

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
جامعة عمار تليجي بالأغواط
كلية العلوم و الهندسة
قسم الهندسة الميكانيكية
Université Amar Telidji de Laghouat
Faculté des Sciences et des Sciences de l'ingénieur

Département de Génie Mécanique



Mémoire de magister

Spécialité Energétique
Option: Systèmes Thermiques et Energétiques

Presentée par : DAREM Mustapha

THEME

***Simulation Numérique de la Combustion du P.R.F.(X)
dans un P.S.R***

Soutenu le : 04 octobre 2011 devant le jury compose de:

President :	Pr. SEBAA Mohamed	Professeur
Examineurs:	Dr.BENCHATTI Ahmed	Maitre de conferences
	Dr.MEDJELLED Ahmed	Maitre de conferences
Rapporteur :	Dr. AOUISSI Mokhtar.	Maitre de conferences

Remerciements

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, AOUISSI MOKHTAR maître de conférence à l'université Amar Tlji pour sa confiance, ses judicieux conseils et son grande disponibilité tout au long de la thèse

Je remercie vivement tous les enseignants du Département de Génie Mécanique

Je tiens à remercier aussi mes collègues de post graduation qui m'ont toujours encouragé et partagé avec moi des précieux moments de discussions fructueuses qui étaient toujours utiles pour l'avancement du travail de ce mémoire.

Enfin, je remercie toute personne ayant pu, de près ou de loin, apporter une aide ou une contribution pour mener à terme ce travail

Dédicaces

*Je dédie cet humble travail à :
A mon cher père à ma mère qui me sont toujours les
plus chers,
A toute ma famille en particulier mes chères petites
filles Samah et Douaa
A tous mes amis.*

Mustapha

SOMMAIRE

<i>Nomenclature</i>	<i>II</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>III</i>
<i>Introduction</i>	01
<i>Chapitre I Chimie des hydrocarbures</i>	04
I-1. Les Familles Des Hydrocarbures.....	05
I-1.1. Les Alcanes (Paraffines).....	05
I-1-1-A. Les N-Paraffines.....	05
I-1-1-B. Les Iso Paraffines.....	06
I-1-2. Les Cyclo-Alcanes (Naphtènes).....	07
I-1-3. Les Alcènes (Oléfines).....	08
I-1-4. Les Alcynes (Acétyléniques).....	09
I-1-5. Les Aromatiques.....	09
I-1-6. Dérivés D'hydrocarbures.....	11
I-1-6-A. Les Alcools.....	12
I-1-6-B. Les Ethers.....	12
I-1-6-C. Les Esters.....	13
I-1-6 D. Les aldéhydes et les cétones.....	13

Chapitre II-Généralités sur la combustion

II- 1 Notion Sur La Combustion.....	16
Ii-2 Classification Des Flammes.....	17
Les Nombres Adimensionnels.....	18
Ii-2-1 Zone Des Flammes Laminaires.....	20
Ii-2-2 Zone Des Flammes Turbulentes.....	20
Ii-2-2-1 Régime Des Flammelettes.....	20
Les Flammes Plissées.....	20
Les Flammes Déchirées.....	21
Ii-2-2-2 Régime Des Flammes Epaissies.....	21
Ii-2-2-3 Zone Des Réactions Distribuées.....	21
Ii- 3 Structure D'une Flamme.....	21
Ii -4 Propagation Des Flammes.....	23
Iv-4-1 La Déflagration.....	23
Ii-4-1-1 Formation Et Structure D'une Flamme.....	23
Ii-4-1-1-1 Domaine D'inflammabilité.....	24
Ii-4-1-1-2 Phénomène D'inflammation.....	25
Ii-4-2 La Détonation.....	26
Ii 4-2-1 Structure et propagation des détonations.....	26

CHAPITRE III Mécanisme d'oxydation des hydrocarbures

III-1 Schémas D'oxydation Des Hydrocarbures.....	28
III-1-1. Les Différents Domaines De Températures.....	28
III-1-2. Schéma D'oxydation Des Alcanes.....	30
III-1-2-A. Mécanisme De Basses Températures.....	30
III-1-2-B Mécanisme D'oxydation Dans Le Domaine NTC.....	32
III-1-2-C. Mécanisme De Hautes Températures.....	32
III-1-3. L'oxydation Du N-Heptane.....	35
III-1-4. L'oxydation De L'isooctane.....	39
III-2 Mécanismes De Formation De Composés Polluants.....	40
III-2-1. Mécanisme De Formation Du CO.....	40
III-2-2. Mécanisme De Formation Des No _x	41
III-2-2-1. Le Mécanisme Thermique.....	42
III-2-2-2. Le Mécanisme De Formation Du NO Par L'intermédiaire De N ₂ O.....	42
III-2-2-3. Le Mécanisme « Précoce ».....	42
III-2-2-4. Le Mécanisme De Fuel-NO.....	44
III-2-3. La Formation Des Hydrocarbures Imbrûlés.....	45
III-2-4 La Formation Des Composés Organiques Volatiles.....	46
III-2-5. La Formation Des Particules.....	46
III-3 Mécanismes Cinétiques D'oxydation Des Hydrocarbures.....	47
III-3-1 Introduction.....	47
III-3-2 Les Schémas Simplifiés.....	48
III-3-3 Schémas Globaux A Une Seule Réaction.....	48
III-3-4 Les Schémas Globaux A Deux Réactions.....	49
III-3-5 Les Schémas Semi-Globaux A Plusieurs Etapes.....	50
III-3-6 Les Schémas Quasi-Globaux.....	50
III-3-7 Les Mécanismes Cinétiques Détaillés.....	51
III-3-8 Le Mécanisme Réactionnel.....	52

Chapitre IV Simulation

IV-1 Description Du Modèle.....	56
IV-1-1 Le Réacteur Parfaitement Agité.....	56
IV-1-2 Le Carburant Et Son Mécanisme.....	57
IV-1-3 Paramètres De Modélisation.....	57
IV-2 Simulation.....	59
IV-3 Résultats Et Discussions.....	59
IV-3 1- Effet De La Pression (Pour T = 1 Ms).....	59
IV-3.1.1- La Température.....	60
IV-3.1.2- Le Monoxyde De Carbone CO.....	61
IV-3.1.3- Le Dioxyde De Carbone CO ₂	62

IV-3.1.4- La Vapeur D'eau H ₂ O.....	63
IV-3.1.5- Le Monoxyde D'azote NO.....	64
IV-3.1.6- L'acide Cyanhydrique HCN.....	65
IV-3.1.7- Protoxyde D'azote N ₂ O.....	67
IV-3.1.8- Oxyde D'azote NO ₂	68
IV-3.1.9- Les Hydrocarbures Imbrulés HC.....	70
IV-3.1.10- Les Composés Organiques Volatiles COV.....	71
IV-3. 2- Effet Du Temps De Séjour (P = 1atm).....	73
IV-3.2.1- La Température.....	73
IV-3.2.2- Le Monoxyde De Carbone CO.....	74
IV-3.2.3- Le Dioxyde De Carbone CO ₂	76
IV-3.2.4- La Vapeur D'eau H ₂ O.....	77
IV-3 2.5- Le Monoxyde D'azote NO.....	78
IV-3.2. 6-L'acide Cyanhydrique HCN.....	79
IV-3.2.7- Le Protoxyde D'azote N ₂ O.....	81
IV-3.2.8- L'oxyde D'azote NO ₂	82
IV-3.2.9- Les Hydrocarbures Imbrulés HC.....	84
IV-3.2.10- Les Composés Organiques volatiles COV.....	85
<i>Conclusion</i>	87
<i>Références Bibliographiques</i>	91
<i>Annexe</i>	103

Résumé

Les phénomènes de combustion, tel qu'ils se manifestent dans les applications industrielles relèvent en règle générale de plusieurs disciplines scientifiques différentes parmi les quelles vient en ordre principal: la chimie, la thermodynamique et l'aérodynamique des fluides

L'étude de la cinétique chimique de la réaction des systèmes offre un moyen de prédire la composition des espèces et la température des gaz des produits de combustion. Des efforts importants ont été consacrés au développement des modèles cinétiques complexes d'un certain nombre de combustibles utilisés pour produire des résultats précis sur une large gamme de conditions d'exploitation et de configurations de réacteurs

L'objectif de ce travail est de prédire les émissions et les températures des gaz produits de la combustion du mélange air-combustible,(PRF Primary Reference Fuels) sous diverses conditions d'exploitation dans un réacteur parfaitement agité. Le carburant analysé est un mélange de n-heptane et iso-octane. L'effet de la variation de la pression du réacteur et le temps de résidence sera étudié pour un large gamme de richesse allant de 0,7 à 1,4 . le but de notre étude est de voir l'effet de la pression et de temps de séjour sur la composition du mélange des produits de combustion tel que les espèces polluantes : CO et NOx. Le premier est un gaz dangereux toxique qui peut causer la mort et les seconds participe à l'appauvrissement de la couche d'ozone et la formation des pluies acides.

L'études de la composition des espèces a été étendue pour inclure les gaz à effet de serre CO₂ et H₂O qui sont formés lors de la combustion d'hydrocarbures, Ainsi que les HC et les COV

Dans cette étude, la simulation des réactions chimiques est effectué par le programme PSR du code de calcul CHEMKIN

Mots clés : Combustion, pollution, Nox, COV, simulation, mécanismes réactionnel ,PSR, PRF

Abstract

Combustion phenomena as they are manifested in industrial applications are usually several different scientific disciplines, among which comes in the first place: the chemistry, thermodynamics and aerodynamic fluid.

The study of chemical kinetics of the reaction system provides a way to predict the species composition and temperature of gas combustion products. Important efforts have been devoted to the development of complex kinetic models of a number of fuels used to produce accurate results over a wide range of operating conditions and reactor configurations

The objective of this work is to predict emissions and temperatures of the combustion of the mixtures fuel (PRF Primary Reference Fuels) under various operating conditions in a perfectly stirred reactor. The fuel tested was a mixture of n-heptane and iso-octane The effect of varying the reactor pressure and residence time will be studied for a wide range of wealth from 0.7 to 1.4. The aim of our work is to study the effect of pressure and residence time on the composition of the mixture of combustion products from polluting species like CO and NO_x. The first is a toxic dangerous gases that can cause death and the second participates in the loss of the ozone layer and acid rain formation.

The study of the composition of species has been extended to include the greenhouse gas CO₂ and H₂O are formed in the combustion of hydrocarbons, and HC and COV

In this study, the simulation of chemical reactions is taking by the PSR program in the software CHEMKIN

Key words:: Combustion, pollution, NO_x, COV, simulation, reaction mechanism. ,PSR, PRF

ملخص

إن ظاهرة الاحتراق التي تحدث في التطبيقات الصناعية تنشأ من عدة تخصصات علمية مختلفة يأتي

منها في المقام الأول : الكيمياء، والديناميكا الحرارية والديناميكا الهوائية السائل

دراسة الحركية الكيميائية للتفاعل لنظام يوفر وسيلة للتنبؤ تكوين الأنواع ودرجة حرارة احتراق الغاز

المنتجة حيث . كرسست جهود كبيرة لتطوير النماذج الحركية المعقدة لعدد من أنواع الوقود المستخدمة

لإخراج نتائج دقيقة خلال مجموعة واسعة من ظروف التشغيل وتكوينات مفاعل

والهدف من هذا العمل هو التنبؤ الانبعاثات ودرجة حرارة الغاز الناتج عن خلأط هواء-وقود (الوقود

الابتدائي المرجعي) في ظل ظروف التشغيل المختلفة في المفاعل. الوقود المختار هو مزيجاً من هيبتان

والايزو اوكتان . تأثير تغيير ضغط المفاعل و زمن الإقامة سيتم دراسته في مجال واسع للثروة من 0,7

حتى 1,4. والهدف من دراستنا هو ملاحظة تأثير الضغط وزمن الإقامة في تكوين نواتج الاحتراق من

الأنواع الملوثة مثل ثاني أكسيد الكربون CO_2 و أكاسيد النيتروجين NO_x الأولى هي غازات سامة خطيرة

يمكن أن تتسبب في وفاة , و الثاني يشارك في استنفاد طبقة الأوزون، وتشكيل أمطار حمضية .

وقد تم تمديد الدراسة الأنواع لتشمل الغازات الدفيئة مثل CO_2 و H_2O والمواد الهيدروكربونية.HC

والمركبات العضوية المتطايرة COV

في هذه الدراسة، محاكاة التفاعلات الكيميائية تحدث في برنامج PSR باستخدام البرمجية CHEMKIN

الكلمات المفتاحية : احتراق، تلوث، COV, NOx, محاكات، آلية التفاعل، PSR, PRF,

LISTE DES FIGURES

Figure	pages
<i>II-1 Diagramme des régimes de combustion turbulente</i>	19
<i>II.2 Structure d'une flamme de premelange</i>	22
<i>III-1 Domaines des différentes phases d'oxydation en fonction de la température</i>	29
<i>III -2 Représentation schématique d'une particule</i>	47
<i>IV-1 Schéma d'un PSR</i>	57
<i>IV-1 l'effet de pression sur la température pour le PRF20 , $t_s = 1ms$</i>	60
<i>IV-2 l'effet de pression sur la formation de CO pour le PRF20 , $t_s = 1ms$</i>	61
<i>IV-3 l'effet de pression sur la formation de CO₂ pour le PRF20 , $t = 1ms$</i>	62
<i>IV-4 l'effet de pression sur la formation de H₂O pour le PRF20 , $t = 1ms$</i>	63
<i>IV-5 l'effet de pression sur la formation de NO pour le PRF20 , $t_s = 1ms$</i>	65
<i>IV-6 l'effet de pression sur la formation de HCN pour le PRF20 , $t = 1ms$</i>	66
<i>IV-7 l'effet de pression sur la formation de N₂O pour le PRF20 , $t = 1ms$</i>	68
<i>IV-8 l'effet de pression sur la formation de NO₂ pour le PRF20 , $t_s = 1ms$</i>	69
<i>IV-9 l'effet de pression sur la formation de HC pour le PRF20 , $t = 1ms$</i>	70
<i>IV-10 l'effet de pression sur la formation de COV pour le PRF20 , $t_s = 1ms$</i>	72
<i>IV-11 l'effet de temps de séjour sur la température pour le PRF20 , $p = 1atm$</i>	74
<i>IV-12 l'effet de temps de séjour sur la formation de CO pour le PRF20 , $p = 1atm$</i>	75
<i>IV-13 l'effet de temps de séjour sur la formation de CO₂ pour le PRF20 , $p = 1atm$</i>	76
<i>IV-14 l'effet de temps de séjour sur la formation de H₂O pour le PRF20 , $p = 1atm$</i>	77
<i>IV-15 l'effet de temps de séjour sur la formation de NO pour le PRF20 , $p = 1atm$</i>	79
<i>IV-16 l'effet de temps de séjour sur la formation de HCN pour le PRF20 $p = 1atm$</i>	80

<i>IV-17 l'effet de temps de séjour sur la formation de N₂O pour le PRF20 , p = 1atm</i>	82
<i>IV-18 l'effet de temps de séjour sur la formation de NO₂ pour le PRF20 , p = 1atm</i>	83
<i>IV-19 l'effet de temps de séjour sur la formation de HC pour le PRF20 p = 1atm</i>	85
<i>IV-20 l'effet de temps de séjour sur la formation de COV pour le PRF20 p = 1atm</i>	86

Liste des tableaux

Tableaux	Pages
<i>Tableau I-1 : Indice d'octane du n-pentane, isopentane, n-octane, isooctane</i>	6
<i>Tableau I-2 : Température d'ébullition, densité et indice d'octane du n-pentane, Cyclopentane</i>	7
<i>Tableau I-3 : Densité et température d'ébullition du n-pentane, 1-pentène, n octane, et 1-octène</i>	8
<i>Tableau I-4 : Récapitulatif des différentes propriétés chimiques des familles d'hydrocarbures</i>	11
<i>Tableau IV-1 conditions de modélisation pour le PSR</i>	58
<i>Tableau IV-2 : fractions massiques des réactifs</i>	59

 NOMENCLATURE
Abréviations

CNPT	<u>C</u> onditions <u>N</u> ormales de <u>P</u> ression et de <u>T</u> empérature
ETBE	<u>E</u> thyl <u>T</u> ertio <u>B</u> utyl <u>E</u> ther
HAP	<u>H</u> ydrocarbures <u>A</u> romatiques <u>P</u> olycycliques
HC	<u>H</u> ydro <u>C</u> arbures
LTC	<u>L</u> ow <u>T</u> emperature <u>C</u> ombustion
MTBE	<u>M</u> ethyl <u>T</u> ertio <u>B</u> utyl <u>E</u> ther
NTC	<u>N</u> égative <u>T</u> empérature <u>C</u> oefficient
PRF	<u>P</u> rimary <u>R</u> eference <u>F</u> uel
PSR	<u>P</u> erfect <u>S</u> tirred <u>R</u> eactor
RON	<u>R</u> esearch <u>O</u> ctane <u>N</u> umber
SOF	<u>S</u> oluble <u>O</u> rgan <u>F</u> raction
TDD	<u>T</u> ransition <u>D</u> éflagration <u>D</u> étonation

Abréviations dans les équations bilan

°	Radical
M	Molécule neutre mais nécessaire à la réaction
R°	Radical alkyle
RH	Molécule d'hydrocarbure

Symbole	Définition	Unités
m	Masse	(kg)
P	Pression	(atm)
R	Constante des gaz parfaits	(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
t	Temps	(s)
dL	Épaisseur de flamme laminaire	(m)
r	Masse volumique	(kg.m ³)
$\phi = \varphi$	la richesse du mélange	–
m°	débit massique	(kg.s ⁻¹)
T _{in}	Température d'entrée dans le réacteur	(°K)
T _{out}	Température d'entrée dans le réacteur	(°K)
Q	la perte de chaleur du reacteur	(k cal)
S _L	vitesse de propagation de combustion laminaire. (m.s-1)	

L_t	l'échelle de la turbulence. (<i>m</i>)
δ_F	L'épaisseur de la flamme. (<i>m</i>)
T_k	le temps de Kolmogorov.(s)
T_c	le temps caractéristique de la combustion (temps chimique). (s)
T_t	temps intégral de la turbulence. (s)
τ_{in}	délais d'auto inflammation (s)

Les Nombres adimensionnel

Re_t	Nombre de Reynolds turbulent
Da	Nombre de Damköhler
Ka	Nombre de Karlovitz

INTRODUCTION

le phénomène de la combustion peut prendre des apparences très différentes. Suivant les conditions physiques et aérodynamiques

L'étude de la cinétique chimique de la réaction des systèmes offre un moyen de prédire la composition des espèces et la température des gaz des produits de combustion. Des efforts importants ont été consacrés au développement des modèles cinétiques complexes d'un certain nombre de combustibles utilisés pour produire des résultats précis sur une large gamme de conditions d'exploitation et de configurations de réacteurs.

L'objectif de ce travail est de prédire les émissions et les températures des gaz produits lors de la combustion du mélange air-combustible, (PRF Primary Reference Fuels) sous diverses conditions d'exploitation dans un réacteur parfaitement agité. Le carburant analysé est un mélange de n-heptane et iso-octane L'effet de la variation de la pression du réacteur et le temps de résidence sera étudié pour un large gamme de richesse allant de 0,7 à 1,4 . L'objectif de l'étude de la composition du mélange des produits de combustion par les espèces polluantes tel que CO et NOx. Le premier est un gaz dangereux toxique qui peut causer la mort et le second participe à l'appauvrissement de la couche d'ozone et la formation des pluies acides.

L'étude de la composition des espèces a été étendue pour inclure les gaz à effet de serre CO₂ et H₂O qui sont formés dans la combustion d'hydrocarbures.

Donc la combustion du PRF (mélange de n-heptane et de l'isooctane), avec de l'air sera simulée dans un réacteur parfaitement agité. Le code de calcul CHEMKIN est utilisé pour faciliter la solution des mécanismes chimiques cinétiques obtenus à partir de la littérature adapté et modifiée par nous pour cette étude. Les modèles utilisés pour le n-heptane et l'isooctane ont été mis au point par, Maurice et al.[1].

Les mécanismes de réaction du n-heptane et de l'isooctane comprennent des mécanismes détaillé décrivant aussi la chimie des NOx, L'objectif de ce travail est d'examiner les effets de la pression du réacteur et le temps de séjour sur les températures de flamme adiabatique et les émissions sur une large gamme de richesse. Pour le mélange n-heptane et l'isooctane, la production de monoxyde de carbone polluant (CO)

et l'oxyde nitrique (NO) l'acide cyanhydrique (HCN) les COV ainsi que les imbrulés est étudiée, les émissions de CO₂ et H₂O ont également été inclus en raison de leur contribution aux gaz à effet de serre.

CHAPITRE I

CHIMIE DES HYDROCARBURES

Le nom hydrocarbure est attribué aux composés organiques qui se composent d'atomes de carbone et d'hydrogène ; mais peuvent aussi contenir également, des hétéro-atomes tel que (O, S,N).

I-1.les Familles des hydrocarbures

Les atomes de carbone peuvent s'assembler en de multiples combinaisons d'où Il existe de nombreuses variétés d'hydrocarbures. Ces hydrocarbures peuvent cependant être classés en deux grandes familles : les hydrocarbures saturés et les hydrocarbures insaturés.

-Les *hydrocarbures saturés* sont constitués de molécules ne possédant pas de double ou triple liaison.

Cette famille est constituée des alcanes (paraffines) et des cyclo-alcanes (dits naphènes).

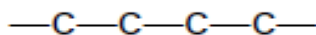
- les *hydrocarbures insaturés* sont, constitués de molécules contenant au moins une double ou triple liaison ou un cycle benzénique. Cette famille est constituée, en partie, des alcènes (ou oléfines), des alcynes (ou acétyléniques) et des aromatiques.

I-1.1.Les alcanes (paraffines)

Les paraffines sont des hydrocarbures constitués d'enchaînement d'atomes de carbone saturés par l'hydrogène. On rencontre Les paraffines à chaîne ouverte (non cyclique) qui peuvent être linéaires on les appelle les n-paraffines, ou ramifiées on les appelle: les iso-paraffines.

I-1-1-a. Les n-paraffines

Les n-paraffines sont des paraffines où chaque atome de carbone est lié au maximum à deux atomes de carbone. Cependant, comme les atomes de carbone ont des structures " tétraogonales ", ces alcanes "linéaires" présentent une configuration de ses chaînes carbonées "en zigzag".



Prises individuellement, à une température de 15°C et à 1atm, les n-paraffines sont

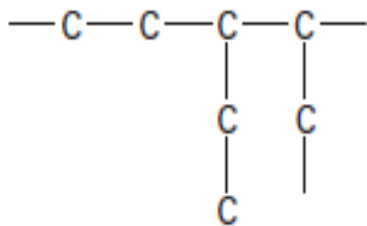
à l'état gazeux si la chaîne carbonée contient 4 atomes de carbone au plus (de C₁ à C₄),

à l'état liquide de C₅ à C₁₆

à l'état solide au-delà de 16 atomes de carbones dans la chaîne

I-1-1-b. Les iso paraffines

Les iso-paraffines sont des paraffines dont les quelles un des atomes d'hydrogène est remplacé par un groupement alkyle, un des atomes de carbone se trouve alors lié avec 3 ou même 4 autres atomes de carbone.



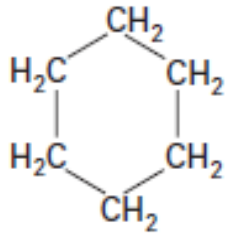
Les structures de ces alcanes donnent aux iso paraffines des propriétés physiques différentes de celles des n-paraffines correspondantes. Elles ont un comportement différent lors de la combustion (indices d'octane et de cétane différents de ceux des n-paraffines) avec un délai d'auto-inflammation beaucoup plus élevé (Tableau I-1) et une meilleure tenue au froid. En effet, elles restent à l'état liquide à température beaucoup plus basse que les n-paraffines.

	<i>RON</i>
n-pentane	62
isopentane	≈100
isopentane	-10
isooctane	100

Tableau I-1 : Indice d'octane du n-pentane, isopentane, n-octane, isooctane

I-1-2. Les cyclo-alcanes (naphènes)

ces hydrocarbures se caractérisent par la présence d'au moins un cycle saturé comportant le plus souvent 5 ou 6 atomes de carbone (type cyclopentane ou cyclohexane).



Ou encore



Comparés aux paraffines, les hydrocarbures naphéniques possèdent les propriétés suivantes :

Température d'ébullition un peu plus élevée à même nombre d'atomes de carbone (Tableau I-2),

- densité plus élevée (Tableau I-2),
- meilleure tenue au froid,
- teneur en hydrogène plus faible (rapport H/C plus faible),
- délai d'auto-inflammation plus long que pour les n-paraffines (Tableau I-2).

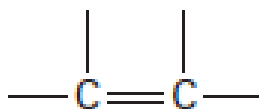
	temperature d'ébullition	densité	RON
n-pentane	36°C	0,626	62
cyclopentane	47-49°C	0,748	101
n-hexane	69°C	0,659	25
cyclohexane	80-81°C	0,779	97

Tableau I-2 : Température d'ébullition, densité et indice d'octane du n-pentane, cyclopentane

I-1-3. Les alcènes (oléfines)

Les alcènes sont des hydrocarbures caractérisés par la présence dans leur structure d'au moins une liaison double. On rencontre trois catégories d'oléfines

- les alcènes à chaîne linéaire,



- les alcènes à chaîne ramifiée (iso oléfines)

- les alcènes cycliques (cyclo oléfines).

Ces hydrocarbures n'existent pas dans le pétrole brut, mais proviennent d'opérations de raffinage, plus particulièrement de craquages thermique et catalytique. par la cassure des paraffines plus longues.

Leurs densités et leurs températures d'ébullition sont assez proches de celles des n-paraffines (Tableau I-3).

	densité	Temperature d' ebullition
pentane	0,626	36°C
1-pentène	0,640	29-31°C
octane	0,703	125-126°C
1-octène	0,715	122-123°C

Tableau I-3 : Densité et température d'ébullition du n-pentane, 1-pentène, n- octane, et 1-octène

I-1- 4. Les alcynes (acétyléniques)

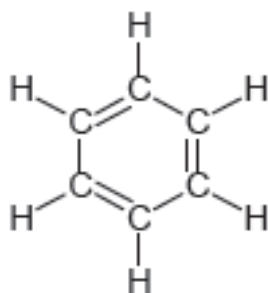
Les alcynes sont caractérisés par la présence d'au moins une liaison triple carbone-carbone dans leur structure.



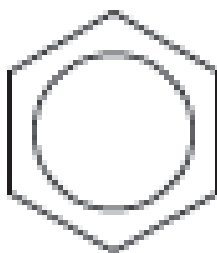
Ils n'entrent que rarement dans la formulation des carburants, mais sont souvent présents dans les gaz d'échappement (tels que l'acétylène et le méthyl-acétylène).

I-1-5. Les aromatiques

Ces hydrocarbures se caractérisent tous par l'existence du noyau benzénique, cycle insaturé à 6 atomes de carbone, présentant une structure et des propriétés très spécifiques. Le premier représentant de cette famille est le benzène C_6H_6 , qui est une molécule cyclique constituée de 6 atomes de carbone conventionnellement reliés par des liaisons doubles délocalisées.

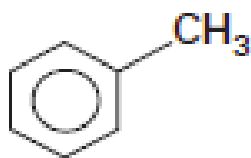


Dans le cas des molécules aromatiques, il n'y a pas de véritable double liaison entre deux atomes de carbone donnés, mais plutôt un vaste nuage électronique réparti équitablement entre tous les atomes de carbone. En effet, dans ce cas particulier, chaque électron n'est pas rattaché spécifiquement à un atome ou une liaison, mais est délocalisé sur tout l'anneau, ce qui entraîne souvent la représentation suivante du cycle benzénique :

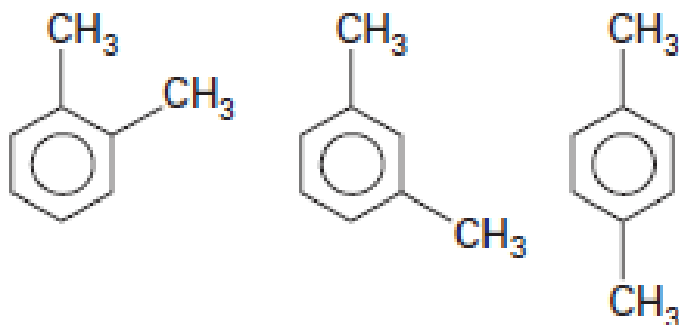


Parmi les autres composés aromatiques très courants, il faut citer :

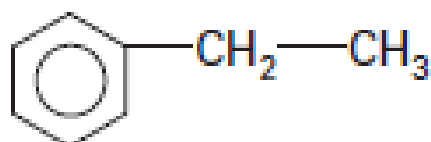
— le toluène



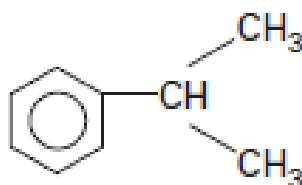
— les xylènes (3 isomères)



— l'éthylbenzène



— le cumène (isopropylbenzène)



Les aromatiques présentent les caractéristiques suivantes :

- Températures d'ébullition proches de celles des cyclo-hexanes (naphtènes) (ex: la température d'ébullition du cyclohexane et du benzène étant de 80°C),
- Densité très élevée,
- Rapport H/C faible,
- Délai d'auto-inflammation souvent élevé et plus long en comparaison avec les iso paraffines correspondantes (le RON de l'isooctane étant de 100, et celui du xylène de 117).

Récapitulatif : il existe différentes familles d'hydrocarbures pouvant entrer dans la composition des carburants des motoristes .ces différences dans la constitution chimique (*Tableau I-4*) vont entrainer des différences en combustion ,et donc une utilisation en combustion essence ou diesel plus ou moins favorable

	Paraffines normales	Paraffines ramifiées	Naphtènes	Oléfines	Aromatiques
Masse volumique à l'état liquide	faible	faible	moyenne	faible	élevée
Rapport H/C	élevé	élevé	moyen	moyen	faible
Tenue au froid	mauvaise	généralement assez bonne	généralement bonne	bonne	généralement bonne

Tableau I-4 : Récapitulatif des différentes propriétés chimiques des familles d'hydrocarbures

I-1-6. Dérivés d'hydrocarbures

A partir des hydrocarbures, divers composés organiques oxygénés simples peuvent se former tels que :les alcools, les éthers, les esters, mais aussi les aldéhydes et les cétones.

I-1-6-a les alcools

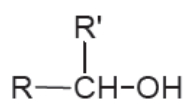
Ils peuvent être utilisés pour la formulation des essences commerciales à des teneurs variables

Les alcools ont la formule brute R-OH, il existe trois types d'alcools et qui leurs donnent des propriétés différentes selon la place de la fonction hydroxyde OH :

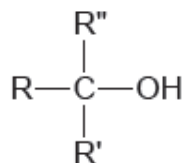
les alcools primaires :



les alcools secondaires :



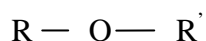
les alcools tertiaires :



Les alcools présentent de très hauts indices d'octane (par exemple, le RON de l'éthanol est de 120). Les alcools font actuellement l'objet de nombreuses études du fait du développement des biocarburants : le méthanol provenant en grande partie du gaz naturel, et l'éthanol de la biomasse.

I-1-6-b.les éthers

Les éthers sont des hydrocarbures obtenus par réaction d'éthérification entre un alcool et de l'isobutène. Ils se représentent par la formule générale :



A l'heure actuelle, seuls les éthers issus du méthanol (MTBE = Methyl Tertio Butyl Ether) et de l'éthanol (ETBE = Ethyl Tertio Butyl Ether) ont fait l'objet d'études en tant que composant du carburant. Leurs formules :

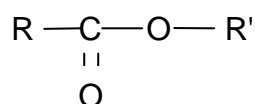


Les éthers ont la particularité d'avoir des indices d'octane très élevés, proches de ceux des alcools (par exemple le RON de l'éthanol est de 120 tandis que celui de l'ETBE est d'environ 117), et ne présentent pas de problème de démixtion lorsqu'ils sont incorporés dans des mélanges, à l'instar des alcools.

Les éthers sont actuellement qualifiés dans la composition du carburant, le MTBE et l'ETBE pouvant entrer dans la composition des essences avec une limite de 15% en volume (au 1/02/2007).

I-1- 6.c .les esters

Les esters sont des hydrocarbures obtenus par réaction d'estérification entre des triglycérides et des alcools ; de formule générale



. Les esters sont actuellement développés en tant qu'alternative à l'huile végétale brute pour une utilisation en tant que biocarburant.

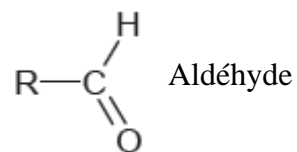
En effet, les esters présentent des caractéristiques de combustion proches des gazoles, tout en ayant de bonnes caractéristiques à froid.

Les esters méthyliques d'acide gras sont actuellement autorisés dans la composition des gazoles mais leurs teneurs volumiques ne doivent pas être supérieures à 7% (depuis le 1/01/2008).

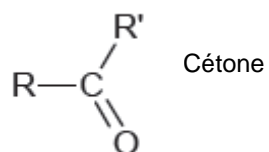
I-1-6.d .les aldéhydes et les cétones

Les aldéhydes et cétones n'entrent pas dans la composition des carburants mais peuvent être détectés en faible teneur dans les gaz d'échappement et sont considérés comme des polluants du fait de leurs effets fatals sur la santé [1], même s'ils ne sont pas encore à l'heure actuelle réglementés. Les aldéhydes sont, à l'origine, des composés carbonés dont le radical méthylique CH₃ a été remplacé par un groupe CHO. Les aldéhydes sont de la

forme : $C_nH_{2n}O$ qui se caractérise par le groupe carbonyle $C=O$



Dans les cétones, le groupe carbonyle est relié à deux atomes de carbone, il s'ensuit que la cétone la plus simple contient trois atomes de carbone



II-Généralités sur la combustion:

II- 1 NOTIONS SUR LA COMBUSTION

A fin de situer chaque phénomène de la combustion dans son contexte physico-chimique et aérodynamique il paraît utile de commencer par une description générale de cette réalité physique qu'il est convenu d'appeler "combustion vive" et de ses multiples manifestations ou modalités concrètes.

Suivant les conditions physiques et aérodynamiques le phénomène de la combustion peut prendre des modalités et des apparences très différentes.

Souvent il débute par une réaction d'oxydation lente qui, lorsque certaines conditions de température, de pression et de composition du mélange se trouvent réalisées dans l'ensemble du système, se transforme en oxydation vive ou combustion vive ou simplement combustion: c'est l'explosion au sens stricte du mot ou auto-inflammation.

Lorsque l'auto-inflammation se produit localement dans une petite fraction du volume total du mélange (les conditions requises de température et de pression n'étant réalisée que localement), la zone de réaction au sein de la quelle se déroulent les réactions de combustion peut, dans certaines conditions se propager de proche en proche dans le mélange frais. La zone réactionnelle en propagation est appelée front de flamme.

La connaissance de la nature de l'interaction entre la flamme et la turbulence est d'une grande importance pour la pratique; en effet dans la presque totalité des applications industrielles la flamme se propage dans des conditions de turbulence plus ou moins prononcées et le contrôle de ces dernières constitue un facteur important dans l'optimisation des procédés.

Les phénomènes de combustion (auto-inflammation, déflagration, détonation, etc....) peuvent se produire, théoriquement dans des conditions strictement adiabatiques.

Dans les cas pratiques le confinement dû aux parois solides (parois du réacteur, du four de combustion, ou du cylindre d'un moteur à combustion interne, etc.) provoque des pertes de chaleur et de radicaux libres : on parle alors d'une flamme confinée ou non adiabatique.

L'effet du confinement joue éventuellement un rôle important sur l'état final de la combustion et sur la vitesse de propagation de la flamme et dans les cas extrêmes, il peut être tel qu'il rend la combustion impossible.

Le confinement impose donc de l'extérieur des limites à l'existence de la flamme qu'on appellera des limites extrinsèques.

En plus des limites extrinsèques imposées par le confinement, ils existent des limites de propagation intrinsèques provenant de la nature du mélange combustible-comburant; ce sont les limites de d'inflammabilité et de détonabilité qui dépendent de la composition du mélange et de son degré de dilution par des gaz inertes.

II-2 CLASSIFICATION DES FLAMMES :

Les flammes en phase gazeuse peuvent être classées en quatre familles caractérisées par le régime de l'écoulement gazeux (laminaire ou turbulent) et par la façon dont se rencontre les deux gaz réactifs [3].

Dans chaque régime, on a deux types de flammes qui se différencient par la façon dont le combustible et le comburant abordent la zone de combustion

a) Si le comburant et le combustible sont mélangés au préalable, un écoulement unique aborde alors la zone de combustion, les flammes obtenues sont dites des flammes de prémélange .exemple flamme fournit par le bec Bunsen

La flamme de prémélange peut se propager soit à la vitesse subsonique « déflagration », soit à la vitesse supersonique « détonation »

b) Si nous avons un écoulement distinct du comburant et du combustible séparé par le front de flamme ; un jet de combustible pénètre par exemple dans un écoulement d'air, la zone de combustion qui s'établit constitue une frontière entre les deux écoulements, on parle alors d'une flamme de diffusion [2][4]

Suivant la valeur de la vitesse d'amenée du comburant et du combustible on distingue entre le régime laminaire et le régime turbulent. Et pour ce dernier Il existe principalement trois types de structure de flammes turbulentes : les flammes plissées, les flammes plissée-épaissies et les flammes épaissies. Ces trois types de flamme peuvent être distingués en fonction des caractéristiques de la turbulence et des propriétés de la flamme

pour différencier un régime d'un autre, il est nécessaire d'utiliser Le diagramme de Borghi qui est une représentation schématique des domaines de chaque type de flamme mais avant d'aborder ce diagramme il faut définir quelques nombres adimensionnels caractéristiques des interactions entre la combustion et la turbulence

Les nombres adimensionnels :

-Le nombre de Reynolds turbulent, noté Ret , est défini par le rapport entre l'intensité de l'agitation turbulente à celle des forces de viscosité.

Un écoulement est turbulent lorsque son nombre de Reynolds turbulent est grand devant 1. Le nombre de Reynolds turbulent permet donc de différencier le domaine des flammes de prémélange laminaire ($Ret < 1$) de celui des flammes de prémélange turbulentes ($Ret > 1$).

-Le nombre de Damköhler, noté Da , est défini par le rapport entre les temps caractéristiques de la turbulence avec celui de la réaction chimique

Notons que pour des grands nombre de Damköhler ($Da \gg 1$), le temps de la réaction chimique est négligeable devant celui de la turbulence, correspondant à une zone de réaction d'épaisseur mince plissée et convectée par l'écoulement. La structure interne du front de flamme n'est alors pas fortement affectée par la turbulence et peut être décrite comme un composé de flamme laminaire appelé « *flammelette* ».

Pour des petits nombre de Damköhler ($Da \ll 1$), la réaction chimique est lente. Les réactifs et les produits sont alors mélangés par les structures turbulentes de l'écoulement avant la réaction.

-Le nombre de Karlovitz, noté Ka , est défini par le rapport entre les temps caractéristique de la chimie et l'échelle temporelle de Kolmogorov :

, le nombre de Karlovitz compare le temps caractéristique de la réaction chimique à l'étirement caractéristique de la zone réactive [5].

$Ka < 1$ signifie que la vitesse de combustion est suffisamment élevée pour compenser l'étirement subi par la zone de réaction et donc qu'il n'existe pas de phénomènes d'extinction locale de la flamme.

$Ka > 1$ l'écoulement peut produire sur la flamme des étirements pouvant entrainer des phénomènes d'extinction et les petites structures de l'écoulement sont capables de pénétrer la structure interne de la flamme mais sans pénétrer forcément dans la zone de réaction [6]. Il est aussi important de noter que la limite entre le régime des flammelettes et le régime des flammes plissées et épaissies peut être approximée à $Ka = 1$ (critère de Klimov-Williams) [7].

Diagramme de Borghi

Présenté sur la Figure II-1 [8, 9, 10].

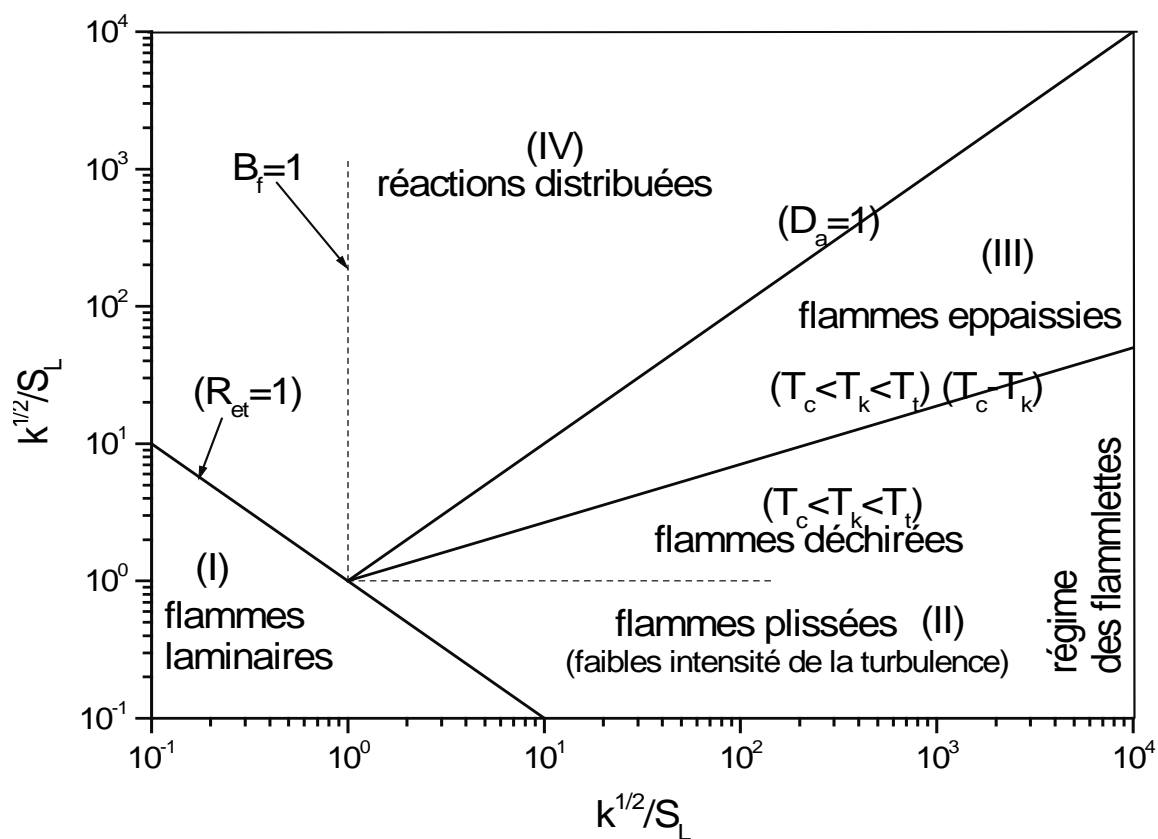


Fig II-1 : Diagramme des régimes de combustion turbulente

$$D_a = \frac{T_t}{T_c} \quad ; \quad R_{et} = \frac{v_t l_t}{\nu}$$

B_f : nombre introduit par Bounif et al. $B_f = T_t / \tau_{in}$

S_L : vitesse de propagation.

L_t : l'échelle de la turbulence.

δ_F : L'épaisseur de la flamme.

T_k : le temps de Kolmogorov.

T_c : le temps caractéristique de la combustion (temps chimique).

T_t : temps intégral de la turbulence.

τ_{in} : délais d'auto inflammation

$u' = \sqrt{k}$: Fluctuation de la vitesse par rapport à la vitesse moyenne.

II-2-1 Zone des flammes laminaires:

on a les flammes laminaires lorsque l'écoulement est faiblement turbulent, c'est-à-dire lorsque le nombre de Reynolds turbulent $Re_T < 1$

II-2-2 Zone des flammes turbulentes:

Cette zone est caractérisée par la condition $Re_T > 1$

à l'intérieur de cette zone on peut distinguer trois régimes de front de flamme

II-2-2-1 Régime des flammelettes :

Cette zone est limitée par $Re_t = 1$ et par $T_c = T_n$ où T_c est le temps chimique global caractéristique de la flamme laminaire, et T_n est l'échelle temporelle de Kolmogorov, à l'intérieur de cette zone on peut distinguer deux sous régimes:

a- Les flammes plissées: lorsque l'épaisseur de la flamme laminaire (épaisseur de Zeldovitch) reste petite devant l'échelle spatiale de turbulence , ce régime est limité par le rapport $\sqrt{q}/S_L < 1$ où q est l'énergie cinétique et S_L la vitesse de propagation de la flamme laminaire.

b- Les flammes déchirées(ou corruguées): lorsque les structures turbulentes ont l'énergie cinétique suffisante pour déchirer le front de flamme instantané, le rapport \sqrt{q}/S_L devient supérieur à l'unité.

II-2-2-2 Régime des flammes épaissies:

Cette zone est limitée par la droite [Klimov-Williams], ($T_c = T_n$) et par $Da=1$ ou ($T_c = T_t$) ou T_t est le temps intégral de la turbulence (dit temps de retournement des tourbillons).

Les contraintes dues aux petites structures de turbulence donnent lieu à des étirements du front de flamme, et dans les conditions extrêmes des extinctions suivies ou non de ré-allumage locaux peuvent se produire.

II-2-2-3 Zone des réactions distribuées :

La zone des flammes épaissies se situe au dessus de la droite $Da = 1$. Ceci signifie que le temps global de combustion est supérieur au temps intégral de turbulence. Toutes les échelles turbulentes sont donc inférieures à l'épaisseur de flamme, ce qui a pour conséquence de fortement modifier la structure de flamme en l'épaississant. Dans ce régime, les réactions chimiques deviennent tellement distribuées dans la zone réactive qu'aucune apparition de front de flamme ne peut avoir lieu [11].

II- 3 STRUCTURE D'UNE FLAMME

Selon la théorie thermodynamique de Chapman et Jouguet, la flamme forme une surface de discontinuité d'épaisseur infiniment mince qui forme un siège de réactions chimiques de vitesse infinie [12]. Le front de flamme possède une épaisseur non négligeable, de l'ordre de 1000 fois le libre parcours moyen des espèces dans les conditions normales de pression et de température, CNPT [12, 13]. Le front de flamme est en fait une zone de passage et de transformation, dans laquelle les réactifs sont convertis en produits et la température varie d'une valeur initiale à une valeur finale, ce qui implique de très forts gradients de pressions partielles et de température dans cette zone. Les échanges de chaleur et d'espèces s'effectuent par conduction et par diffusion avec notamment une diffusion des radicaux porteurs de chaînes en amont de la zone réactionnelle qui joue un rôle essentiel dans le mécanisme de propagation des flammes [14].

Le front de flamme est généralement divisé en deux zones, la zone de préchauffage et la zone réactionnelle, la première étant très épaisse par rapport à la deuxième [13]. Toutefois, d'autres auteurs considèrent qu'une flamme est divisée en trois zones avec l'ajout d'une zone de recombinaison [18]. Une représentation schématique de la structure d'une flamme de prémélange, à travers les évolutions de la température et des concentrations des différents types d'espèces chimiques, est donnée dans la Figure 2.1 [13, 18].

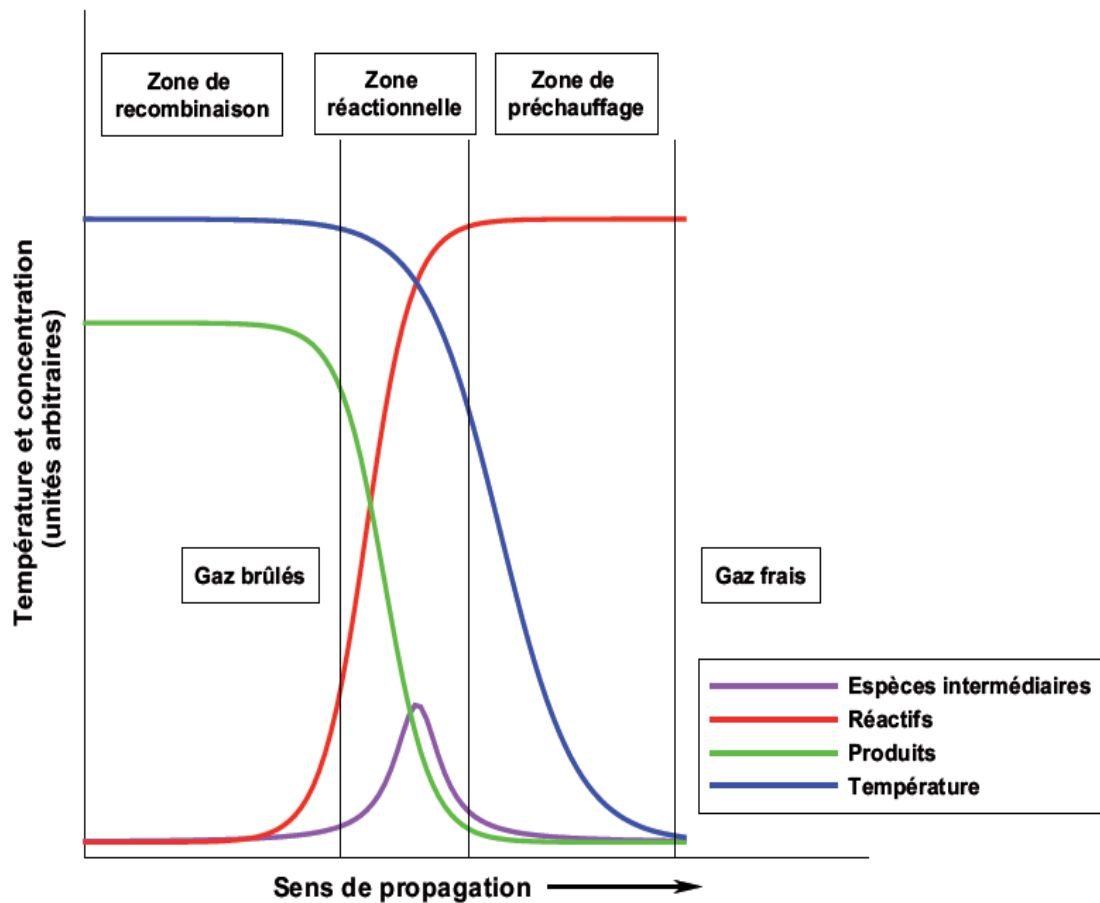


Figure 2.1 : Structure d'une flamme de prémélange.

Cette figure représente les évolutions de la température et de la concentration des produits, réactifs et espèces intermédiaires au sein d'une flamme.

Dans la zone de préchauffage on a une augmentation progressive de la température qui se poursuit dans la zone réactionnelle. La consommation des réactifs et la formation des produits se font principalement dans la zone de réaction à travers une succession d'étapes chimiques élémentaires. Ces réactions conduisent également à la formation d'espèces intermédiaires qui contribuent dans le mécanisme réactionnel dont la concentration à l'équilibre thermodynamique est très faible.

En plus du régime d'écoulement qui peut entraîner des modifications significatives sur la structure du front de flamme [15], certains paramètres influent également sur ce front ; Nous citons en premier lieu, la pression qui modifie très fortement l'épaisseur de la flamme. Ceci s'explique par le fait que l'épaisseur du front de flamme est proportionnelle à la vitesse de réaction et donc au nombre de collisions que subissent les molécules en son sein. Puisque le

nombre de collisions augmente avec la pression, le front de flamme s'épaissit à mesure que la pression diminue [14, 18].

D'autre part, les courbures d'espèces et de température dans une flamme sont modifiées par la nature et la composition du mélange gazeux combustible.

La richesse d'un mélange peut également jouer un rôle comme dans le cas des mélanges riches en hydrocarbures qui auront tendance à former des suies [18]. La dilution étant un paramètre important en ce qui concerne la température de flamme, elle peut également modifier les profils des espèces présentes dans le front de flamme.

II -4 PROPAGATION DES FLAMMES

Une flamme est une zone réactionnelle gazeuse, de volume limité et hautement énergétique. Elle produit des réactions chimiques, des phénomènes de diffusion d'espèces chimiques et de chaleur, ainsi que des émissions lumineuses [16].

En fonction de la nature du mélange et de certaines conditions de confinement, la flamme dans un mélange gazeux inflammable peut se propager selon deux modes-

- soit à une vitesse subsonique ; ce mode est appelé déflagration

- soit à une vitesse supersonique ; ce mode est appelé détonation.

La différence entre ces deux modes est très grande de point de vue aérodynamique. Suivant qu'elle se produit dans un mélange inflammable, au repos ou en écoulement laminaire ou turbulent la déflagration se propage à des vitesses différentes; on se trouve ici devant un cas type de l'incidence des conditions aérodynamiques sur la combustion.

Dans des conditions spécifiques, une déflagration peut cependant passer à la détonation. Il s'agit du phénomène de Transition Déflagration Détonation ou TDD [13].

IV-4-1 La déflagration

Une déflagration correspond à une zone de combustion d'épaisseur non négligeable qui se propage avec une vitesse nettement subsonique [12, 13]. Les gaz traversant la zone de réaction subissent une diminution de la pression et de masse volumique ainsi qu'une accélération [16].

II-4-1-1 Formation et structure d'une flamme

La formation d'une flamme nécessite la présence d'un carburant, ou combustible, d'un comburant, ou oxydant, et d'une énergie d'initiation [18]. Cependant, de nombreux paramètres conditionnent également ce phénomène.

II-4-1-1-1 Domaine d'inflammabilité

Le domaine d'inflammabilité d'un mélange gazeux est généralement défini comme l'intervalle entre le pourcentage molaire minimal et le pourcentage molaire maximal d'un combustible en mélange avec un comburant, et éventuellement un diluant, pour lequel la propagation d'une flamme est autonome [14, 18]. Bien qu'une limite inférieure et une limite supérieure d'inflammabilité soient généralement définies, certains mélanges inflammables dont un des constituants se décompose de façon exothermique peuvent entretenir une flamme sur un intervalle de composition qui ne présente qu'une seule limite, soit inférieure soit supérieure.

exemple les mélanges a base d'hydrazine ne présentent pas de limite supérieure puisque des mélanges purs d'hydrazine peuvent entretenir une flamme [14].

L'existence des limites d'inflammation s'explique par la compétition de 2 processus contradictoires, la production et la perte de chaleur. Dans le cas ou la vitesse de production de chaleur, contrôlée par la vitesse et la chaleur de réaction, est inférieure a celle de perte de chaleur, contrôlée par les transferts thermiques, la flamme ne peut se propager [14]. Le phénomène de destruction des centres actifs, en phase gazeuse et aux parois du récipient contenant le mélange gazeux, peut également expliquer les limites d'inflammation puisque lorsque la probabilité de rupture des chaines est supérieure a celle de ramification, la concentration en radicaux actifs devient trop faible pour entretenir la propagation d'une flamme [14].

Le domaine d'inflammabilité varie selon la nature des constituants du mélange gazeux et est influence par des paramètres internes au mélange tels que la présence d'un diluant, la température et la pression.

La présence d'un diluant entraine généralement la diminution du domaine d'inflammabilité. Ainsi, il est possible de citer l'exemple des mélanges méthane-oxygène et méthane-air. Les premiers sont combustibles pour des concentrations de méthane comprises entre 5 et 60 mol % alors que les deuxièmes ne peuvent entretenir de propagation que pour des pourcentages en méthane compris entre 5 et 15 mol % [14]. Cette différence peut s'expliquer par l'effet de l'ajout d'azote sur la chaleur dégagée par la combustion du mélange. La limite inférieure n'est pas modifiée puisque l'oxygène en excès pour cette composition agit déjà comme un diluant. L'azote, qui possède une capacité calorifique proche de celle de l'oxygène, ne modifie pas la température locale atteinte lors de l'inflammation [14]. Dans le cas de la limite supérieure, un abaissement est observe puisque la temperature dégagée lors de la combustion d'un mélange dilue dans l'azote est inférieure [18]. Une dilution supérieure a une certaine limite est susceptible de rendre des mélanges ininflammables [14].

Le domaine d'inflammabilité des mélanges gazeux est influence de façon complexe par les variations de pression. Ainsi, dans le cas des mélanges dont la pression est supérieure a la pression atmosphérique, la limite inferieure est généralement faiblement affectée alors que la limite supérieure est soit augmentée soit diminuée selon la nature du combustible [14]. Dans le cas des mélanges a pression sub-atmosphérique, la diminution de pression entraine la convergence des limites d inflammabilité jusqu'`a une pression pour laquelle la propagation n'est plus possible. Bien que cette observation soit en accord avec la théorie des explosions en chaines ramifiées, elle est intimement liée au phénomène de destruction des radicaux aux parois et donc aux conditions de confinement. Cette limite `a basse pression est donc généralement appelée limite de propagation d'une flamme. Dans le cas ou les dimensions du récipient contenant le mélange gazeux sont suffisamment importantes, les limites d'inflammabilité a basse pression sont pratiquement celles observées a pression atmosphérique [17],[18].

L'augmentation de la température initiale du mélange combustible entraine toujours une augmentation du domaine d inflammabilités, à la fois en surélevant la limite supérieure et en abaissant la limite inferieure [14],[17]. Dans le cas des mélanges `a base d'hydrocarbures, la variation des limites avec la température est linéaire. L'élargissement du domaine d'inflammabilité semble pouvoir s'expliquer par l'accélération des réactions chimiques induite par l'augmentation de température [18]. Le rapport vitesse de production-vitesse de perte de chaleur devient alors supérieur pour une même composition, ce qui permet l'inflammation de mélanges ininflammables à températures plus faibles. Il faut toutefois noter que l'effet de la température sur les limites d inflammabilité`e reste assez peu prononce [14].Le domaine d'inflammabilité est également influence par des paramètres externes au mélange gazeux tels que la direction de propagation, les conditions de confinement et l énergie d'inflammation.

II-4-1-1-2 Phénomène d'inflammation

Pour que l'inflammation d'un mélange gazeux dont la composition est comprise dans le domaine d'inflammabilité puisse se produire, il est nécessaire qu'une source d'inflammation provoque, soit une forte augmentation locale de la température, soit la formation d'une forte concentration en radicaux porteurs de chaines. L'inflammation peut être provoquée de diverses manières, par étincelle électrique, par compression adiabatique ou onde de choc, par contact avec un corps chaud ou encore par injection de gaz chaud [14],[18]. Le phénomène

d'inflammation est décrit par deux théories, la théorie de l'inflammation radicalaire et la théorie de l'inflammation thermique.

II-4-2 La Détonation

La détonation est définie comme la conjonction entre une onde de choc et une zone de réaction qui se déplace avec une vitesse supersonique [15, 19, 20]. L'énergie générée par la réaction chimique conserve l'onde de choc qui, elle-même, initie la réaction en provoquant l'auto-inflammation du mélange gazeux [15, 21].

II 4-2-1 Structure et propagation des détonations

Le front de détonation présente des protubérances et des dépressions ce qui nous laisse affirmer que l'onde de détonation n'est ni plane, ni unidimensionnelle c'est à dire que . Le front de l'onde de détonation est intrinsèquement tridimensionnel et instable, et oscille continuellement autour d'une position d'équilibre [22].

ce couplage entre l'onde de choc et la zone de réaction génère l'apparition d'instabilité [23]. D'autre part la dépendance exponentielle des vitesses des réactions chimiques vis-à-vis de la température, résulte que la moindre variation spatiale ou temporelle de l'intensité du choc conducteur provoque une forte variation des vitesses de réactions qui, en retour, entraîne une variation de l'intensité du choc. Ce phénomène de rebondissement est responsable de l'instabilité non-linéaire du front de détonation [19]. L'écoulement en aval de l'onde de choc étant également couplé avec la dynamique du front de détonation et les réactions chimiques [24], ses caractéristiques sont également influencées par ce phénomène de rétroaction. En réponse à ces instabilités, il y a formation d'une réflexion de Mach [25]. Une réflexion de Mach correspond à une configuration complexe d'ondes de choc. Elle est constituée de trois types d'ondes, l'onde incidente, l'onde de Mach et l'onde réfléchie, dont le point d'intersection est appelé point triple [26]. le phénomène n'est pas le sujet de notre étude

III-1-SCHEMAS D'OXYDATION DES HYDROCARBURES

Le fonctionnement d'un moteur est basé sur la récupération de l'énergie issue de la combustion des carburants. Ce phénomène est contrôlé, entre autres, par la cinétique chimique, il est donc important de comprendre les schémas d'oxydation des carburants.

L'oxydation d'un hydrocarbure démarre par une étape appelée « initiation » qui est caractérisée par des processus de création de radicaux. Les énergies d'activation de ces créations sont grandes et la quantité de radicaux créée est faible. Ensuite, les radicaux peuvent réagir avec le carburant ou avec d'autres molécules intermédiaires pour se multiplier : cette étape est appelée « ramification ». Les énergies d'activation des réactions correspondant à cette étape sont plus faibles que celle de l'initiation. La phase suivante est la « propagation »

Selon la nature chimique des hydrocarbures utilisés, les schémas d'oxydation vont légèrement différer, entraînant des intermédiaires et des produits de réaction différents. Les alcanes étant beaucoup utilisés et en forte proportion dans les carburants, ces molécules ont fait l'objet de nombreuses études. Nous nous basons sur l'étude des schémas d'oxydations de ces dernières en détail et plus particulièrement du n-heptane et de l'isooctane

III-1-1. Les différents domaines de températures

L'oxydation varie selon le domaine de température. On distingue trois domaines : le domaine de "flamme froide", la zone de coefficient négatif de température et le domaine des hautes températures. Les plages de ces trois domaines varient en fonction de la pression et la nature de l'hydrocarbure. On peut distinguer ces trois domaines pour l'oxydation des n-alcanes à partir du C₃ [27] ainsi que pour les alcènes ; mais pour les alcanes ramifiées [28] et les aromatiques [27], l'oxydation se déroule surtout à hautes températures. Il est donc important de signaler que les mécanismes cinétiques et donc aussi les schémas d'oxydation diffèrent selon le carburant étudié.

Ces trois domaines de températures correspondent à des mécanismes cinétiques différents qui entraînent une modification des schémas d'oxydation (Figure III-1) :

-la zone de "flamme froide" correspond à une première phase d'oxydation à basse température (entre 500 et 800K) ; la "flamme froide" est visible en combustion moteur par la formation de formaldéhyde [30] et [31],

-la zone dite zone de coefficient négatif de température ou Négative Temperature Coefficient (NTC) correspond à une baisse de réactivité tandis que la température augmente. Cette zone correspond à des températures intermédiaires entre 650K et 800K,

-le domaine des hautes températures qui correspond à une reprise de la réactivité, entraînant de nouveau une oxydation mais rapide dans un domaine de températures plus élevées (>800K) ; la combustion se déroulant à ces températures est appelée fréquemment "flamme chaude" et est visible avec la formation de radicaux OH° en combustion moteur [30] et [31],

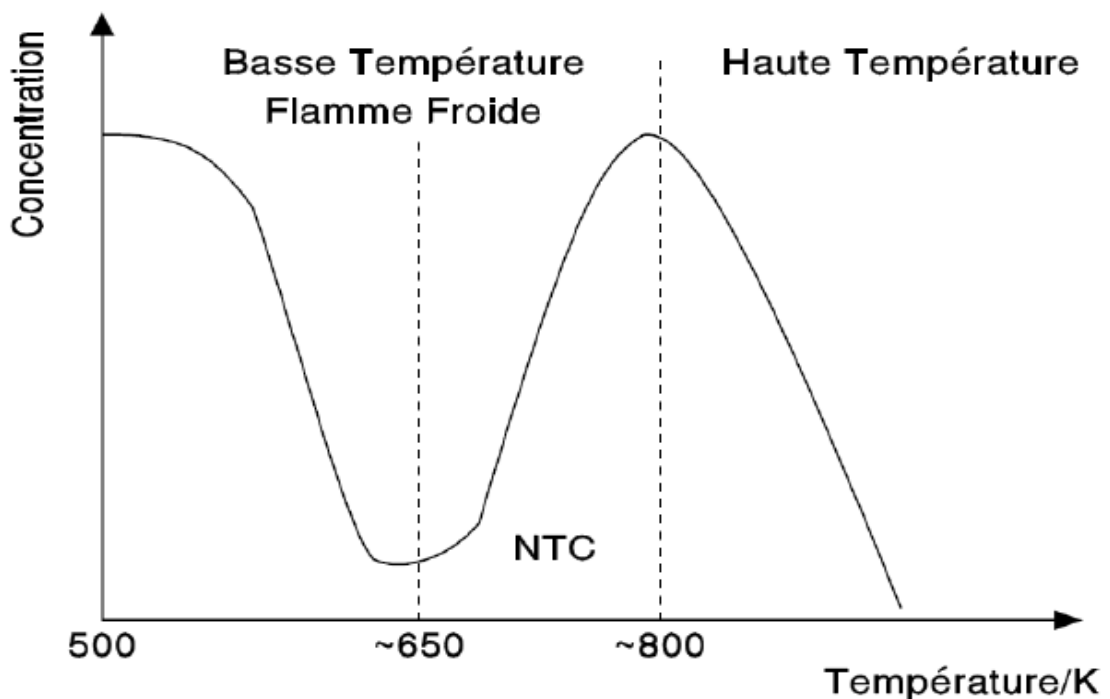


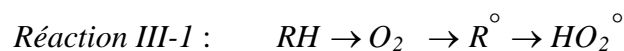
Figure III-1 : Domaines des différentes phases d'oxydation en fonction de la température

III-1-2. Schéma d'oxydation des alcanes

Les mécanismes d'oxydation des alcanes sont très importants et ont fait l'objet de nombreuses études, et donc sont assez bien établis et très souvent décrits dans la littérature [27], [32], et [33].

III-1-2-a. Mécanisme de basses températures

L'oxydation se déroulant dans ce domaine est relativement lente et faiblement exothermique. Le schéma d'oxydation de basse température qui débute par l'arrachement d'un atome d'hydrogène de la molécule d'hydrocarbure RH par une molécule de dioxygène pour former un radical alkyle R° et un radical hydroperoxyde HO_2° (Réaction III-1).



Le radical alkyle ainsi formé peut ensuite réagir avec O_2 pour former le radical alkylperoxyde (Réaction III-2).

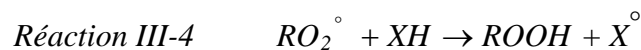


Ensuite Ce radical alkylperoxyde peut :

- soit subir une isomérisation par le transfert d'un atome d'hydrogène du groupement alkyle à l'atome d'oxygène qui porte un électron célibataire, (Réaction III-3)



- soit réagir avec un hydrocarbure (XH) en présence (Réaction III-4).

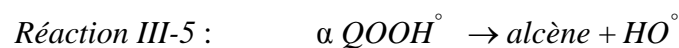


La molécule $ROOH$ de la Réaction III-4 est un agent de branchement dit "dégénéré" car sa formation donne lieu à des ramifications dites "dégénérées" puisqu'il s'écoule un certain laps de temps entre le moment où naît l'agent de branchement et le moment où il engendre des chaînes secondaires. Toutes ces espèces porteuses d'une ou de plusieurs fonctions hydroperoxydes réagissent par rupture de la liaison $O-OH$ suivie d'une

décomposition en espèces de petites tailles

Le radical $QOOH$ de la Réaction III-3 peut quant à lui réagir selon différentes voies dépendantes de la position du groupement hydroperoxyde $-OOH$ sur le radical $QOOH$. Ainsi ;

-si le groupement $-OOH$ est en α du site radicalaire $QOOH$ alors la réaction est de type (Réaction III-5) :



-si le groupement $-OOH$ est en β du site radicalaire $QOOH$ alors la réaction est du type (Réaction III-6)

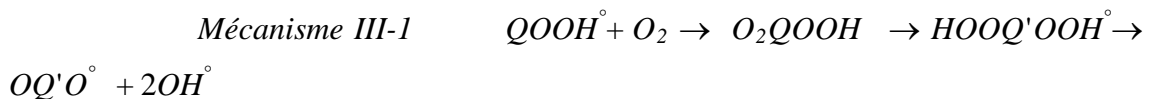


- formation d'un éther cyclique par rupture de la liaison $O-O$ pour toutes les autres positions possibles du groupement $-OOH$ (Réaction III-7).



- Ce radical $QOOH$ peut aussi réagir avec une molécule de dioxygène qui par isomérisation,

puis par décomposition, conduit à une ramification dégénérée des chaînes (Mécanisme III-1).

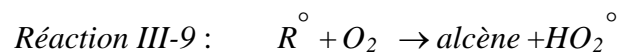


donc, comme on le remarque l'oxydation des alcanes dans le domaine des basses températures est régie par un mécanisme de réactions en chaîne consommatrices de carburant et productrices de radicaux qui eux-mêmes vont contribuer à la consommation d'hydrocarbures (Réaction III-8),



III-1-2-b. Mécanisme d'oxydation dans le domaine NTC

Cette phase de transition entre les basses et les hautes températures est caractérisée par diminution de nombre de radicaux c'est-à-dire la vitesse de réaction diminue, tandis que la température augmente. L'équilibre de la réaction de ramification (*Réaction III-2*) est déplacé au profit de la *Réaction III-9*



La vitesse d'oxydation dans cette phase diminue pour les raisons :

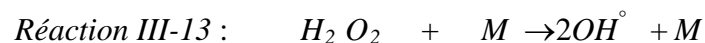
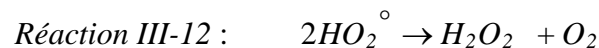
- un mécanisme en chaînes linéaires se met en place au profit des réactions de ramification à basse température qui disparaissent
- au radical formé HO_2° a une réactivité inférieure à celle du radical OH°
- les réactions des radicaux OH° sont très exothermiques alors que celle des radicaux HO_2° sont thermo neutres

Les radicaux HO_2° tendent à se recombiner : *Réaction III-10*.



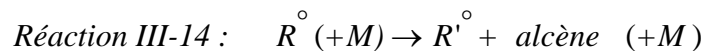
III-1-2-c. Mécanisme de hautes températures

À partir de 800K, la réactivité augmente à nouveau grâce à un nouveau processus de ramification : le HO_2° présent par la *Réaction III-9*, est propice à la formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 par la *Réaction III-11* et la *Réaction III-12* qui est elle-même une source de production de OH° (*Réaction III-13*).



Le processus d'amorçage à haute température est la réaction de rupture unimoléculaire des radicaux alkyles se décomposant en alcènes et en petits radicaux tels que H° et CH_3° (*Réaction III-14*). Par rupture de la liaison entre deux atomes de

carbone ou entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène.



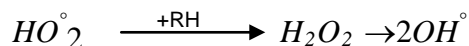
Pitz et Westbrook [34] considèrent que le radical méthyle, peu réactif, participe plutôt aux processus de terminaison tandis que H° participe à de nombreuses étapes d'amorçage et de branchement. Les radicaux H° sont ainsi consommés par une voie importante de ramification (*Réaction III-15*).



L'ajout d'une molécule de dioxygène sur le radical H° peut produire aussi un radical hydroperoxyde qui, par transfert d'un atome d'hydrogène avec le réactif, forme l'agent de branchement dégénéré H_2O_2 [35], qui se décompose rapidement en deux radicaux OH° pour des températures supérieures à 800K (*Mécanisme III-2*).



Mécanisme III-2.



Ainsi le schéma général d'oxydation des alcanes peut être synthétisé par le Mécanisme suivant définissant les différents processus élémentaires mis en œuvre dans les séquences d'amorçage et de propagation (*Mécanisme III-3*)

III-1-3.L'OXYDATION DU N-HEPTANE

Les principales réactions en chaîne intervenant au cours de l'oxydation du n-heptane sont présentées par la figure suivante :

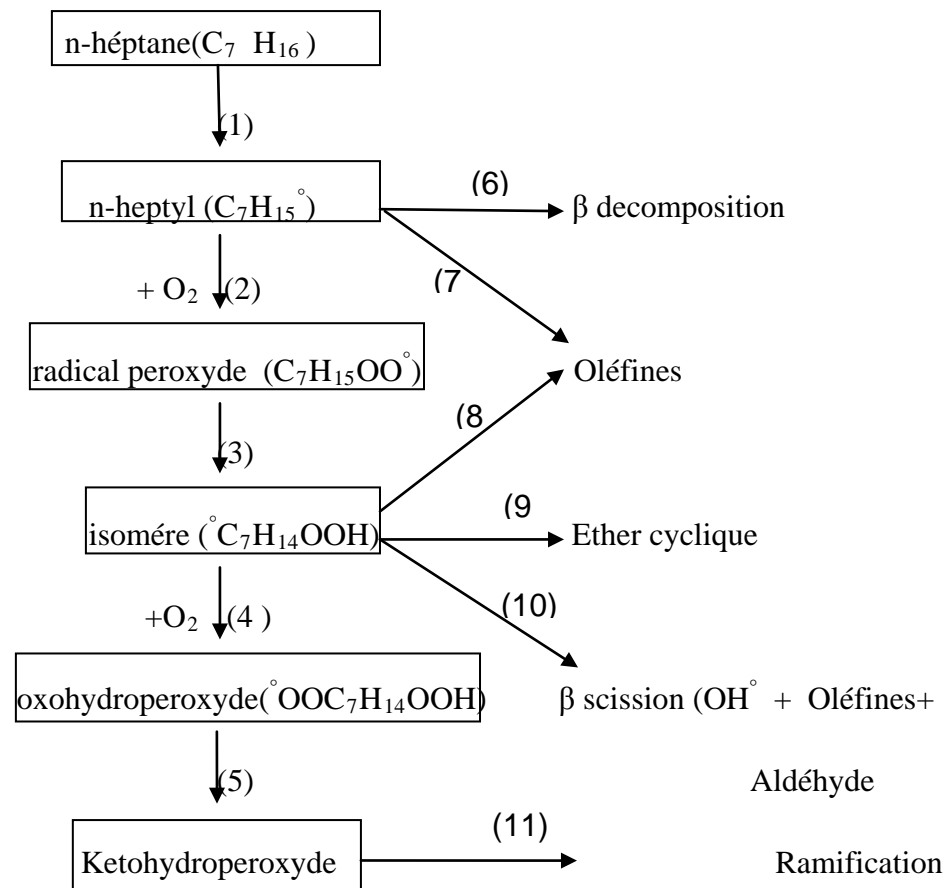
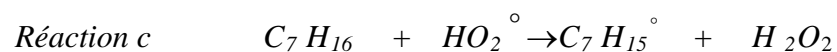
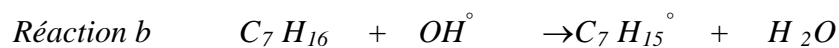
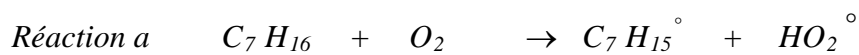


Schéma d'oxydation du n-heptane

Le processus (1) regroupe les réactions suivantes :



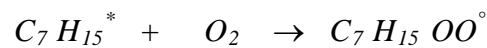
La réaction (a) correspond à la réaction d'initiation dans laquelle le n-heptane réagit avec l'oxygène.

Cette réaction étant très endothermique, elle ne constitue pas un chemin prépondérant dans la formation du radical n-heptyl $C_7H_{15}^*$. En revanche, les réactions (b) et (c), dans lesquelles les radicaux réagissent avec le combustible, sont majoritaires. H_2O_2 joue un rôle important dans le processus d'oxydation. Pour des températures inférieures à 1000K, H_2O_2 est relativement stable. Cependant, une fois que la température est suffisamment importante, H_2O_2 se décompose en deux radicaux OH° (réaction (d)).

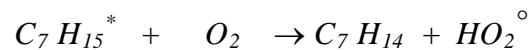


Les radicaux OH° résultants consomment rapidement le combustible. Ce processus est accompagné d'une augmentation de la température. Ainsi, la décomposition de H_2O_2 et la consommation du combustible donne lieu à l'inflammation.

Le processus (2) dont lequel le radical n-heptyl réagit avec l'oxygène s'écrit:

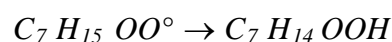


La constante d'équilibre de cette réaction est fortement dépendante de la température. Ainsi, pour des températures élevées, cette réaction ne sera pas générée et une réaction (processus(7)), dite alternative, formant une oléfine stable et un radical hydroperoxyde sera créée.



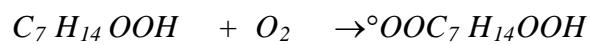
Si le processus (1) est favori, le processus d'oxydation prendra place principalement au travers des processus (2) à (5), appelés aussi « zone de basse température ». Pour des températures plus élevées (>1000K), la réaction de formation d'oléfines a un taux de réaction plus important. Si la température augmente au-dessus de 1200K, la réaction $H^\circ + O_2 \rightarrow O^\circ + OH^\circ$ devient une étape dominante dans le processus d'oxydation. La compétition entre les deux réactions $C_7H_{15}^* + O_2$ est appelée « zone de coefficient négatif de température » (CNT) : une région dont laquelle le taux de réaction global diminue alors que la température augmente.

Le processus (3) est une réaction d'isomérisation :



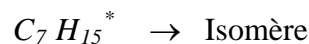
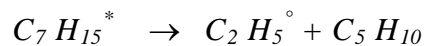
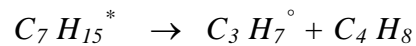
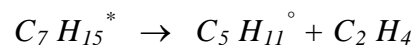
L'isomérisation dépend de la taille et de la structure de la molécule de combustible initiale ainsi que du site sur lequel se trouve le groupement OO . Le nombre de réactions d'isomérisation possible augmente avec la taille de la molécule de combustible. Ainsi, le taux de réaction (réaction d'isomérisation) est plus rapide pour des molécules et linéaires comme le n-heptane que pour des molécules fortement ramifiées comme l'isooctane.

Lorsqu'une seconde molécule d'oxygène est ajoutée, le processus(4) est obtenu:

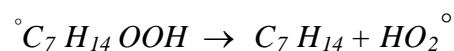


Le radical oxohydroperoxyde $\overset{\circ}{O}OC_7 H_{14}OOH$ peut à son tour s'isomériser et se décomposer en une espèce relativement stable appelée ketohydroperoxyde et OH° (processus (5)). Au-dessus de 800 K, les espèces de type ketohydroperoxyde seront décomposées en plusieurs fragments. Ainsi, pour une température suffisamment élevée, les réactions en chaîne s'accélèrent du fait de la formation importante de radicaux (processus(11)).

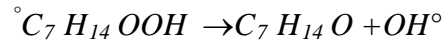
Pour des températures plus élevées, le radical n-heptyl ne réagit pas avec l'oxygène comme c'est le cas dans le processus (2), il se décompose par l'intermédiaire du processus (6). Des exemples de schémas réactionnels sont présentés ici:



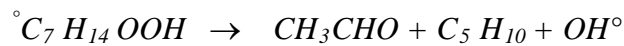
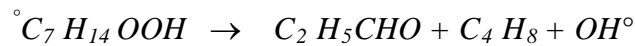
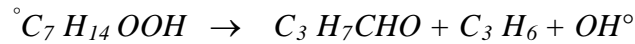
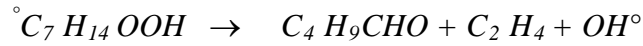
Dans le processus (8), les produits formés sont une oléfine stable et un radical hydroperoxyde



Dans le processus (9), les produits formés sont un éther cyclique et un radical OH° :



Quelques exemples du processus (10) sont donnés ci-après:



En résumé, les trois régimes de température différents peuvent être trouvés:

- Le régime de basse température
- Le régime de température intermédiaire
- Le régime de haute température

Au cours du régime basse température, le processus (2), dans lequel l'oxygène réagit avec le radical n-heptyl, est prédominant par rapport au processus (7) dans lequel l'hydroperoxyde HO_2° est formé.

L'isomérisation et l'addition d'une seconde molécule d'oxygène prendront place comme décrit par les processus (2) à (5).

Pour des températures intermédiaires, le processus (7) devient de plus en plus important et entre en compétition avec le processus (2). Ceci génère un taux de réaction plus important et la formation des espèces stable H_2O_2 . En conséquence, le processus d'oxydation ralentit alors que la température augmente. Ceci est la principale caractéristique du régime NTC.

Dans le régime de haute température (>1000K), le radical n-heptyl peut se décomposer et les réactions des radicaux plus petits et oléfines peuvent prévaloir.

III-1-4.L'OXYDATION DE L'ISOOCTANE

le schéma d'oxydation de l'iso-octane, représenté par la figure suivante est quasiment semblable à celui du n-heptane. La principale différence se situe dans la répartition des réactions pour chaque ramification. Cette différence dépend essentiellement de la structure des deux combustibles

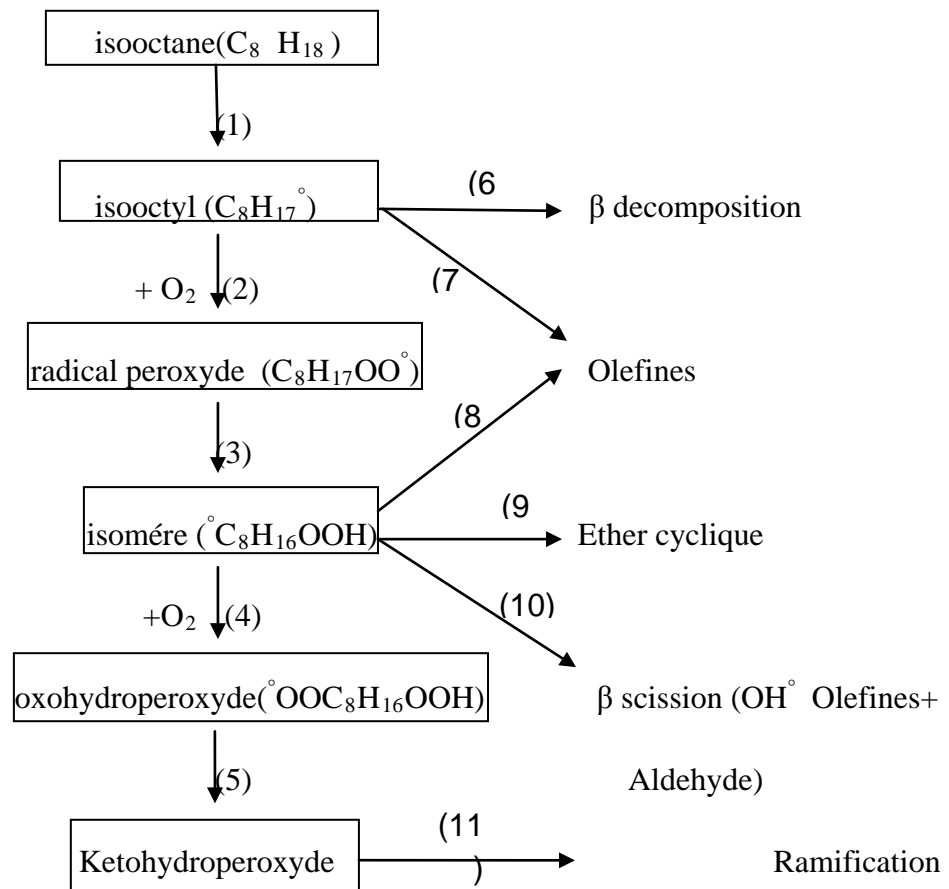


Schéma d'oxydation de l'isooctane

La structure de l'isooctane est fortement ramifiée par rapport au n-heptane. Cela signifie que le nombre d'atomes H primaires est plus important que l'isooctane. Etant donné que ces atomes primaires sont moins réactifs, ils ralentissent les étapes de propagation comme l'abstraction de H ou l'isomérisation. Il en résulte que le processus de l'oxydation de l'isooctane produit essentiellement des espèces stables comme les oléfines et les éthers cycliques, expliquant la différence des indices d'octane des deux combustibles contribuant à la mesure de la résistance à l'auto-inflammation.

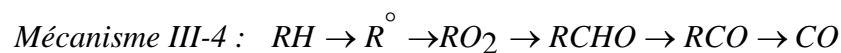
III-2 MECANISMES DE FORMATION DE COMPOSES POLLUANTS

Les polluants majeurs émis lors de la combustion sont le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures (HC) imbrûlés, les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures les composées organiques volatiles (COV), et les particules de suies [37]

III-2-1.mécanisme de formation du CO

L'oxyde de carbone est un hydrocarbure imbrulé qui est examiné séparément compte tenu de son mode de formation particulière et de sa toxicité. C'est un gaz incolore, inodore, sans saveur, de densité : 0,97 sa fixation sur l'hémoglobine (Hb) du sang est irréversible et la diminution de l'oxygénation cellulaire qui en résulte est nocive au niveau du système nerveux central.

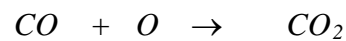
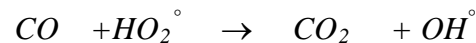
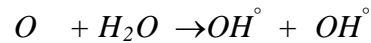
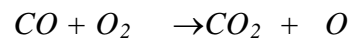
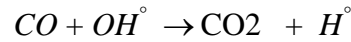
la formation du CO résulte en grand partie de l'activité humaine et principalement par l'échappement des véhicules ce dégagement est due principalement à une combustion se déroulant globalement ou localement en mélange riche ou due à une combustion incomplète. D'une manière générale, le CO est un produit de combustion [2] (*Mécanisme III-4*)



NB : dans ce qui suit-on note :

- **RH** : représentera la molécule d'hydrocarbure,
- **R•** : le radical alkyle
- **M** : une molécule neutre, encore appelée partenaire de collision

Si les conditions de température sont favorables et si l'oxygène en présence est en quantité suffisante, Le CO pourra ensuite être oxydé en CO_2 via le mécanisme réactionnel suivant [38-27]



III-2-2.mécanisme de formation des NO_x

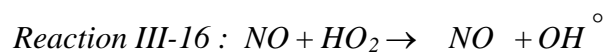
L' NO_x est un oxyde regroupant le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂. le dégagement de NO est en proportion majoritaire par rapport au NO₂ (environ 90% pour 10%) [39-40],

Cependant ce rapport se voit souvent modifié lors de l'utilisation de systèmes de post-traitement, le rapport NO/NO₂ devenant alors plutôt de l'ordre 35/65 [40] tout en sachant que ce ratio est dépendant de la température de fonctionnement du système de post-traitement.

Au cours de la combustion d'un d'hydrocarbures les oxydes d'azote peuvent être formés suivant plusieurs mécanismes dont les principaux sont [41-42] :

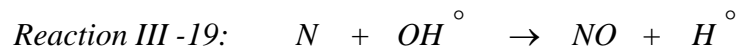
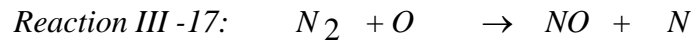
- le mécanisme NO thermique appelé encore « mécanisme de Zeldovich »
- le mécanisme par l'intermédiaire de N₂O,
- le mécanisme NO précoce dit encore : « mécanisme de Fenimore »
- le mécanisme « Fuel-NO »

Le monoxyde d'azote NO, formé, pourra s'oxyder en NO₂ suivant la voie de la réaction suivante [8 ; 9] :



III-2-2-1. Le mécanisme thermique

Ce mécanisme de formation comporte trois réactions principales [8, 10,11]

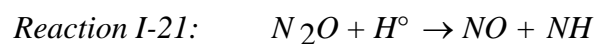
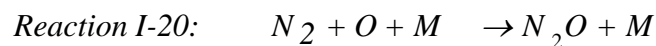


L'azote et l'oxygène de formation de NO dans ce mécanisme sont fournis de l'air. La réaction de formation se fait dans la zone des gaz brûlés en aval du front de flammes. L'énergie d'activation de la réaction (III.-17) est relativement élevée (76.7kcal/mol) [43;44] ce qui explique la dépendance en température. Ce mécanisme est efficace à partir de 1800°k [20]

III-2-2-2. Le mécanisme de formation du NO par l'intermédiaire de N₂O

Ce mécanisme comporte trois réactions

Miller et Bowman (1989) indiquent une voie supplémentaire de formation de NO, à partir de l'azote de l'air, avec le protoxyde d'azote comme intermédiaire [45 46]:

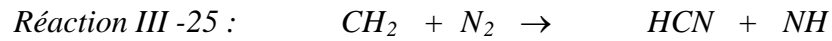
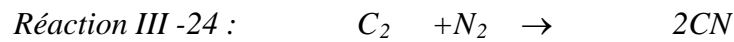


Ce mécanisme devient important lors d'une combustion pauvre à haute pression et à basse température.

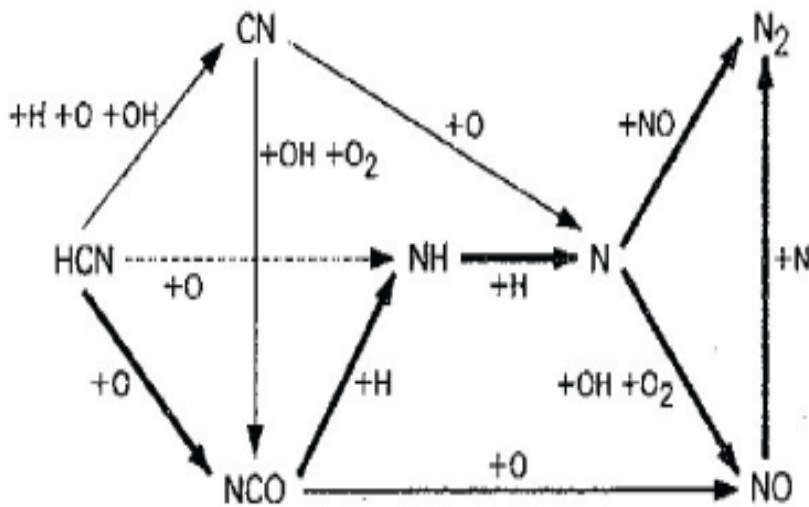
III-2-2-3. Le mécanisme « précoce »

La source de NO est aussi l'azote de l'air, mais la réaction d'initiation implique comme réactifs des radicaux hydrocarbonés tels que CH et CH₂.

une partie de NO est produite dans la zone active différente du NO-thermique qui n'a pas le temps de se former ; d'où le nom de « NO-précoce » [47 ; 48 ; 44]

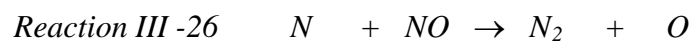


Puis les molécules d'acide cyanhydrique HCN formées sont oxydées en NO et N_2 suivant le mécanisme III -6 [47 49]



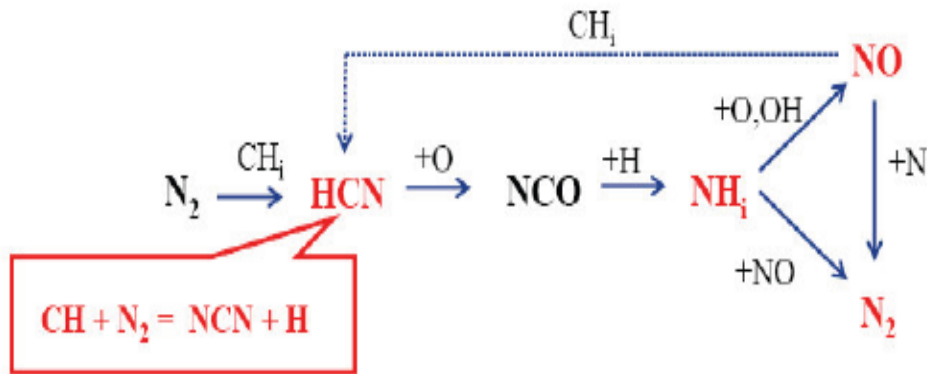
Mécanisme III -6 de conversion du HCN en NO [49] :

Le NO-précoce est aussi couplé avec la réaction de NO thermique par la formation de N_2 par la réaction suivante :



Des calculs théoriques ainsi que des études expérimentales ont montrés que la réaction III -23 existe mais elle est minoritaire par rapport à la réaction III-27 ce qui impact le mécanisme précoce [50;51] (mécanisme III-7)

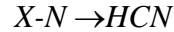




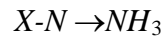
Mécanisme III -7 : Mécanisme de formation du NO via HCN

III-2-2-4. Le mécanisme de Fuel-NO

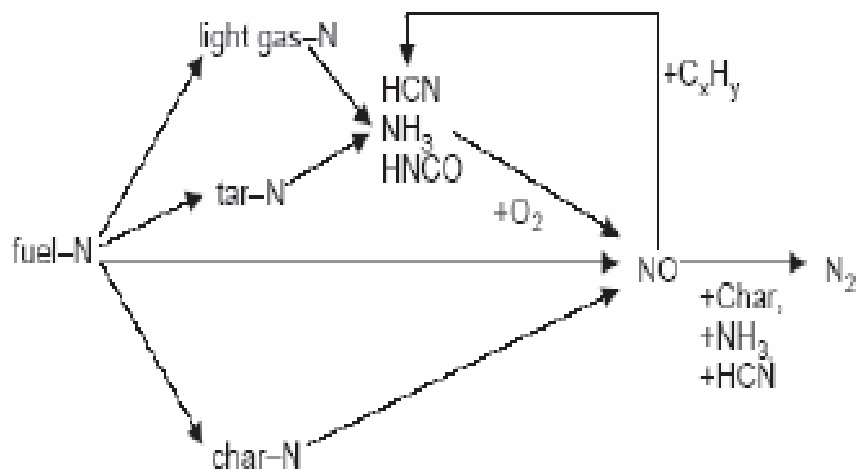
Cette étape est complexe et recouvre en réalité un grand nombre de réactions, mais elle est rapide et ne conditionne donc pas la cinétique du processus de formation de NO à partir de l'azote du combustible. Elle est donc représentée par des réactions globales



et



ce mécanisme est lié à la présence d'atomes d'azotes dans certains combustibles et notamment dans les additifs ce mécanisme fait appel à plusieurs réactions en chaîne (Mécanisme III -8) [47 ; 52]



Mécanisme III-8 : Mécanisme de conversion du Fuel-N en NO [52]

III-2-3. La formation des hydrocarbures imbrûlés

Ces polluants sont le plus souvent désignés par l'expression "hydrocarbures imbrûlés". L'émission d'hydrocarbures imbrûlés, ou plus généralement de produits organiques, provient de la combustion incomplète des hydrocarbures. Contrairement au CO et aux NO_x , qui se forment en phase homogène à haute température au sein du fluide, les HC imbrûlés proviennent plutôt de plusieurs sources en effets L'oxydation des hydrocarbures jusqu'au CO_2 passe par un certain nombre d'étapes élémentaires mettant en oeuvre des radicaux (issus de l'oxygène et des hydrocarbures) et des générateurs de produits d'oxydation incomplète [53]. En effet, les radicaux alkyles (R) importants éléments de propagation des chaînes radicalaires, se forment par clivage des liaisons C-C et C-H des hydrocarbures. Ceux-ci réagissent avec l'oxygène pour donner des radicaux alkylperoxydes (RO_2). Les étapes suivantes impliquent un certain nombre de réactions radicalaires répétées qui, combinées à des réactions diverses de déshydrogénation, d'isomérisation, parviennent à différentes formes de produits oxygénés organiques, tels que des aldéhydes, des cétones, des alcools et des acides organiques.

Et Il existe d'autres sources de rejets d'hydrocarbures [38;39;54] :

- dans les zones pauvres en oxygène,
- par piégeage des hydrocarbures dans les interstices de la chambre de combustion,
- dans les zones d'hétérogénéité de richesse ou de basses températures,
- par extinction de la flamme à proximité de la paroi,
- les phénomènes d'adsorption / désorption des hydrocarbures dans le film d'huile ceux ci sont adsorbés pendant les phases d'admission et de compression, puis désorbés au cours des phases de détente et d'échappement,
- par les ratés de combustion.

Le niveau d'émission de HC augmentant avec la richesse, le moteur Diesel sera généralement un faible émetteur de HC par rapport au moteur à essence. Cependant, il est important de noter que le déroulement de la combustion, les paramètres d'ordre géométrique, aérodynamique et thermique, exercent également une influence notable sur l'émission de HC.

III-2-4 formation des composés organiques volatiles (COV)

Les COV constituent une famille de polluants très diverse et d'une grande complexité. Une des principales sources de pollution est due aux émissions par les véhicules légers et les poids lourds. Les COV émis proviennent des gaz d'échappement et de l'évaporation du carburant. Parmi ces COV on retrouve :

- les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) qui sont considérés comme des témoins de la pollution automobile car ils sont majoritairement présents dans les carburants et solvants pétroliers [67]; [68] [69] ;[70]
- les alcanes qui sont souvent associés à la pollution occasionnée par les véhicules diesels [71] [72],
- l'isoprène (composé d'origine mixte) qui est présent également dans les essences,
- les additifs (éthers) tels que le MTBE (Méthyl TertioButhyl Ether) et l'ETBE (Ethyl TertioButhyl Ether) qui sont introduits dans la formulation des essences et qui sont susceptibles de se retrouver dans les gaz d'échappements des véhicules [73].

III-2-5. La formation des particules

On rencontre deux genres de particules (Figure III -2) :

- une partie insoluble, la "suie", composée d'un matériau carboné solide issu de la pyrolyse de certains hydrocarbures constitutifs du carburant,
- et une partie soluble (Soluble Organic Fraction = SOF) d'hydrocarbures imbrûlés qui vont être adsorbés sur la suie.

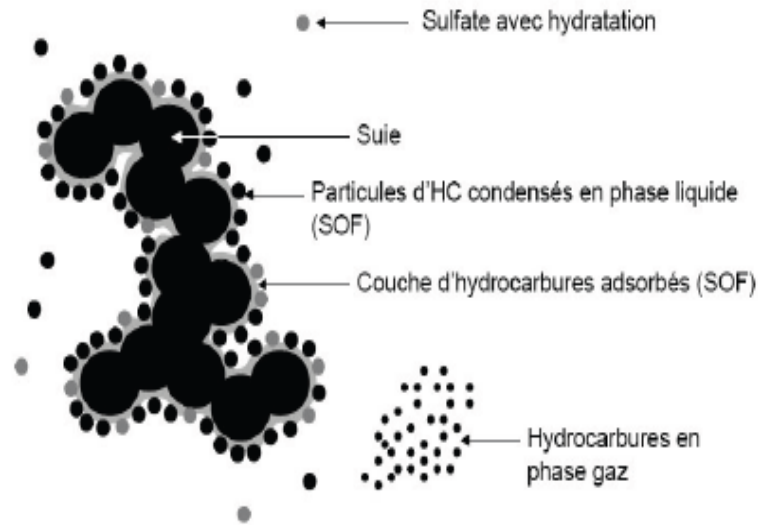


Figure III -2 : Représentation schématique d'une particule [55]

Ainsi, d'après ce qui s'est vu on remarque, que la formation de NO_x et des particules est avantagée par des températures élevées tandis que les basses températures sont favorables à la formation d'hydrocarbures imbrûlés.

Les émissions de CO étant, surtout dues à la combustion manquant d'oxygène (d'un mélange riche) .afin de réduire les émissions de ces type de polluants, une idée d'investigation est alors de les réduire directement à la source en réalisant une combustion avec des températures plus faibles et avec peu d'hétérogénéité de richesse.

III-3 MECANISMES CINETIQUES D'OXYDATION DES HYDROCARBURES

III-3-1 introduction

La cinétique chimique permet de connaître les modalités de transformations qui se produisent au cours d'une réaction en s'appuyant la structure, la géométrie, les propriétés et sur les probabilités de rencontre des molécules qui interagissent ou qui interviennent comme catalyseurs ; celle-ci a été mise en évidence par les travaux de BAULCH[56], qui a fait introduire le facteur temps dans la chimie ; en effet une réaction n'est pas instantanée, même les réactions les plus rapides exigent un certain délai

III-3-2 les schémas simplifiés

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

Certaines expériences effectuées [57] 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

- Première étape:

L'hydrocarbure initial se dégrade en hydrocarbures intermédiaires oléfiniques plus légers [3]. Ces intermédiaires majoritaires, pour des alcanes jusqu'en C8, sont respectivement l'éthylène puis le propène; le bilan énergétique de cette première étape est presque nul du fait de la compensation entre l'exothermicité de la réaction d'oxydation de l'hydrogène et l'endothermicité des réactions de pyrolyse.

- Deuxième étape :

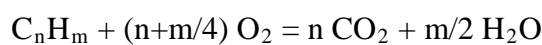
Elle consiste dans l'oxydation des oléfines intermédiaires avec production du monoxyde de carbone. Cette étape est faiblement exothermique.

- Troisième étape :

Le monoxyde de carbone s'oxyde en dioxyde de carbone. Cette étape est fortement exothermique et produit la majeure partie de l'énergie totale libérée par la combustion

III-3-3 schémas globaux à une seule réaction

L'oxydation d'un hydrocarbure peut être représentée par la plus simple réaction suivante :



Constante de vitesse, de cette réaction est donnée par l'équation d'Arrhenius:

$$k = A \times T^c (\text{C}_n\text{H}_m)^a (\text{O}_2)^b \times \exp(-E/R_g T) = A \times T^\beta \times \exp(-\theta/T)$$

Ce schéma a été appliqué au calcul des vitesses de flamme laminaire de divers hydrocarbures dont des alcanes normaux (de C₁ à C₁₀), des méthyl-alcanes, l'acétylène, des oléfines et des aromatiques par WESTBROOK et DRYER [58].

Inconvénients de ces schémas à une seule réaction

-Ces schémas à une seule réaction supposent que les seuls produits formés sont CO₂ et H₂O-ne permettent pas de représenter les délais d'inflammation liés à l'accumulation des composés intermédiaires.

- La température calculée est sensiblement plus élevée que celle mesurée dans la flamme, conséquence de la non-prise en compte des équilibres entre CO₂ et CO et entre H₂O et H₂, en fin de réaction.

111-3-4 Les schémas globaux à deux réactions

La combustion de l'hydrocarbure se présente par une séquence de deux réactions (La première irréversible et la seconde réversible) :



WESTBROOK et DRYER [58] utilisent ce schéma pour calculer des vitesses de flammes laminaires.

La constante de vitesse est de la même forme que celle des schémas à une seule réaction

$$k = A \times T^c (\text{C}_n\text{H}_m)^a (\text{O}_2)^b \times \exp(-E/R_g T)$$

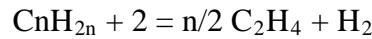
Avantages et inconvénients

-La température de flamme peut être calculée avec une bonne précision tout comme la concentration en monoxyde de carbone à l'équilibre. Mais ces schémas rendent compte de manière insuffisante de la nature séquentielle de la combustion des hydrocarbures.

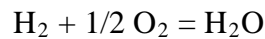
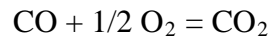
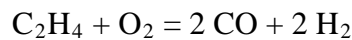
La phase initiale d'oxydation précédant l'élévation de température n'apparaît pas.

III-3-5 Les schémas semi-globaux à plusieurs étapes

Ce schéma développé par HAUTMAN et coll. [59] représente la combustion de l'hydrocarbure par une première étape globale produisant de l'éthylène :



Suivie de trois autres équations correspondant respectivement à l'oxydation de l'éthylène, l'équilibre entre CO_2 et CO et l'équilibre entre H_2O et H_2 :



Avantages de ce schéma

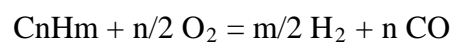
-Ce schéma prend en compte des étapes principales de la combustion des hydrocarbures et permet de représenter l'accumulation d'éthylène comme composé intermédiaire.

-Il donne aussi une représentation correcte du profil de concentration de l'hydrocarbure initial en fonction du temps ; il prend en compte les processus compétitifs entre produits intermédiaires et produits initiaux au cours de la réaction.

III-3-6 Les schémas quasi-globaux

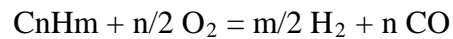
Un schéma cinétique a été proposé par EDELMAN et FORTUNE [60] pour décrire la combustion des hydrocarbures, ce schéma comprend :

Une première étape globale :



Suivie de neuf réactions élémentaires pour l'oxydation de CO et H_2 .

EDELMAN et HARSHA [62] proposent une autre version de ce mécanisme avec la même réaction globale,



Suivie de 21 réactions élémentaires pour le système CO, H₂, CO₂.

Avantages et inconvénients :

- Ce mécanisme permet de calculer avec précision la température des gaz brûlés et leur composition,
- il ne permet pas de représenter correctement les premières étapes de la combustion :
- Les réactions de l'hydrocarbure initial avec les atomes et radicaux ne sont pas prises en compte.
- Les hydrocarbures intermédiaires n'apparaissent pas.

Ceci a pour conséquence une mauvaise évaluation des concentrations en atomes, en radicaux et en monoxyde de carbone, pendant une partie de la réaction.

Une amélioration à ce mécanisme a été apportée par J. DUTERQUE et COLL [61], en subdivisant la première étape globale en deux étapes mettant en jeu des composés Intermédiaires. Devant les mauvaises prévisions de ces schémas, des recherches ont été dirigées vers des mécanismes détaillés qui doivent mieux rendre compte du phénomène de combustion

III-3-7 Les mécanismes cinétiques détaillés

Grâce au développement de méthodes de calcul de plus en plus efficaces, de calculateurs de plus en plus performants et grâce à une meilleure connaissance des paramètres cinétiques d'un nombre de réactions de plus en plus grand, on est venue d'envisager l'utilisation de schémas cinétiques détaillés pour modéliser l'oxydation des hydrocarbures

III-3-8 Le mécanisme réactionnel :

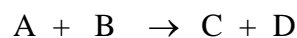
Principe :

Le mécanisme ou schéma cinétique détaillé est un ensemble de réactions chimiques, pour la plupart élémentaires. Les autres réactions écrivent globalement des processus complexes où les espèces intermédiaires ont été négligées dans la mesure où elles n'affectent pas les prévisions du modèle.

Pour n espèces, on peut avoir n^2 paires de réactifs et pour chaque paire, il y a un nombre donné de produits possibles.

L'écriture du mécanisme peut se faire à partir des espèces les plus simples, jusqu'à l'hydrocarbure initial

Les modèles des mécanismes cinétiques utilisés pour la combustion d'hydrocarbures sont généralement composés d'un grand nombre de réactions élémentaires pour décrire une seule réaction globale complète dans les quels le combustible et le comburant initiales se combinent, pour former des produits finaux. Les vitesses dans la quelles réactions se produisent sont principalement dictées par des collisions entre deux molécules qui peuvent avoir la capacité de réagir. Par conséquent, les réactions élémentaires les plus utilisés dans la construction du mécanisme biomoléculaire sont : ce que deux espèces entrent en collision et réagissent pour former deux nouvelles espèces. Pour illustrer, prenons un quelconque réaction biomoléculaire du second ordre



La vitesse d un tel produit de réaction est proportionnel à la concentration de l'espèce réactive,

$$d[A] / dt = -k[A][B]$$

où la notation $[S]$ représente la concentration molaire des espèces S . La constante de vitesse k est fonction de la température T et est le paramètre utilisé pour décrire chaque réaction élémentaire qui compose l'ensemble du mécanisme cinétique. Une réaction ne peut avoir lieu, cependant, que si les molécules entrant en collision possèdent une

quantité suffisante d'énergie appelée énergie d'activation E_A . La Théorie cinétique montre que la fraction de toutes les collisions qui possèdent une énergie supérieure à E_A est donnée par le facteur de Boltzmann : $\exp(-E_A/RT)$.

La Détermination des vitesses de réaction exige également que la fréquence des collisions moléculaires doit être pris en compte sous la forme d'un facteur pré exponentiel A . La constante de vitesse k est alors généralement exprimée sous une forme modifiée d'Arrhenius

$$k = AT^b \exp(-E_A/RT) \quad (2-3)$$

où A , b , et E_A des paramètres déterminées expérimentalement et R est la constante des gaz parfaits. L'exposant b devient particulièrement important dans les systèmes où les températures varient largement. Le Mécanisme de la construction est réalisé en incluant toutes les réactions élémentaires crues de contribuer directement ou indirectement à la formation de produits. Les valeurs des paramètres Accompagnant chaque réaction sont uniques dans l'équation. (2,3). La plupart des processus de combustion sont régies par des réactions en chaîne initiée via la production de radicaux instables provenant de la dissociation de l'une des espèces réactives. puis Les radicaux, vont ouvrir une chaîne relativement rapide en mesures de réagir avec d'autres molécules. la propagation d'une chaîne de réaction simple implique la production d'un radical pour chaque consommée, cependant, dans la chaîne de réactions de branchement de deux ou plusieurs radicaux sont générés par la consommation d'un seul. Cela conduit à une accumulation rapide des concentrations de radicale et donc une réaction très rapide l'ensemble a un caractère explosif. La fin de la chaîne se produit lorsque la réaction de deux radicaux ou un radicale réagir avec une molécule d'une espèce stable. La résiliation peut également être obtenu avec la formation d'un radical avec une baisse de l'activité que la chaîne ne peut se propager

L'oxydation des hydrocarbures saturés de la forme C_nH_{2n+2} a été décrite par Fristrom et Westenberg (1965)[64] elle se produit dans deux zones thermiques. Dans la zone de réaction primaire, les molécules de carburant sont attaqués et réduits à CO , H_2 , H_2O , et les radicaux différents (H , O , OH). C'est également ici que les autres intermédiaires sont formées. Dans la zone de réaction secondaire, l'oxydation du CO et

H₂ se produit. Ils suggèrent que, dans une flamme d'hydrocarbure riche en oxygène, il y a formation hydrocarbures d'ordre inférieure :



Tandis que dans les flammes riches en carburant



.Ces caractéristiques ont été confirmées par M. Glassman et sèche (1978)[64] par le biais des études à haute température dans un réacteur à écoulement qui a aussi révélé que la majorité du carburant est consommé avant la libération d'énergie. Cette preuve a conduit Glassman (1996) [65] à caractériser l'oxydation générale des hydrocarbures en trois étapes:

1^{ère}- après l'allumage, le carburant principal disparaît avec libération d'énergie d'un peu ou pas d'énergie produisant d'hydrocarbures non saturés et H₂ avec quelques hydrogènes est oxydé à l'eau,

2^{ème} les hydrocarbures non saturés sont oxydés en CO et H₂, et pratiquement tout l'hydrogène est oxydé à la fois à l'eau,

3^{ème} la plupart de la chaleur de la réaction globale est libéré de l'oxydation du CO en CO₂. Pour une étude plus détaillée sur l'oxydation des hydrocarbures, voir Glassman (1996)[65]

IV-1 Description du modèle

IV-1-1 le réacteur parfaitement agité

La modélisation de la combustion dans cette étude est supposée réalisée dans 'un réacteur parfaitement agité (PSR). et assume les propriétés dans le réacteur d'être spatialement uniforme. Parce que le contenu du réacteur est parfaitement mélangé, la cinétique du système représente la limite du nombre de *Damkohler* :

$$Da = \frac{\text{le temps de mélange}}{\text{le temps de réaction chimique}}$$

Cette idéalisation indique que la conversion des réactifs aux produits est contrôlée par la vitesse à laquelle les réactions chimiques se produisent, plutôt que de la vitesse à laquelle le carburant et les molécules oxydant sont diffusés. On suppose également qu'il n'y a pas de dépôts sur les parois du réacteur de telle sorte qu'à l'entrée et la sortie les débits massiques sont égaux.

Un schéma illustrant le réacteur parfaitement agité à la *Figure IV-1* il est caractérisé par son volume V , la pression p , température d'entrée T_{in} , température de sortie T_{out} la perte de chaleur Q , et la richesse du mélange d'entrée ϕ .

le temps de séjour t est utilisé à la place de débit massique, qui peut être déterminé en utilisant le volume du réacteur. Dans tous les cas dans cette expérience, la perte de chaleur est prise égale à zéro, et donc tous les processus sont adiabatiques.

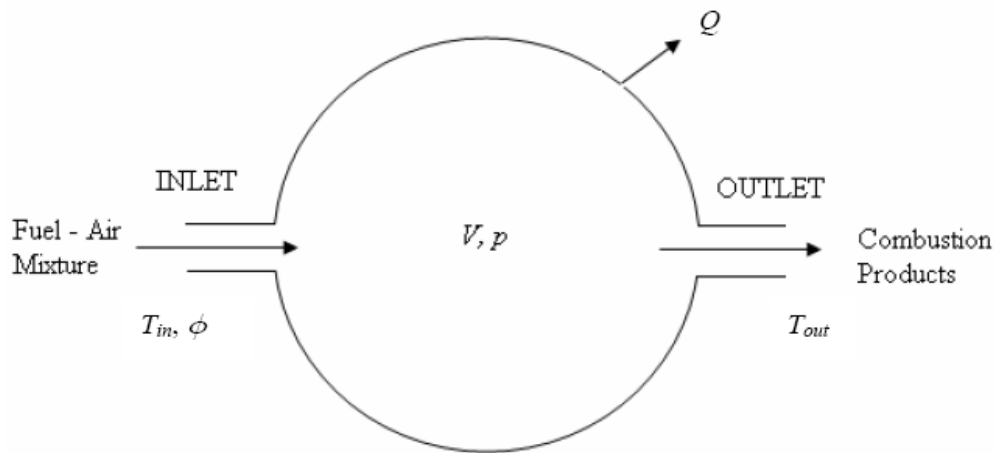


Figure IV-1 Schéma d'un PSR

IV-1-2 le Carburant et son mécanisme

Le combustible choisi pour la présente simulation est le PRF20 qui est le mélange n-heptane iso-octane. [80% du n-heptane et 20% de l'iso-octane, le mécanisme réactionnel utilisé étant un mécanisme complet complété par celui des NO_x, ainsi qu'une base thermodynamique correspondante [74]

IV-1-3 Paramètres de Modélisation

La dépendance de la température de la flamme et la composition des espèces des produits de la pression et le temps de résidence dans le réacteur sont étudiés pour une gamme de richesse. Le réacteur est supposé être un volume constant de 67,4 cm³ et d'être parfaitement isolé de tel sorte qu'il n'y ait pas de transfert de chaleur net avec l'environnement. La température du flux d'entrée est prise égale à 298 K pour tous les cas avec une richesse ϕ qui variant de 0.7 à 1.4 de. L'effet de p est examiné en variant les pressions du réacteur de 1, 5, et 10 atm, tout en limitant t à 1 ms le temps de séjour. De même, l'effet de la variation du temps de séjour est étudié pour $t = 1, 5$ et 10 ms avec

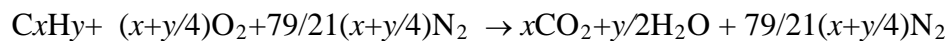
une pression de réacteur constante de 1 atm. Un résumé des conditions de simulation pour chaque cas est présenté dans le *tableau IV-1*

Pression	1-10 atm
Richesse	07-1.4
Temps de séjour	1-5-10 ms

Tableau IV-1 conditions de modélisation pour le PSR

D'autre part :

On considère que l'air est composé de 21% d'oxygène et de 79% d'« azote atmosphérique ». La réaction de combustion d'un hydrocarbure avec l'air devient donc



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

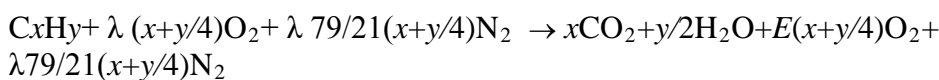
Pour réaliser la combustion complète avec l'air théorique, il faudrait un mélange parfait. En pratique, pour assurer la combustion complète, il faut un certain excès d'air. Celui-ci est caractérisé par le coefficient d'air théorique

$$\lambda = (\text{air utilisé/air théorique})$$

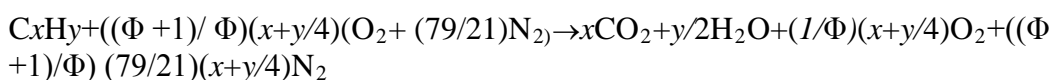
Ou encore par le coefficient d'excès d'air

$$E = \lambda - 1 \quad \text{avec} \quad \lambda = 1/\Phi + 1 = (\Phi + 1)/\Phi$$

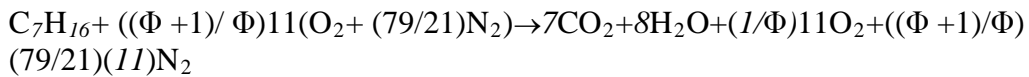
L'équation de combustion complète d'un hydrocarbure avec excès d'air devient :



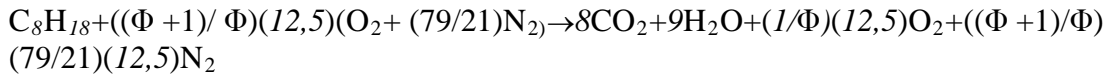
L'équation de combustion complète d'un hydrocarbure avec la richesse devient :



Pour le n-heptane C_7H_{16} on a l'équation de combustion complète :



Pour l'iso-octane C_8H_{18} on a l'équation de combustion complète:



Donc pour le PRF20 c'est à dire 20% d'iso-octane et 80% de n-heptane et pour une richesse $\Phi=0,7$ on a la fraction massique suivantes des espèces *Tableau IV-2* :

espèce	C_7H_{16}	C_8H_{18}	O_2	N_2
Fraction massique	0,021248	0,005312	0,226908	0,746536

Tableau IV-2. Fractions massiques des réactifs

IV-2 simulation

La modélisation des réactions chimiques se déroulant dans le réacteur auto-agité a été réalisée au moyen du programme PSR contenu dans la bibliothèque du logiciel CHEMKIN II (voir annexe)

IV-3 Résultats et discussions

IV-3 1- Effet de la pression (pour $t = 1$ ms)

on fixe le temps de séjour à $t=1$ ms et on faisant varier le richesse pour les trois cas suivants : $p=1$ atm, $p=5$ atm, $p=10$ atm et nous allons voir l'effets de la pression sur la température et les différents polluants :

IV-3.1.1- la température

La figure IV-1 représente la variation de température de la flamme adiabatique de combustion du PRF20 en fonction de la richesse pour un temps de résidence $t_s = 1\text{ms}$ et pour différentes pressions; on remarque que les températures augmentent avec l'augmentation de la richesse pour atteindre un maximum ensuite elles diminuent ; la pression du réacteur influe sur la valeur de la température, en particulier autour de la stœchiométrie du mélange réactif. Pour chaque pression considérée les pics de température sont :

Environ 2045 K pour une pression de 1 atm, et une richesse $\phi = 1,15$.

Environ 2255 K pour une pression de 5 atm, et une richesse $\phi = 1,05$.

Environ 2274 K pour une pression de 10 atm, une richesse $\phi = 1,05$.

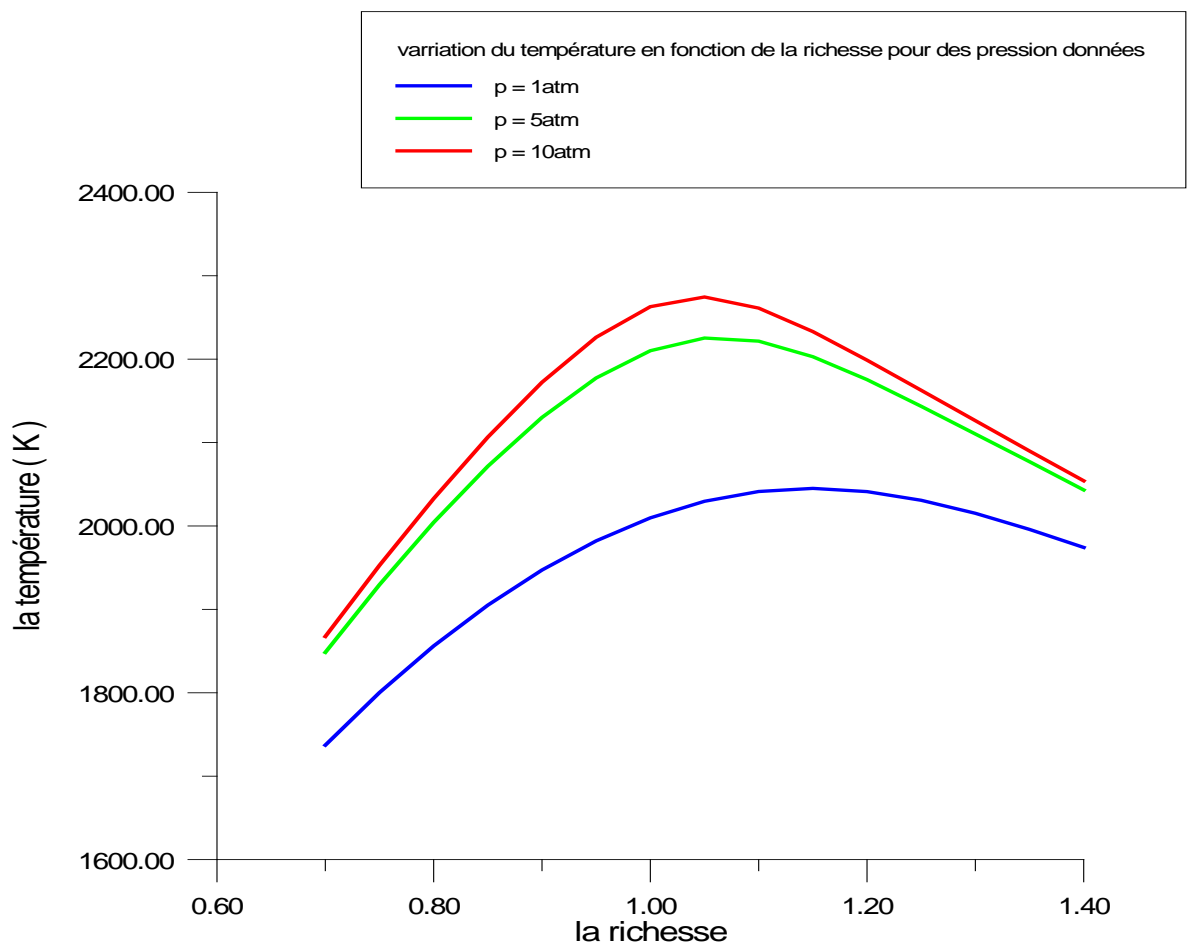


Figure IV-1 l'effet de pression sur la température pour le PRF20 , $t = 1\text{ms}$

IV-3.1.2- le monoxyde de carbone CO

La figure IV-2 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation du CO pour différentes pressions

On remarque que la fraction de CO produite augmente avec l'augmentation de la richesse car l'insuffisance de l'oxygène favorise la formation du CO,

La variation de la pression a un effet considérable sur la production du CO autour de la stoechiométrie. Ici, la plus grande quantité de CO correspond à la pression atmosphérique avec une fraction molaire de 0,033. Cette valeur diminue de manière significative pour 5 atm à 0,019 et à 0,014 pour 10 atm. Dans des conditions très pauvre, une légère augmentation CO est observée pour 1 atm par rapport aux autres pressions, par contre la différence entre 5 et 10 atm est négligeable.

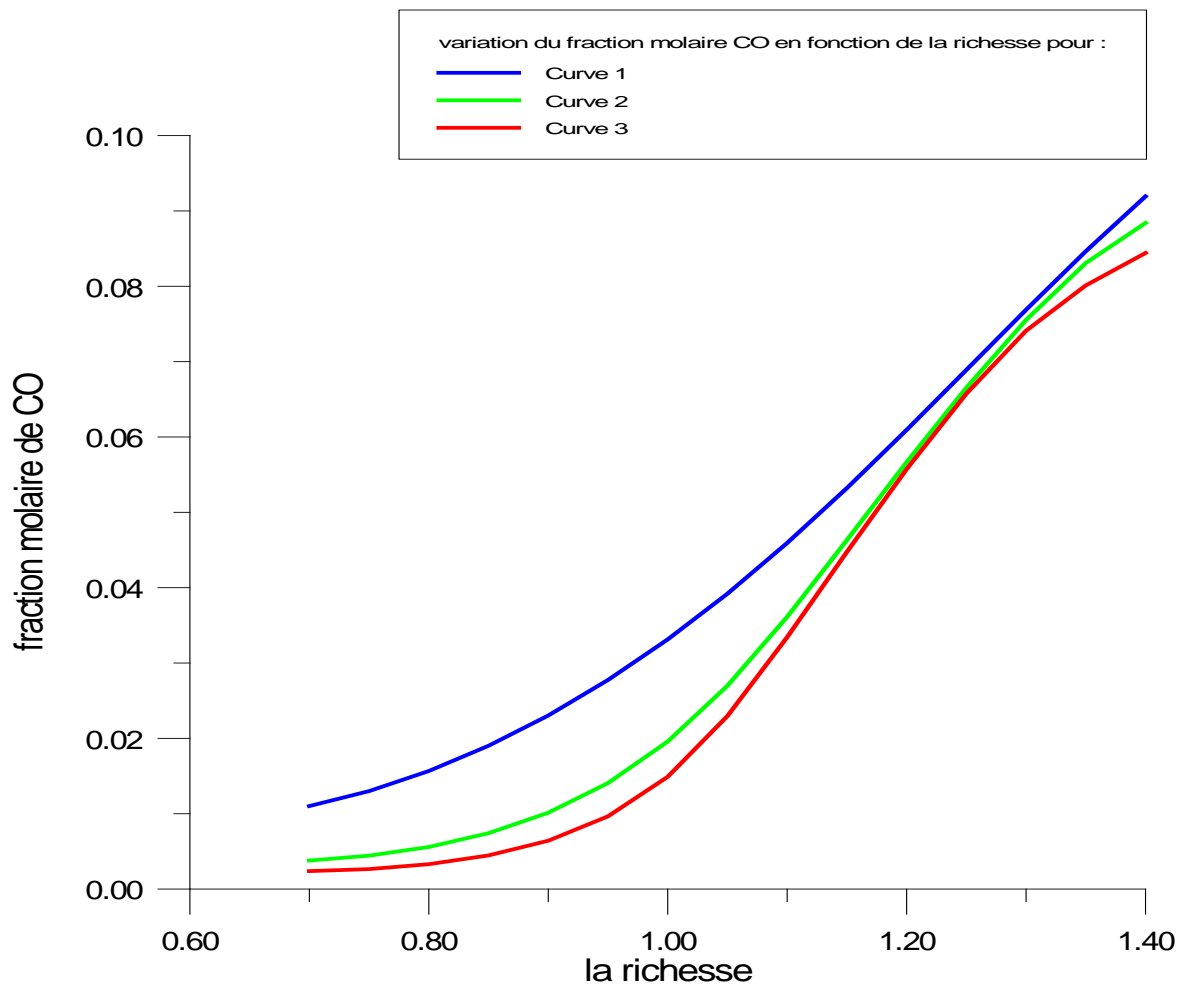


Figure IV-2 l'effet de pression sur la formation de CO pour le PRF20, $t = 1$ ms

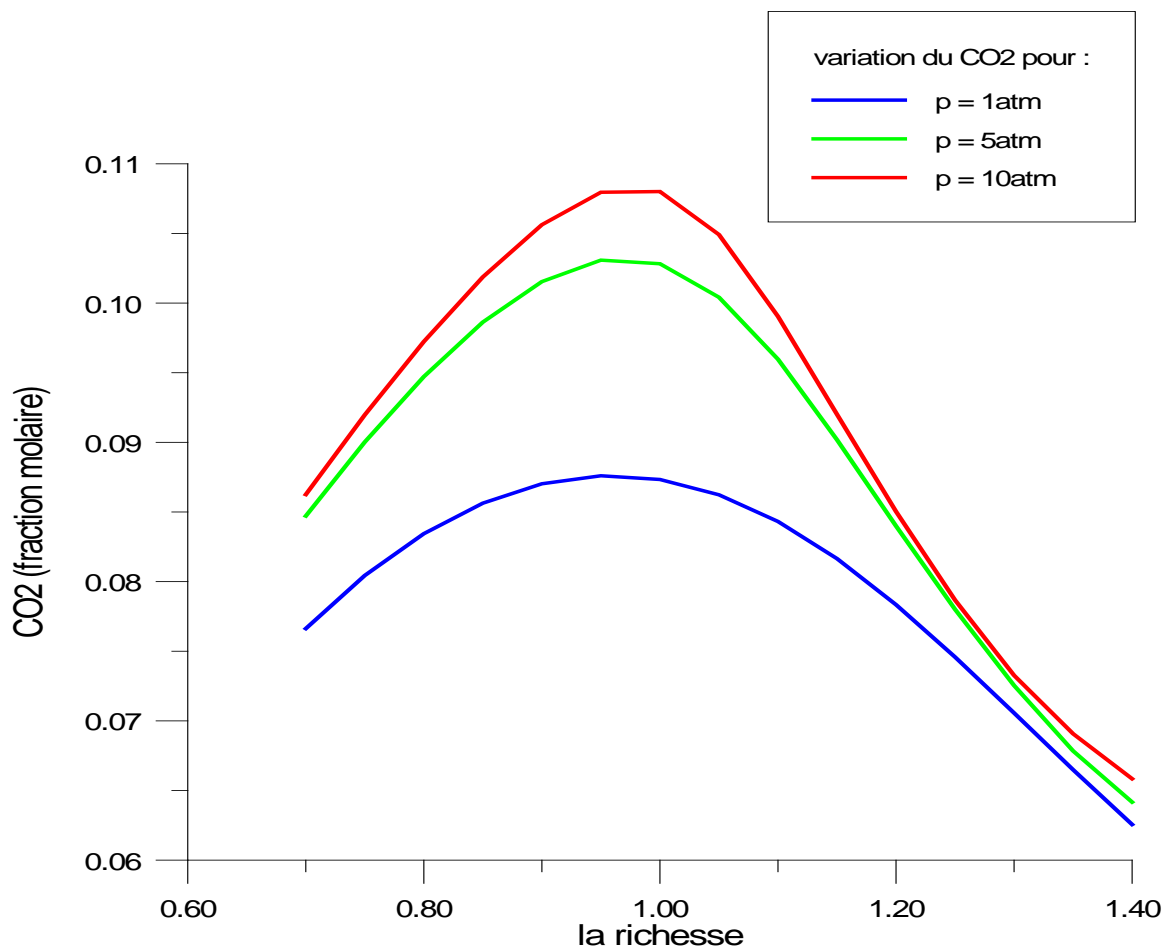
IV-3.1.3- le dioxyde de carbone CO₂

La figure IV-3 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation du dioxyde de carbone pour un temps de résidence $t = 1\text{ms}$ et pour différentes pressions; on remarque que la fraction CO₂ augmente avec l'augmentation de la richesse pour atteindre un maximum ensuite elle diminue; la pression du réacteur influe sur cette fraction c'est-à-dire qu'au fur et à mesure que la pression augmente la formation de la fraction augmente; en particulier autour de la stœchiométrie du mélange réactif. Pour chaque pression considérée les pics de fraction sont :

Environ 0,087 pour une pression de 1 atm, et une richesse $\phi = 0,95$.

Environ 0,103 pour une pression de 5 atm, et une richesse $\phi = 0,95$.

Environ 0,108 pour une pression de 10 atm, une richesse $\phi = 1,00$.



IV-3 l'effet de pression sur la formation de CO₂ pour le PRF20, $t = 1\text{ms}$

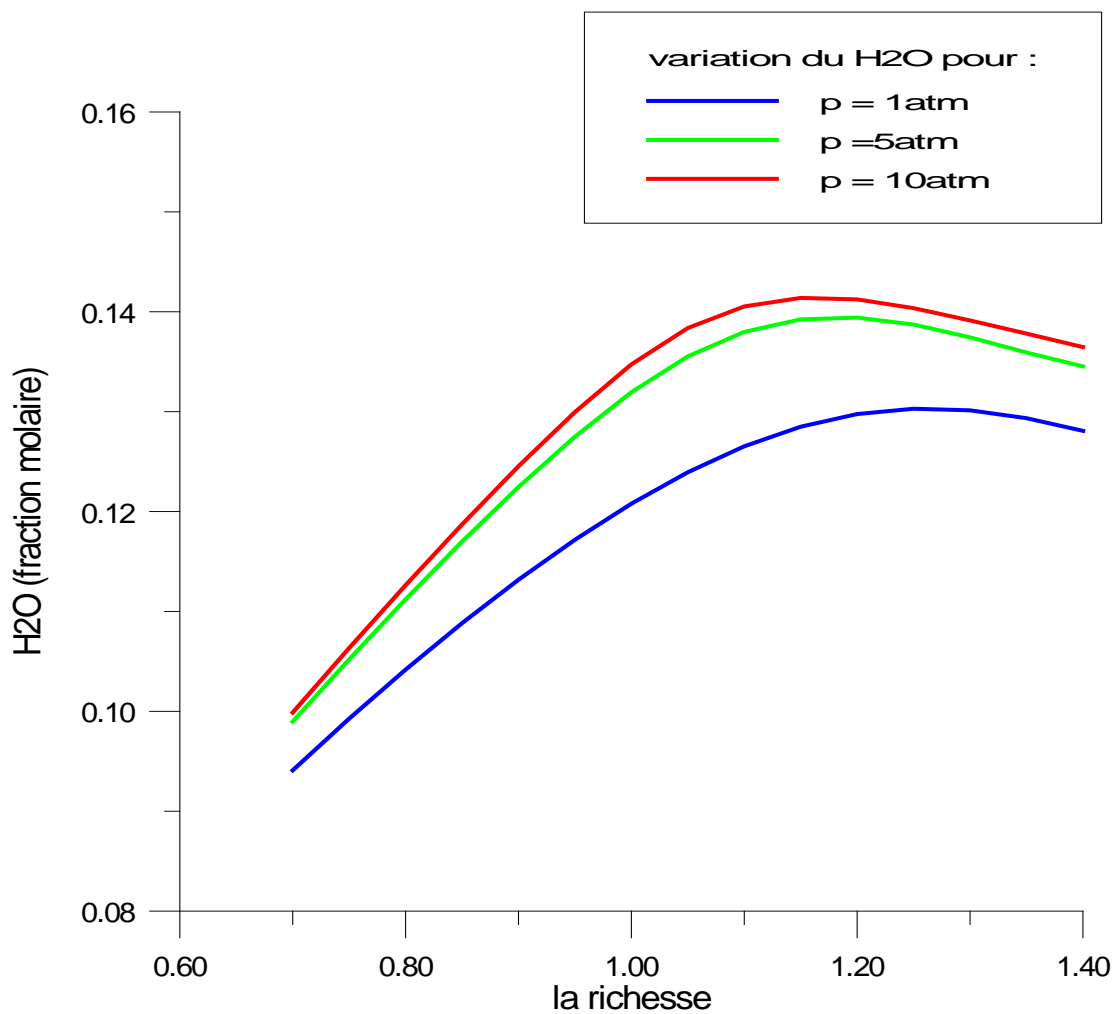
IV-3.1.4- La vapeur d'eau H₂O

La figure IV-4 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation de H₂O pour un temps de résidence $t = 1\text{ms}$ et pour différentes pressions; on remarque que la fraction H₂O augmentent avec l'augmentation de la richesse pour atteindre un maximum ensuite elles diminuent légèrement ; la pression du réacteur influe sur la valeur cette fraction, en particulier autour de la stoechiométrie du mélange réactif. Pour chaque pression considérée les pics des fractions sont :

Environ 0,130 pour une pression de 1 atm, et une richesse $\phi = 1,25$.

Environ 0,139 pour une pression de 5 atm, et une richesse $\phi = 1,20$.

Environ 0,141 pour une pression de 10 atm, une richesse $\phi = 1,15$.



IV-4 l'effet de pression sur la formation de H₂O pour le PRF20 , $t = 1\text{ms}$

IV-3.1.5- le monoxyde d'azote NO

La figure IV-5 représente la variation de NO en fonction de la richesse pour différentes pressions on remarque que le NO formé augmente avec l'augmentation de la richesse du mélange réactif pour atteindre un maximum autour de la stoechiométrie pour diminuer ensuite ce qui démontre la forte dépendance de la formation de NO de la température ; Ce NO formé résulte de l'oxydation de l'azote atmosphérique qui est considérée comme source principale de la formation du NO dans la combustion à haute température ; dit NO thermique régit par le célèbre mécanisme de Zeldovich,. Ces valeurs maximales sont :

Une fraction de NO équivaut à environ $5.45.10^{-4}$ pour une pression de 1 atm, et une richesse $\phi = 1,25$.

Une fraction de NO équivaut à environ $5.53.10^{-4}$ pour une pression de 5 atm, et une richesse $\phi = 1,10$.

Une fraction de NO équivaut à environ $5.198.10^{-4}$ pour une pression de 10 atm, et une richesse $\phi = 1,05$.

De ce fait on a intérêt à avoir des mélanges pauvres pour réduire la production du polluant NO

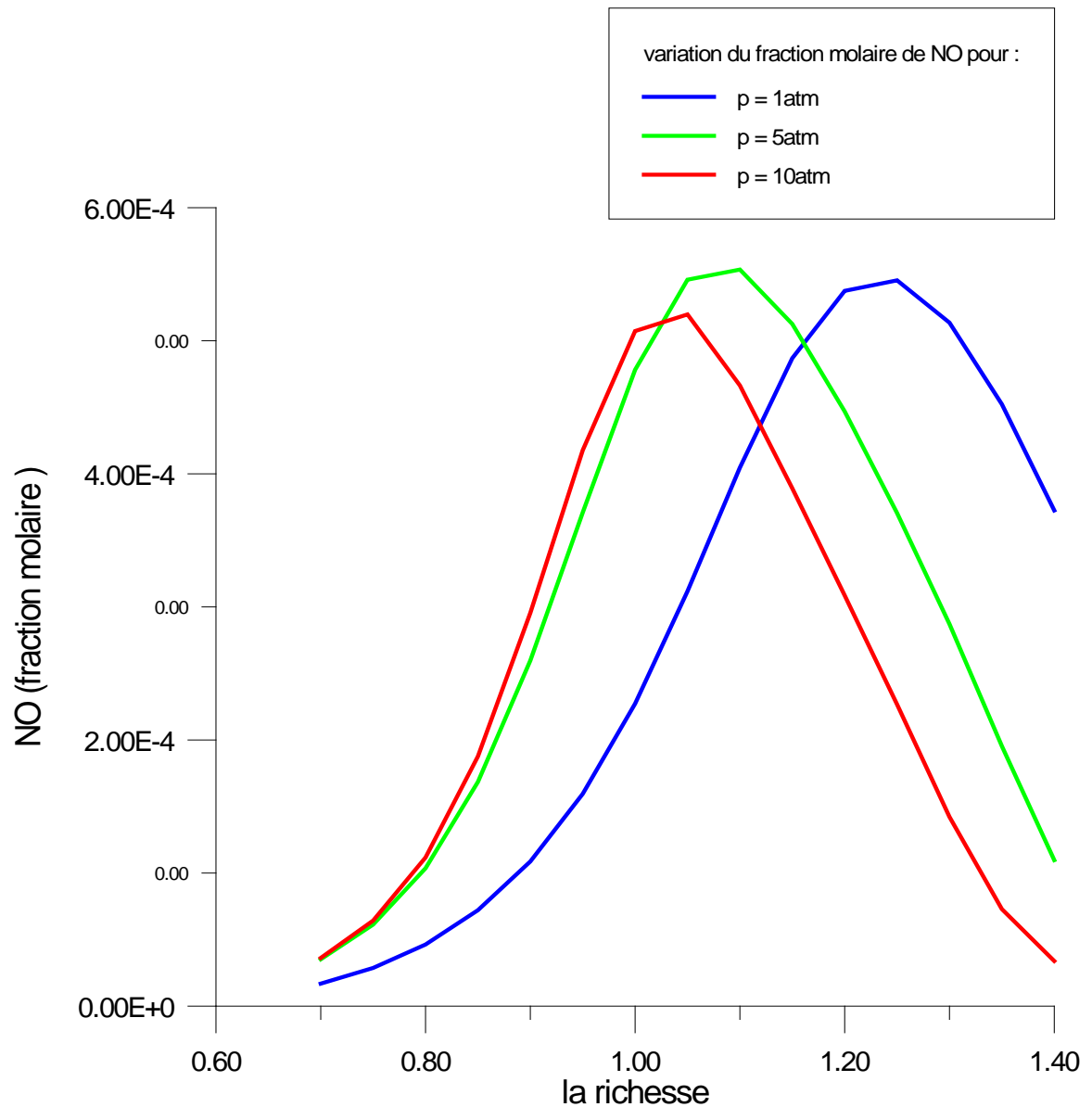


Figure IV-5 l'effet de pression sur la formation de NO pour le PRF20 , t = 1ms

IV-3.1. 6-l'acide cyanhydrique HCN

La figure IV-6 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation du HCN pour différentes pressions

On remarque que la fraction de HCN produite augmente avec l'augmentation de la richesse et surtout lors de la combustion du mélange riche.

L'augmentation de la pression contribue à la diminution de l'espèce HCN formée c'est-à-dire que :

Une fraction de HCN équivaut à environ 318 ppm pour une pression de 1 atm, et une richesse $\phi = 1,4$.

Une fraction de HCN équivaut à environ 180 ppm pour une pression de 5 atm, et une richesse $\phi = 1,4$.

Une fraction de HCN équivaut à environ 107 ppm pour une pression de 10 atm, et une richesse $\phi = 1,4$.

Donc les fractions de HCN se forment en grande quantité lors du mélange riche ce qui est tout à fait normale car le peu d'oxygène ne peut à la fois contribuer à la formation du CO et la dégradation de l'espèce HCN

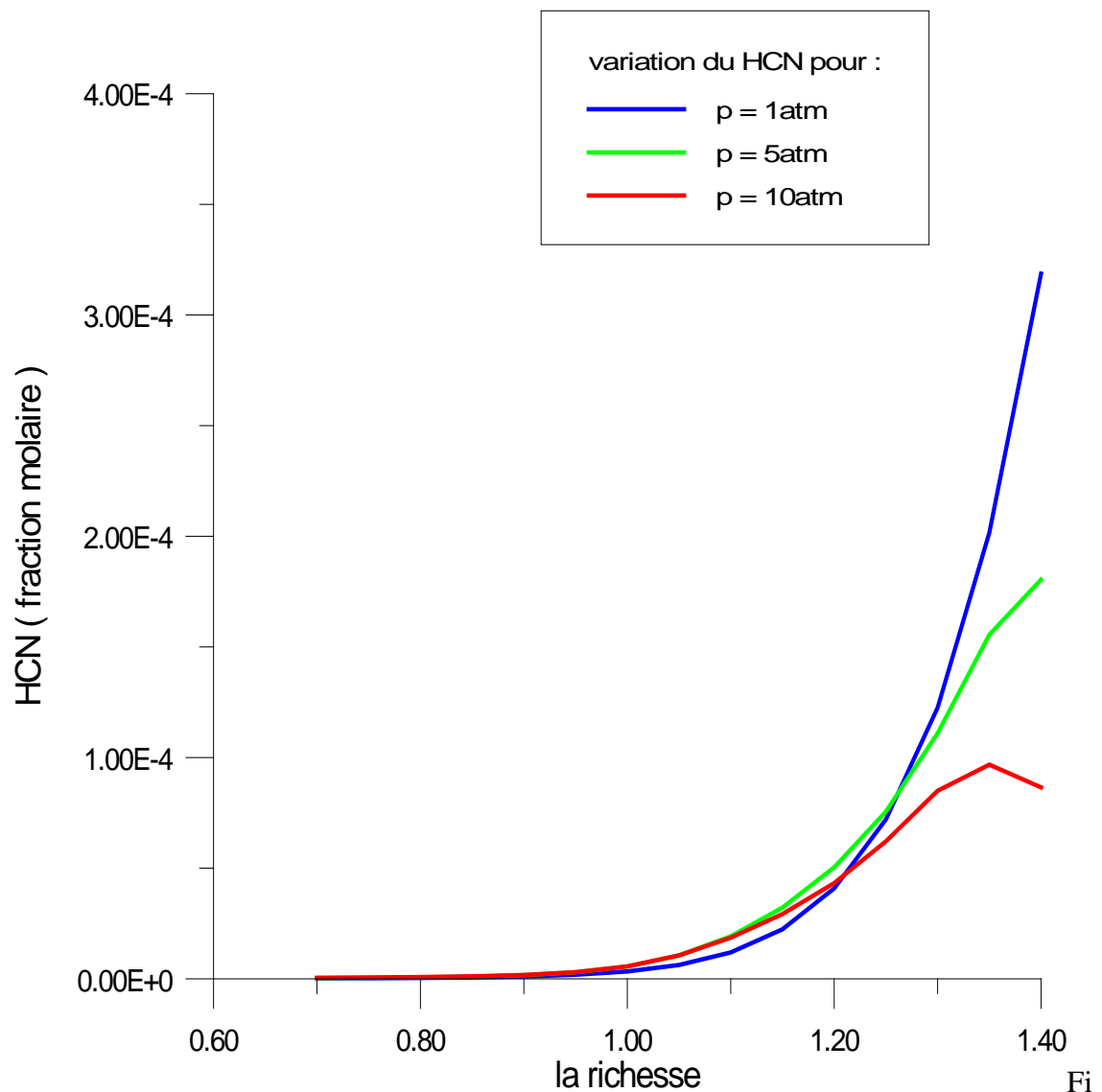


Figure IV-6 l'effet de pression sur la formation de HCN pour le PRF20 , $t = 1\text{ms}$

IV-3.1.7- le protoxyde d'azote N_2O

La figure IV-7 représente la variation de N_2O en fonction de la richesse pour différentes pressions on remarque que le N_2O formé diminue avec l'augmentation de la richesse du mélange réactif pour se stabiliser à partir de la richesse $\phi = 1,2$; Le protoxyde d'azote N_2O a une durée de vie très courte puisqu'il se décompose thermiquement ou réagit rapidement avec H pour former l'azote moléculaire selon le mécanisme réactionnel établi par Malte et Pratt(1974)

Ces valeurs maximales sont :

Une fraction de N_2O équivaut à environ 0.5 ppm pour une pression de 1 atm, et une richesse $\phi = 0.7$.

Une fraction de N_2O équivaut à environ 3 ppm pour une pression de 5 atm, et une richesse $\phi = 0.7$.

Une fraction de N_2O équivaut à environ 4.7 ppm pour une pression de 10 atm, et une richesse $\phi = 0.7$

De ce fait on il en résulte que le N_2O se forme surtout lors des mélanges pauvres mais il ne faut pas oublier que celui-ci peu donner naissance aux NOX dans certaines conditions [WARNATZ]

Le changement de pression a un grand effet en milieu pauvre ; plus la pression est grande plus la fraction de N_2O formée est grande. D'autre part pour $p=1$ atm la variation de la fraction formée en fonction de la richesse est très faible

Une fraction de N_2O équivaut à environ 0.2 ppm pour une pression de 1 atm, et une richesse $\phi = 1,2$

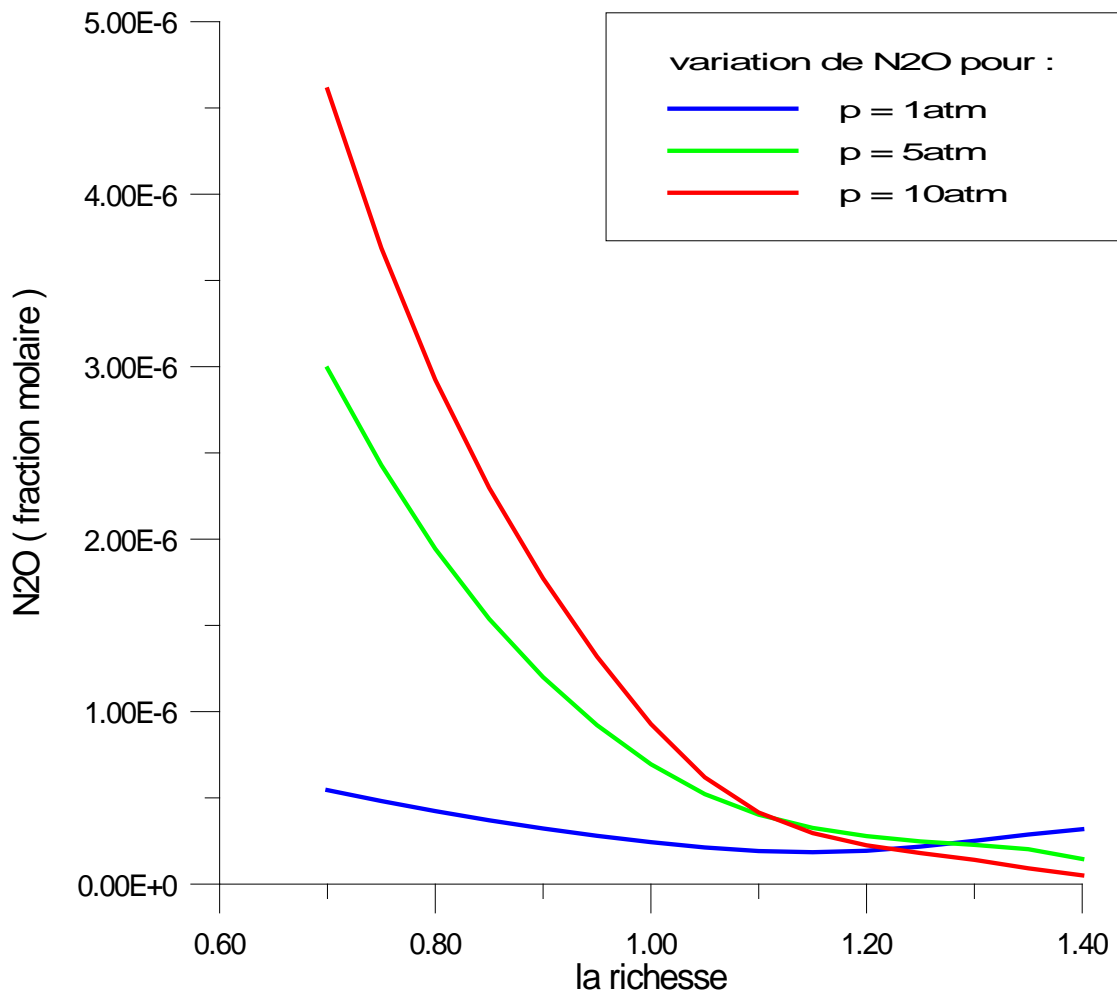


Figure IV-7 : l'effet de pression sur la formation de N₂O pour le PRF20 , t = 1ms

IV-3.1.8-le l'oxyde d'azote NO₂

La figure IV-.8 représente la variation de NO₂ en fonction de la richesse pour différentes pressions on remarque que le NO₂ formé augmente avec l'augmentation de la richesse du mélange réactif pour atteindre un maximum autour de la stoechiométrie pour diminuer ensuite ce qui démontre la forte dépendance de la formation de NO de la température ;Ce NO₂ formé résulte de l'oxydation de l'azote atmosphérique qui est considérée comme source principale de la formation du NO dans la combustion à haute température ; dit NO thermique régit par le célèbre mécanisme de Zeldovich,. Ces valeurs maximales sont :

Une fraction de NO₂ équivaut à environ 0.030 ppm pour une pression de 1 atm, et une richesse $\phi = 1,1$.

Une fraction de NO_2 équivaut à environ 0.268 ppm pour une pression de 5 atm, et une richesse $\phi = 0,95$

Une fraction de NO_2 équivaut à environ 0,534 ppm pour une pression de 10 atm, et une richesse $\phi = 0,9$.

On remarque que cette fraction molaire augmente avec l'augmentation de la pression d'autre part A partir de la richesse $\phi = 1.2$ la pression n'a pas d'effet sur la concentration de NO_2

De ce fait on a intérêt à avoir des mélanges riches pour réduire la production du polluant NO_2

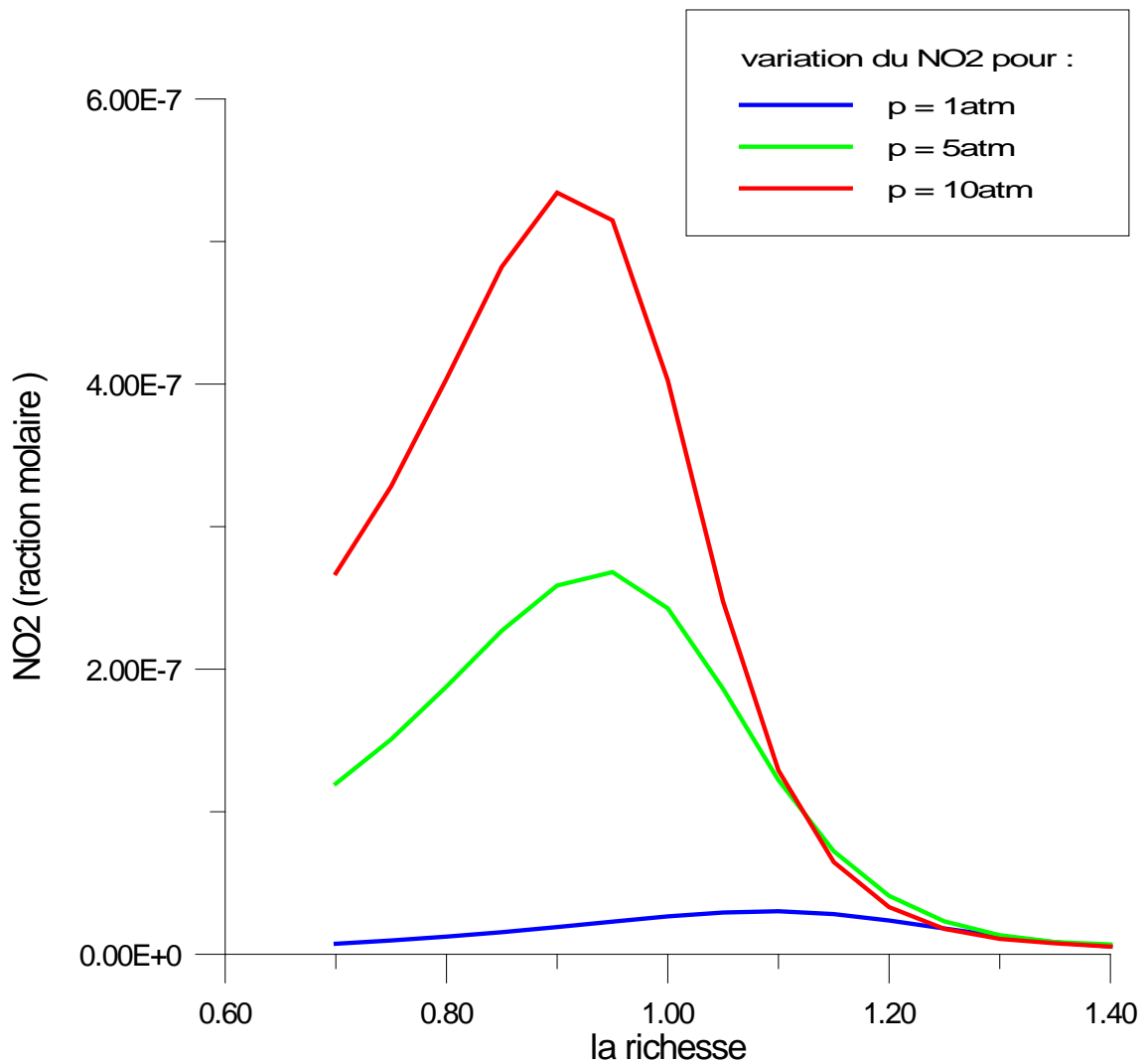


Figure IV-8 l'effet de pression sur la formation de NO_2 pour le PRF20 , $t = 1\text{ms}$

IV-3.1.9- les hydrocarbures imbrulés HC

La figure IV-9 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation du HC pour différentes pressions

On remarque que la fraction de HC produite augmente avec l'augmentation de la richesse et surtout lors de la combustion du mélange riche à des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Par exemple ;:

Une fraction de HC équivaut à environ 1757 ppm pour une pression de 1 atm, et une richesse $\phi = 1,4$.

Une fraction de HC équivaut à environ 5218 ppm pour une pression de 5 atm, et une richesse $\phi = 1,4$.

Une fraction de HC équivaut à environ 8220 ppm pour une pression de 1 atm, et une richesse $\phi = 1,4$.

Donc les fractions de HC se forment en grande quantité lors du mélange riche ce qui est tout à fait normale car le peu d'oxygène ne peut à la fois contribuer à la formation du CO et la dégradation de l'espèce HCN et l'oxydation des hydrocarbures.

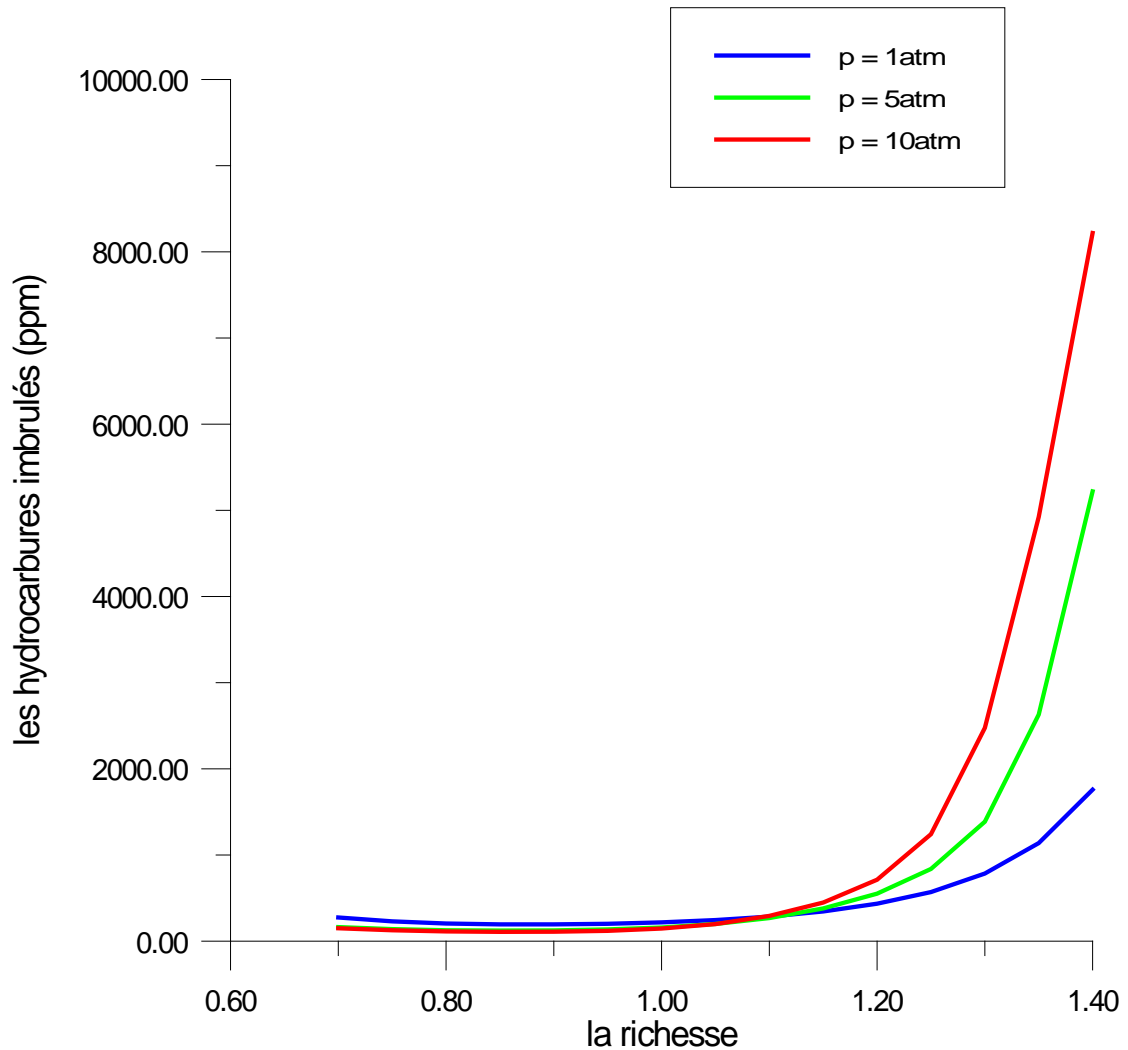


Figure IV-9 : l'effet de pression sur la formation de HC pour le PRF20 , $t = 1$ ms

IV-3.1.10- Les composés organiques volatiles COV

La figure IV-10 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation du COV pour différentes pressions

On remarque que la fraction de COV produite augmente avec l'augmentation de la richesse et surtout lors de la combustion du mélange riche à des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

L'augmentation de la pression contribue à l'augmentation de l'espèce COV formée c'est-à-dire que :

Une fraction de COV équivaut à environ 2157 ppm pour une pression de 1 atm, et une richesse $\phi = 1,4$.

Une fraction de COV équivaut à environ 5524 ppm pour une pression de 5 atm, et une richesse $\phi = 1,4$.

Une fraction de COV équivaut à environ 8468 ppm pour une pression de 10 atm, et une richesse $\phi = 1,4$.

Donc les fractions de COV se forment en grandes quantités lors du mélange riche ce qui est tout à fait normal car le peu d'oxygène ne à la fois contribuer à la formation du CO et la dégradation de l'espèce COV

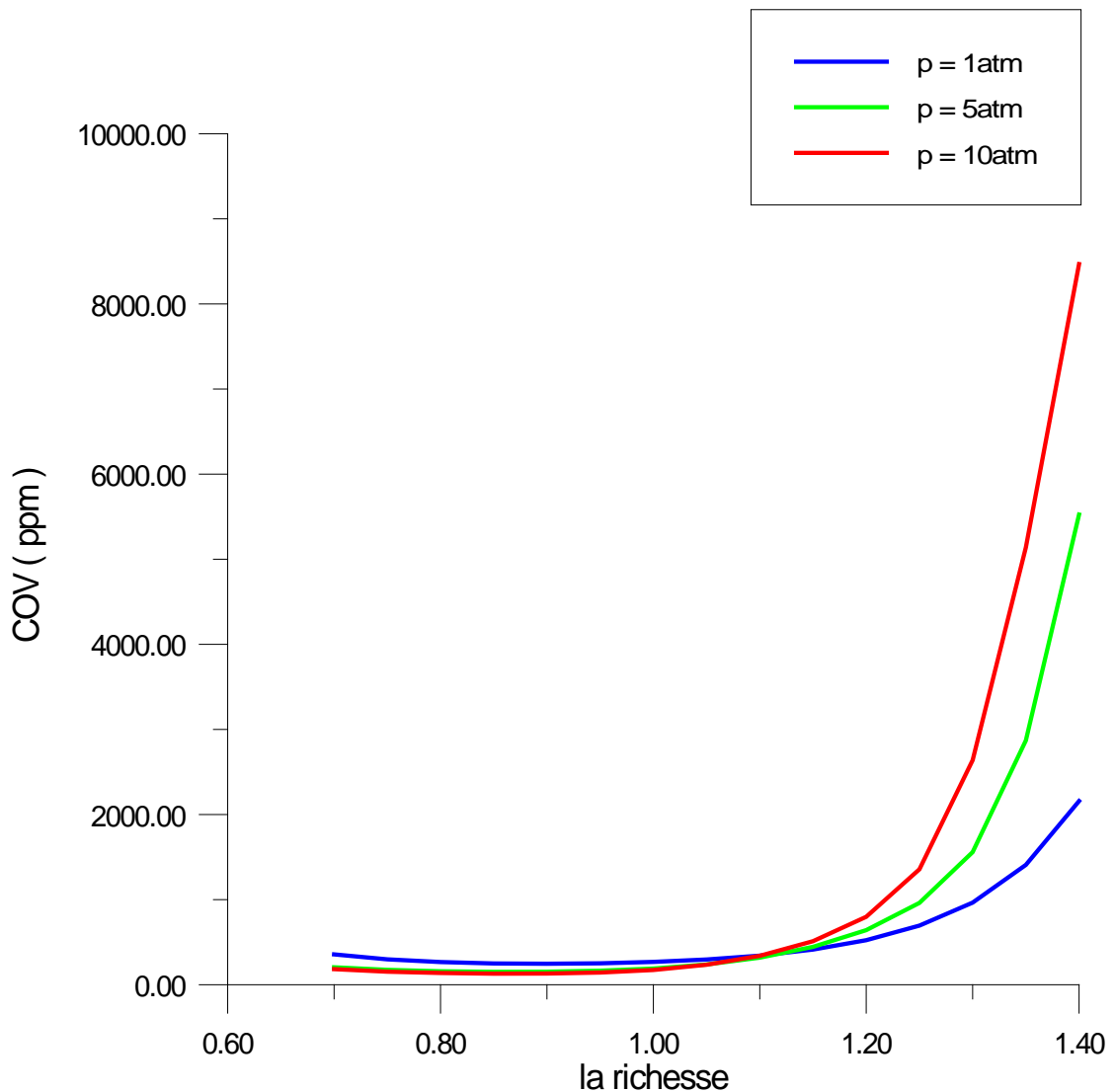


Figure IV-10 l'effet de pression sur la formation de COV pour le PRF20, t = 1 ms

IV-3. 2- Effet du temps de séjour ($p = 1\text{atm}$)

Pour cette simulation on fixe la pression à $p = 1\text{atm}$ et on varie la richesse pour les trois cas suivants $t=1\text{ms}$ $t=5\text{ms}$ et $t=10\text{ms}$ nous allons voir l'effet de temps de séjour sur la température et les différents polluants

IV-3.2.1 La température

La figure IV-.11 représente la variation de température de la flamme adiabatique de combustion du PRF20 en fonction de la richesse pour une pression $p = 1\text{atm}$ et pour différents temps de séjours ; on remarque que les températures augmentent avec l'augmentation de la richesse pour atteindre un maximum ensuite elles diminuent ; le temps de séjour du réacteur influe sur la valeur de la température, en particulier autour de la stœchiométrie du mélange réactif. Pour chaque temps de séjour considéré les pics de température sont :

Environ 2045 K pour une pression de 1 ms, et une richesse $\phi = 1,15$.

Environ 2147 K pour une pression de 5 ms, et une richesse $\phi = 1,10$.

Environ 2182 K pour une pression de 10 ms, une richesse $\phi = 1,10$.

L'augmentation du temps de séjour contribue à l'augmentation de la température

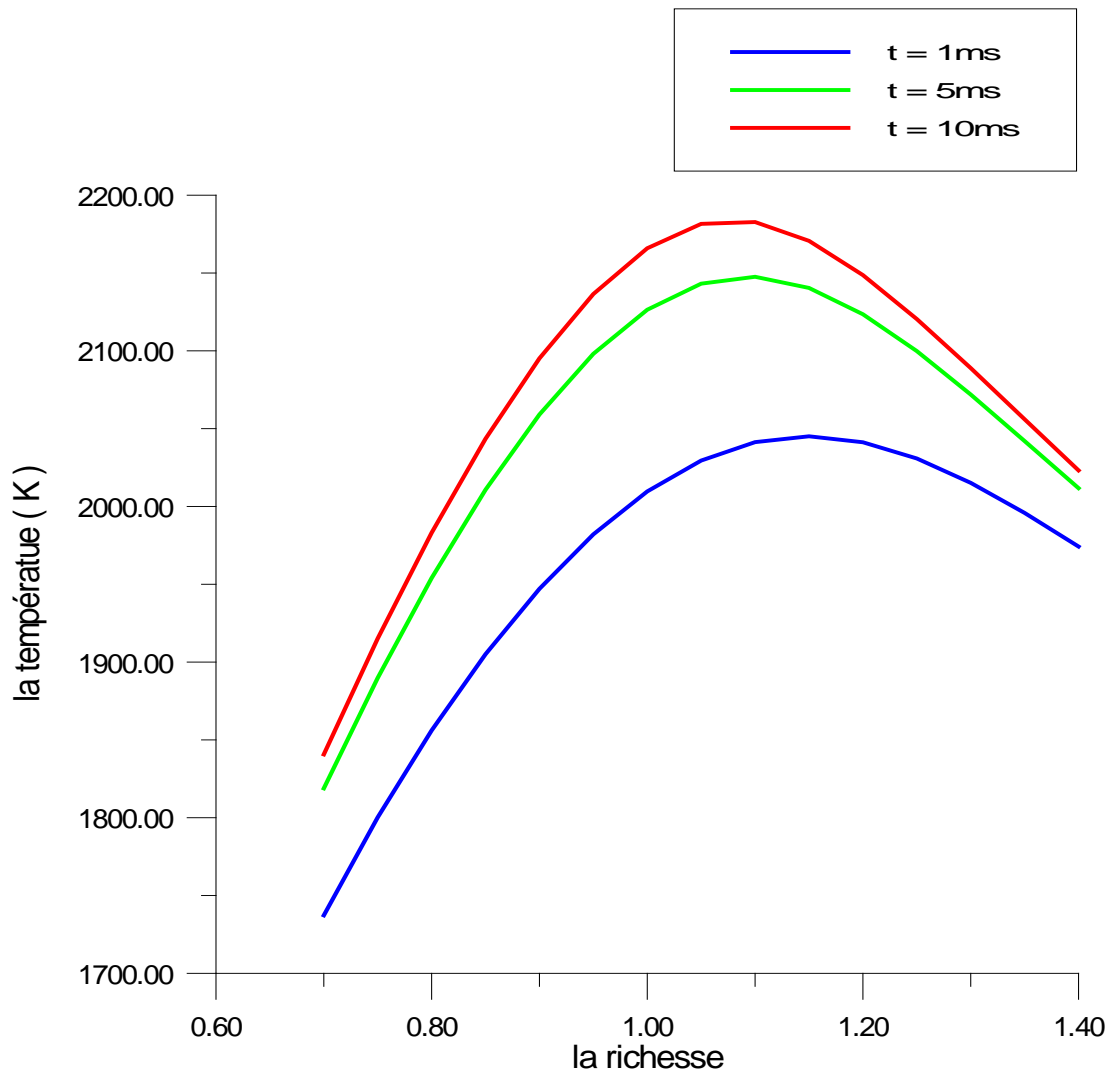


Figure IV-11: l'effet de temps de séjour sur la température adiabatique pour le PRF20 ,
 $p = 1\text{atm}$

IV-3. 2.2-monoxyde de carbone CO

La figure IV-12 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation du CO pour différents temps de séjour

On remarque que la fraction de CO produite augmente avec l'augmentation de la richesse car l'insuffisance de l'oxygène favorise la formation du CO,

La variation du temps de séjour a un effet considérable sur la production du CO autour de la stœchiométrie. Ici, la plus grande quantité de CO correspond au temps de séjour $t=1\text{ms}$ avec une fraction molaire de 0,033. Cette valeur diminue de manière

significative pour $t=5\text{ms}$ à 0,025 et à 0,022 pour $t=10\text{ms}$. Dans des conditions très pauvre, une légère augmentation de CO est observée pour $t=1\text{ms}$ par rapport aux autres temps de résidences, qui est négligeable.

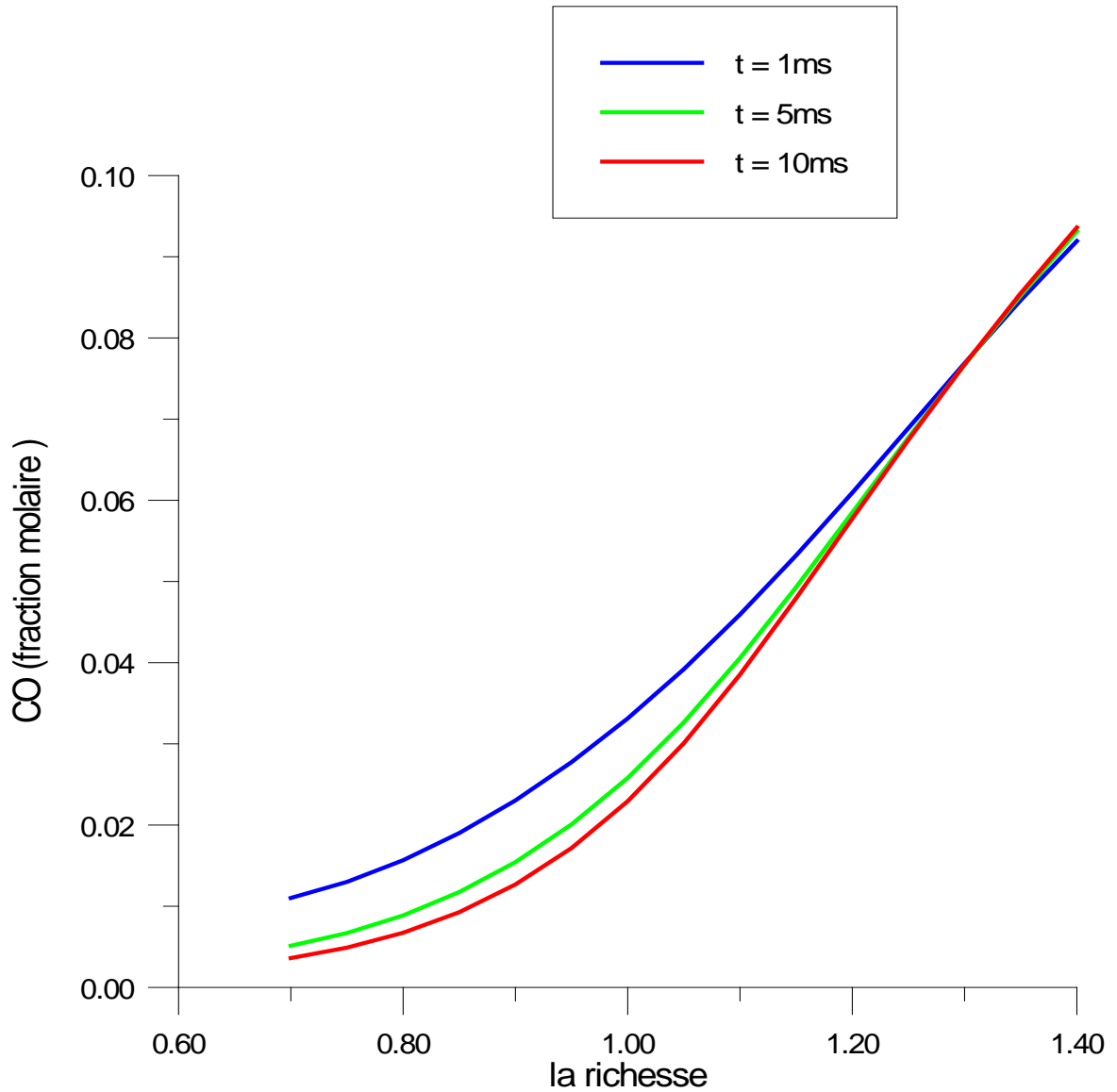


Figure IV-12: l'effet de temps de séjour sur la formation de CO pour le PRF20 , $p = 1\text{atm}$

IV-3 2.3-le dioxyde de carbone CO₂

La figure IV-13 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation du dioxyde de carbone pour une pression de 1atm et pour différents temps de séjours; on remarque que la fraction CO₂ augmentent avec l'augmentation de la richesse pour atteindre un maximum ensuite elle diminue le temps de résidence du réacteur influe sur la fraction molaire de CO₂ , en particulier autour de la stœchiométrie du mélange réactif. Pour chaque temps de résidence considéré les pics de fraction sont :

Environ 0,087 pour un temps de résidence de 1 ms , et une richesse $\phi = 0,95$.

Environ 0,096 pour un temps de résidence de 5 ms, et une richesse $\phi = 0,95$.

Environ 0,099 pour un temps de résidence de 10 ms, et une richesse $\phi = 0,95$

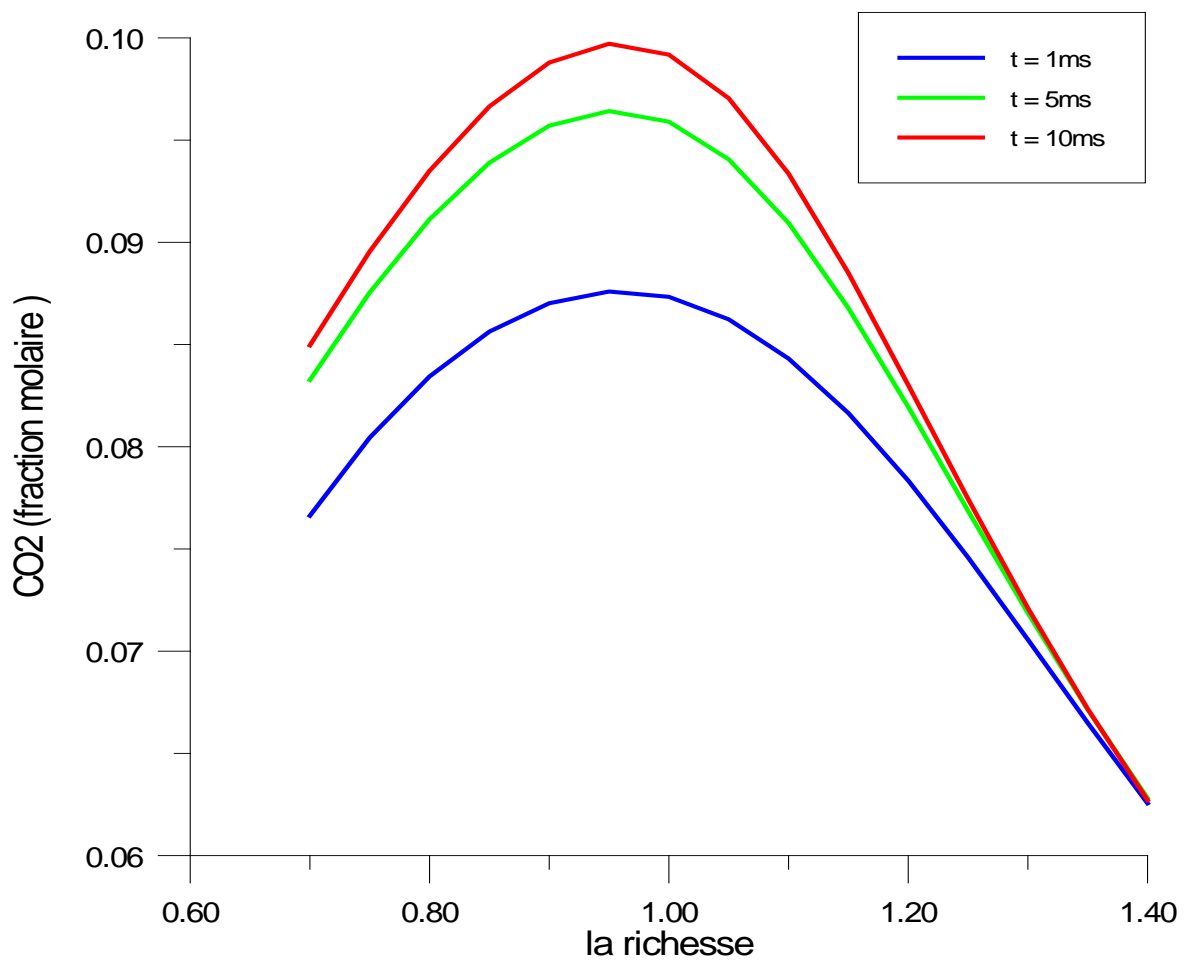


Figure IV-13:l'effet de temps de séjour sur la formation de CO₂ pour le PRF20 , p = 1atm

IV-3 .2 .4- la vapeur d'eau H₂O

La figure IV-14 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation de H₂O pour une pression $p=1\text{ms}$ et pour différents temps de résidences on remarque que la fraction H₂O augmentent avec l'augmentation de la richesse pour atteindre un maximum ensuite elles diminuent légèrement ; le temps de résidence du réacteur influe sur la valeur cette fraction, en particulier autour de la stœchiométrie du mélange réactif. Pour chaque temps de résidence considéré le pic de fraction est :

Environ 0,130 pour un temps de résidence de 1 ms , et une richesse $\phi = 1,25$.

Environ 0,135 pour un temps de résidence de 5 ms, et une richesse $\phi = 1,20$.

Environ 0,137 pour un temps de résidence de 10 ms, une richesse $\phi = 1,20$.

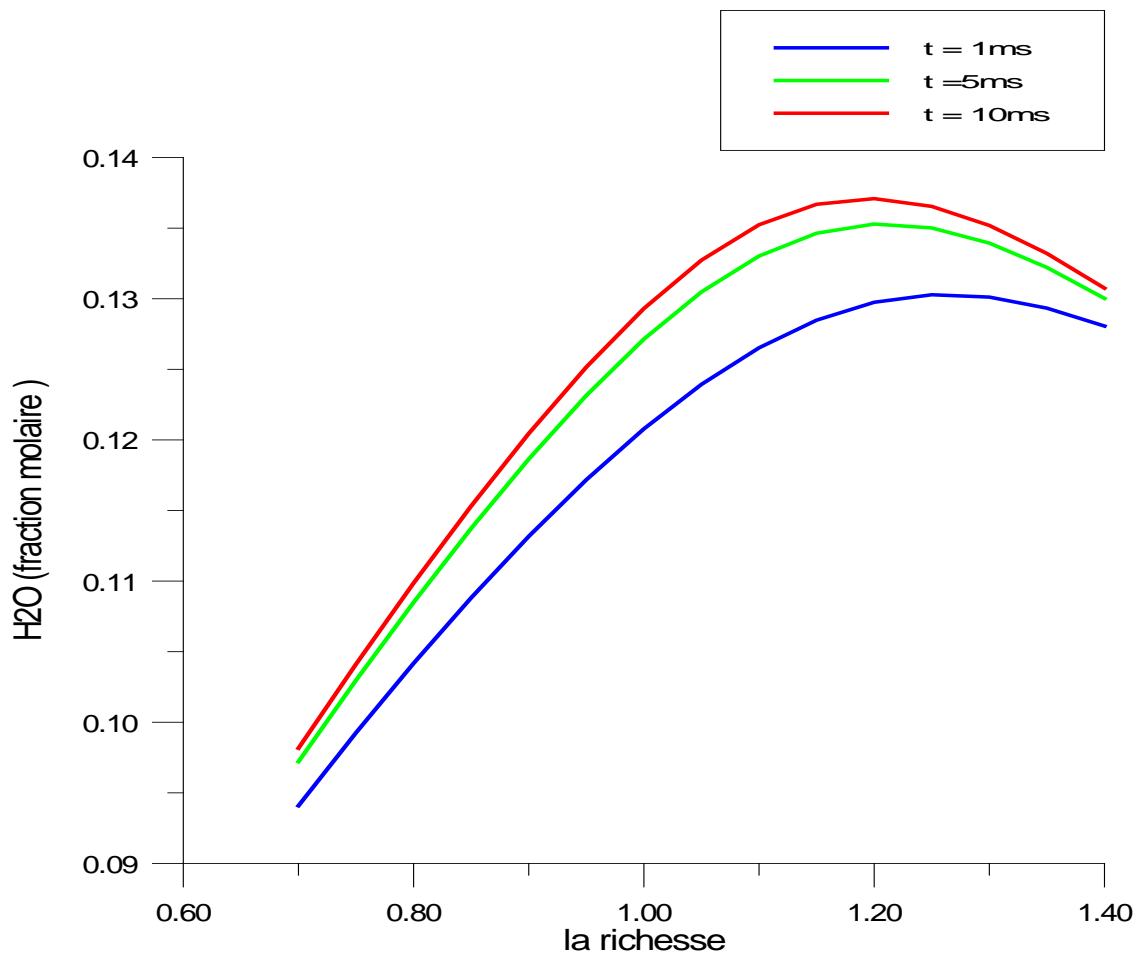


Figure IV-14:l'effet de temps de séjour sur la formation de H₂O pour le PRF20 , $p = 1\text{atm}$

IV-3. 2.3 –le monoxyde d’azote NO

La figure IV-15 représente la variation de NO en fonction de la richesse pour différents temps de séjours on remarque que le NO formé augmente avec l’augmentation de la richesse du mélange réactif pour atteindre un maximum autour de la stoechiométrie pour diminuer ensuite ce qui démontre la forte dépendance de la formation de NO de la température; Ce NO formé résulte de l’oxydation de l’azote atmosphérique qui est considérée comme source principale de la formation du NO. Ces valeurs maximales sont :

Une fraction de NO équivaut à environ $5,45 \cdot 10^{-4}$ pour un temps de séjour de 1 ms, et une richesse $\varphi = 1,25$.

Une fraction de NO équivaut à environ $6,18 \cdot 10^{-4}$ pour un temps de séjour de 5 ms, et une richesse $\varphi = 1,15$.

Une fraction de NO équivaut à environ $6,52 \cdot 10^{-4}$ pour un temps de séjour de 10 ms, et une richesse $\varphi = 1,10$.

De ce fait on a intérêt à avoir des mélanges pauvres pour réduire la production du polluant NO, et de réduire le temps de séjour pour contribuer à la réduction des émissions de NO.

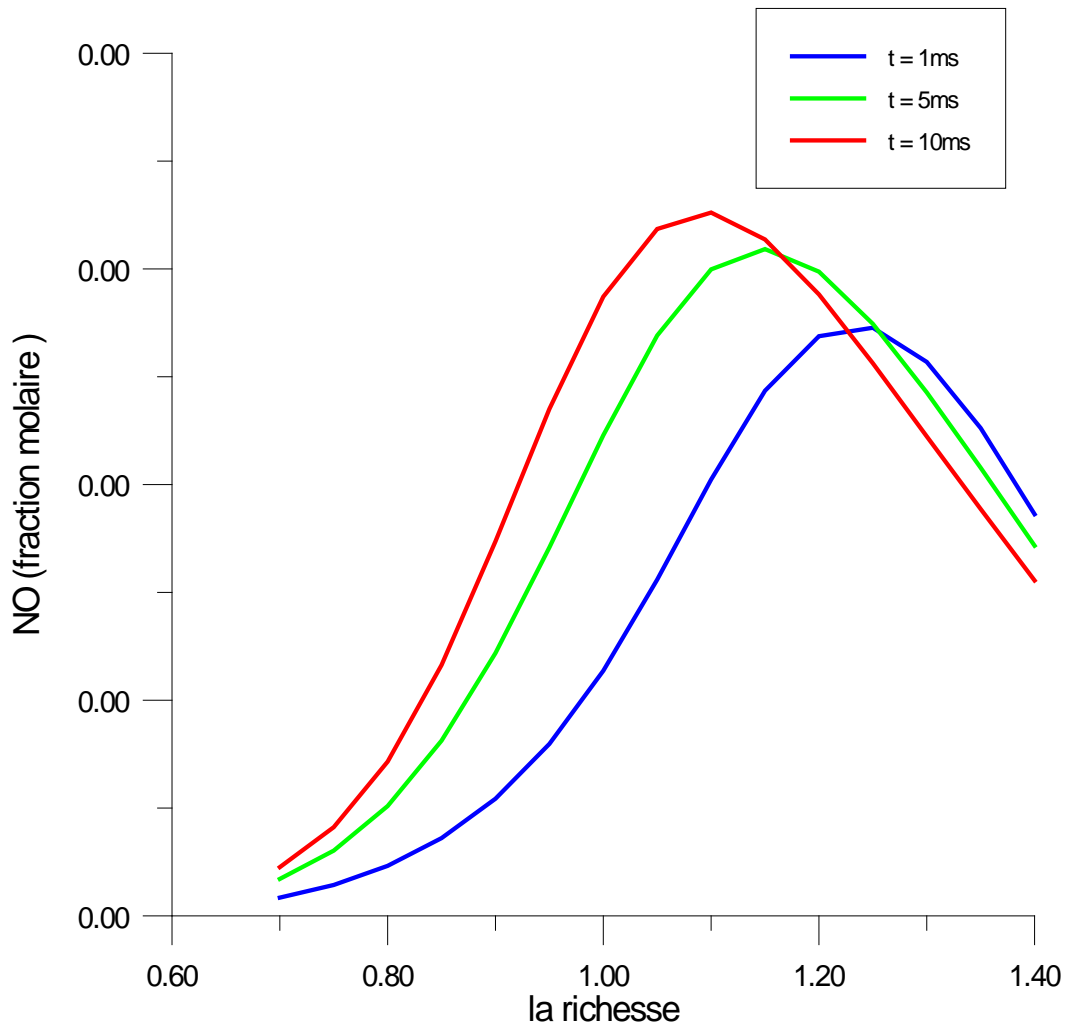


Figure IV-15: l'effet de temps de séjour sur la formation de NO pour le PRF20, $p = 1\text{atm}$

IV-3. 2.4-l'acide cyanhydrique HCN

La figure IV-16 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation du HCN pour différentes pressions

On remarque que la fraction de HCN produite augmente avec l'augmentation de la richesse et surtout lors de la combustion du mélange riche.

L'augmentation du temps de séjour contribue à la diminution de l'espèce HCN formée c'est-à-dire que :

Une fraction de HCN équivaut à environ 318 ppm pour un temps de séjour de 1 ms, et une richesse $\phi = 1,4$.

Une fraction de HCN équivaut à environ 136 ppm pour un temps de séjour de 5 ms, et une richesse $\phi = 1,4$.

Une fraction de HCN équivaut à environ 88 ppm pour un temps de séjour de 10 ms, et une richesse $\phi = 1,4$.

Donc les fractions de HCN se forment en grande quantité lors du mélange riche ce qui est tout à fait normal car le peu d'oxygène ne à la fois contribuer à la formation du CO et la dégradation de l'espèce HCN

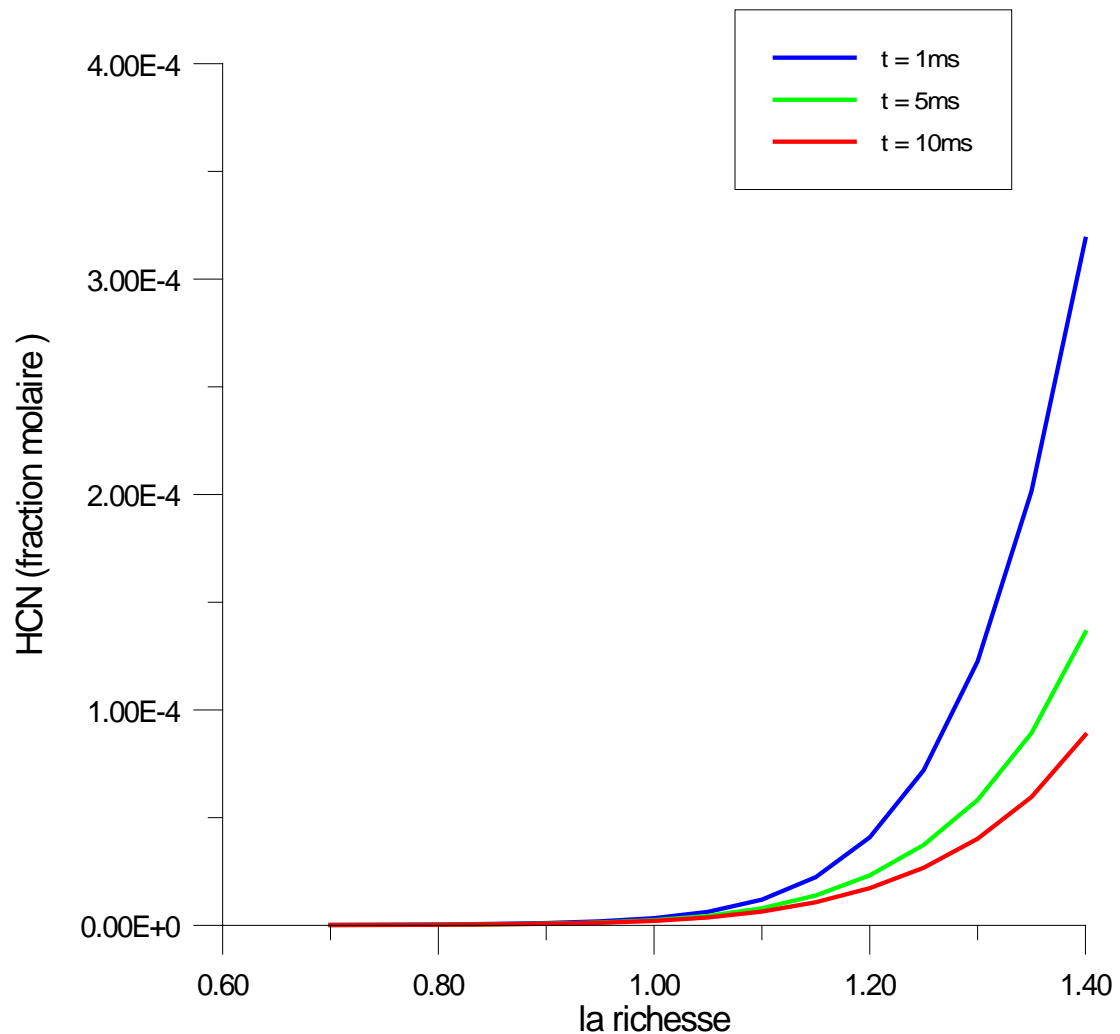
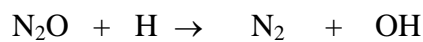


Figure IV-16: l'effet de temps de séjour sur la formation de HCN pour le PRF20 $p = 1 \text{ atm}$

IV-3.2.5-protoxyde d'azote N₂O

La figure IV-17 représente la variation de N₂O en fonction de la richesse pour différents temps de séjour on remarque que le N₂O formé diminue avec l'augmentation de la richesse du mélange réactif pour se stabiliser à partir de la richesse $\phi = 1,2$ ceci démontre la forte dépendance de la formation de N₂O lors de la combustion des mélanges pauvres; Le protoxyde d'azote N₂O a une durée de vie très courte puisqu'il se décompose thermiquement ou réagit rapidement avec H pour former l'azote moléculaire selon le mécanisme réactionnel suivant :



Ces valeurs maximales sont :

Une fraction de N₂O équivaut à environ 0.54 ppm pour un temps de séjour de 1 ms, et une richesse $\phi = 0.7$.

Une fraction de N₂O équivaut à environ 0,61 ppm pour un temps de séjour de 5 ms, et une richesse $\phi = 0.7$.

Une fraction de N₂O équivaut à environ 0,63 ppm pour un temps de séjour de 10 ms, et une richesse $\phi = 0.7$

De ce fait on il en résulte que le N₂O se forme surtout lors des mélanges pauvres mais il ne faut pas oublier que celui-ci peu donner naissance aux NOX dans certaines conditions [32] [45]Malte et Pratt

Le changement de temps de séjour a un grand effet ;

Pour la richesse inférieur à 0,8 plus le temps de séjour est grand plus la formation de N₂O est grande.

Pour les richesses supérieurs à 0,8 plus le temps de séjour est grand plus la formation de N₂O est faible.

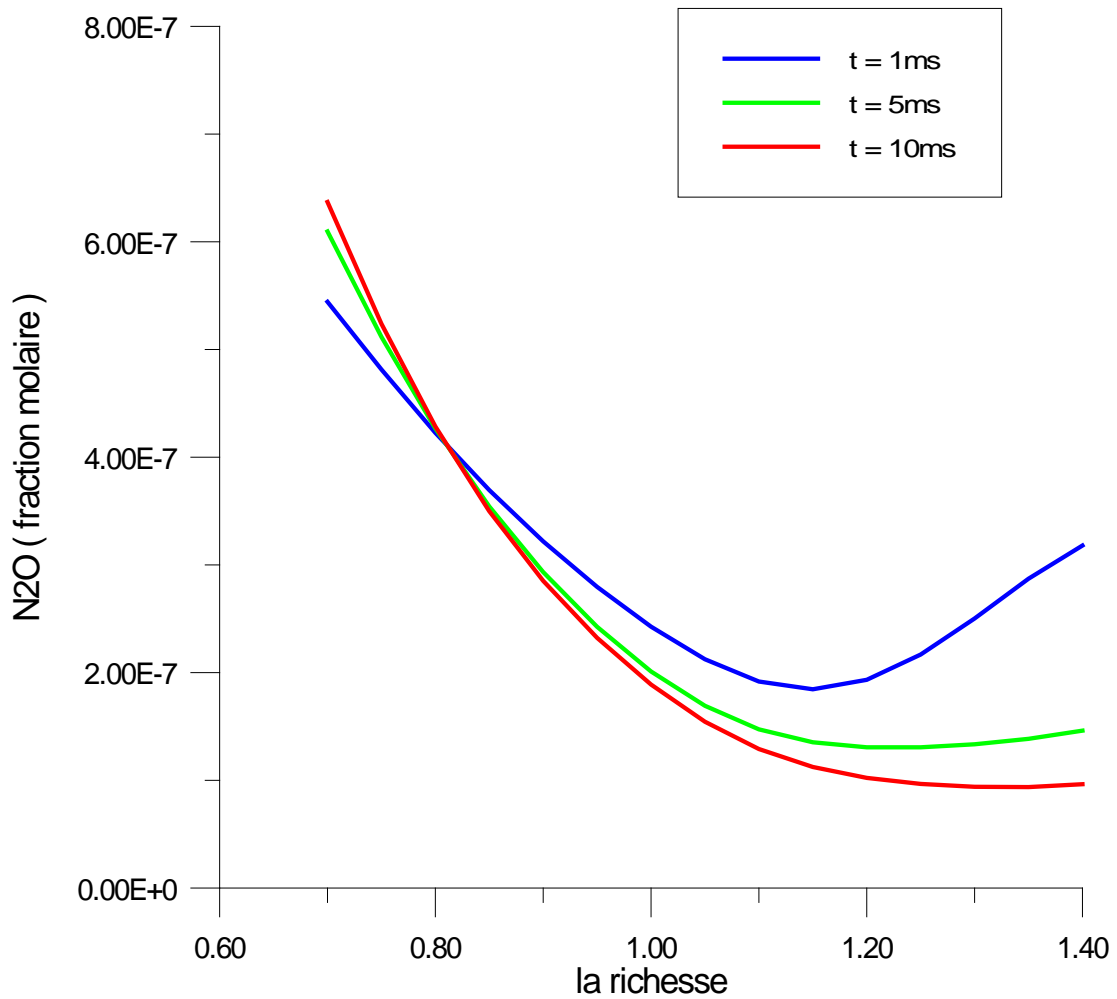


Figure IV-17:l'effet de temps de séjour sur la formation de N₂O pour le PRF20 , p = 1atm

IV-3. 2.6-1'oxyde d'azote NO₂

La figure IV-18 représente la variation de NO₂ en fonction de la richesse pour différents temps de séjour on remarque que le NO₂ formé augmente avec l'augmentation de la richesse du mélange réactif pour atteindre un maximum autour de la stœchiométrie pour diminuer ensuite ; Ce NO₂ formé résulte de l'oxydation de l'azote atmosphérique qui est considérée comme source principale de la formation du NO dans la combustion à haute température.

Une fraction de NO₂ équivaut à environ 0.030 ppm pour un temps de séjour de 1 ms, et une richesse $\phi = 1,10$.

Une fraction de NO_2 équivaut à environ 0.059 ppm pour un temps de séjour de 5 ms, et une richesse $\phi = 1,00$

Une fraction de NO_2 équivaut à environ 0,088 ppm pour un temps de séjour de 10 ms, et une richesse $\phi = 0,95$.

On remarque que cette fraction molaire augmente avec l'augmentation de temps de séjour d'autre part A partir de la richesse $\phi = 1.2$ la pression n'a pas d'effet sur la formation de NO_2

De ce fait on a intérêt à avoir des mélanges riches pour réduire la production du polluant NO_2

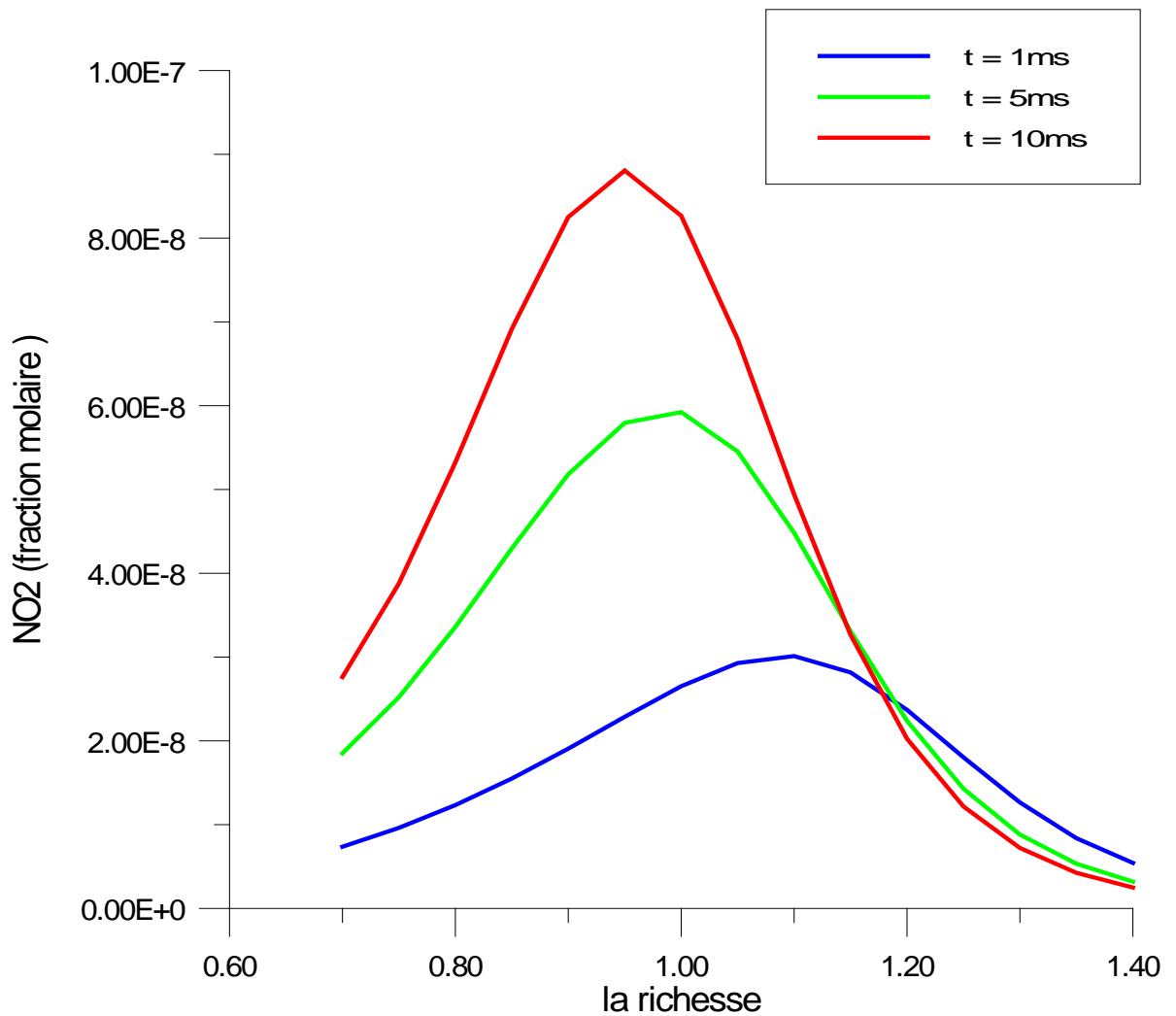


Figure IV-18: l'effet de temps de séjour sur la formation de NO_2 pour le PRF20, $p = 1 \text{ atm}$

IV-3.2.7- les hydrocarbures imbrulés HC

La figure IV-19 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation du HC pour différents temps de séjours

On remarque que la fraction de HC produite augmente avec l'augmentation de la richesse et surtout lors de la combustion du mélange riche.

L'augmentation de temps de séjour contribue à la diminution de l'espèce HC formée c'est-à-dire que plus le temps de séjour est grand plus les espèces des HC formées sont réduites par exemple :

Une fraction de HC équivaut à environ 1757 ppm pour un temps de séjour de 1 ms, et une richesse $\varphi = 1,4$.

Une fraction de HC équivaut à environ 803 ppm pour un temps de séjour de 5 ms, et une richesse $\varphi = 1,4$.

Une fraction de HC équivaut à environ 597 ppm pour un temps de séjour de 10 ms, et une richesse $\varphi = 1,4$.

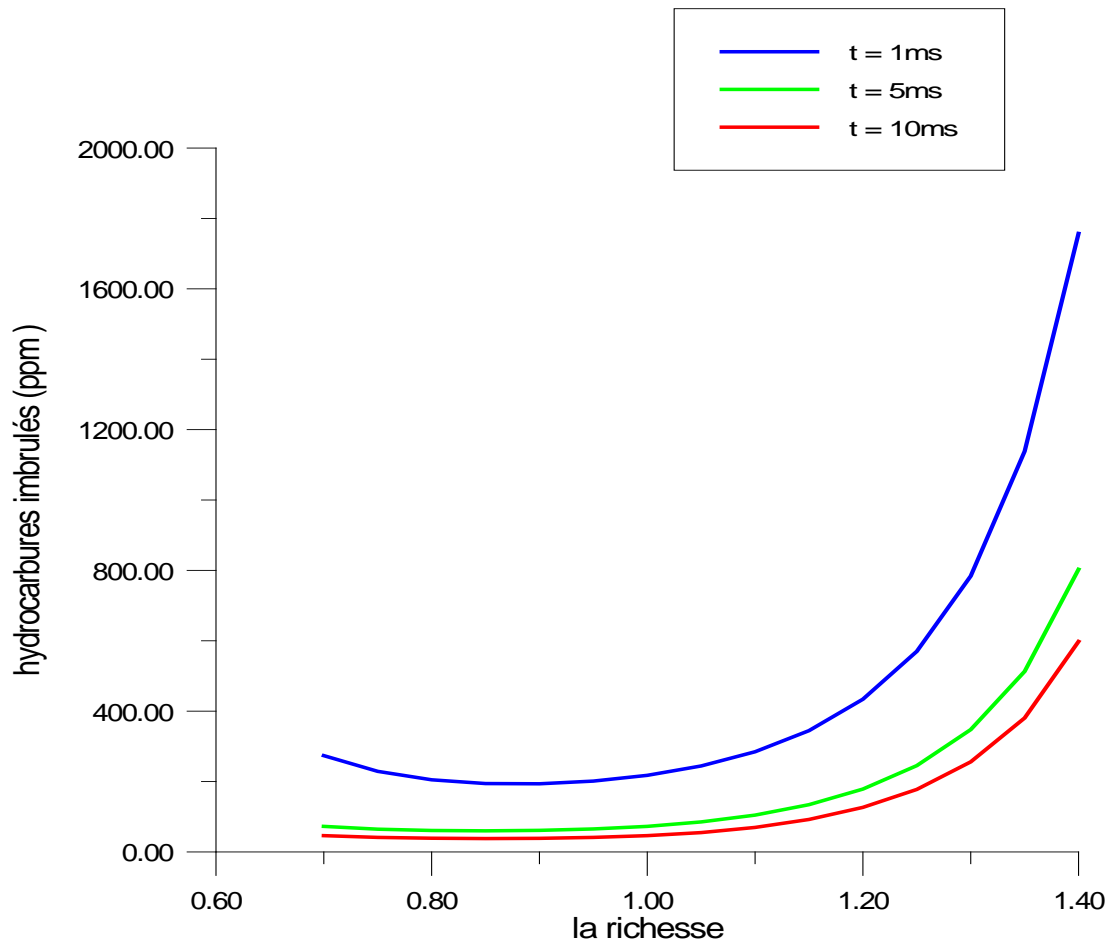


Figure IV-19: l'effet de temps de séjour sur la formation de HC pour le PRF20 , $p = 1 \text{ atm}$

IV-3.2.7 -Les composées organiques volatiles COV

La figure IV-20 représente l'effet de la variation de la richesse sur la formation du COV pour différents temps de séjours.

On remarque que la fraction de COV produite augmente avec l'augmentation de la richesse et surtout lors de la combustion du mélange riche.

L'augmentation de la pression contribue à la diminution de l'espèce COV formée c'est-à-dire que :

Une fraction de COV équivaut à environ 2157 ppm pour un temps de séjour de 1 ms, et une richesse $\phi = 1,4$.

Une fraction de COV équivaut à environ 966 ppm pour un temps de séjour de 5 ms, et une richesse $\phi = 1,4$.

Une fraction de COV équivaut à environ 704 ppm pour un temps de séjour de 10 ms, et une richesse $\phi = 1,4$.

Donc les fractions de COV se forment en grande quantité lors du mélange riche et surtout lorsque le temps de séjour est réduit

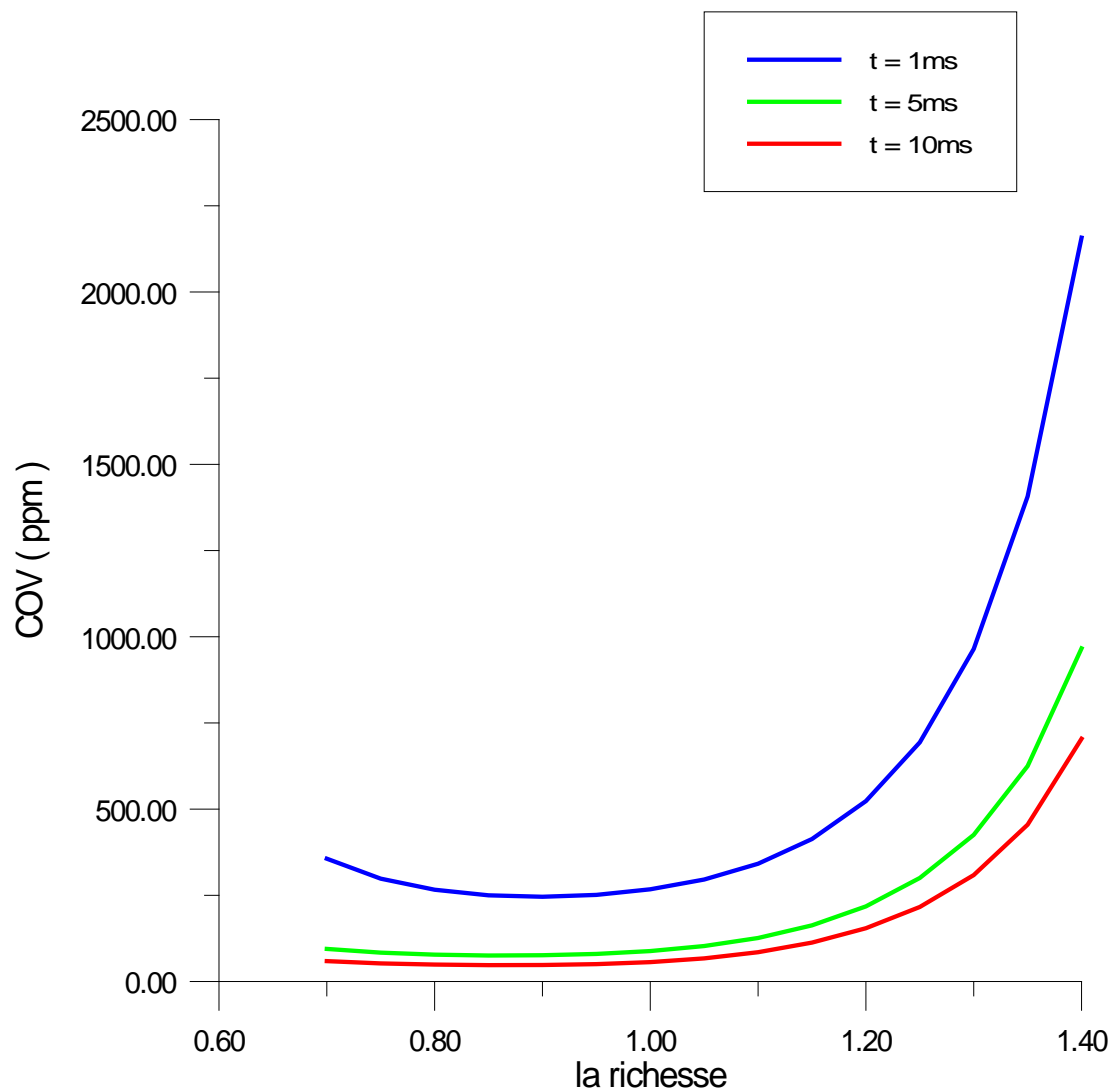


Figure IV-20: l'effet de temps de séjour sur la formation de COV pour le PRF20, p = 1atm

CONCLUSION

La simulation de combustion du PRF (20) avec de l'air dans un réacteur parfaitement agité, a été effectuée à l'aide du logiciel CHEMKIN avec le code de calcul PSR en vue de voir l'effet de la pression du réacteur et de temps de séjour sur la température de flamme adiabatique et la formation de polluants CO ,NO .

Lors de cette simulation un mélange air-combustible a été étudié pour une gamme de richesse. Une comparaison des températures de flamme de carburant et les émissions ont également été effectuées. Les émissions ont été étendues pour inclure HCN N₂O NO₂ HC et COV

On a observée que :Les températures de la flamme augmentent généralement avec la pression du réacteur et le temps de résidence pour chaque carburant indépendamment de la richesse. Les températures maximales sont généralement atteintes en mélanges riches en carburant.

Les émissions de CO augmentent quand le mélange est riche et diminue en même temps avec l'augmentation de la pression et le temps de séjour.. Des niveaux élevés de CO dans des conditions riches sont expliqués par le manque d'oxygène nécessaire de produire de CO₂.et la diminution de la fréquence de collision entre particules

La formation de NO démontre sa forte dépendance de la température. Le Pic NO est généralement observée à générer les mélanges des plus hautes températures. La seule exception est pour les temps de séjour de 1 ms, où il a été suggéré que les réactions très dépendante de la température de ce mécanisme –« mécanisme de Zeldovich » - sont trop lentes pour contribuer de manière significative au niveau global, contrairement à des temps plus longs de 5 à 10 ms. Les valeurs maximales existent dans le domaine riche en combustible pour des temps de séjour 1 ms et sont nettement inférieurs lors des temps les plus longs

. Les espèces HCN augmentent quand le mélange riche en combustible mais par contre elles diminuent avec l'augmentation de la pression et le temps de séjour.

La formation de N_2O diminue avec l'augmentation de la richesse et devient faible en milieu riche d'autre part N_2O augmente avec la pression et le temps de séjour en milieu pauvre

La formation de NO_2 augmente avec la richesse et passe par un pic .ce pic augmente avec l'augmentation de la pression et le temps de résidence et se déplace vers le milieu pauvre

D'une part les espèces HC augmentations avec l'augmentation de la richesse, et d'autre part elles augmentent avec l'augmentation de la pression et la diminution de temps de séjour. Des niveaux élevés de HC dans des conditions riches sont expliquées par le manque d'oxygène nécessaire à leurs oxydations ; ceci s'applique aussi sur les composés organiques volatiles C.O.V.

Ainsi, d'après ce qui s'est vue on remarque, que la formation de NO_x est avantagée par des températures élevées tandis que les basses températures sont favorables à la formation d'hydrocarbures imbrûlés.

Les émissions de CO étant, elles, surtout dues à la combustion manquante d'oxygène (d'un mélange riche) .afin de réduire les émissions de ces type de polluants, une idée d'investigation est alors de les réduire directement à la source en réalisent une combustion avec des températures plus faibles et avec peu d'hétérogénéité de richesse

D autre part L'augmentation de la pression fait augmenter la température, CO_2 , H_2O , HCN, N_2O , NO_2 , HC, les COV et fait diminuer le CO, et le NO

L'augmentation du temps de séjour fait augmenter la température, CO_2 , H_2O , NO, NO_2 et fait diminuer le CO, HCN, N_2O les HC et les COV

REMARQUE

Comparativement à l' « étude of l'oxydation of automotive PRF at evaluated prossus » effectuée par H J .Curran et WJ. Pitz qui utilise un model de mécanisme réactionnel de 990 espèces chimiques nous avons utilise un mécanisme complet de 1062 espèces ce qui donne plus de précision sur la formation et la destruction des espèces produites lors de la combustion du PRF(X) mais cette référence reste la seule susceptible de valider la

simulation des lors des simulation on valide seulement avec les mécanismes réduits et non les mécanismes complets car on ne peut pas suivre l'évolution expérimentale de 1062 espèces et 4500 réactions

- [1] P. Degobert (1992) : « *Pollution atmosphérique et santé. In: Automobile et Pollution* », pp. 65-88, Editions Technip, Paris, France.
- [2] G. De Soete 1991. *Aspects fondamentaux de la combustion en phase gazeuse*. Editions technip. Ecole nationale supérieure de pétrole et des moteurs
- [3] J. Surugue et M. Barrere 1963. *Combustion*. Librairie polytechnique béranger.
- [4] Surugue J et Barrere M , « *combustion* », librairie polytechnique ,Beranger, paris 1963
- [5] Bray K.N.C. et Cant R.S., « *Some applications of Kolmogorov's Turbulence Research in the Field of Combustion.* », Proc. R. Soc. Lond, Vol. A 434, pp. 217–240, 1991.
- [6] Peters N., « *The turbulent burning velocity for large-scale and small-scale turbulence.* », J. Fluid Mech, Vol. 384, pp. 107-132, 1999
- [7] Chung S.H., Chung D.H. et Fu C., and Cho P., « *Local Extinction Karlovitz Number for Premixed Flames.* », Combustion and Flame, Vol. 106, pp. 515–520, 1996.
- [8] Borghi R. et Destriau M. : *La combustion et les flammes*. Editions Technip, Paris, 1995, 373 p
- [9] Halter F. : *Caractérisation des effets de l'ajout d'hydrogène et de la haute pression dans les flammes turbulentes de prémélange méthane/air*. Thèse de doctorat Université d'Orléans, 2005.
- [10] Borghi R. : *Combustion turbulente*. Techniques de l'ingénieur, traite Génie énergétique.
- [11] A. Bounif, A. Aris et I. Gökalp, 1999. Int. J. Therm. Sci., p 819-831
- [12] Djebaili N. : *Inflammation de mélanges hydrogène-air-vapeur d'eau et hydrogène-air dioxyde de carbone par un jet de gaz chauds*. Thèse de doctorat : Université d'Orléans, 1993.

- [13] Imbert B. : *Étude cinétique de l'inflammation de mélanges à base d heptane*
- [13] Imbert B. : *Étude cinétique de l'inflammation de mélanges à base d heptane dans une onde de choc, en vue d applications à la propulsion par onde de détonation.* Thèse de doctorat : Université d'Orléans, 2004.
- [14] Van Tiggelen A., Burger J., Clément G., De Soete G., Feugier A., Karr C. et Monnot G. : *Oxydations et Combustions.* Editions Technip, Paris, 1968, 1034 p.
- [15] Borghi R. et Destriau M. : *La combustion et les flammes.* Editions Technip, Paris, 1995, 373 p
- [16] GFC : *Les mots de la combustion*
- [17] Kuo K. : *Principles of combustion.* John Wiley & Sons, Inc, États-Unis d'Amérique, 1986, 810 p
- [18] Glassman I. : *Combustion.* Academic Press, Inc, Londres, 1987, 501 p.
- [19] Wintenberger E.: *Application of steady and unsteady detonation waves to propulsion.* These de doctorat : California Institute of Technology, 2004.
- [20] Chao T.: *Gaseous detonation-driven fracture of tubes.* These de doctorat : California Institute of Technology, 2004
- [21] Lewis B. et Von Elbe G. : *Combustion, flames and explosions of gases.* Academic Press Inc., London, 1961, 795 p.
- [22] Mitrofanov V. Modern view of gas detonation mechanisms. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, 1996, vol 137, p. 327340
- [23] Clavin P.: Theory of gaseous detonations. *CHAOS*, 2004, vol 14, p. 825–838
- [24] Akbar R.: *Mach reflection of gaseous detonations.* Thèse de doctorat : Rensselaer Polytechnic Institute, 1997
- [25] Kaneshige M.: *Gaseous detonation initiation and stabilization by hypervelocity projectiles.* These de doctorat : California Institute of Technology, 1999
- [26] Ben-Dor G. : *Schock Wave Reflection Phenomena.* Springer-Verlag New-York, Inc, New-York, 1992, 307 p

- [27] I. Glassman (1996) : "*Explosive and General Oxidative Characteristics of Fuels*. In: *Combustion*, pp. 57-118, Academic Press, USA.
- [28] P. Dagaut, M. Reuillon, et M. Cathonnet (1994) : *High Pressure Oxidation of Liquid Fuels From Low to High Temperature. 1. n-Heptane and iso- Octane*, *Combustion Science and Technology*, vol. 95, issue 1, pp. 233-260.
- [29] P. Dagaut, F. Lecomte, S. Chevailler, et M. Cathonnet (1999)
- [30] W. J. Pitz et C. Westbrook (1986) : *Chemical Kinetics of the High Pressure Oxidation of n-Butane and Its Relation to Engine Knock Combustion and Flame*, vol. 63, pp. 113-133.
- [31] R.W. Walker (1988) : *Reactions of HO₂ radicals in combustion chemistry*, *Symposium (International) on Combustion*, vol. 22, pp. 883-892.
- [32] J. Warnatz (1984) : *Chemistry of High Temperature Combustion of Alkanes up to Octane*, *Symposium (International) on Combustion*, vol. 20, pp. 845-856.
- [33] A. Fish (1968) : *Chain Propagation in the Oxidation of Alkyl Radicals*. In: *Oxidation of organic compounds*. Volume 2: gas-phase oxidations, homogeneous and heterogeneous catalysis, applied oxidations and synthetic processes, pp. 69-85, édité par F.R. Mayo, American Chemical Society, Washington D.C., USA.
- [34] W. J. Pitz et C. Westbrook (1986) : *Chemical Kinetics of the High Pressure Oxidation of n-Butane and Its Relation to Engine Knock Combustion and Flame*, vol..
- [35] R.W. Walker (1988) *Reactions of HO₂ radicals in combustion chemistry*, *symposium (International) on Combustion*, vol. 22, pp. 883-892.
- [36] S. Touchard (2005) : *Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences*, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine ENSIC, Nancy, France.
- [37] Guibet J.-C., « *Carburants et Moteurs* » - Tome 1, Edition Technip, 1997

- [38] J.B. Heywood (1988) *Pollutant Formation and Control*. In: Internal Combustion Engine Fundamentals, pp. 567-667, édité par Mc Graw-Hill, New York, USA.
- [39] J.C. Guibet (1997) : *Carburants et moteurs: Technologies, énergie, environnement*. Tomes 1 et 2, Editions Technip, Paris, France.
- [40] R. Lacqueredy, H. Mohammed, J.H. Johnson, et S.T. Bagley(2006) : *The Effect of a Diesel Oxidation Catalyst and a Catalysed Particulate Filter on the Emissions from a Heavy Duty Diesel Engine*, SAE paper 2006-01-0875.
- [41] G. Dixon-Lewis et D. J. Williams (1977) : *The Oxidation of Hydrogen and Carbon Monoxide*. In: *Gas-Phase Combustion*, pp. 1-248, édité par C.H. Bamford et C.F.H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- [42] C.T. Bowman (1992): *Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: technology driven by regulation*, Symposium (International) on Combustion, vol. 24, pp. 859-878
- [43] H.K. Newhall et S.M. Shahed (1971) : *Kinetics of Nitric Oxide Formation in High-Pressure Flames*, Symposium (International) on Combustion, vol. 13, pp. 381-389.
- [44] C.P. Fenimore (1971) : *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames*, Symposium (International) on Combustion, vol. 13, pp. 373-380.
- [45] P.C. Malte et D.T. Pratt (1974) : *Measurement of atomic oxygen and nitrogen oxides in jet-stirred combustion*, Symposium (International) on Combustion, vol. 15, pp. 1061-1070.
- [47] I. Glassman (1996) : Environmental Combustion Considerations. In: *Combustion*, pp. 351-434, Academic Press, USA.
- [48] F. Bachmaier, K.H. Eberius, et T. Just (1973) : *The Formation of Nitric Oxide and the Detection of HCN in Premixed Hydrocarbon-Air Flames at 1 Atmosphere*, *Combustion Science and Technology*, vol. 7, pp. 77-84.

- [49] J.A. Miller, M.C. Branch, W. J. McLean, D.W. Chandler, M.D. Smooke, et R. J. Kee (1984) : *The Conversion of HCN to NO and N₂ in H₂-O₂-HCN-Ar Flames at Low Pressure*, Symposium (International) on Combustion, vol. 20, pp. 673-684.
- [50] A. El Bakali, L. Pillier, P. Desgroux, B. Lefort, L. Gasnot, J.F. Pauwels, et I. Da Costa (2006) : *NO prediction in natural gas flames using GDF-Kin 3.0 mechanism NCN and HCN contribution to prompt-NO formation*, *Fuel*, vol. 85, issue 7-8, pp. 896-909.
- [51] G.P. Smith(2003) : *Evidence of NCN as a flame intermediate for prompt NO*, *Chemical Physics Letters*, vol. 367, issue 5- 6, pp. 541-548.
- [52] H. Zhou, A.D. Jensen, P. Glarborg, et A. Kavaliauskas (2006) : *Formation and reduction of nitric oxide in fixed-bed combustion of straw*, *Fuel*, vol. 85, issue 5-6, pp. 705-716.
- [53] Hirao O., Pefley R.K., *Present and future automotive fuels: Performance and exhaust clarification*, J,Wiley, New York, 1988, p. 570.
- [54] J.T. Kashdan, S. Mendez, et G. Bruneaux(2007) : *On the Origin of Unburned Hydrocarbon Emissions in a Wall-Guided, Low NO_x Diesel Combustion System*, SAE paper 2007-01-1836.
- [55] L. Pesant (2005) :
- [56] Baulch D.L, Drysdal D.D et Horne D.G , « Evaluated Kinetic data for high temperature reaction »
- [57] Bounif A, « contribution à l'étude des interactions entre la turbulence et l'oxydation du propane dans un réacteur auto-agité par des jets gazeux »
- [58] Dryer F.L, et Westbrook C.K, « combustion sciences and technics », N°27P.31, 1981
- [59] Hautman D ;J, Dryer F.L , Scho K.P, et Glassman I *Comb Sci. and Techn* ,N°25,p.219,1981
- [60] Edelman R.B, et Fortun O.F *A.I.A.A*, p69, 1969
- [61] Duterque J ,Borghi R ,et Tichtkinski H , . *Comb. Sci and Techn*. N°26 p.1 .1981

- [62]Dagaut P. , Cathonnet M. , Boettner J.C ,et Gaillard F. « Kinetic modeling of propane oxidation»,Comb. Sci. and Tech. N°56 p23-63 , 1987
- [63]Dagaut P. Ecole de combustion 2004
- [64]Fristrom, R. and Westenberg, A., 1965, “Flame Structure,” McGraw-Hill, NY.
- [65]Glassman, I., 1996, “Combustion,” Third Ed., Academic Press, CA.
- [66] Harsha P,T, EDELMANN D,J prog.in En. And Com. Sci. N°4, p.1. 1978
- [67]Prévôt A. S. H., Dommen J., Baumle M., 2000.*Influence of road traffic on volatile organic compound concentrations in and above a deep Alpine valley. Atmospheric Environment*, Volume 34, Issue 27, 4719-4726 4719-4726.
- [68]Vega E., Mugica V., Carmona R. and Valencia E., 2000. *Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model. Atmospheric Environment* 34, 4121–4129.
- [69]Clark A.G. and Ko Y.H.,1996. *The relative significance of vehicular emissions and other emissions of volatile organic compounds in the urban area of Leeds, UK. The Science of Total Environment* 189/190 : 401–407.
- [70] Pfeffer H.U.,1994. *Ambient air concentrations of pollutants at traffic-related sites in urban areas of North Rhine-Westphalia, Germany, The Science of Total Environment* 146/147 : 263–273.
- [71]Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G.R. and Simoneit B.R.T., 2002. *Measurement of emissions from air pollution sources. 5. Cl-C32 organic compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. Environmental Science and Technology* 36, 3806-3814.
- [72]Siegl W.O., Hammerle R.H., Herrmann H.M., Wenclawiak B.W. and Luers-Jongen B.,1999. *Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle Atmospheric Environment*, Volume 33, Issue 5, 797-805.
- [73]Fontaine Hervé, 2000. *Les composés organiques volatils dans les gaz d'échappement des automobiles: établissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite*, Thèse de l'école des mines de Douai3

[74] Curran, H. J., Pitz, W. J., and Westbrook, C. K., 2002, ! UCRL-WEB-204236, !
Review and release date: May 19, 2004.

!https://www-pls.llnl.gov/data/docs/science_and_technology/chemistry/combustion/

[75] Maurice, L., 1996, “*Detailed Chemical Kinetic Models for Aviation Fuels,*” *Ph. D. Thesis*, University of London

ANNEXE

Dans cet annexe nous présenterons dans un premier temps les outils CHEMKIN utilisés pour la simulation

1. LES OUTILS DE CALCUL

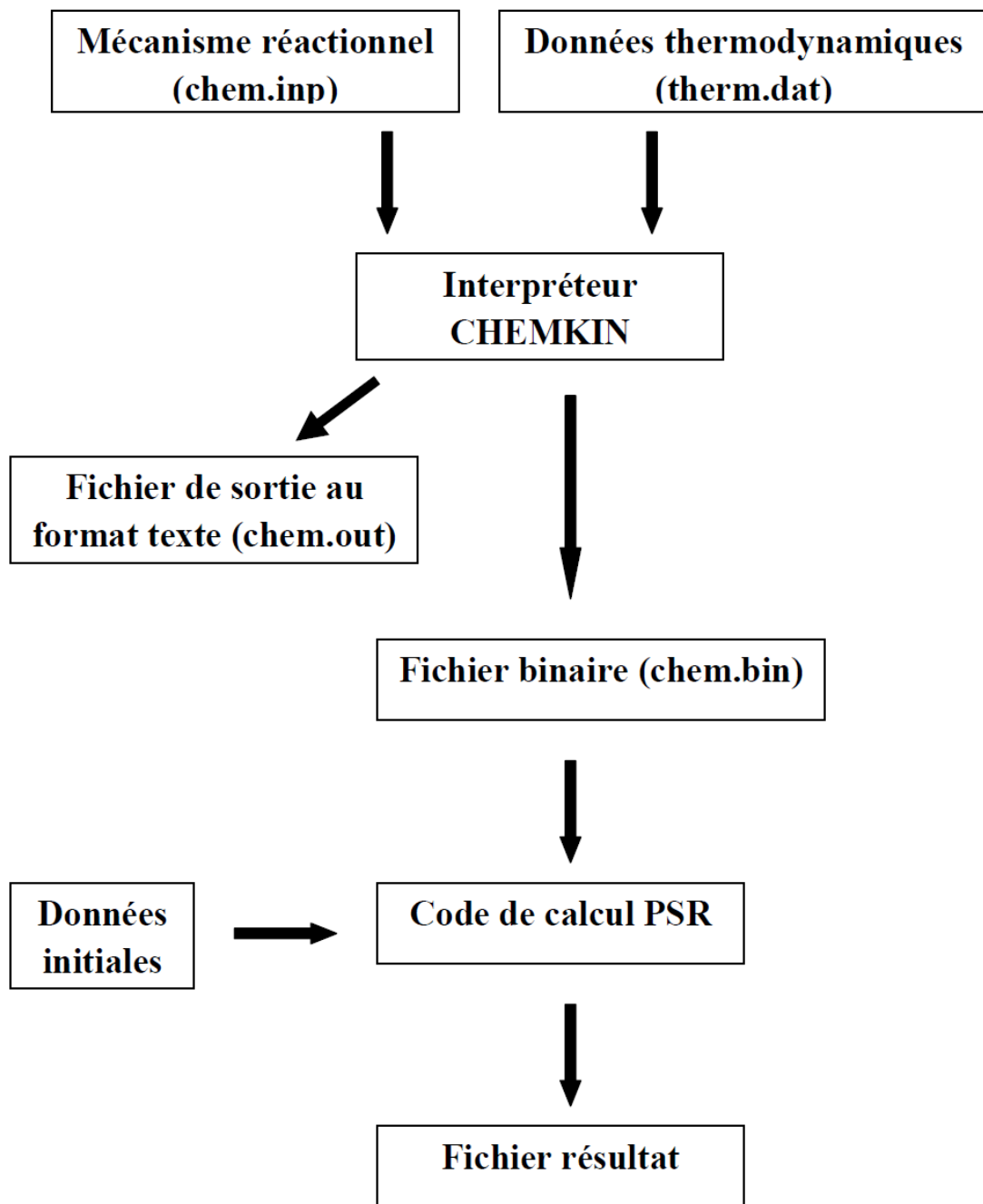
1-1 Le logiciel CHEMKIN

Lors de cette étude, la modélisation des réactions chimiques se déroulant dans le réacteur auto-agité a été réalisée au moyen du programme PSR (Perfectly Stirred Reactor) [1] contenu dans la bibliothèque du logiciel CHEMKIN II (Kee et al.) [2].

Ce logiciel a été développé par les Laboratoires Sandia de Livermore dans les années 1980. Il permet d'interpréter le mécanisme élaboré qui se présente sous la forme de deux fichiers. Dans le premier fichier, encore appelé fichier chem.inp, sont introduites toutes les réactions chimiques et leurs constantes de vitesse constituant le mécanisme cinétique.

Le deuxième fichier (therm.dat) contient les données thermodynamiques de toutes les espèces déclarées dans le mécanisme réactionnel (chem.inp).

En se basant sur le contenu des deux fichiers, le logiciel CHEMKIN II lit les données thermodynamiques de chaque espèce, les réactions chimiques et leurs paramètres cinétiques. Ce programme vérifie ensuite la balance atomique de ces réactions chimiques, calcule les constantes de vitesse inverses à partir de la constante d'équilibre et génère finalement un fichier de liaison binaire (chem.bin). Ce dernier fichier généré est ensuite utilisé par le code de calcul PSR. Ce code de calcul permet de résoudre les équations de conservation de matière et d'énergie propres au réacteur auto-agité. Les résultats de modélisation de ce code (PSR) sont regroupés dans des fichiers de sortie (binaire et texte). Ces fichiers contiennent toutes les informations relatives aux espèces mises en jeu et demandées par l'utilisateur (fractions molaires, vitesse de consommation et de formation, analyse de sensibilité). La figure ci-dessous montre les différents liens entre les fichiers.



Architecture du package CHEMKIN

1.2. Le mécanisme réactionnel (fichier chem.inp)

Ce fichier se divise en trois parties qui contiennent toutes des informations indispensables à l'interprétation du mécanisme par le logiciel CHEMKIN. Dans la première partie, sont déclarés les différents éléments chimiques (atomes) qui interviennent dans le mécanisme. Dans la deuxième partie, sont indiquées toutes les espèces qui interviennent dans le mécanisme. Enfin, la dernière partie rassemble l'ensemble des réactions décrivant les étapes de transformation des réactifs en produits. Ces réactions peuvent être prises en compte de manière réversible ou irréversible. A la suite d'une réaction, est indiquée sa constante de vitesse, qui est écrite sous la forme de 3 coefficients : A, n et E. Chaque coefficient correspond à un paramètre de l'équation d'Arrhénius modifiée, exprimée par :

$$k = A \times T^n \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

avec

- A facteur préexponentiel (en s-1 pour les réactions unimoléculaires)
- n coefficient correctif de variation du facteur préexponentiel avec la température
- E énergie d'activation (cal.mol-1)
- T température (K)
- R constante des gaz parfaits (cal.K-1.mol-1)

1.3. Les données thermodynamiques (fichier therm.dat)

Les données thermodynamiques des différentes espèces mises en jeu dans le mécanisme réactionnel sont écrites sous forme de polynômes développés par une équipe de la NASA (Gordon, Mc Bride) [3]. Ces coefficients permettent de calculer la capacité calorifique à pression constante (Cp), l'enthalpie (H) et l'entropie (S). Le format NASA introduit deux séries de sept coefficients permettant de calculer les propriétés thermodynamiques dans deux domaines de température distincts : le premier domaine compris en général entre 1000 et 5000 K et le deuxième entre 300 et 1000 K. Les données thermodynamiques sont donc déterminées à partir des relations suivantes :

$$\frac{C_{p,k}^{\circ}}{R} = a_{1,k} + a_{2,k}T_k + a_{3,k}T_k^2 + a_{4,k}T_k^3 + a_{5,k}T_k^4$$

$$\frac{H_k^{\circ}}{RT} = a_{1,k} + \frac{a_{2,k}}{2}T_k + \frac{a_{3,k}}{3}T_k^2 + \frac{a_{4,k}}{4}T_k^3 + \frac{a_{5,k}}{5}T_k^4 + \frac{a_{6,k}}{T_k}$$

$$\frac{S_k^{\circ}}{R} = a_{1,k} \ln T + a_{2,k}T + a_{3,k} \frac{T^2}{2} + a_{4,k} \frac{T^3}{3} + a_{5,k} \frac{T^4}{4} + a_{7,k}$$

1.4. Le code de calcul PSR

Le code de calcul PSR, développé par Glarborg *et al* [1] permet de modéliser les résultats obtenus en réacteur auto-agité. En effet, PSR résout les différentes équations de conservation de la matière et de l'énergie, deux principes qui régissent le fonctionnement des réacteurs parfaitement agité. Cependant, dans notre configuration, la température étant fixée, l'équation de conservation de l'énergie n'a pas à être résolue.

☞ Equations du réacteur auto-agité

Le réacteur est caractérisé par le volume V , le temps de passage τ , le flux massique \dot{m} et la fraction massique Y_k de l'espèce k . Le débit massique est considéré constant.

Le temps de passage s'exprime en fonction du volume V , du flux massique \dot{m} et de la masse volumique ρ , par :

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

Le réacteur parfaitement agité est une enceinte thermiquement isolée dans laquelle un flux Stationnaire prémélangé de réactifs est introduit. Le système réactionnel fortement turbulent, assure l'homogénéité en température et en composition de l'ensemble du réacteur. Dans ces conditions, le réacteur fonctionne en régime stationnaire et les principes qui régissent son fonctionnement sont la conservation de la masse et de l'énergie, exprimées par :

$$\text{Conservation de la masse :} \quad \dot{m}(Y_{k,S} - Y_{k,E}) - \dot{\omega}_k M_k V = 0$$

$$\text{Conservation de l'énergie :} \quad \dot{m} \sum_{k=1}^K (Y_{k,S} h_{k,S} - Y_{k,E} h_{k,E}) + Q = 0$$

avec

- $Y_{k,S}$: la fraction massique de l'espèce k à la sortie du réacteur
- $Y_{k,E}$: la fraction massique de l'espèce k à l'entrée du réacteur
- $\dot{\omega}_k$: la vitesse nette de production de l'espèce k
- M_k : la masse molaire de l'espèce k
- Q : perte thermique du réacteur
- $h_{k,S}$: enthalpie massique de l'espèce k à la sortie du réacteur
- $h_{k,E}$: enthalpie massique de l'espèce k à l'entrée du réacteur

Les équations de conservations de la masse et de l'énergie décrivent un système de $K+1$ équations algébriques non linéaires dont les solutions sont les fractions massiques et la température.

La résolution de ce système nécessite la connaissance des paramètres suivants :

- les concentrations initiales des réactifs
- le temps de passage
- la pression dans le réacteur

☞ -Résolution du système d'équations

Le système de $K+1$ équations est résolu par la méthode de Newton-Raphson. Cette technique de résolution nécessite une estimation initiale de la solution (température et concentration) afin de démarrer le processus itératif. La première estimation de la solution est calculée par le programme STANJAN de Reynolds [6], qui permet de déterminer la composition à l'équilibre thermodynamique (pression et température constantes). Cette première solution est obtenue en minimisant l'enthalpie libre de Gibbs.

Le code utilise ensuite la solution précédente pour initier son nouveau calcul. Mais, dans le cas où l'estimation faite ne permet pas au système de converger, ce dernier bascule sur une intégration des équations en régime transitoire. Une nouvelle solution est trouvée et utilisée pour une nouvelle séquence d'itérations par la méthode de Newton.

REFERENCE

1. P. Glarborg, R. J. Kee, J. F. Grcar, J. A. Miller
PSR: A FORTRAN program for modeling well-stirred reactors, in SAND86-8209. 1986, Sandia National Laboratories: Livermore, CA.
2. R. J. Kee, F.M. Rupley and J.A. Miller
CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics., in SAND89-8009. 1989, Sandia National Laboratories: Livermore, CA.
3. S. Gordon and B. J. McBride
Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonations, NASA SP-273, 1971.
4. C. Muller, V. Michel, G. Scacchi, G. M. Come
THERGAS: A computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase. Journal de Chimie physique et Physico-Chimie Biologique, 1995. 92 (5): p. 1154-1178.
5. S. W. Benson
Thermochemical Kinetics. Second ed. 1976, New York: Wiley, Interscience.
6. C. W. Reynolds
The element potential method for chemical equilibrium analysis: implementation in the interactive programm STANJAN, 1986, Department of Mechanical Engineering: Stanford University