atomes a été observée. Ceci est certainement lié au grand nombre d'isomères et au fait que la fraction molaire de palmitate de méthyle en entrée du réacteur est assez faible (le mélange en entrée du réacteur est constitué de 26% molaire de palmitate de méthyle et 74% molaire de n-décane).

A priori, on s'attend à observer la formation de 13 éthers cycliques en C_{17} avec un cycle à cinq atomes. Parmi ces treize espèces, onze présentent une isomérisation de conformation cis / trans, ce qui conduit à un total de 24 éthers cycliques possibles. Ce nombre important est lié à la taille et à l'absence de symétrie de la molécule.

on observe la formation de nombreux éthers cycliques dont les pics sont pour la plupart très mal séparés (cf. figure 4.15). Toutefois, par soustraction de spectres de masse, nous avons été en mesure d'identifier la présence des 24 éthers cycliques dont la formation était attendue.

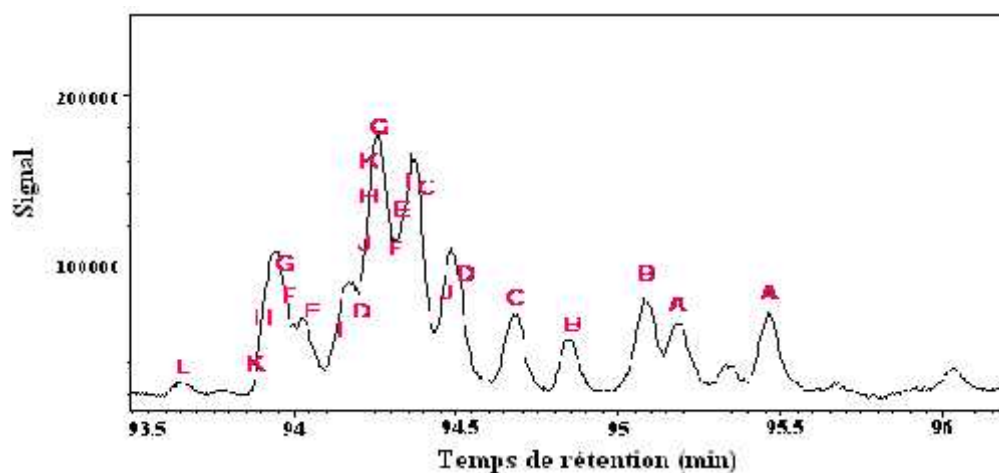
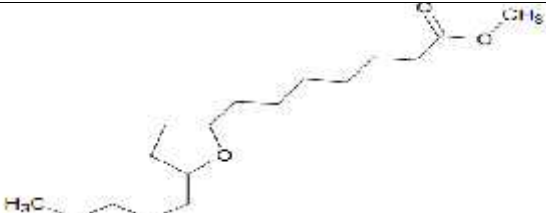
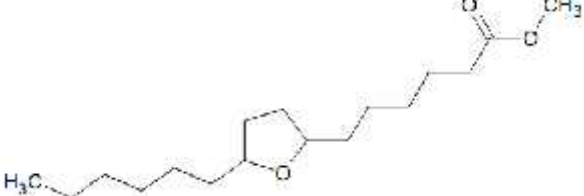
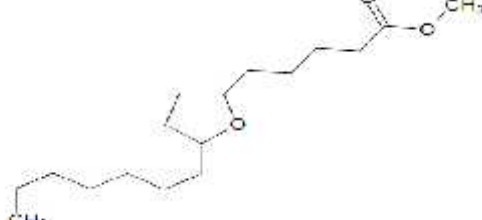



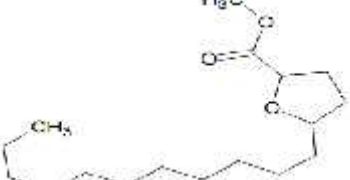




Figure 4.15 : Pics correspondant aux espèces oxygénées formées lors de l'oxydation du mélange PM/n-décane à T = 650 K.

La formule développée des espèces identifiées sur le chromatogramme de la figure 4.15 est donnée dans le tableau 4.3. Ces espèces ont toutes une masse molaire de 284 g.mol⁻¹. On peut constater que la formation de l'éther cyclique dont le cycle comprend la fonction ester (espèce L) a été observée. Ce type d'espèce très particulier a également été observé par l'équipe de Lille lors de l'étude de l'oxydation de l'hexanoate de méthyle en machine à compression rapide (HadjAli et al., 2009).

Tableau 4.3 : Liste des espèces oxygénées identifiées.

| Pic sur le chromatogramme de la figure 4.15 | Formule développée |
|---|--------------------|
| A | |
| B | |
| C | |
| D | |

| Pic sur le chromatogramme de la figure 4.15 | Formule développée |
|---|--|
| E |  |
| F |  |
| G |  |
| H |  |
| I |  |
| J |  |
| K |  |
| L ¹ |  |
| M |  |

¹Ether cyclique particulier dont le cycle comprend la fonction ester.

4.6.1.2. Identification des oléfines et des esters insaturés

De nombreux oléfines et esters insaturés ont été identifiés. Les esters insaturés et certaines oléfines (possédant plus de 10 atomes de carbone) ne peuvent provenir que du palmitate de méthyle tandis que les autres oléfines (possédant 10 atomes de carbone et moins) sont des produits communs aux deux réactifs. On s'attend à observer la formation d'esters insaturés allant de l'acrylate de méthyle ($C_4H_6O_2$) jusqu'au 15-hexadécénoate de méthyle ($C_{17}H_{32}O_2$) et d'oléfines dont la plus grande serait le 1-pentadécène. Les pics détectés lors de l'analyse qualitative sont représentés sur les extraits du chromatogramme des figures 4.16, 4.17 et 4.18. Le chromatographe utilisé pour cette analyse est équipé d'une colonne capillaire de type HP-5 qui ne permet pas de bien séparer les espèces possédant moins de 6 atomes de carbone. Nous présentons ici l'identification des oléfines et esters insaturés possédant plus de huit atomes lourds.

Les oléfines allant du 1-octène au 1-pentadécène et les esters insaturés allant du 4-penténoate de méthyle au 15-hexadécénoate de méthyle ont été identifiés. Les formules développées des esters insaturés détectés lors de cette étude sont rassemblées dans le tableau 4.4.

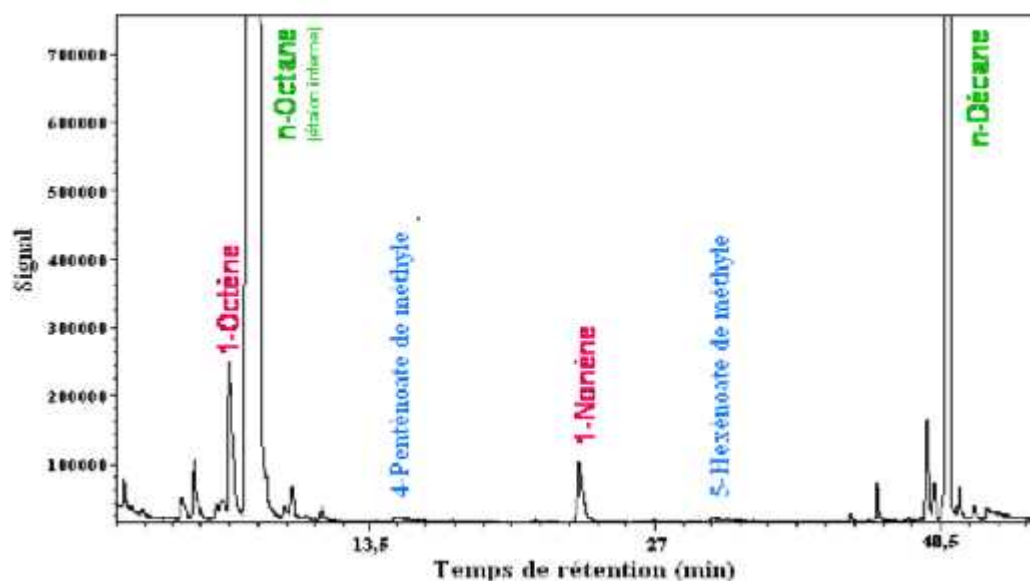


Figure 4.16 : Première partie du chromatogramme correspondant à l'analyse d'un échantillon obtenu à $T = 900$ K.

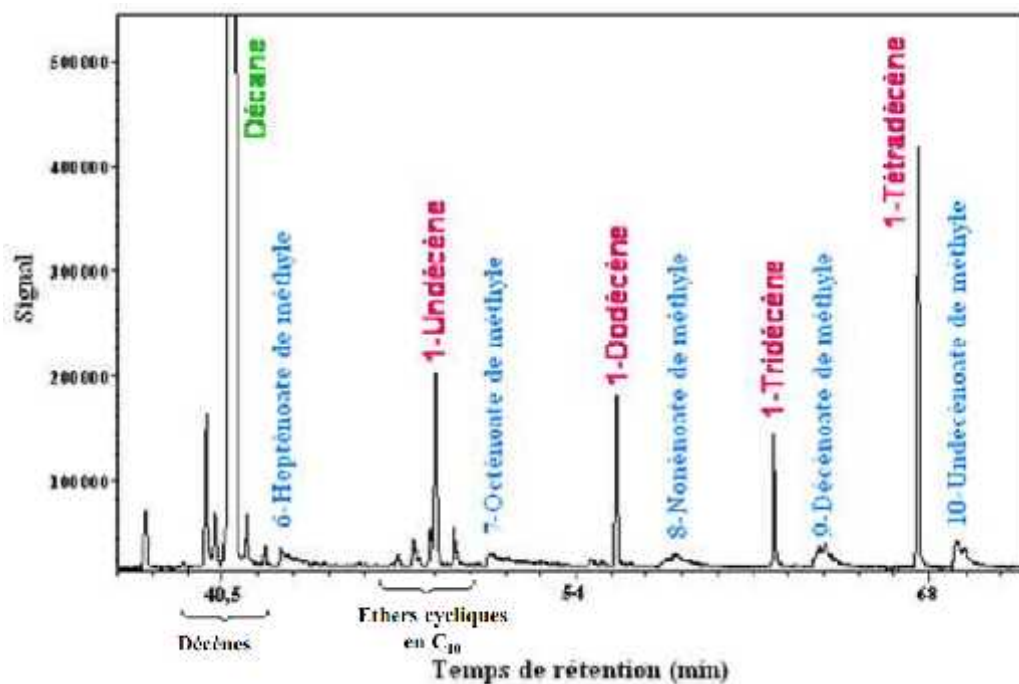


Figure 4.17 : Deuxième partie du chromatogramme correspondant à l'analyse d'un échantillon obtenu à T = 900 K.

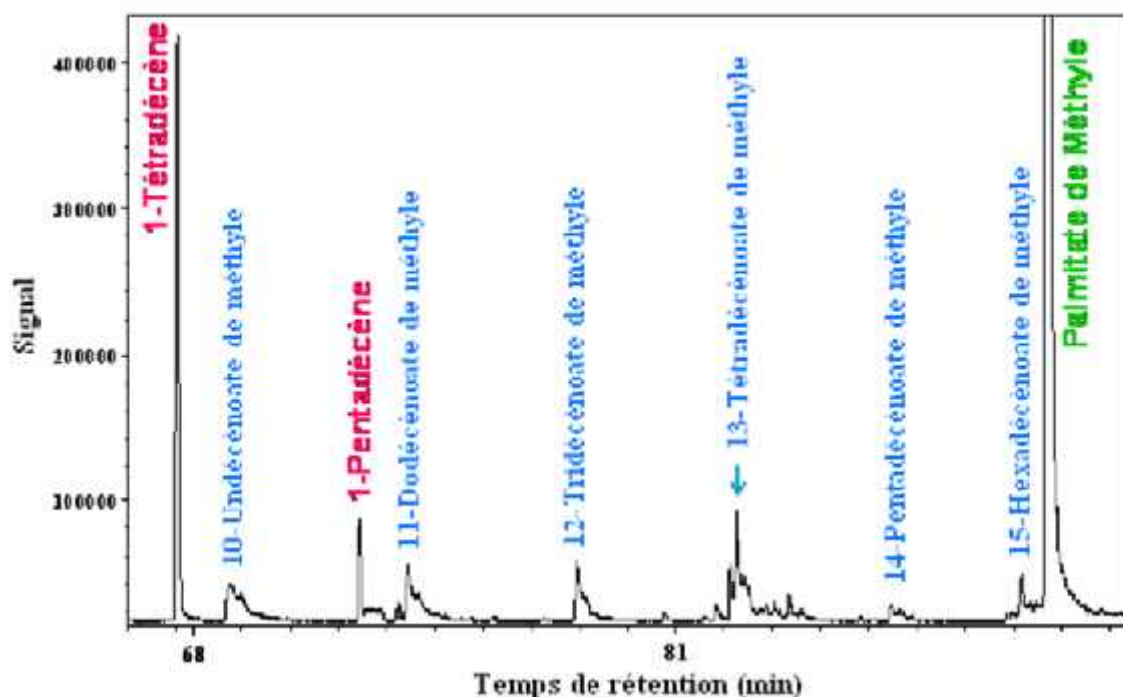


Figure 4.18 : Troisième partie du chromatogramme correspondant à l'analyse d'un échantillon obtenu à T = 900 K.

Tableau 4.4 : Liste des esters insaturés identifiés.

| Nom de l'espèce | Formule développée |
|--|--------------------|
| 2-propénoate de méthyle (ou acrylate de méthyle) (86 g.mol^{-1}) | |
| 4-penténoate de méthyle (114 g.mol^{-1}) | |
| 5-hexénoate de méthyle (128 g.mol^{-1}) | |
| 6-hepténoate de méthyle (142 g.mol^{-1}) | |
| 7-octénoate de méthyle (156 g.mol^{-1}) | |
| 8-nonénoate de méthyle (170 g.mol^{-1}) | |
| 9-décénoate de méthyle (184 g.mol^{-1}) | |
| 10-undécénoate de méthyle (198 g.mol^{-1}) | |
| 11-dodécénoate de méthyle (212 g.mol^{-1}) | |
| 12-tridécénoate de méthyle (226 g.mol^{-1}) | |
| 13-tétradécénoate de méthyle (240 g.mol^{-1}) | |
| 14-pentadécénoate de méthyle (254 g.mol^{-1}) | |
| 15-hexadécénoate de méthyle (268 g.mol^{-1}) | |

Les spectres de masse des oléfines sont disponibles dans la base de données NIST et leur identification n'a pas posée de problème. Ce n'est pas le cas des esters insaturés pour lesquels il y a très peu de données disponibles.

Grâce à ces pics caractéristiques, nous avons pu ensuite identifier les autres esters insaturés.

4.6.2. Quantification des espèces lourdes formées et profils obtenus

Le tableau 4.5 rassemble les coefficients de réponse des espèces dont la formation a été observée lors de l'oxydation du palmitate de méthyle.

| Molécule | Formule brute | M (g/mole) | ECN | $C_{r,Ref}^{(a)}$ | $C_{r,i,1}^{(b)}$ | $C_{r,i,2}^{(c)}$ | Référence pour le calcul de $C_{r,i,2}$ |
|------------------------------|--|------------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| n-Octane (étalon) | C ₈ H ₁₈ | 114,00 | 8,00 | 1,00 | 1,00 | - | - |
| n-Décane | C ₁₀ H ₂₂ | 142,00 | 10,00 | 0,80 | 0,80 | - | - |
| Palmitate de méthyle | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | 270,00 | 15,75 | 0,51 | 0,51 | - | - |
| Décanoate de méthyle | C ₁₁ H ₂₂ O ₂ | 186,00 | 9,75 | 0,81 | 0,82 | - | - |
| acrylate de méthyle | C ₄ H ₆ O ₂ | 86,00 | 2,65 | 3,11 | 3,02 | - | - |
| 5-Hexénoate de méthyle | C ₇ H ₁₂ O ₂ | 128,00 | 4,65 | - | 1,72 | 1,69 | Décanoate de méthyle |
| 7-Octénoate de méthyle | C ₉ H ₁₆ O ₂ | 156,00 | 7,65 | - | 1,05 | 1,03 | Décanoate de méthyle |
| 8-Nonénoate de méthyle | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 170,00 | 8,65 | - | 0,92 | 0,91 | Décanoate de méthyle |
| 9-Décénoate de méthyle | C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | 184,00 | 9,65 | - | 0,83 | 0,81 | Décanoate de méthyle |
| 10-Undécénoate de méthyle | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ | 198,00 | 10,65 | - | 0,75 | 0,74 | Décanoate de méthyle |
| 11-Dodécénoate de méthyle | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ | 212,00 | 11,65 | - | 0,69 | 0,67 | Décanoate de méthyle |
| 12-Tridénoate de méthyle | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ | 226,00 | 12,65 | - | 0,63 | 0,62 | Décanoate de méthyle |
| 13-Tétradécénoate de méthyle | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ | 240,00 | 13,65 | - | 0,59 | 0,59 | Palmitate de méthyle |
| 14-Pentadécénoate de méthyle | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 254,00 | 14,65 | - | 0,55 | 0,55 | Palmitate de méthyle |
| 15-Hexadécénoate de méthyle | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ | 268,00 | 15,65 | - | 0,51 | 0,51 | Palmitate de méthyle |
| Ethers cycliques | C ₁₇ H ₃₂ O ₃ | 284,00 | 14,75 | - | 0,54 | 0,54 | Palmitate de méthyle |

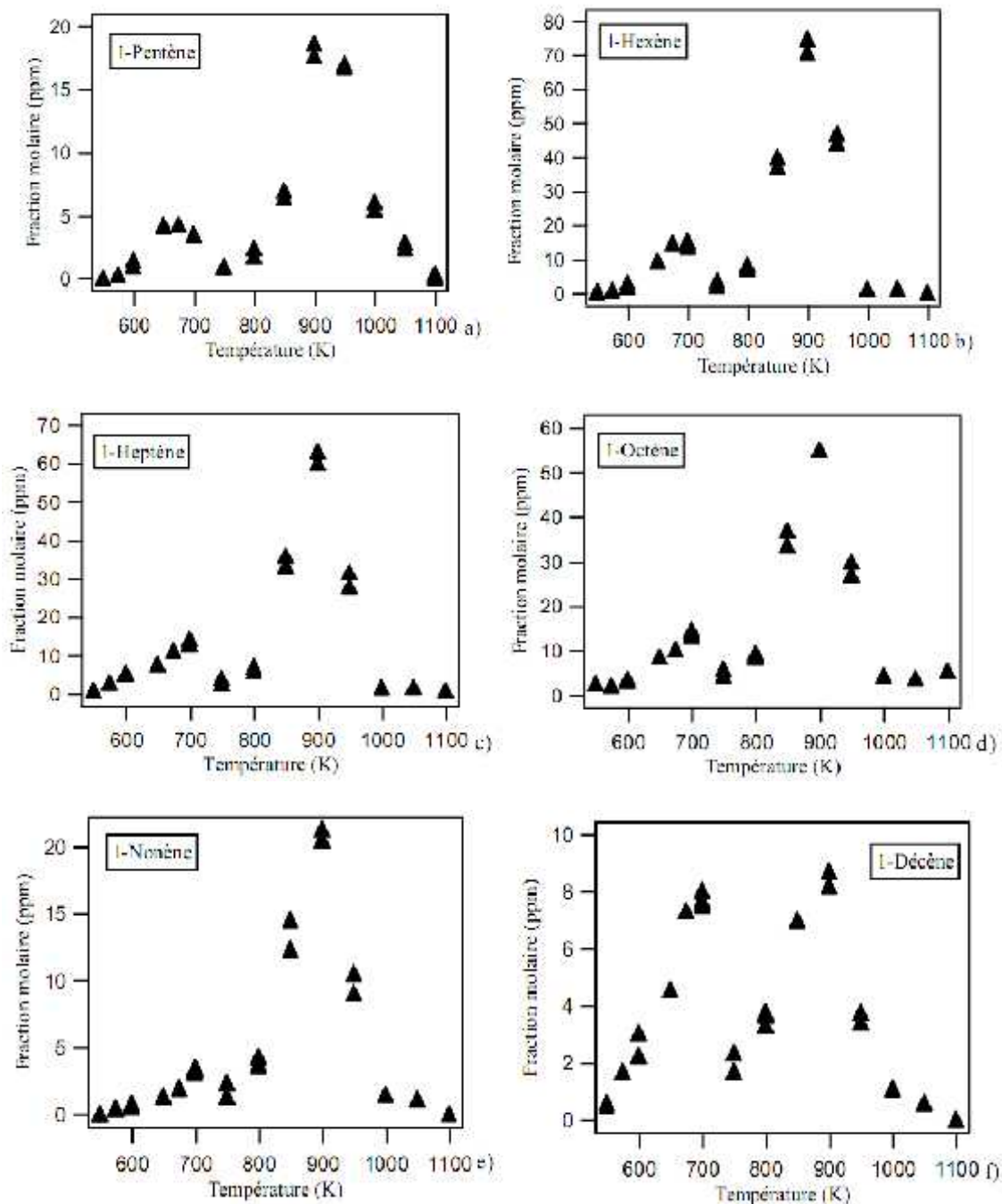
Tableau 4.5 : Coefficients de réponse des molécules formées lors de l'oxydation du palmitate de méthyle.

(a) coefficient de réponse déterminé expérimentalement,

(b) coefficient de réponse calculé avec le n-octane pris comme molécule de référence,

(c) coefficient de réponse calculé en considérant une molécule de référence différente du n-octane.

La figure 4.19 présente les profils obtenus pour les oléfines lourdes qui peuvent provenir de l'oxydation à la fois du n-décane et du palmitate de méthyle.



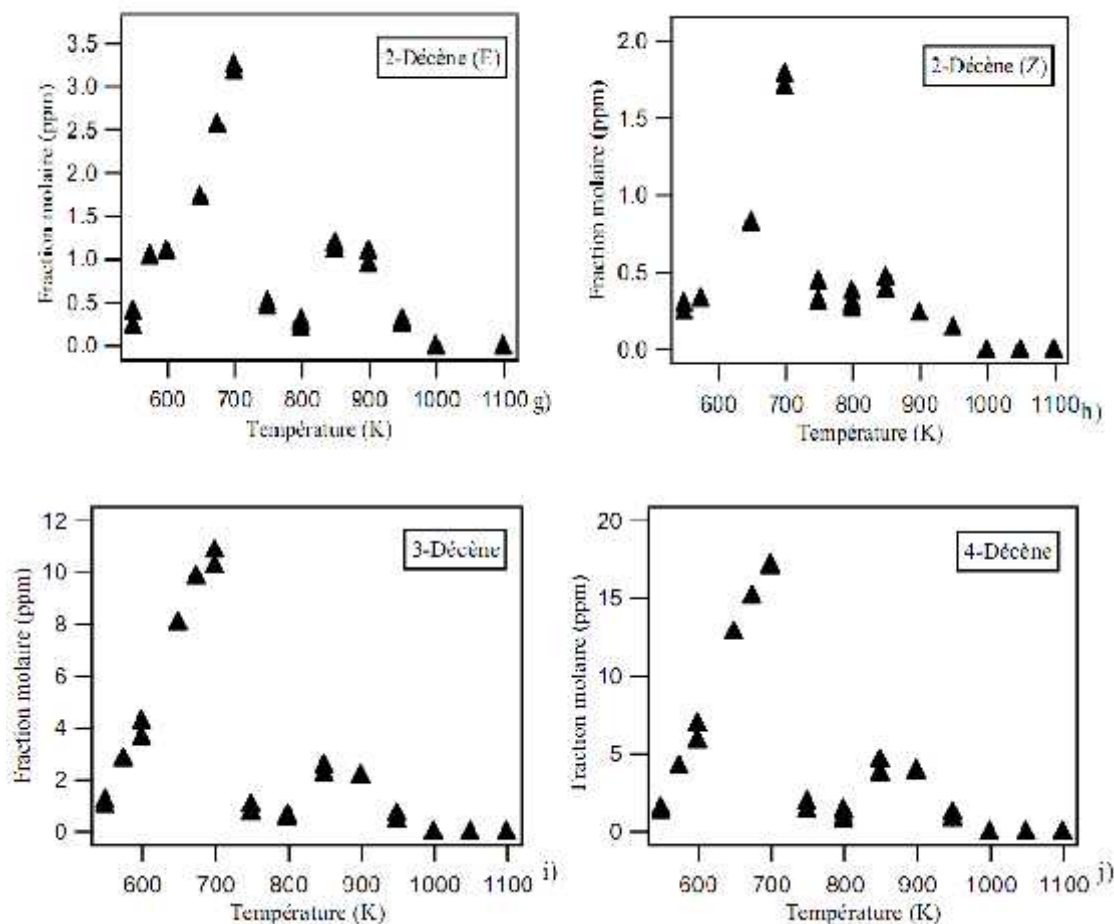


Figure 4.19 : Profils des oléfines en C₇-C₁₀ formées par l'oxydation du mélange palmitate de méthyle/n-décane.

Les oléfines du 1-pentène au 1-nonène sont formées majoritairement à haute température par β -scission des radicaux n-décyles et des radicaux provenant du palmitate de méthyle. Les rapports entre la quantité maximale à haute et basse température sont d'environ 4,7 pour le 1-pentène, le 1-hexène et le 1-heptène, 4 pour le 1-octène et d'environ 6 pour le 1-nonène.

La figure 4.19-d montre que le 1-décène est formé dans des quantités similaires à basse et à haute température. A basse température, il est formé par les réactions d'oxydation des radicaux 1-décyle et 2-décyle, et à haute température par β -scission du radical formé par la métathèse du palmitate de méthyle avec le point radicalaire situé sur le 8ème atome de carbone de la chaîne alkyle suivant le schéma réactionnel de la figure 4.20.

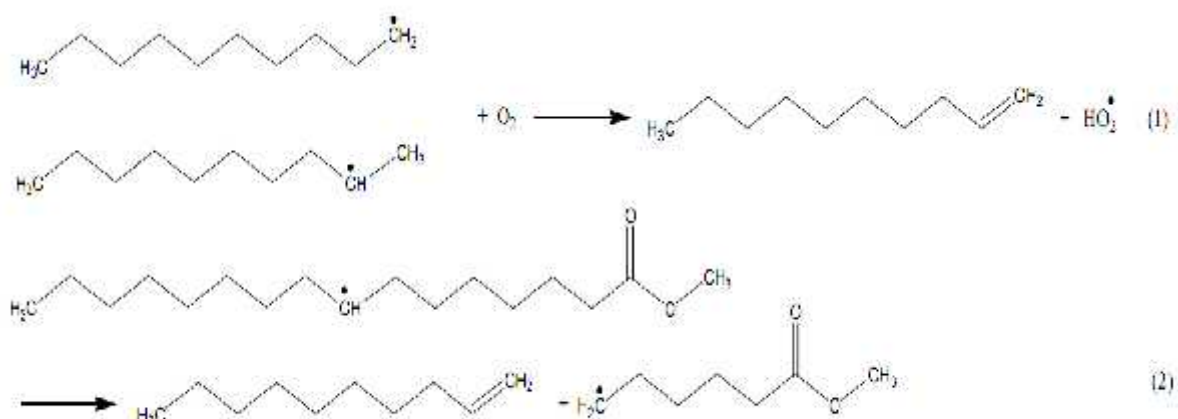


Figure 4.20 : Voies de formation du 1-décène lors de l'oxydation du mélange palmitate de méthyle/n-décane (la voie (1) a lieu principalement à basse température et la voie (2) à haute température).

Les autres isomères du décène (figures 4.19-e, -f, -g, -h) sont formés principalement à basse température par les réactions d'oxydation des radicaux n-décyles, les rapports de leur quantité maximale à basse et haute température sont entre 4 et 5. La figure 4.21 présente les profils des espèces oxygénées formées par l'oxydation du n-décane, à l'exception de l'octanal qui provient à la fois de l'oxydation du n-décane et du palmitate de méthyle.

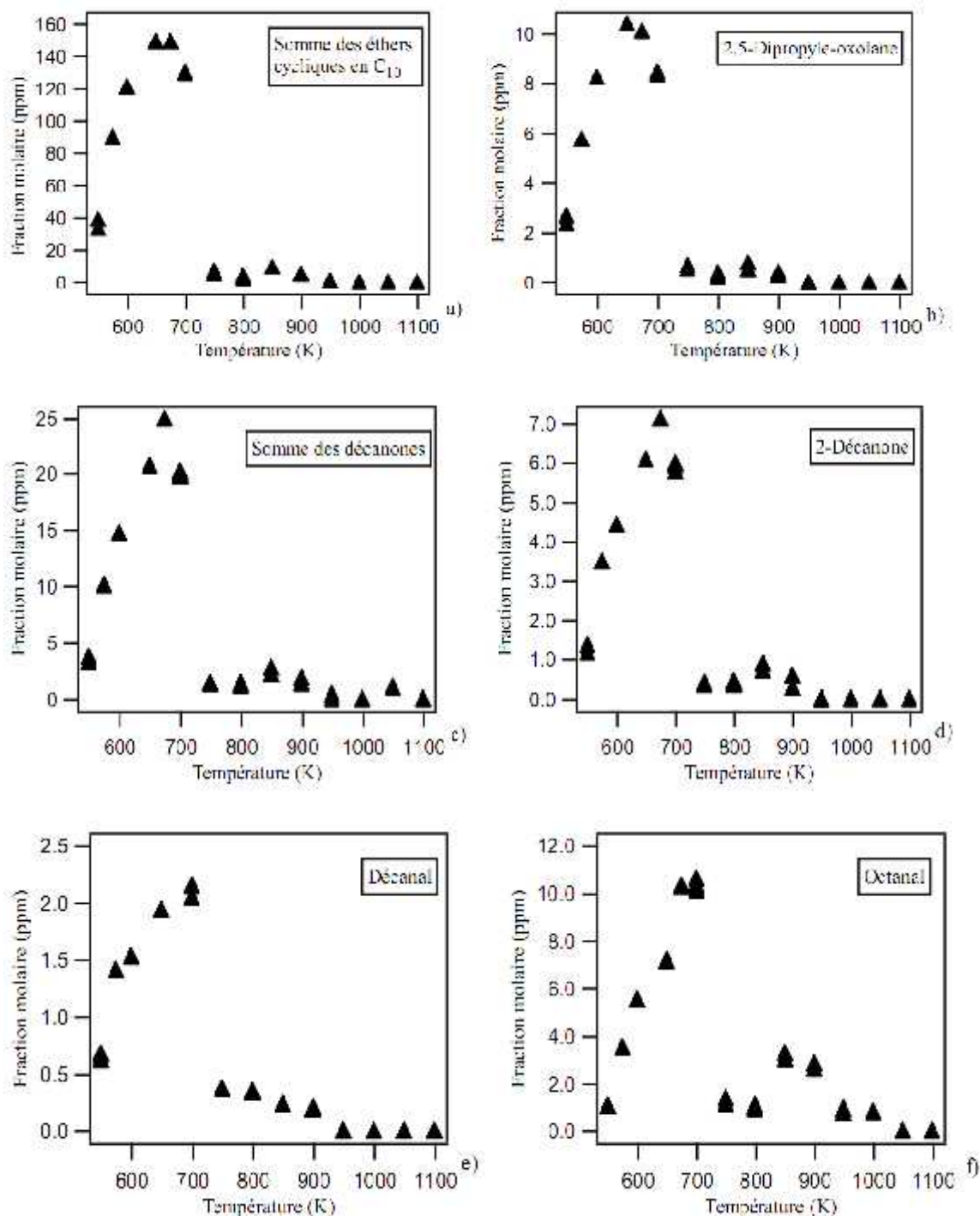


Figure 4.21 : Profils des fractions molaires des composés oxygénés formés majoritairement par l'oxydation du n-décane.

Toutes ces espèces sont formées majoritairement à basse température à partir des radicaux n-décyles provenant du n-décane. La concentration de l'octanal est 5 fois plus importante que celle du décانونal. Les rapports entre la concentration maximale à basse et haute température est d'environ 3,5 pour l'octanal et de 4 pour le décانونal.

La figure 4.22 rassemble les profils des oléfines formées lors de l'oxydation du palmitate de méthyle. Il s'agit d'oléfines allant du 1-undécène au 1-pentadécène ; on peut observer que presque tous les profils présentent une zone marquée de CNT.

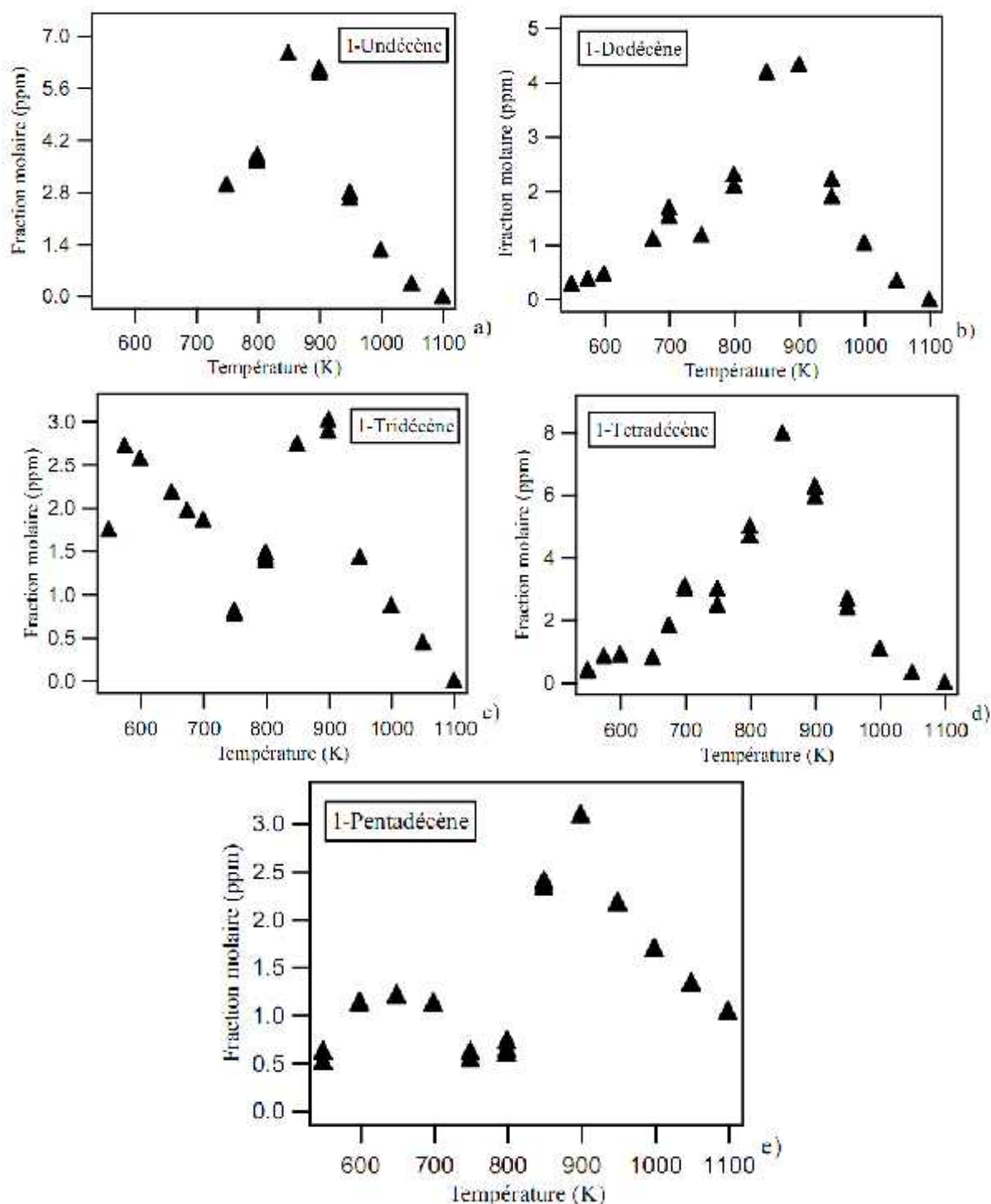


Figure 4.22 : Profils des oléfines lourdes provenant de l'oxydation du palmitate de méthyle.

En dessous de 750 K il nous a été difficile de quantifier le 1-undécène en raison du chevauchement avec le pic du 2-méthyl, 5-pentyl-oxolane, espèce produite à basse température. De plus, les quantités produites, anormalement élevées par rapport aux quantités de 1-dodécène, 1-tridécène et 1-pentadécène, laissent penser qu'un pic d'une espèce formée à haute température chevaucherait le pic du 1-undécène. La présence de 1-tridécène en quantités presque équivalentes à basse et à haute température laisserait penser qu'un pic d'un produit formé à basse température interfère avec celui du 1-tridécène. Ces oléfines lourdes sont formées en grandes quantités à haute température par β -scission au niveau de la chaîne alkyle. Ces figures indiquent une diminution des quantités d'oléfines formées lorsque celles-ci sont de taille plus importante. Cependant, ce constat n'est pas vérifié pour le 1-tétradécène qui est formé en plus grande quantité que les autres oléfines lourdes ; ceci s'explique par le fait que le 1-tétradécène est formé par la décomposition du radical $C_{17}H_{33}O_2$ avec le point radicalaire en position 4 sur la chaîne alkyle formé par métathèse à partir du palmitate de méthyle. Comme le montre la figure 4.23, ce radical peut réagir selon deux réactions de β -scission par coupure C-C. Celle menant à la formation du 1-tétradécène est favorisée en raison de sa position en β de la fonction ester. En effet, cette liaison d'une énergie de 84,3 kcal.mole⁻¹ (El-Nahas et al., (2007)), est plus facile à rompre qu'une liaison C-C se trouvant sur une simple chaîne alkylique 89,1 kcal.mole⁻¹.

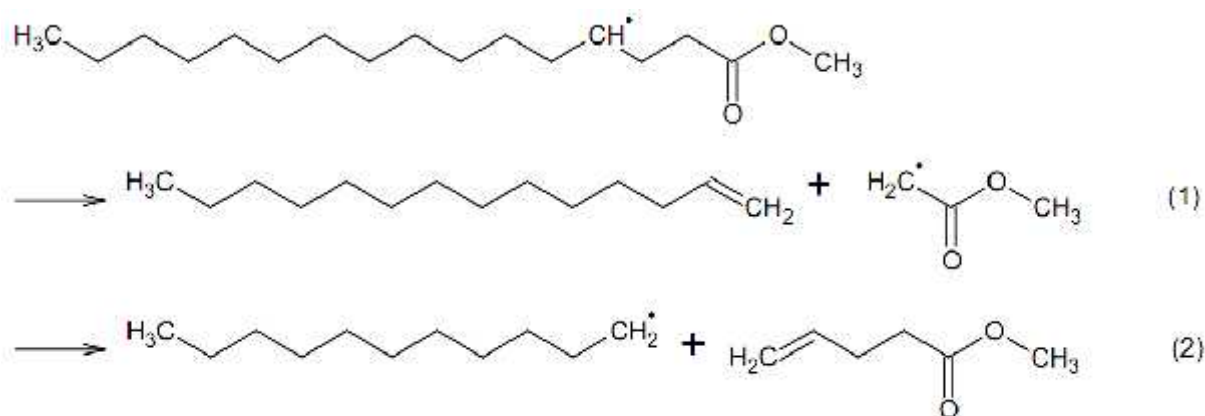


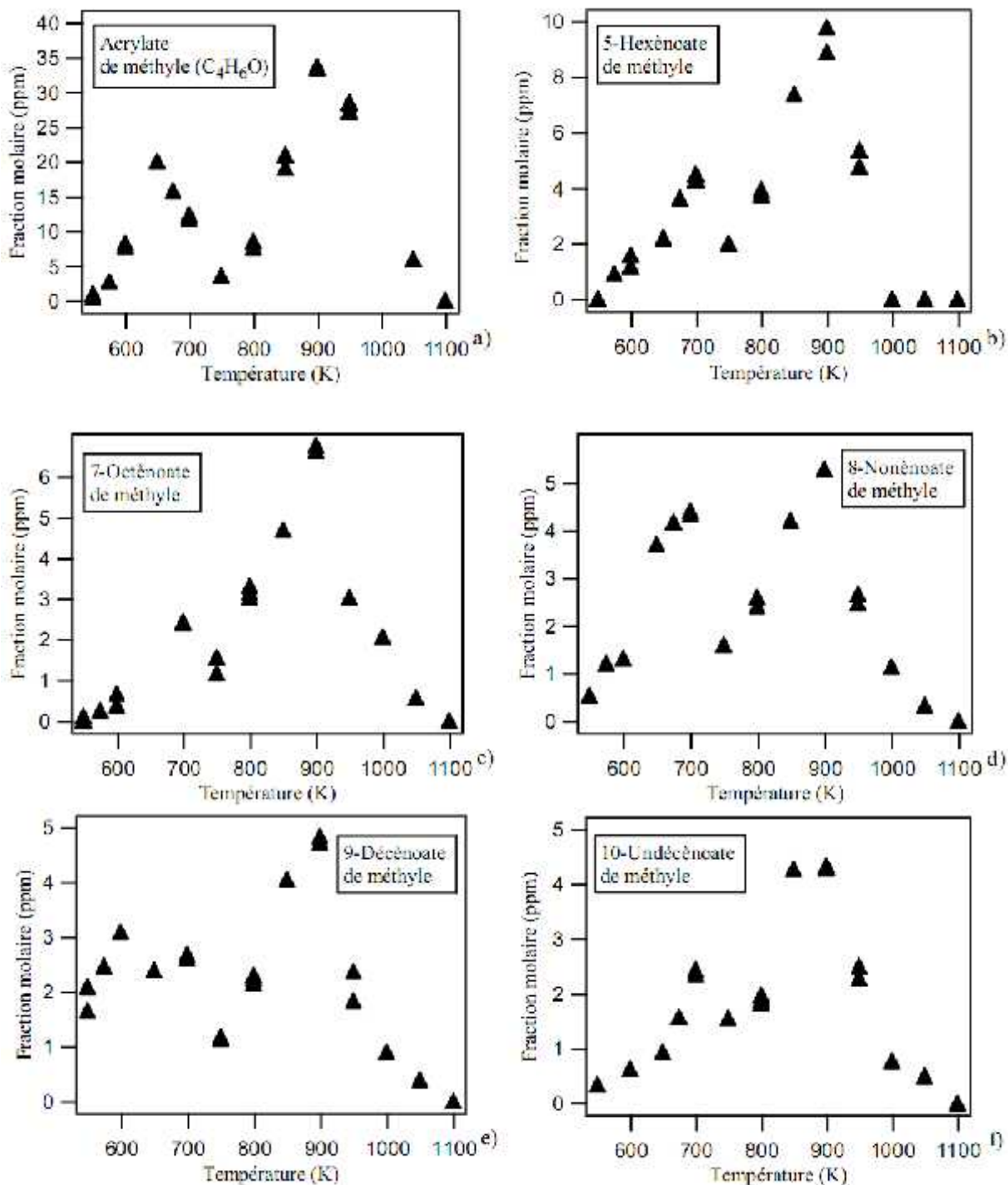
Figure 4.23 : Voie de formation du 1-tétradécène.

Les figures 4.24 et 4.25 présentent les profils des esters insaturés formés à partir du palmitate de méthyle. Ce sont des esters insaturés allant de l'acrylate de méthyle ($C_4H_6O_2$; le plus petit ester insaturé pouvant être formé) au 15-hexadécénoate de méthyle ($C_{17}H_{32}O_2$; le plus grand ester méthylique pouvant être formé à partir du palmitate de méthyle). Il n'a pas été possible d'identifier avec précision le 4-penténoate et le 6-hepténoate de méthyle en raison de leurs temps de rétention trop proches de ceux d'autres espèces ; de ce fait leur quantification n'a pas pu être réalisée. Il est intéressant de rappeler que la voie de formation du 4-penténoate de méthyle est concurrencée par celle du 1-tétradécène. Celle-ci est favorisée par la facilité de la réaction de β -scission menant à l'alcène (cf. figure 4.22).

Il apparaît sur ces figures que les profils de tous ces esters insaturés présentent une zone marquée de CNT. Ils sont principalement formés à haute température par β -scission des

radicaux $C_{17}H_{33}O_2$, sauf dans le cas du 15-hexadécénoate de méthyle, l'estér méthylique insaturé conjugué du palmitate de méthyle, qui est formé majoritairement à basse température par la réaction d'oxydation du radical $C_{17}H_{33}O_2$ dont le point radicalaire est situé sur l'avant dernier ou le dernier atome de la chaîne alkyle.

Ces figures montrent aussi que les quantités maximales d'esters insaturés formés décroissent lorsque leur taille augmente.



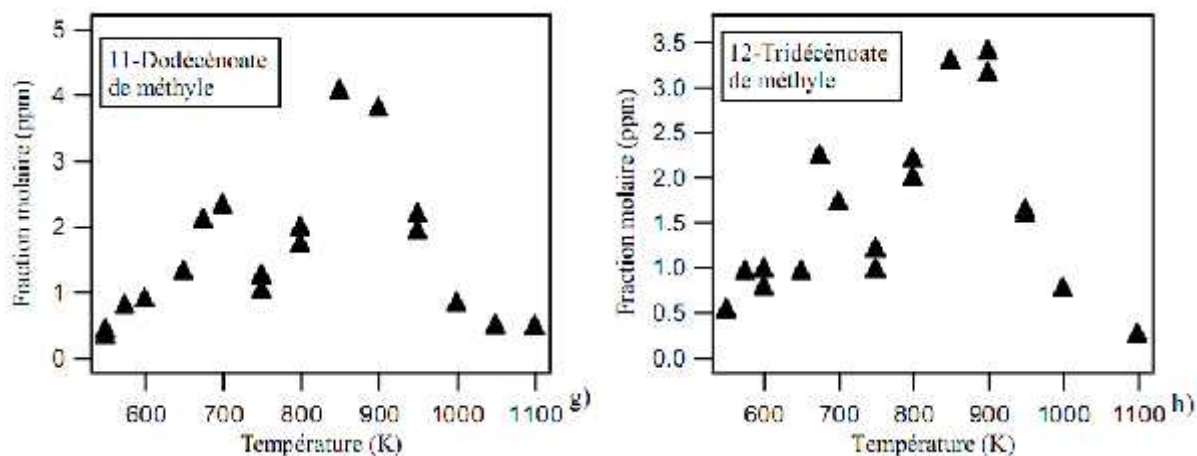


Figure 4.24 : Profils des esters insaturés lourds en C₄-C₁₄ provenant de l'oxydation du palmitate de méthyle.

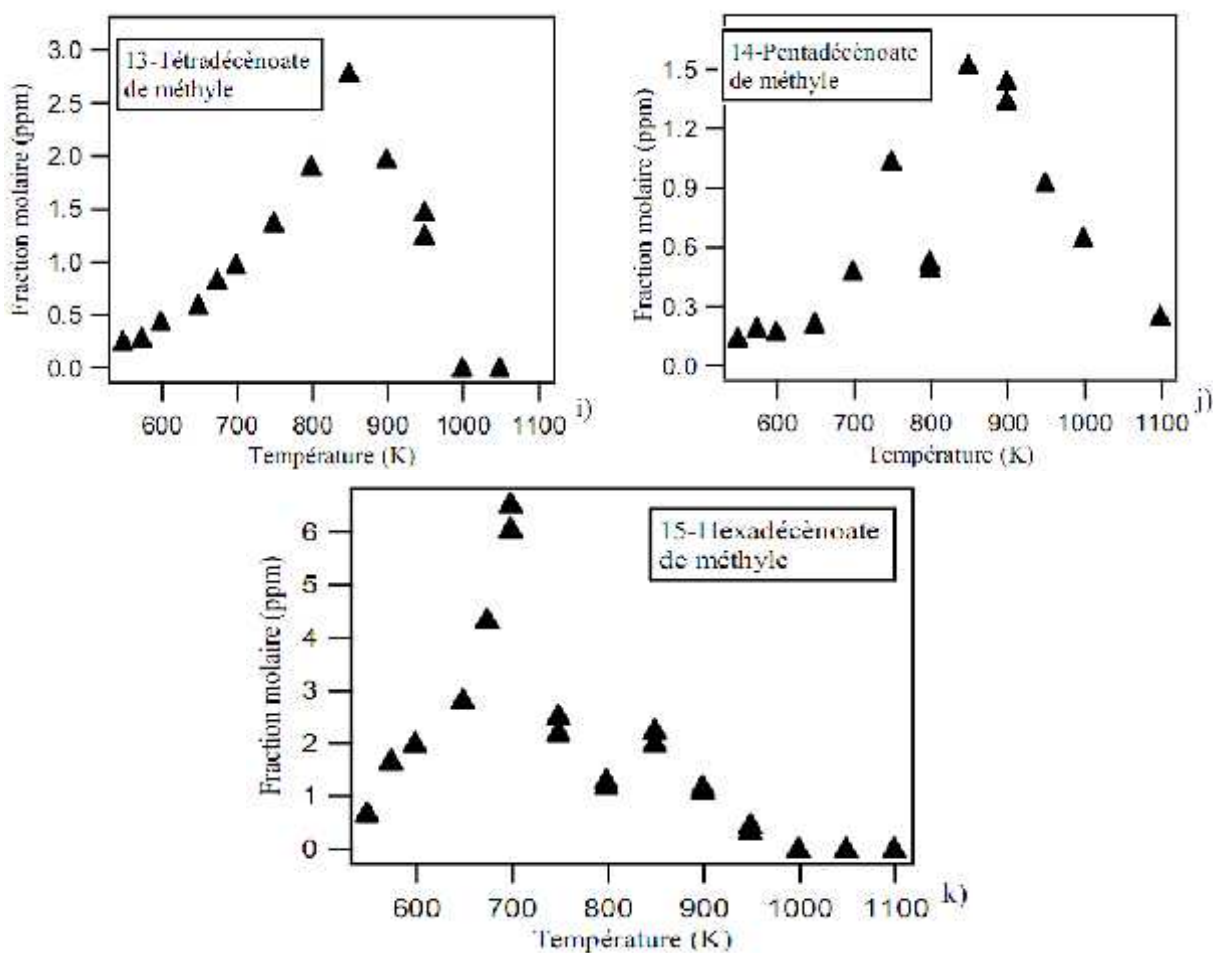


Figure 4.25 : Profils des esters insaturés en C₁₅-C₁₇ provenant de l'oxydation du palmitate de méthyle.

La figure 4.26 illustre la distribution de la sélectivité¹ des ester insaturés formés par l'oxydation du palmitate de méthyle. La sélectivité de ces espèces décroît lorsque le nombre d'atomes de carbone dans la molécule est plus grand. Il n'a pas été possible de montrer la

sélectivité du 4-penténoate de méthyle qui n'a pas été quantifié. Néanmoins, on peut s'attendre à avoir une sélectivité plus faible que celles des autres esters, car sa formation est en compétition avec celle du 1-tétradécène (cf. figure 4.22). On notera la forte sélectivité de l'acrylate de méthyle qui est, non seulement, formé après décomposition directe du palmitate de méthyle (produit primaire), mais également, par décomposition des esters issus de la décomposition du palmitate de méthyle.

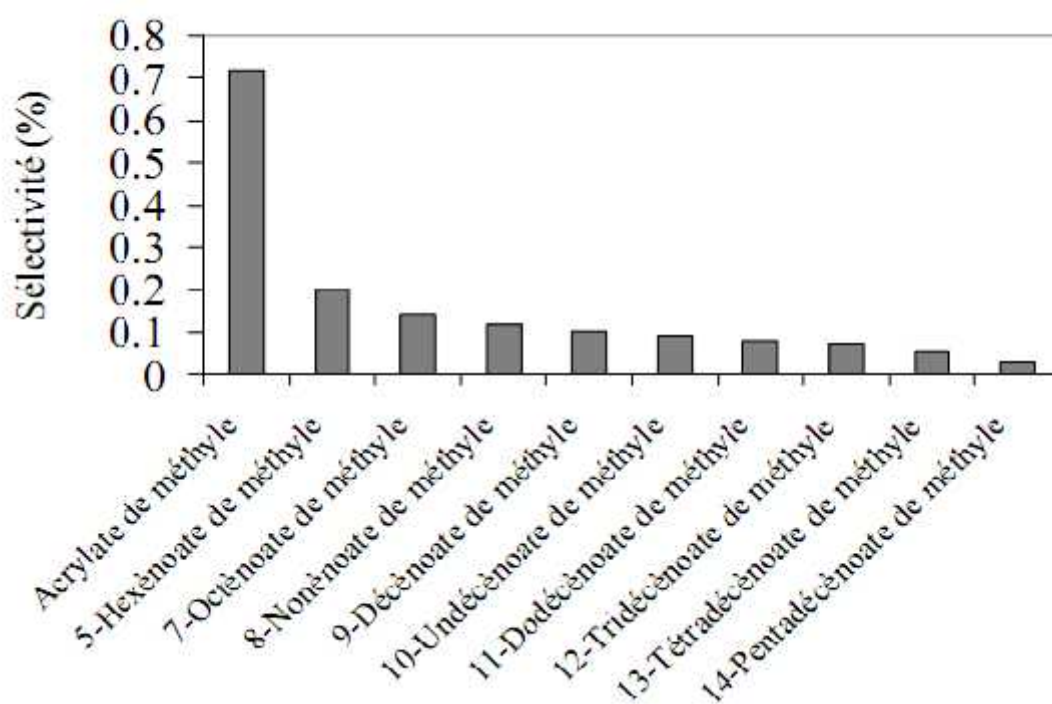


Figure 4.26 : Distribution de la sélectivité des ester insaturés formés par l'oxydation du palmitate de méthyle/n-décane à 900 K.

¹ La sélectivité est définie comme étant le rapport de la fraction molaire d'un produit *i* et de la somme des fractions molaires des produits dosés.

La figure 4.27 présente le profil de la somme des fractions molaires des 24 éthers cycliques en C₁₇ à 5 atomes dans le cycle qui ont été identifiés. Cette figure illustre aussi le profil d'un de ces éthers cycliques, le 2-méthyl,5-undécanoate de méthyle-oxolane. Ce sont des produits

formés à basse température formés à partir des radicaux $C_{17}H_{33}O_4$. La figure montre qu'à partir de 900 K ces espèces ne sont plus produites.

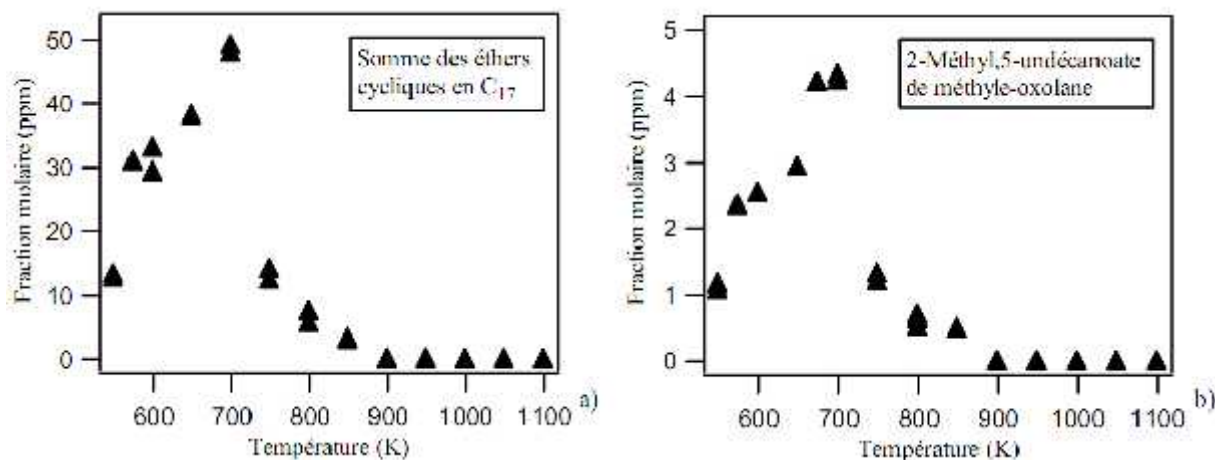


Figure 4.27 : Profils des éthers cycliques en C₁₇ à cinq atomes dans le cycle.

4.7. Mécanisme d'oxydation du palmitate de méthyle

EXGAS-ESTER, nous a permis de générer un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation du palmitate de méthyle en mélange dans le n-décane. En dépit de la taille du modèle comportant 4222 espèces qui réagissent dans 41573 réactions, il nous a été possible de réaliser des simulations. Dans ce qui suit, nous allons confronter les simulations réalisées à l'aide de ce modèle aux résultats expérimentaux d'oxydation du mélange palmitate de méthyle/n-décane dans les mêmes conditions.

4.8. Comparaison entre simulation et expérience

Les conversions calculées et expérimentales ainsi que la comparaison simulation-expérience de l'oxygène sont données sur la figure 4.28. Le modèle permet de bien représenter la diminution de la réactivité observée expérimentalement dans la zone du CNT. Les conversions calculées sont légèrement supérieures aux conversions expérimentales, en particulier à basse température ($T < 700$ K) et dans la région qui suit la fin du CNT (850-1000 K). Le modèle sous-estime la consommation de l'oxygène au-delà de 800 K.

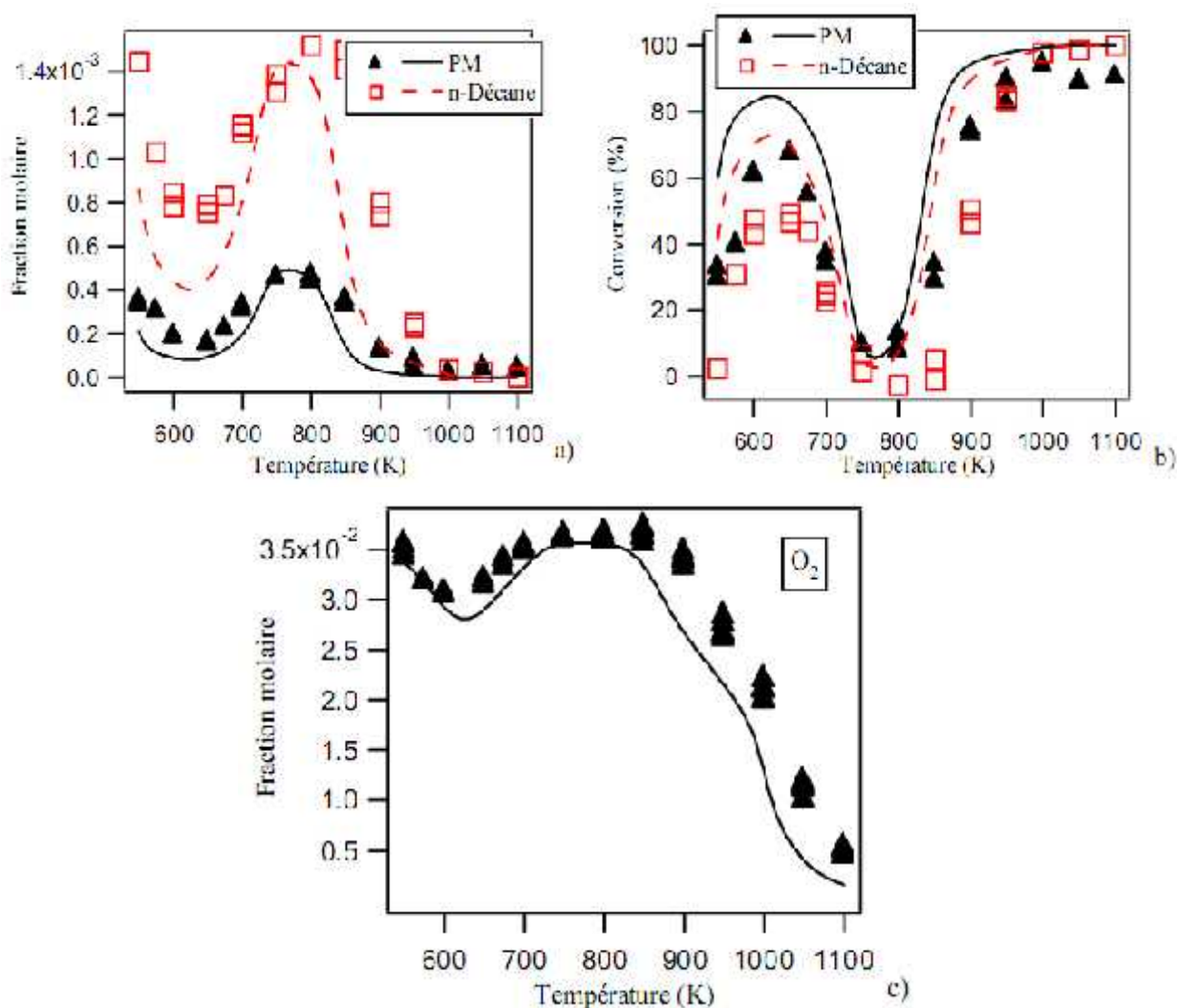


Figure 4.28 : Comparaison expérience (points) - simulation (traits) pour l'oxydation du mélange PM/n-décane – Réactifs.

La figure 4.29 présente les comparaisons simulation-expérience pour les espèces légères formées par l'oxydation du mélange palmitate de méthyle/n-décane. D'une manière générale, le modèle reproduit bien les tendances expérimentales. Entre 800 et 950 K, les quantités de CO sont légèrement surestimées et au-delà de 850 K, celles de CO_2 sont surestimées. Les profils du méthane et de l'éthylène sont bien reproduits par le modèle à moyenne et à basse température mais sous-estimés au-delà de 900 K. Le modèle reproduit assez bien les quantités de propène et des butènes à haute et basse température, cependant il les surestime fortement entre 800 et 900 K. Enfin les quantités d'acétaldéhyde sont surestimées à basse et moyenne température, mais bien reproduites à haute température.

Cette comparaison montre que la refonte du mécanisme secondaire a permis de prédire les quantités d'espèces formées en grandes quantités tel que l'éthylène, d'une manière assez correcte mais conduit à la surestimation de certaines espèces plus lourdes (butènes par exemple).

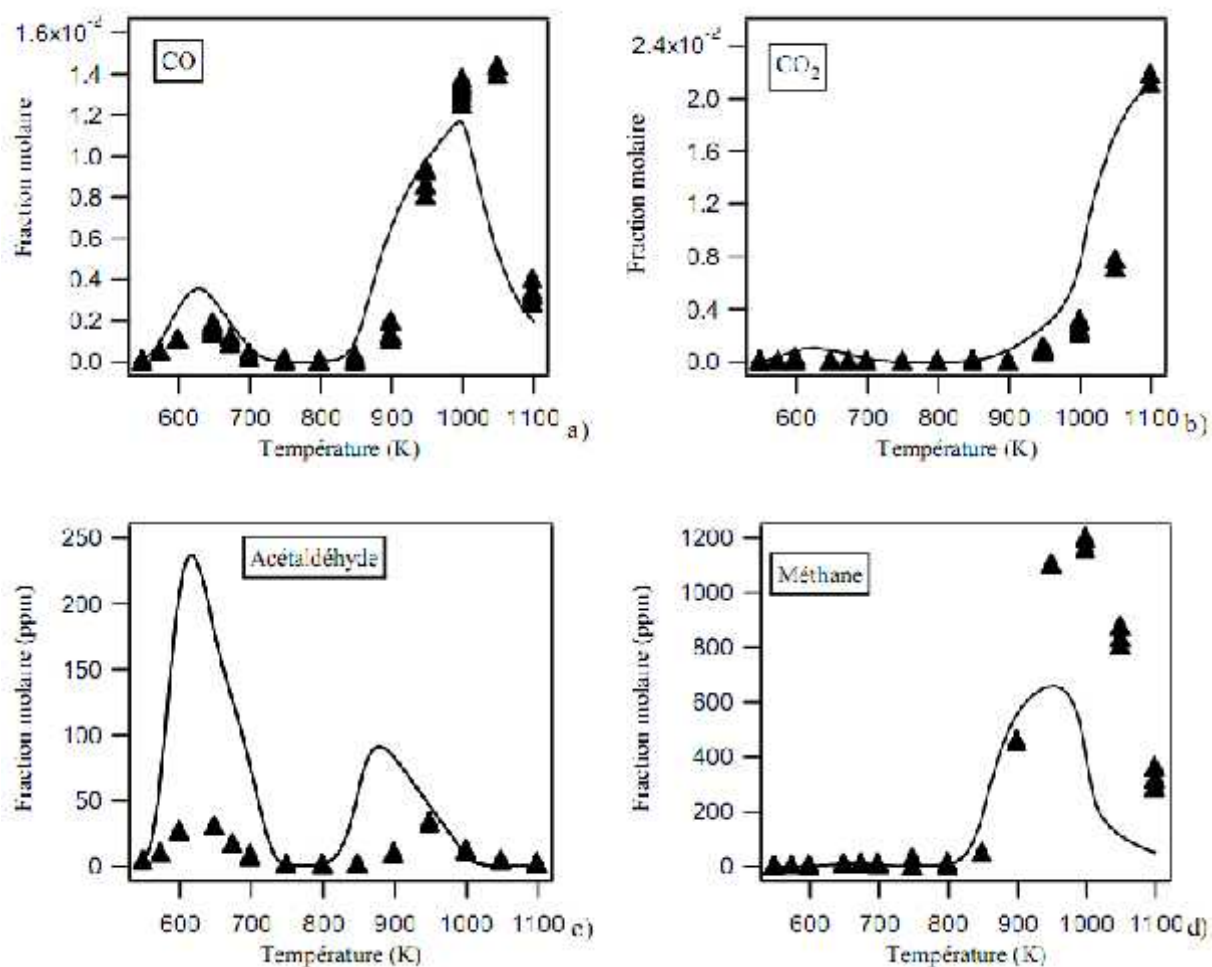
Sur la figure 4.30 sont comparés les profils expérimentaux et théoriques de la majorité des 1-alcènes lourds formés par le mélange palmitate de méthyle/n-décane (du 1-pentène aux décènes) et par le palmitate de méthyle (à partir des décènes). Les profils expérimentaux sont bien reproduits par le modèle qui prend bien en compte, non seulement, les β -scissions à haute température mais aussi les réactions d'oxydation à basse température qui permettent la formation de ces oléfines. Cependant, des anomalies apparaissent à basse et moyenne température dans le cas du 1-octène (cf. figure 4.30-d) et du 1-tetradécène (cf. figure 4.30-i). En effet le modèle prédit des quantités exagérées de ces deux espèces en comparaison avec l'expérience. Une analyse de vitesse réalisée à 650 K montre que le 1-octène est formé principalement par la décomposition de cétohydroperoxydes éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle (voie principale) et à 6 atomes dans le cycle ; ces espèces globalisées ont une formule brute de $C_{10}H_{18}O_4$. Cette espèce se décompose en donnant CO_2 , l'octène et les radicaux $\bullet OH$ et $HCO\bullet$. Le 1-tetradécène provient de la décomposition des cétohydroperoxydes esters méthyliques qui sont globalisés avec une formule brute de $C_{17}H_{32}O_5$. En se décomposant, cette molécule forme CO , CO_2 , de petites espèces oxygénées et un radical $C_{14}H_{29}$ qui donne du 1-tetradécène après réaction avec l'oxygène. Les écarts observés sont donc dus aux réactions globalisées du mécanisme secondaire qui mettent en jeu des espèces « lumpées », ne reflétant pas la chimie réelle d'oxydation et qui conduisent à la surestimation de certaines espèces.

Les comparaisons simulation-expérience sur les esters méthyliques insaturés, espèces propres à l'oxydation du palmitate de méthyle, sont regroupées dans la figure 4.31. A haute température les quantités de ces espèces sont reproduites correctement par le modèle, à basse température une disparité est observée ; pour certains esters, comportant la double liaison sur un carbone en position paire par rapport au groupe carbonyle, les prédictions sont assez proches de nos résultats expérimentaux alors que pour d'autres esters, avec la double liaison en position impaire, les quantités simulées sont exagérées. L'analyse de vitesse à 650 K indique que le 7-octénoate de méthyle, le 9-décénoate de méthyle, le 11-dodécénoate de méthyle et le 13-tetradécénoate de méthyle proviennent de la décomposition de deux molécules globalisées d'éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle (source majoritaire) et à 6

atomes dans le cycle portant les fonctions cétohydroperoxyde et ester méthylique. Ces deux molécules globalisées se décomposent pour former un radical vinyl et du 13-tetradécénoate de méthyle ($C_{17}H_{28}O_2$) qui donne, à son tour, le 11-dodécénoate de méthyle après métathèse avec le radical OH , et ainsi de suite jusqu'au 7-octénoate de méthyle. La comparaison simulation/expérience pour ces quatre molécules montre que l'écart tend à diminuer avec la diminution de la taille de la molécule formée, ceci est dû aux réactions successives impliquées dans leur formation. La figure 4.31-k, montre que le modèle reproduit assez bien la formation de l'ester méthylique conjugué du palmitate de méthyle, le 15-hexadécénoate de méthyle, qui est formé à basse et moyenne température par l'oxydation du radical issu de la métathèse du palmitate de méthyle. Il est à noter que le modèle sous-estime fortement les quantités d'acrylate de méthyle formées à basse température.

Enfin, la figure 4.32 compare les quantités expérimentales et simulées de la somme des éthers cycliques en C_{17} avec 5 atomes dans le cycle. Le profil simulé est très proche du

profil expérimental entre 600 et 1100 K. Au-dessous de 600 K le modèle fait apparaître un épaulement assez prononcé ; cette tendance est légèrement observable sur le profil expérimental.



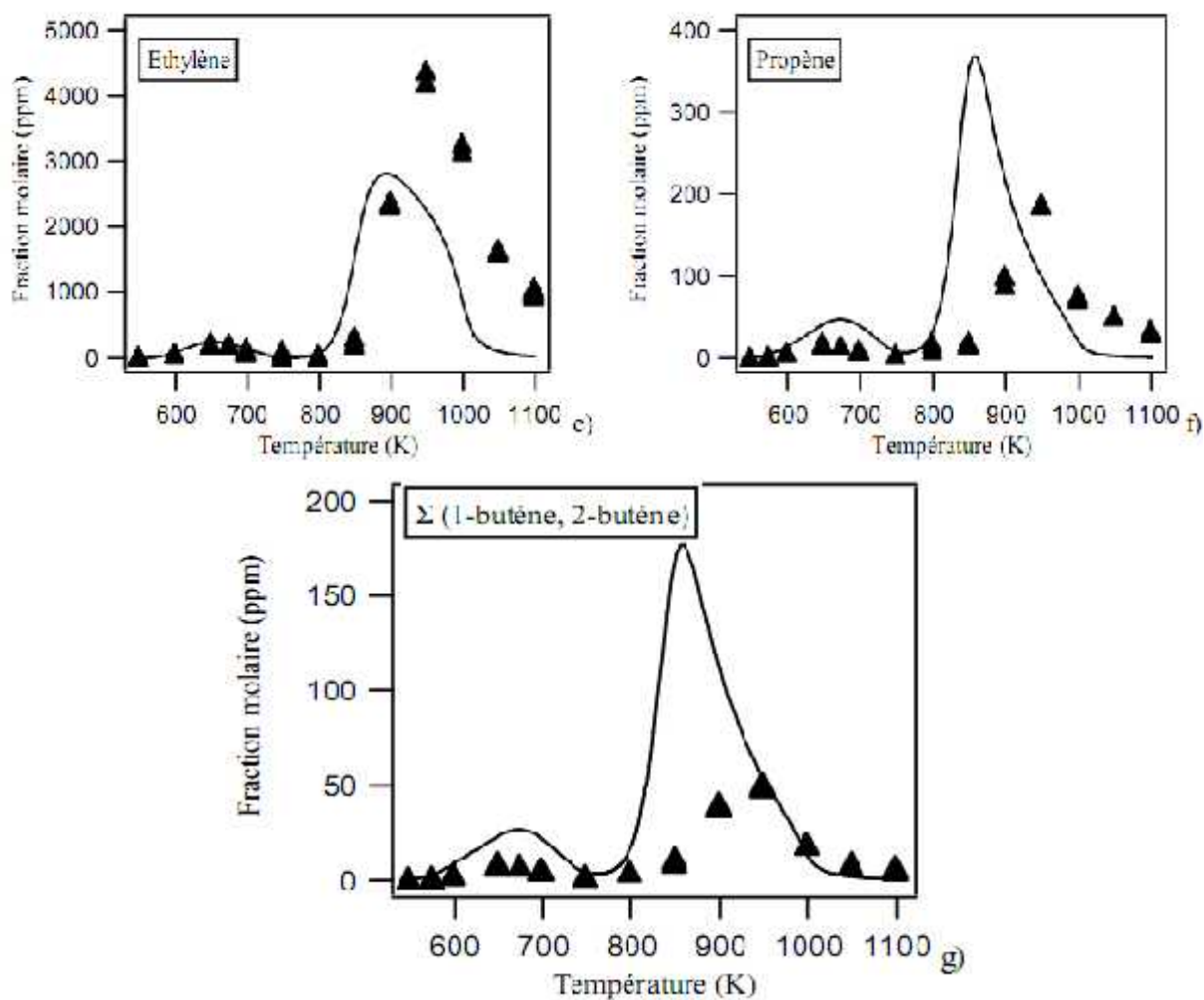
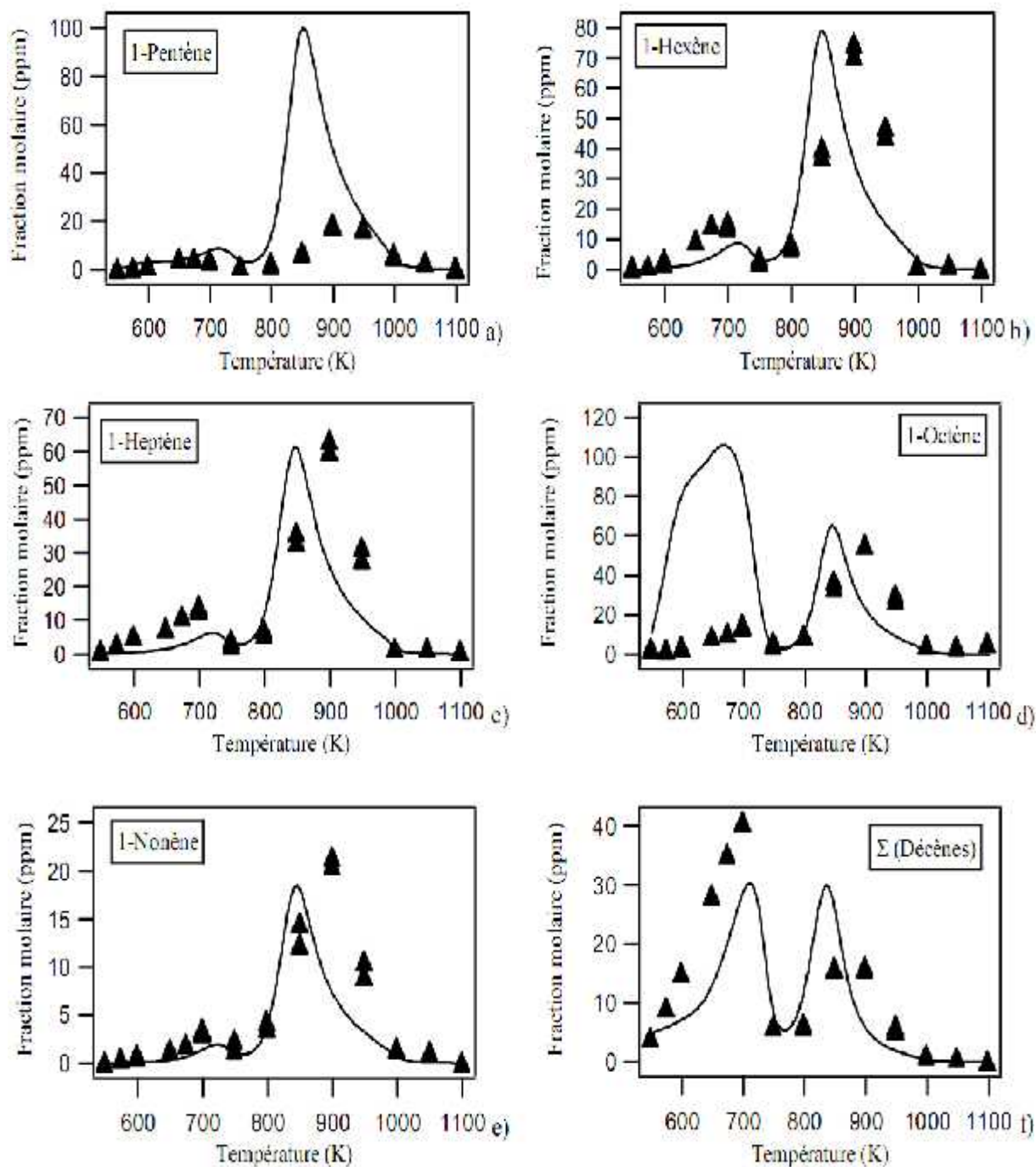


Figure 4.29 : Comparaison expérience (points) - simulation (traits) pour l'oxydation du mélange PM/n-décane – Espèces légères.



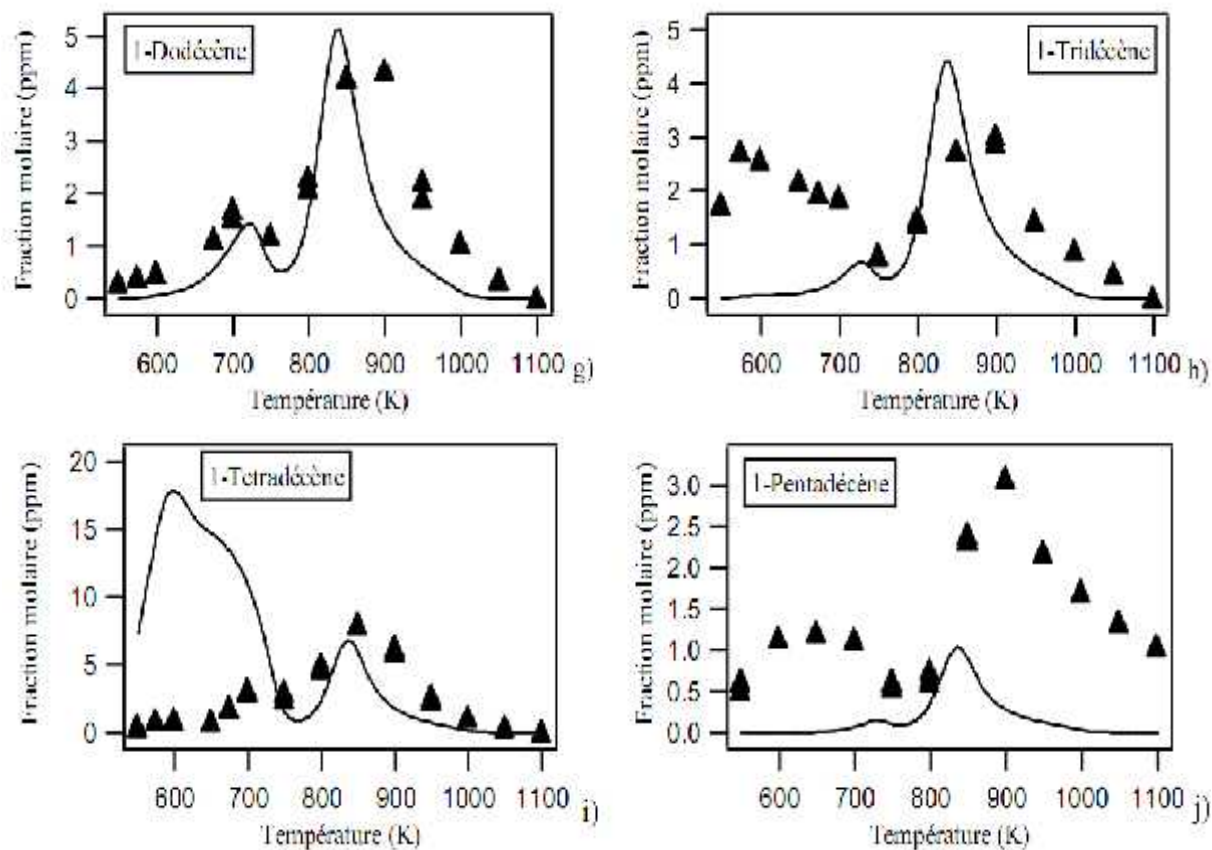
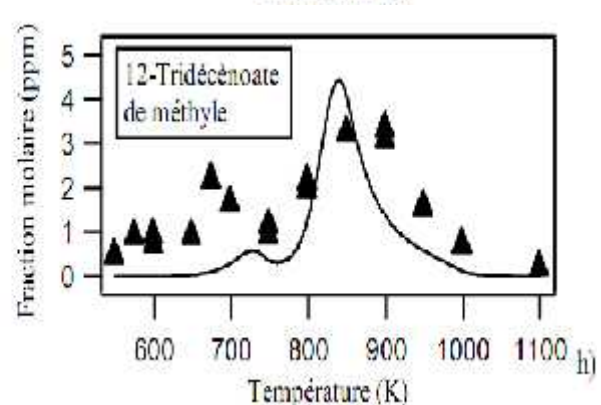
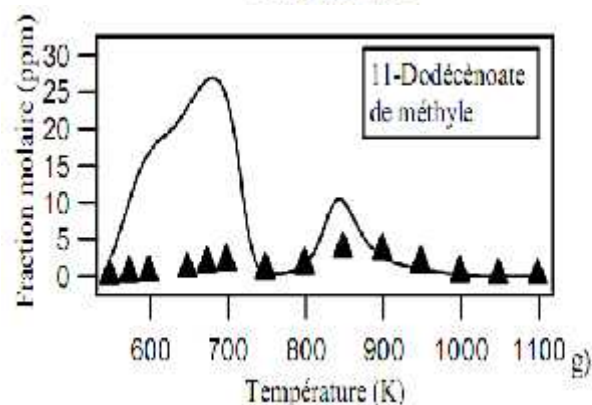
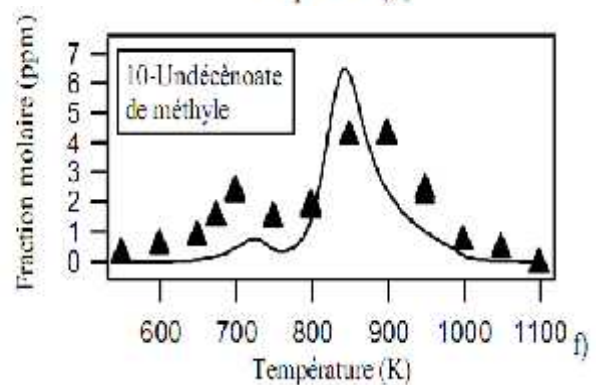
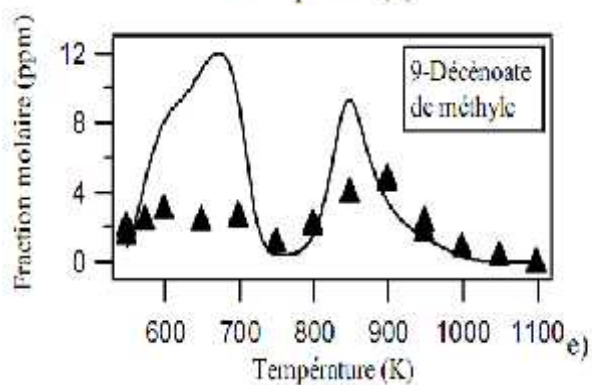
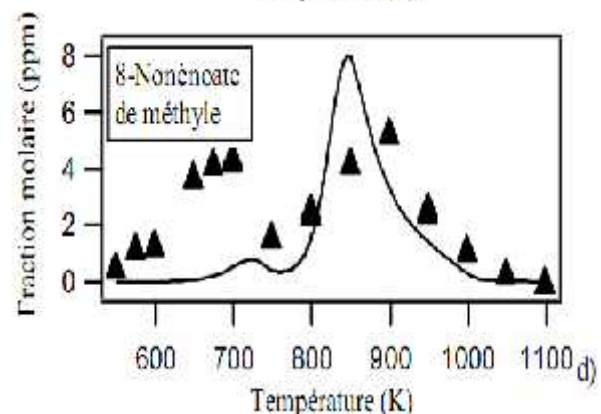
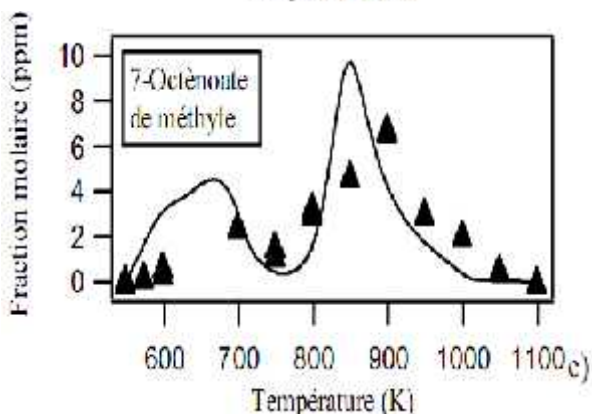
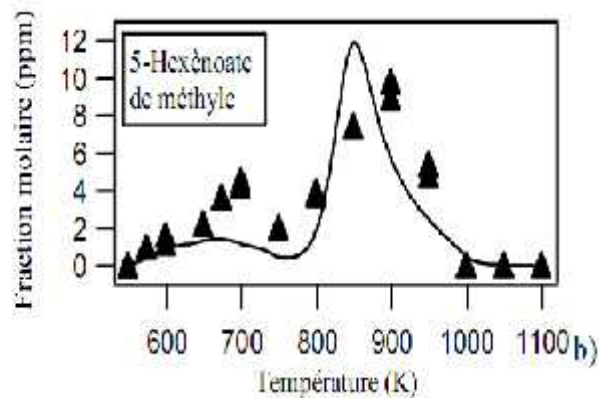
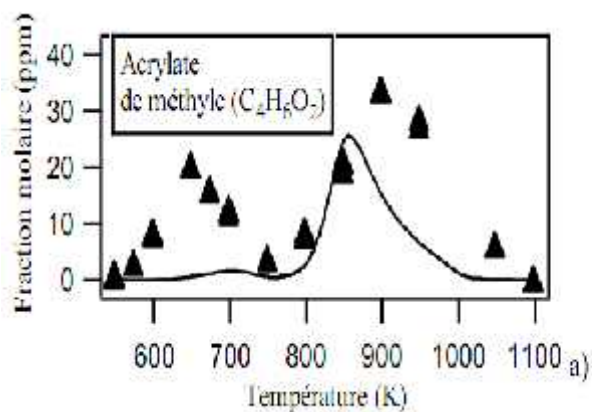


Figure 4.30 : Comparaison expérience (points) - simulation (traits) pour l'oxydation du mélange PM/n-décane – Espèces lourdes (oléfines).



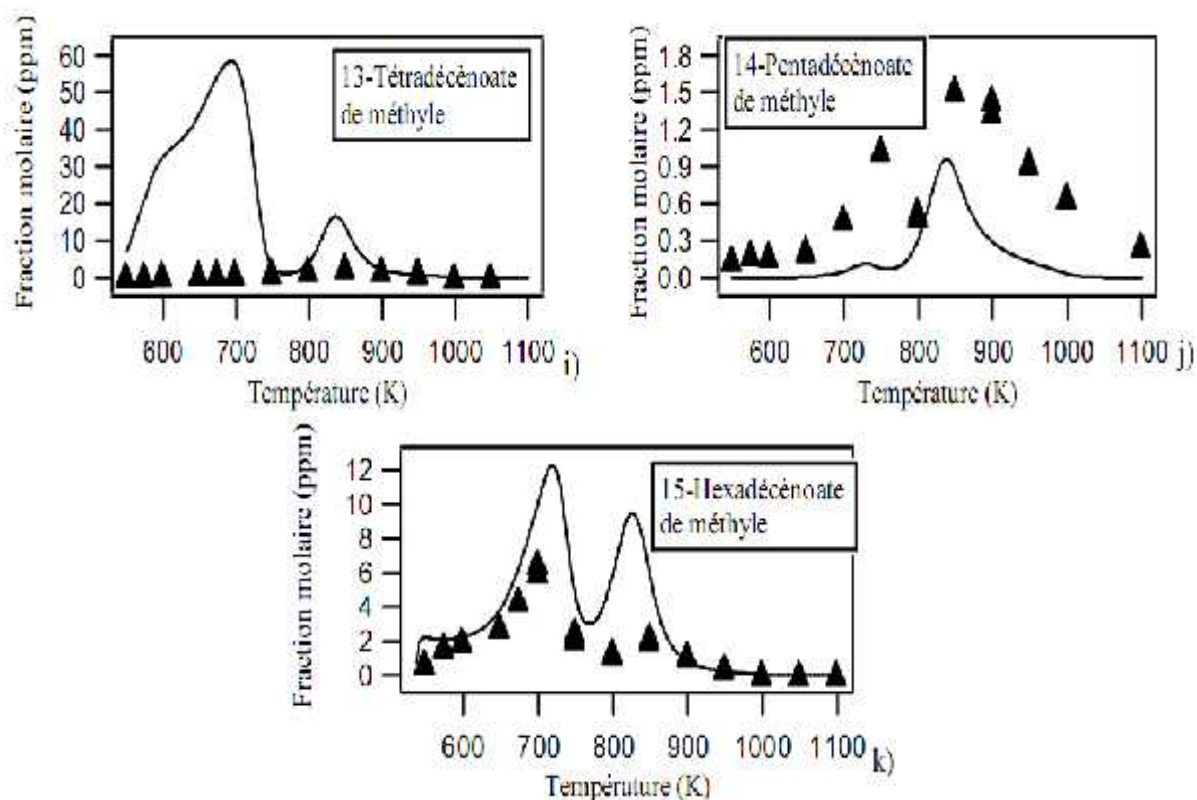


Figure 4.31 : Comparaison expérience (points) - simulation (traits) pour l'oxydation du mélange PM/n-décane – Esters méthyliques.

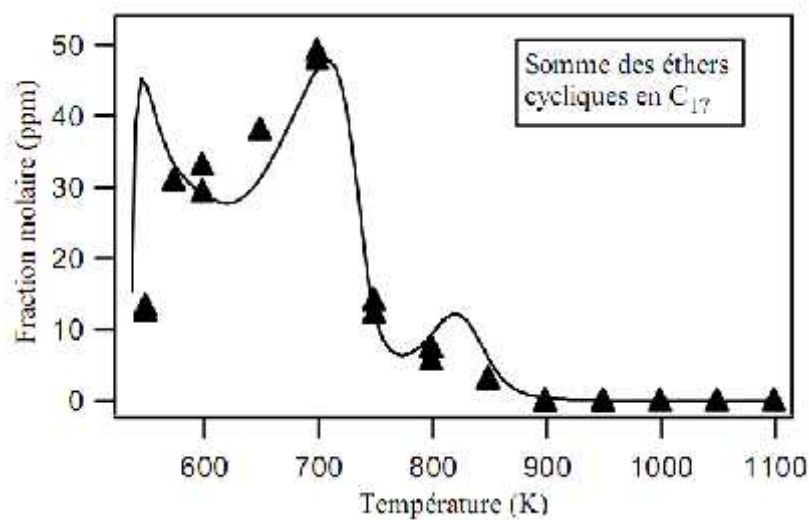


Figure 4.32 : Comparaison expérience (points) - simulation (traits) pour l'oxydation du mélange PM/n-décane – Ethers cycliques à 5 atomes dans le cycle.

Conclusion

L'oxydation d'un ester méthylique saturé contenu dans le biodiesel a été étudiée en détaille dans une large gamme de température. Les conditions de température choisies (550-1100 K) couvrent les basses, moyennes et hautes températures incluant la zone du coefficient négatif de température qui a été observée pour cette molécule .

Un nombre très important d'espèces a été identifié et quantifié (alcènes, esters insaturés et espèces oxygénées), ce qui a permis d'avoir de précieux renseignements sur la chimie de l'oxydation de cet ester .

A l'aide de la version EXGAS-ESTER, récemment développée, nous avons pu générer un mécanisme détaillé de l'oxydation du palmitate de méthyle et effectuer des simulations dont les résultats ont été comparés avec des travaux expérimentales déjà fait . De manière générale, le modèle généré par cette version reproduit assez bien les conversions des réactifs et les quantités de produits formées.

CHAPITRE V

LA MAITRISE DE LA FORMATION DES POLLUANTS



CHAPITRE V

LA MAITRISE DE LA FORMATION DES POLLUANTS

5.1 Introduction

Depuis plusieurs années, la maîtrise de la formation des polluants constitue un enjeu majeur et est devenue un sujet d'étude particulièrement important. Les polluants sont des composés formés en petite quantité lors de la combustion et qui ont peu d'impact sur le bilan énergétique. La combustion du gazole dans un moteur Diesel génère un certain nombre de résidus. Ceux-ci découlent des réactions radicalaires complexes de la combustion et dépendent essentiellement :

- Du carburant utilisé,
- De la température de fonctionnement du moteur,
- De la conception de la chambre de combustion,
- Du système d'injection.

Une combustion menée de façon la plus complète possible contribue à une production minimale de résidus. Une adéquation parfaite entre les quantités maximales de carburant et d'air contenu dans la chambre de combustion, ainsi qu'un brassage optimal, limitent la production de polluants. Ceux-ci sont généralement l'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), tous deux considérés comme non polluants et, dans de faibles proportions, une série de composés indésirables :

- le monoxyde de carbone (CO),
- des hydrocarbures imbrûlés (HC),
- les oxydes d'azote (NO_x),
- les particules de suie.

Les solutions proposées pour réduire la production de polluants passent par la mise en œuvre:

- d'un système d'injection performant,
- d'un catalyseur d'oxydation,
- d'un système de recyclage des gaz d'échappement, et
- d'un filtre à particules.

Les normes sur les émissions polluantes devenant de plus en plus sévères, il est à présent indispensable d'optimiser au mieux les systèmes de combustion. L'optimisation de la combustion dans le cylindre a consisté à rechercher les conditions optimales de température, de pression, d'homogénéité du mélange air/carburant. En particulier, l'amélioration de la qualité de l'auto-inflammation de mélanges homogènes devrait conduire à d'importants progrès sur la détermination des configurations optimales qui permettent de minimiser la formation de polluants ainsi que le bruit du moteur. Cette étape d'optimisation des phénomènes liés à la combustion peut se faire soit à partir d'observables (expériences),

soit par le biais de calculs prévisionnels (simulation) impliquant préalablement la mise en œuvre de modèles (modélisation) capables de reproduire une base d'informations expérimentales déjà disponible. Ainsi, la modélisation est un moyen intéressant permettant de limiter le nombre d'expériences nécessaires pour l'optimisation des phénomènes de combustion. Néanmoins, les modèles physico-chimiques ne sont pas encore pleinement satisfaisants, particulièrement dans le cas de la combustion homogène dite HCCI. Il existe encore peu d'éléments permettant d'avoir une connaissance précise de la nature des phénomènes mis en œuvre lors de la combustion et des moyens permettant de la contrôler. Deux types de modélisation ont été réalisées dans la littérature l'une avec un schéma cinétique détaillé (Battin-Leclerc, 2008) obtenu grâce à l'utilisation de logiciels de génération automatique (Ranzi et al., 1995 ; Warth et al., 2000), l'autre avec un schéma cinétique réduit généré manuellement (Griffiths, 1995). Par ces recherches, d'importants paramètres influençant la combustion ont pu être identifiés et ouvre la voie à une amélioration du fonctionnement des moteurs en termes de performances et d'émissions. Afin de réduire les émissions de polluants ainsi que la dépendance de l'Europe et du monde en général vis à vis des pays producteurs de pétrole, les chercheurs scientifiques ont concentré leur attention sur l'utilisation du biodiesel comme biocarburant. Concernant la production de biodiesel, la plupart des usines utilisent actuellement le méthanol comme alcool lors de la transestérification; or, le méthanol étant issu traditionnellement de produits dérivés du pétrole et le biodiesel ainsi obtenu (composé d'esters méthyliques) n'est renouvelable qu'à 90% en masse. En revanche, l'utilisation du bioéthanol comme alcool conduit à un biodiesel (composé d'esters éthyliques) qui est entièrement renouvelable ; i.e. réduit encore davantage les émissions de gaz à effet de serre (Lapuerta et al., 2008). Le biodiesel commercialisé c'est-à-dire les esters méthyliques d'huiles de colza (RME), renferment des molécules ayant entre 14 à 22 atomes de carbone.

L'objectif aujourd'hui est de réduire la formation des polluants. Il faut pour cela comprendre les mécanismes physico-chimique qui régissent la formation de ces composés minoritaires.

Nous donnons dans le présent chapitre une description rapide de ces mécanismes dans le cas de trois types de polluants particuliers : les oxydes d'azote NO_x , les hydrocarbures imbrulés et les suies. cette liste n'est pas limitative . il existe d'autres polluants comme les oxydes de soufre (SO_x) et le monoxyde de carbone CO . les composés évoqués ici sont cependant ceux qui posent le plus de problème dans le cas des foyers destinés à l'industrie de transport . La compréhension des mécanismes de formation des polluants et les techniques conduisant à la réduction des taux de production restent cependant des sujets largement ouverts.

5.2. Les différents polluants

5.2.1. Mécanismes de formation de NO en combustion

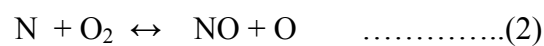
Dans les combustibles qui ne contiennent pas d'atomes d'azote ,l'oxyde d'azote est formé par trois mécanismes faisant intervenir l'azote de l'air :

- Mécanisme de Zel'dovich (thermique)
- Mécanisme par l'intermédiaire de N₂O
- Mécanisme de Fenimore (précoce)

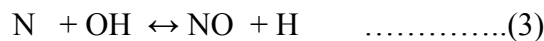
Si le combustible contient des atomes d'azote, il faut ajouter un quatrième mécanisme qui est **le mécanisme de fuel-NO**. le mécanisme thermique est prédominant à température élevées tandis que le mécanisme de NO-précoce est important dans les flammes riches. Le mécanisme par l'intermédiaire de NO₂ joue un rôle important dans la combustion très pauvre et à basse température

5.2.1.1. NO thermique

Dans sa formulation originale (zeldovitch,1947),le mécanisme de NO thermique comprend les réactions suivantes :



A ces deux réactions ,il faut ajouter la réaction suivante :



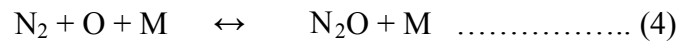
L'ensemble des trois réactions est appelé **le mécanisme de zel'dovich étendu**. D'une manière générale, la formation de NO par ce mécanisme est couplée au mécanisme de combustion du carburant. Néanmoins, dans les situations où la combustion devient complète assez vite ,et que le temps de séjour est assez long, on peut considérer que N₂, O₂,O et OH atteignent presque leur valeur d'équilibre et que N en état de quasi-stationnarité. Si, en plus, on suppose que NO n'a pas atteint son équilibre, on peut négliger les réactions inverses et écrire tout simplement :

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2K_{f1}[\text{O}]_{\text{eq}} [\text{N}_2]_{\text{eq}}$$

Il faut noter que l'énergie d'activation de la première est relativement élevée (322 KJ/Kmol) et par conséquent cette réaction a une très grande dépendance en température . Le mécanisme de NO thermique devient efficace à partir de 1800K.

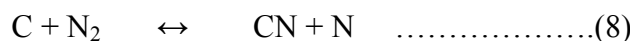
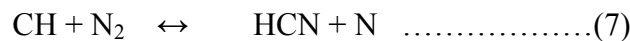
5.2.1.2. NO par l'intermédiaire de N₂O

Ce mécanisme est important dans la combustion pauvre et à basse température. Il comporte trois réactions :

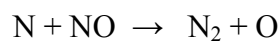


5.2.1.3. NO-Précoce

le mécanisme de Fenimore ,ou NO-précoce est essentiellement lié à la combustion d'hydrocarbures avec de l'air. Fenimore (1971) a constaté qu'une partie de la production de NO dans les flammes laminaires était produite dans les zones actives de la flamme là où NO thermique n'a pas eu encore le temps de se former .c'est pourquoi il a donné le nom NO-précoce à ce mécanisme de formation de NO. Le mécanisme de NO précoce commence par l'attaque de N₂ par des radicaux CH , C (essentiellement) et CH₂ pour former HCN et CN :



La première remarque à faire est que les radicaux CH_i et C sont produits, le radical HCN est ensuite transformé en NCO,HNCO, ou NH_i avant de former NO. La figure V.1schématise les différents chemins du mécanisme de NO-précoce. Il faut noter également que les réactions de NO-précoce sont aussi couplées aux réactions de NO thermique. En particulier la réaction inverse de (1) :



Détruit le NO-précoce formé et le transforme en N₂

5.2.1.4 . " Fuel-NO"

Certains hydrocarbures contiennent des atomes d'azote (d'origine organique) dans leur structure élémentaire. En particulier, le charbon , largement utilisé dans les centrales thermiques , contient, jusqu'à 2% en masse, d'azote .Dans la combustion de ces hydrocarbures, l'azote du carbone se transforme très rapidement en HCN. le reste du mécanisme est celui du NO-précoce (figure V.1)

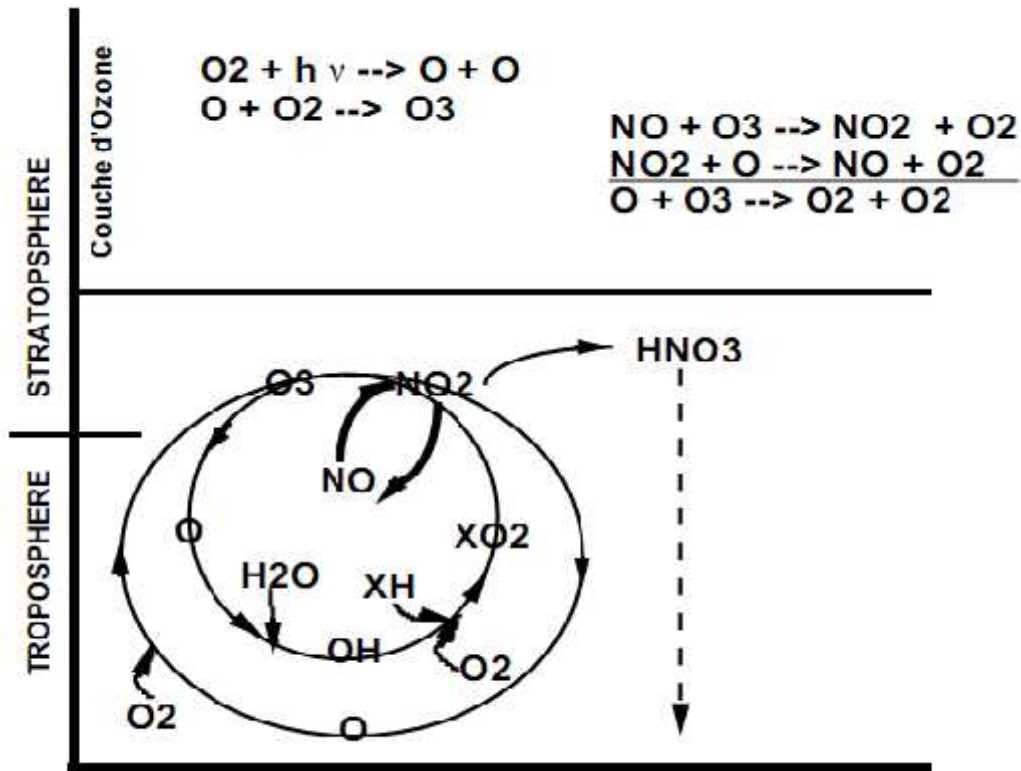
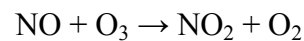


Figure 5.2: Réactions de transformation de l'ozone Troposphère

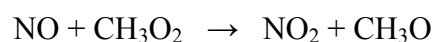
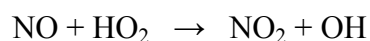
Dans la couche troposphérique les réactions suivantes sont importantes :



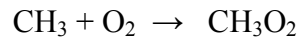
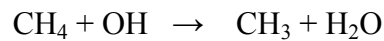
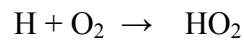
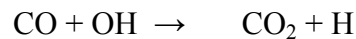
La vitesse de la première réaction, k_1 , varie avec l'intensité lumineuse et donc avec le jour et la nuit. la deuxième réaction est extrêmement rapide. Si on considère un état stationnaire, on peut écrire :

$$[\text{O}_3] = \frac{k_1 [\text{NO}_2]}{k_3 [\text{NO}]}$$

La concentration de O_3 dépend donc du rapport $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$. Les réactions suivantes :



Augmentent ce rapport et augmentent donc le taux de O₃. L'origine de HO₂ et de CH₃O₂ dans la couche troposphérique dépend des réactions stratosphériques suivantes :

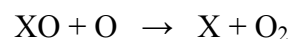
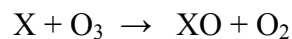


Un autre impact de NO_x dans la couche troposphérique est la formation des pluies acides en formant HNO₃ :

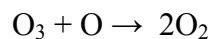


Stratosphère

La destruction de la couche d'ozone de la stratosphère peut être schématisée par les réactions suivantes :



Et donc globalement :



Le catalyseur X peut être NO, OH, CL ou Br, d'où l'importance de la présence des halogènes dans l'atmosphère (CFC en particulier) .

5.2.1.6. Indices d'émission de NO_x et normes

L'indice d'émission de NO_x est le rapport de masse de NO_x sur la masse de combustible brûlé :

$$I E \text{ NO}_x = \frac{M_{\text{NO}_x}}{M_{\text{combustible}}}$$

Cet indice est en principe sans unité mais en général on utilise des unités comme g / kg qui permettent d'éviter des chiffres trop petits . Le tableau 5.1 donne un exemple de réglementation d'émissions d'oxydes d'azote pour différents pays .

| Année | Etats-Unis | Californie | Japan | CEE |
|-------|------------|------------|-------|------|
| 1971 | - | 2.5 | - | - |
| 1972 | - | 1.9 | - | - |
| 1973 | 1.9 | 1.9 | 3.0 | - |
| 1974 | 1.9 | 1.2 | 3.0 | - |
| 1975 | 1.9 | 1.2 | 1.6 | - |
| 1976 | 1.9 | 1.2 | 1.2 | - |
| 1977 | 1.2 | 0.93 | 1.2 | - |
| 1978 | 1.2 | 0.93 | 1.2 | - |
| 1980 | 1.2 | 0.62 | 0.48 | - |
| 1981 | 0.62 | 0.43 | 0.48 | - |
| 1983 | 0.62 | 0.25 | 0.48 | - |
| 1988 | 0.62 | 0.25 | 0.48 | 0.62 |
| 1994 | 0.37 | - | - | - |
| 1996 | 0.37 | - | - | 0.37 |
| 2003 | 0.12 | - | - | - |

Tableau 5.1: limites pour différents pays des émissions d'oxydes d'azote des véhicules automobiles (en gramme de NO₂ par km parcouru)

5.2.2. Les imbrulés

Une première catégorie d'imbrulés est constituée des composés carbonés provenant d'une oxydation incomplète du combustible. Leur masse molaire est souvent très élevée, tandis que leur point d'ébullition peut être assez bas pour permettre leur condensation dans certaines parties du système considéré. Cette oxydation incomplète est due à une température insuffisante dans la chambre de combustion ou bien à une trop grande hétérogénéité du combustible. Ce peut être par exemple le cas dans un combustible solide en lit insuffisamment brassé, dont certaines zones ne seront pas portées à des températures élevées (plus de 900 K typiquement). Cela arrive également dans des brûleurs si l'injection de combustible est insuffisamment homogène ou si la richesse du mélange est mal réglée. Comme ces composés sont délicats à éliminer dans les effluents, il convient d'en limiter la formation, soit en augmentant la température de combustion, soit en utilisant une combustion étagée. Les imbrulés sont alors oxydés dans une chambre de post combustion après réinjection d'air ou d'oxygène.

Le cas des hydrocarbures lourds est particulier, compte tenu de leur toxicité. On a ainsi noté la présence de PCDD/PCDF (Poly Chloro Dibenzo Dioxine ou Poly Chloro Dibenzo Furane, hautement toxiques) dans des systèmes d'incinération d'ordures ménagères. Le mécanisme de formation des PCDD/PCDF n'est pas très clair. Trois causes possibles ont été identifiées : la présence dans le combustible, la formation par oxydation incomplète des cycles benzéniques en présence de chlore dans la flamme, et la formation à la surface des particules de suie et de cendres volantes. Des schémas cinétiques ont été proposés pour

expliquer la formation des PCDD/PCDF. Les hydrocarbures cycliques ne sont pas les seuls à conduire à des imbrulés. tous les hydrocarbures assez lourds peuvent conduire à des imbrulés potentiellement toxiques. Le moyen d'éviter la formation de ces hydrocarbures semble être d'améliorer la qualité du mélange du milieu réactif, et donc de l'homogénéité du champ de température, ainsi que d'éviter les phénomènes de trempe dans la zone de post-flamme, ce qui souligne l'intérêt des systèmes de post-combustion ou de combustion étagée.

Les cendres de combustion constituent une autre catégorie d'imbrulés produits avec des combustions solides. Il s'agit de la partie non oxydable du combustible (composés minéraux, silicates, etc ...). dans un certain nombre de combustible, on peut de plus avoir des composés métalliques. C'est le cas des déchets par exemple ou de certain combustibles solides (charbon, lignites, etc ...).

le tableau 5.2 présente les métaux les plus couramment rencontrés, ainsi que leurs température d'évaporation qui se trouve dans la gamme de s températures atteintes lors d'un processus de combustion. Il peut donc y avoir émission de vapeurs métalliques par les systèmes de combustion. Ces vapeurs peuvent ensuite conduire à la formation d'oxydes métalliques, souvent nocifs pour l'environnement dans le cas de métaux lourds.

| Métal | Température d'évaporation (K) | Produit |
|-----------|-------------------------------|------------------------------------|
| Chrome | 1886 | CrO ₃ /CrO ₂ |
| Nickel | 1483 | 2)OH(Ni |
| Beryllium | 1327 | Be(OH) ₂ |
| Argent | 1177 | Ag |
| Barium | 1122 | Ba(OH) ₂ |
| Thallium | 994 | Tl ₂ O ₃ |
| Antimoine | 933 | Sb ₂ O ₃ |
| Plomb | 900 | Pb |
| Selenium | 591 | SeO ₂ |
| Cadnium | 487 | Cd |
| Osnium | 314 | OsO ₄ |
| Arsenic | 305 | As ₂ O ₃ |
| Mercure | 290 | Hg |

Tableau 5.2: Température d'évaporation des métaux le plus souvent rencontrés dans les combustibles solides et leur produit de combustion.

Les métaux peuvent également se condenser dans les parties froides du système d'incinération, former de petites particules solides et apparaître dans les cendres volantes. Il est alors facile de les capturer dans les systèmes de dépoussiérage des fumées, par filtrage mécanique ou électrofiltration en particulier. Mais le problème n'est pas alors résolu. En effet, il faut tenir compte d'un éventuel lavage des cendres et de la dissolution des composés métalliques. On doit donc stocker ces cendres dans une décharge contrôlée, ce qui revient assez cher. On peut difficilement empêcher la formation de ces composés métalliques volatils, si ce n'est en abaissant la température, au risque d'augmenter la quantité d'imbrulés...

Il faut de plus tenir compte de phénomènes chimiques complexes. C'est ainsi que la présence de chlore peut fortement influencer les conditions d'évaporation des métaux.

L'une des solutions proposée pour l'inactivation de ces résidus consiste à vitrifier les cendres produites par la combustion afin de capturer les composés métalliques dans une matrice amorphe (du type verre). La vitrification se fait soit par des torches à plasma, soit par des brûleurs à hautes températures à oxygène pur. L'innocuité à long terme des produits vitrifiés est cependant en cours d'études, afin de permettre leur utilisation sous forme de remblai de travaux publics par exemple, et de ne plus les stocker en décharge contrôlée, ce qui rendrait compétitif l'adjonction d'unités de vitrification des cendres aux systèmes d'incinération. Les résidus imbrulés issus directement du foyer (mâchefers) contiennent également des composés métalliques, mais dans des concentrations beaucoup plus faibles.

5.2.3. Les suies

Les particules de suies qui se forment dans certains régimes de combustion ne sont qu'un type particulier d'imbrulés. Nous les traiterons cependant ici plus en détails compte tenu de leur grande importance pratique. Dans certaines configurations, la flamme se stabilise dans des régions particulièrement pauvres en oxygène. La combustion est alors très incomplète, et on a production non seulement de monoxyde de carbone CO et d'hydrocarbures imbrulés CH_x , mais également de particules de carbone appelées suies.

D'un point de vue économique, il est souvent peu souhaitable de rejeter du carbone imbrulé dans l'atmosphère, d'autant plus que, comme on le verra plus loin, le mode de formation de ces particules est très lié aux cycles benzéniques, et donc ces particules sont potentiellement dangereuses pour la santé. Pourtant, la production de suies peut être souhaitée : la présence de particules de carbone engendre un très fort transfert radiatif dans la flamme (c'est la partie jaune, éclairante, de la flamme d'une bougie), souvent utile dans des fours ou des brûleurs industriels. Cet effet est à l'origine de l'utilisation des flammes pour l'éclairage (hydrocarbures lourds, acétylène, huile, etc...). Une flamme de couleur jaune-orangée très lumineuse dénote très souvent la présence de suies dans la zone de réaction même si celle-ci est réoxydée par la suite et ne quitte pas le brûleur. L'effet radiatif des suies est tel qu'il joue un rôle non négligeable dans la propagation des incendies. Enfin, les particules de suie de petite taille produites sous le nom de " noir de fumée " ou " noir de carbone " interviennent dans la fabrication de certains caoutchoucs (pneumatiques) ou encres d'imprimerie.

Pour toutes ces raisons, il est important de mieux comprendre les mécanismes conduisant à la formation des suies. La transformation de molécules d'hydrocarbures en particules de carbone est particulièrement complexe. Ces phénomènes concernent une large étendue d'échelles de taille : depuis l'échelle moléculaire, avec la cinétique chimique, jusqu'à l'échelle macroscopique, avec l'agrégation des particules de carbone. On peut identifier une suite de phénomènes physico-chimiques intervenant dans la formation des suies (voir figure 5.3) :

- Formation de molécules et radicaux hydrocarbonés fortement insaturés.
- Formation d'hydrocarbures aromatiques (dérivés benzéniques).

- Formation d'hydrocarbures de très fortes masses molaires (PAH, fulérènes).
- Croissance des particules par condensation surfacique.
- Coagulation des particules de suie.

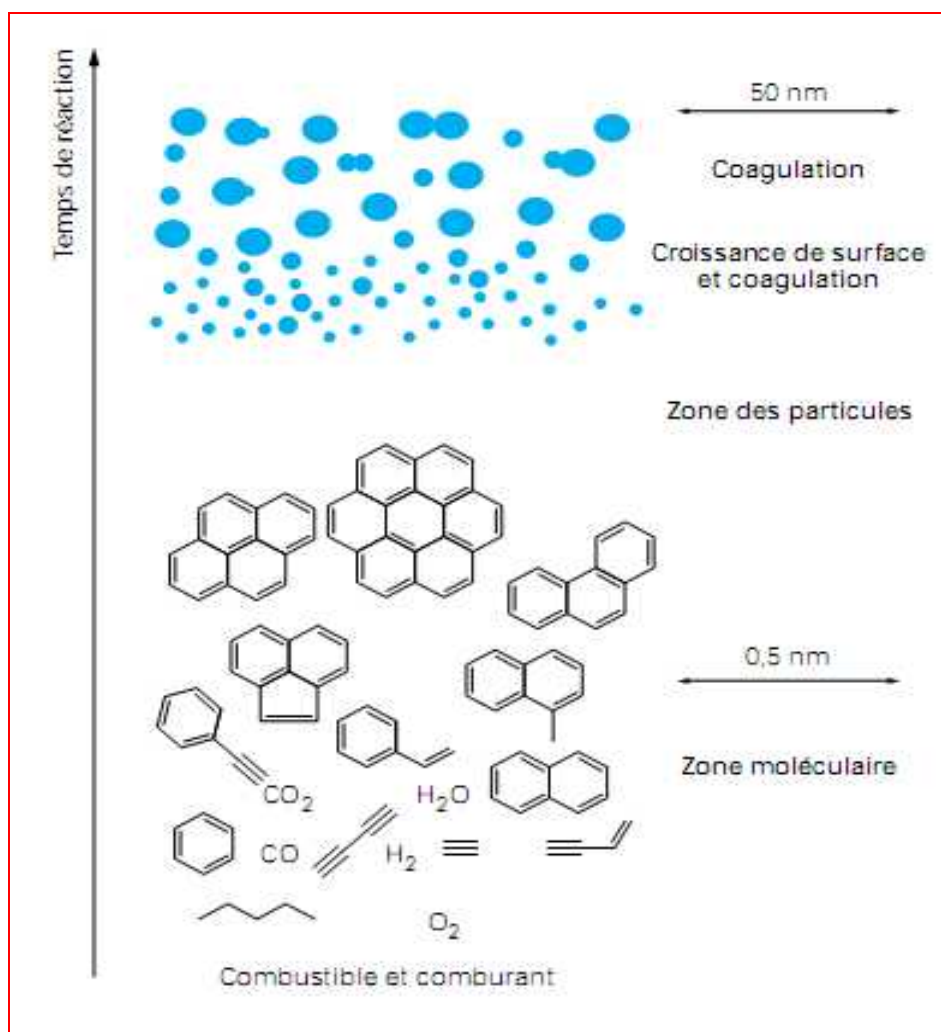


Figure 5.3 Les principales étapes de la formation des suies

5.2.3.1 Formation des hydrocarbures insaturés

Dans une zone de réaction pauvre en oxygène (flamme prémélangée avec $\phi > 1$, ou flamme de diffusion par exemple), l'oxydation est incomplète. Au lieu de former des produits de combustions simples (comme CO_2 , H_2O ou CO) certains radicaux hydrocarbonés se recombinent et conduisent à la formation d'hydrocarbures insaturés stables (alcènes ou alkyls par exemple). Les équilibres chimiques sont en effet déplacés du fait de la trop grande concentration en oxygène. Le plus simple et le prototype de ces hydrocarbures insaturés est l'acétylène (C_2H_2) présent dans toutes les cinétiques chimiques d'hydrocarbures. Notons que l'acétylène peut aussi être initialement présent dans le combustible, ce qui sera évidemment une cause d'augmentation du taux de formation des suies.

5.2.3.2 Formation des cycles

les premiers cycles benzéniques se forment par addition des hydrocarbures insaturés, une fois encore par déplacement des équilibres dû au déséquilibre de concentration hydrocarbure/oxygène. Plusieurs chemins réactionnels sont possibles en fonction de la température. La figure V.4 propose un tel schéma extrait de la littérature. L'acétylène joue un rôle clef dans les chemins réactionnels proposés pour la formation des cycles benzéniques.

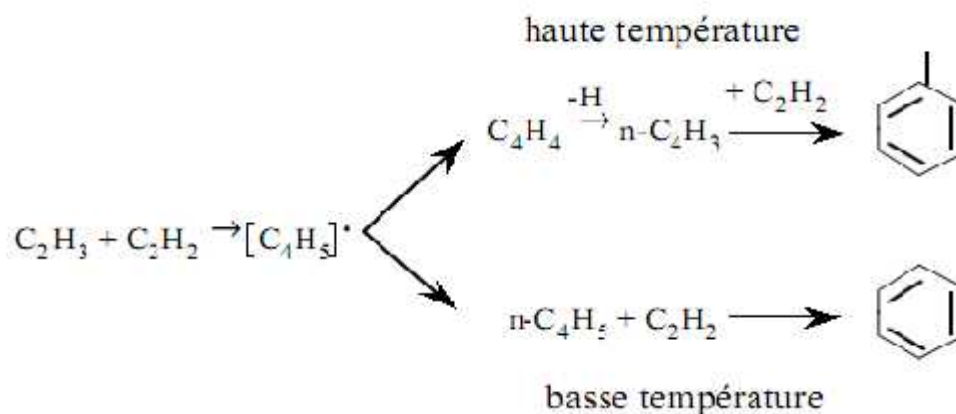


Figure 5.4: Chemin réactionnel de la formation des cycles benzéniques.

5.2.3.3. Formation des hydrocarbures polycycliques

une fois formés et toujours en l'absence d'oxygène, les cycles polymérisent pour conduire à la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH). Les hydrocarbures formés sont très complexes. Leur masse molaire est de l'ordre de quelques centaines de grammes. Le nombre d'atomes de carbones impliqués par molécule est de l'ordre de 20 à 40 et la taille caractéristique des plus grosses structures est de l'ordre du nanomètre. Des formations de plus grande taille peuvent être atteintes : on peut ainsi citer des polymères de cycles benzéniques qui prennent une forme sphérique, type ballon de football, il s'agit de la famille des fulérènes en C_{60} . Les PAH ne croissent pas seulement par polymérisation des aromatiques, mais aussi par addition directe de radicaux plus légers (C_2H_2 par exemple). Compte tenu de la complexité des hydrocarbures présents il devient difficile de proposer un mécanisme détaillé pour la formation des PAH. On notera cependant que la présence d'aromatiques initialement dans le combustible est susceptible d'accroître le taux de formation des PAH et donc des suies. La qualité du combustible joue donc un rôle important. Enfin, si certains composés sont présents dans la flamme (les halogènes en particulier), ils peuvent intervenir dans la formation des PAH, et conduire à l'apparition de composés particulièrement nocifs (dioxyne par exemple avec le chlore).

5.2.3.4. Coagulation

Les PAH formés constituent des noyaux de particules qui croissent suivant deux mécanismes différents. Tout d'abord, l'addition de radicaux insaturés à la surface des PAH continue. Ce phénomène est responsable en grande partie de la fraction massiques des suies dans les gaz brûlés. Là encore, il est difficile de proposer un mécanisme compte tenu du grand nombre d'espèces mises en jeu et de la complexité du phénomène. Un autre mécanisme est responsable de la croissance des noyaux de particules des suies. Il ne s'agit plus d'un mécanisme chimique, mais d'un phénomène purement mécanique : les particules les plus petites interagissent avec les plus grosses et coalescent. C'est une coalescence purement mécanique des particules de suies où des phénomènes électrostatiques sont susceptibles de jouer un rôle. Cette coalescence est responsable de la taille finale des particules de suie. Celle-ci est typiquement de l'ordre d'un à quelques micromètres. La figure 5.5 présente une microphotographie d'une particule de suie (dans le cercle blanc) captée dans un filtre (structure alvéolaire à l'arrière plan). La forme de la particule due à la coalescence de particules plus petites est clairement visible. Sa taille est de l'ordre de 1 à 2 micromètre. Cette petite taille des particules explique leur excellente pénétration des alvéoles pulmonaires et leur nocivité.

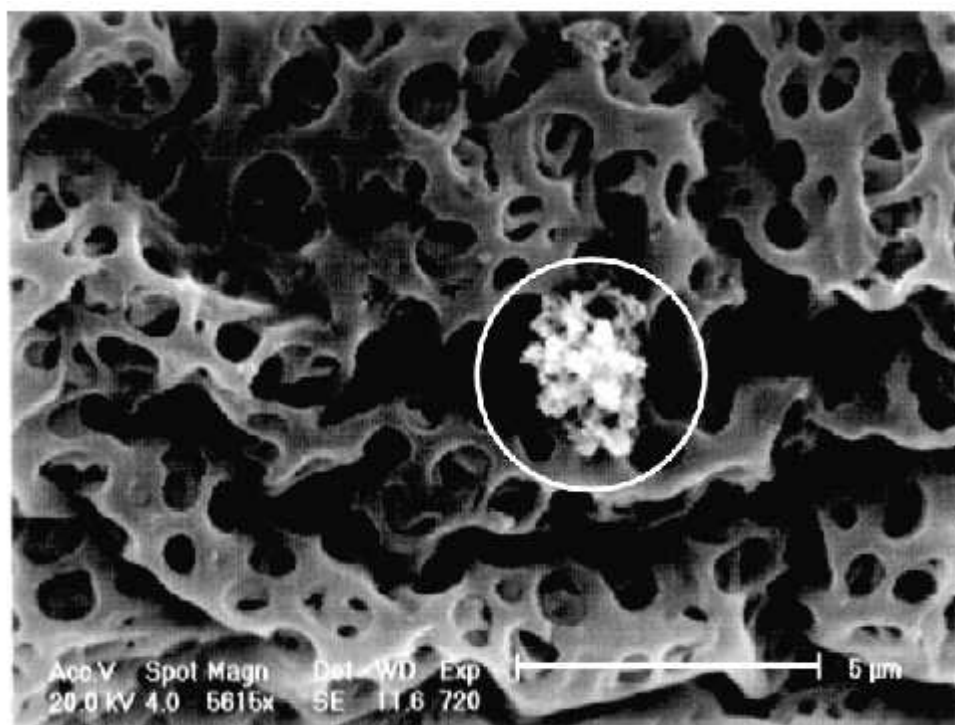


Figure 5.5: Microphotographie d'une particule de suie captée dans un filtre, la structure alvéolaire visible en arrière plan est celle du filtre qui a servi à capturer les suies (courtesy of Ed. Haile).

Comme on vient de le voir, les mécanismes de formation des suies sont très complexes. Ils font appel à des phénomènes chimiques (concernant l'acétylène, les aromatiques et les PAH), mais aussi à des phénomènes mécaniques (coagulation). Les

interactions entre ces phénomènes sont encore mal comprises, et le chemin est encore long avant d'espérer une modélisation prédictive de la formation des suies dans les systèmes réels.

5.3. Bilan d'émissions de polluants atmosphériques pour les biodiesels

Des nombreuses études ont été réalisées pour évaluer l'impact des biocarburants sur les émissions des polluants dans l'atmosphère. Cependant, il est à noter que la composition des carburants a sensiblement évolué ces dernières années (forte diminution de la teneur en aromatique et en soufre). Les résultats des travaux réalisés ne peuvent en général pas être comparés directement les uns aux autres, les méthodologies utilisées et les cycles étudiés étant la plupart du temps différents.

5.3.1.Cas des huiles végétales pures

La communauté de communes du villeneuvois a mené en 2006 une expérimentation , en partenariat avec l'Institut Français des Huiles Végétales Pures, sur l'utilisation d'un carburant contenant 30% d'HVP de tournesol sur des 10 véhicules de collecte des déchets ménagers pendant une période d'une année. Les premières analyses ont été réalisées à l'issue de cette période. Les gaz d'échappement ont été mesurés par la société top machine aquitaine. Les résultats de ces analyses sont positifs et ont montré une diminution des émissions de CO, CO₂ et d'HC.

Au Danemark, des tests ont été réalisés par le centre danois de technologie sur les huiles végétales sur l'utilisation d'huile végétale de colza et son impact sur les émissions de gaz. Les principaux résultats sont présentés dans le tableau suivant et concernent les émissions d'un véhicule de type Volkswagen Golf 1.6D 1984 (moteur aux normes d'émissions Euro 1).

| | CO(g/Km) | THC(g/Km) | NO _x (g/Km) | PM(g/Km) |
|-----------------------------|----------|-----------|------------------------|----------|
| Gazole | 1,00 | 0,35 | 0,53 | 0,12 |
| Huile de colza | 0,58 | 0,13 | 0,43 | 0,07 |
| % différentiel Huile/Gazole | -42% | -69,2% | -18,9% | -41,7% |

Tableau 5.3 : impact de l'utilisation d'huile végétale de colza en comparaison avec le gazole

5.3.2.Cas des EMHV

l'IFP a mené des essais en 2000 sur des moteurs aux normes d'émissions Euro 2, réglés pour une application bus, sans post-traitement des gaz d'échappement. Les résultats sont synthétisés dans le tableau ci-après et mettent en évidence un impact favorable de l'utilisation d'EMHV à 30% sur les émissions dans l'atmosphère des principaux polluants:

| | Teneur en EMVH | Oxyde d'azote (NOX) ² | Monoxyde de carbone (CO) ² | Hydrocarbures imbrûlés (HC) ² | Particules ² | Fumées ³ |
|--------------------------------|----------------|----------------------------------|---------------------------------------|--|-------------------------|---------------------|
| Gazole (Euro2000) | 0 | 6,09 | 0,41 | 0,31 | 0,0613 | 0,744 |
| EMVH à 30% | 30 | 5,83 | 0,36 | 0,27 | 0,0499 | 0,593 |
| % différentiel EMVH30 / gazole | | -4,30% | -12,20% | -12,90% | -18,60% | -20,30% |

Tableau 5.4 : Impact de l'EMHV sur la pollution de l'air par rapport au gazole pur (d'après IFP 2000)

Par ailleurs, l'EMHV ne contenant que des traces de soufre, son utilisation réduit les émissions des dérivés soufrés (SO₂, SO_x). Enfin, sa biodégradabilité est quasi-complète.

En 2002, l'US EPA (United States Environmental Protection Agency) publie ses résultats d'analyse de l'impact des émissions dues à l'utilisation de biodiesel utilisé en mélange (à un taux de 20% en volume) comme carburant pour la flotte de poids lourds aux Etats-Unis. Ces travaux consistent en une analyse basée sur des résultats d'essais de sources diverses dont les données sont disponibles et diffusées de manière publique. Ils concernent les poids lourds puisque la majorité des données récoltées traitaient de ce type d'engins. Les données analysées datent de 1997. Une analyse statistique a permis d'établir une corrélation entre la concentration en biodiesel dans un carburant diesel conventionnel et les modifications d'émissions des principaux polluants atmosphériques

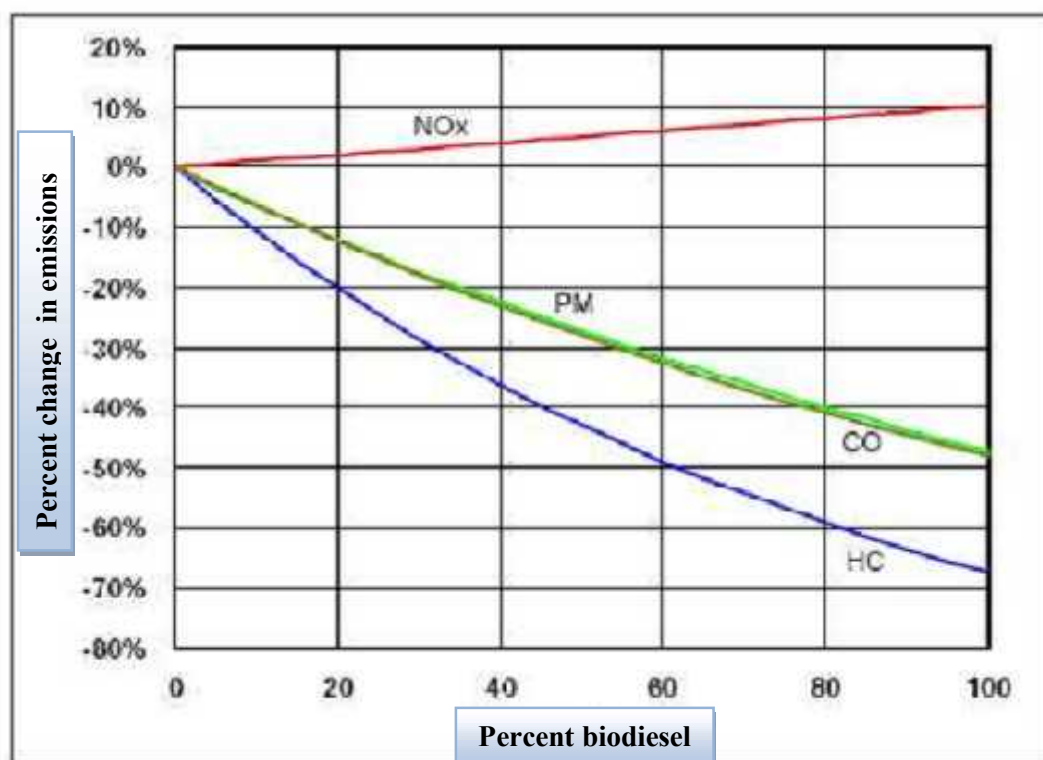


Figure 5.6 : Impact des émissions de biodiesel selon le pourcentage en mélange (EPA, 2002)

Un des mélanges les plus utilisés contient 20% en biodiesel et 80% en gazole. Les principaux résultats pour mélange sont présentés dans le tableau suivant.

| | Percent change in emissions |
|-----------------|-----------------------------|
| NO _x | + 2.0 % |
| PM | -10.1% |
| HC | -21.1% |
| CO | -11.0% |

Tableau 5.5 : impact des émissions de biodiesel (mélange 20% en volume) par rapport au gazole pur (EPA,2002)

Une réduction des émissions a été mise en évidence pour la plupart des polluants, les impacts différant d'un composé à un autre. En revanche, aucune différence significative n'a pu être mise en évidence concernant les émissions de CO₂. Cette analyse a aussi fait apparaître des impacts différents selon le type de biodiesel utilisé (Soja, Colza ou graisses animales) mais pas en fonction de l'année de fabrication des engins.

5.4. Conclusion et perspectives

Les biocarburants semblent présenter de nombreux avantages en termes d'impacts environnementaux. Leurs filières de production présentent des bilans énergétiques et des bilans d'émissions de GES plus favorables que pour les carburants classiques d'origine fossile. En ce qui concerne les émissions dans l'atmosphère des principaux polluants, les études réalisées sont nombreuses et traitent de cas divers (pourcentage de biocarburant utilisé en mélange à l'essence ou au gazole, types et âges des véhicules testés, polluants mesurés...) rendent difficile une comparaison directe des résultats. **D'une manière générale, l'utilisation de biocarburants semble émettre des quantités moindres en polluants atmosphériques.**

- Ceci est essentiellement marqué pour les émissions de CO et d'HC, en particulier avec la filière des HVP avec des diminutions de l'ordre de 50% pour ces deux polluants. L'utilisation de bioéthanol a permis de constater des diminutions allant de 10 à 40% pour le CO et d'environ 20% pour les HC. L'utilisation du biodiesel permettraient des réductions d'émissions autour de 10 à 15% pour le CO, et de 15 à 20% pour les HC.
- L'utilisation des biocarburants ne semble pas avoir d'influence significative sur les rejets directs de CO₂ (réduction en moyenne de 1 à 2%). Ces valeurs concernent bien évidemment les émissions directes de CO₂, c'est-à-dire les rejets à l'échappement et ne tiennent pas compte de l'ensemble de la filière.
- L'impact de l'utilisation des biocarburants sur les émissions d'oxydes d'azote est plus difficilement synthétisable. En effet, les études présentent des résultats qui diffèrent, parfois positifs parfois négatifs, selon l'étude réalisée. une tendance à la hausse des émissions de NO_x semble cependant être rencontrée plus fréquemment.
- Enfin, l'introduction de biodiesel donne des résultats positifs sur les émissions de particules avec une réduction de l'ordre de 20% lors d'une utilisation d'un mélange à hauteur de 30% en biodiesel. L'utilisation des HVP semble contribuer à une réduction des émissions de particules de l'ordre de 40%.

Perspectives

- ✓ Les carburants d'origine végétale ne perturbent pas le cycle du carbone et évitent ainsi l'effet de serre. Les plus courants sont les éthers ou les alcools pour le moteur à allumage commandé, l'éthylterbutyléther (ETBE) et le méthanol. Pour le moteur Diesel, il s'agit des esters d'huiles végétales, notamment les esters d'huile de colza.
- ✓ L'hydrogène, que nous avons déjà présenté précédemment, est un des combustibles du futur puisqu'il ne produit pas de CO₂ et ne contribue pas à l'effet de serre. De plus, il peut être obtenu à partir de l'eau sans perturber son cycle. Le seul polluant formé au cours de sa combustion est le monoxyde d'azote (NO). Son efficacité est de 15 à 25 % supérieure à celle de l'essence. L'inconvénient majeur de ce carburant reste son stockage puisqu'il est explosif.

D'autres types de moteurs pourraient contribuer à la réduction de la formation de polluants.

- ✓ Le moteur électrique a le désavantage d'avoir des batteries de poids élevé. De plus, son autonomie est assez faible (100 km) et le temps de recharge est long (8 h).
- ✓ Le moteur à double motorisation combine le moteur électrique utilisé à basse vitesse et le moteur thermique à grande vitesse. Ce compromis permet d'utiliser le moteur électrique en milieu urbain, ce qui contribue à réduire la pollution.
- ✓ Le moteur hybride est un moteur électrique qui produit de l'électricité par turbine à gaz. La vitesse est constante, il fournit un bon rendement et il est moins polluant que l'essence.
- ✓ Les piles à combustible permettent la production électrochimique d'électricité à partir d'un combustible sans émission de polluants.

Actuellement, de nombreuses recherches s'effectuent sur les piles à hydrogène, à méthanol ou à essence.

Afin de réduire la pollution engendrée par les énergies fossiles(charbon, pétrole et gaz naturel), d'autres sources d'énergie sont utilisées, telles que la biomasse, l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, l'énergie solaire, l'énergie géothermale, l'énergie des déchets.

CONCLUSION GENERALE

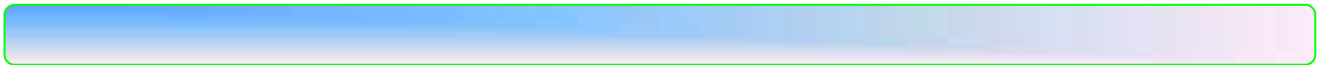


CONCLUSION GENERALE

En raison de la complexité de leur composition, l'étude de l'oxydation des gazoles et des carburants biodiesel nécessite de choisir des molécules modèles représentant ces mélanges.

Dans ce contexte nous avons sélectionné une molécule qui peut représenter le gazole : le n-décane, souvent considéré comme molécule modèle des paraffines contenues dans les gazoles, ainsi qu'une molécule représentant le carburant biodiesel : le palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$, ester méthylique saturé). Pour information L'étude expérimentale de l'oxydation de cette molécule a été déjà fait par le chercheur hakka Mohamed en utilisant un réacteur auto-agité par jets gazeux, à une richesse de 1, des températures comprises entre 550 et 1100 K, à pression atmosphérique et à un temps de passage constant de 1,5 s. La formation d'un nombre important d'espèces a été observée parmi lesquelles figurent des oléfines, des diènes, des esters méthyliques insaturés, des éthers cycliques avec différentes tailles de cycle. Grâce au logiciel EXGAS, des mécanismes cinétiques détaillés de l'oxydation des molécules étudiées ont été générés et validés par comparaison avec les résultats expérimentaux qui a été fait par le chercheur susmentionné à l'université de NANCY.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Hayat Bennadji**, combustion des esters éthyliques d'huiles végétales comme additifs au pétrodiesel, thèse de doctorat, Octobre 2010
- [2] **Casimir Togbe**, Etude cinétique de l'oxydation de constituants de biocarburants et composés modèles : formation de polluants, Thèse de doctorat, octobre 2010.
- [3] **Frédéric Buda**, Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures, thèse de doctorat, mars 2006.
- [4] **Mohammed Hichem Hakka**, Etude de l'oxydation en phase gazeuse de composants des gazoles et des biocarburants Diesel, thèse de doctorat, janvier 2010.
- [5] **McCormick, R.L., J.R. Alvarez, M.S. Graboski**, "NOx Solutions for Biodiesel," Colorado School of Mines, August 31, 2001
- [6] **Peterson, C., D. Reece, J. Thompson, S. Beck, C. Chase**, "Development of Biodiesel for Use in High Speed Diesel Engines," University of Idaho, presentation at Sixth National Bioenergy Conference, Oct. 2-6, 1994.
- [7] **Smith, J.A., D.L. Endicott, R.R. Graze**, "Biodiesel Engine Performance and Emissions Testing", Caterpillar Technical Center, May 1998
- [8] **Murayama, T., Y. Oh, N. Miyamoto, T. Chikahisa, N. Takagi, K. Itow**, "Low Carbon Flower Buildup, Low Smoke, and Efficient Diesel Operation with Vegetable Oils by Conversion to Mono-Esters and Blending with Diesel Oil or Alcohols," SAE paper no. 841161
- [9] **Suda, K.J.**, "Vegetable Oil or Diesel Fuel - A Flexible Option," SAE paper no. 840004
- [10] **Alfuso. S., M. Auriemma, G. Police, M.V. Prati**, "The Effect of Methyl-Ester of Rapeseed Oil on Combustion and Emissions of DI Diesel Engines," SAE paper no. 932801
- [11] **AKIH-KUMGEH B., BERTHORSON J.F.** (2009). Autoignition of methyl butanoate as a biodiesel surrogate. 21st ICDERS – July 27-31, 2009 – Minsk.

[12] **BALLERINI D.** (2007). Le plein de biocarburants ? Editions Technip, Paris.

[13] **BELMEKKI N.** (2001). (Etude de l'oxydation de composés insaturés en tube à onde de choc. Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.

[14] **BIET J., HAKKA M.H., WARTH V., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F.** (2008). Experimental and modeling study of the low-temperature oxidation of large alkanes. *Energ. Fuels*, 22, p. 2258-2269.

[15] **DEMIRBAS A.** (2005). (Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transestérification methods. *Progress in Energy and Combustion science*, 31, p. 466-487.

[16] **BLUROCK E.S.** (2004). Detailed mechanism generation: Generalized reactive properties as reaction class substructures. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 44, p. 1336-1347.

[17] **Sharp, C.A.**, "Emissions and Lubricity Evaluation of Rapeseed Derived Biodiesel Fuels", Southwest Research Institute, Final Report for Montana Department of Environmental Quality, November 1996

[18] Energies Nouvelles: <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr>

[19] GRI-mech 3.0:
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html