

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ BATNA 1



FACULTE DES SCIENCES DE LA MATIERE

DEPARTEMENT DE CHIMIE

SPECIALITE : CHIMIE

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCE

Présentée par :

HAMDANE Soumia

Thème :

***MODELISATION ET QUANTIFICATION DU ROLE DE LA
COMBUSTION DE QUELQUES COMPOSES OXYGENES
DANS LA REDUCTION DES EMISSIONS POLLUANTES
ISSUES DES CARBURANTS DOPES***

Soutenue publiquement le: 29 /09 /2016

Devant le jury composé de :

1 - DIBI Ammar	Pr. U. Batna	Président
2 - REZGUI Yacine	Pr. U.O.E. Bouaghi	Rapporteur
3 - KADDOUR Omar	Pr. U. Boumardes	Examineur
4 - BOUZAHER Yassine	Pr. U. Batna	Examineur
5 - BOUCHEMMA Ahcene	Pr. U.O.E. Bouaghi	Examineur
6 - BELLOUM Mohamed	Pr. U. Batna	Examineur

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2016

إهداء

إلى كل من اتخذ من العلم درياً

سمة

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail de Thèse, je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse Mr ***REZGUI Yacine*** Professeur à l'université LARBI BEN M'hidi pour son soutien, sa confiance, sa rigueur scientifique, sa clairvoyance, ses idées et ses connaissances dont j'ai bénéficié pendant tout ce projet. Je tiens à vous témoigner mon respect et toute ma reconnaissance.

Je souhaiterais remercier les membres de jury pour le temps qu'ils vont accordé à la lecture de cette thèse, à l'élaboration de leur rapport et à la contribution aux discussions lors de la soutenance :

Les mots me manquent pour remercier le Professeur ***DIBI Ammar*** d'avoir accepté de présider mon jury. C'est avec joie que je vous remercie également pour vos multiples conseils ainsi que pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux. Soyez assuré de toute ma gratitude.

Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi au Professeur ***KADDOUR Omar*** pour sa participation au jury. Permettez-moi de vous témoigner mon profond respect.

Un grand merci également au Professeur ***BOUZAHER Yassine*** pour sa présence dans mon jury, Soyez assuré de tout mon respect et de ma profonde gratitude.

C'est également avec plaisir que je remercie le Professeur ***BOUCHEMMA Ahcene*** d'avoir accepté de faire parti de mon jury, veuillez trouver ici l'expression de ma sincère gratitude et de tout mon respect.

Je désire aussi remercier le professeur ***BELLOUM Mohamed***, Vous me faites l'honneur de juger ce travail, veuillez trouver ici l'expression de mes sincères remerciements et de mon profond respect

Enfin, je dois beaucoup à ma famille et mes amis. Je ne les citerai pas; je pense simplement à eux.

RESUME

Pour faire face à l'épuisement des combustibles fossiles conventionnels et aux préoccupations environnementales dont le réchauffement climatique, de nouveaux carburants issus de la biomasse sont utilisés purs ou comme co-carburants. Les hydrocarbures oxygénés sont considérés comme les alternatives les plus attractives aux carburants usuels. Le méthanol représente l'un des plus importants de ces produits, pour cela une meilleure connaissance de la cinétique chimique de son oxydation est indispensable.

En se basant sur les mécanismes cinétiques détaillés existants, un mécanisme général et cohérent de l'oxydation du méthanol a été élaboré et compilé dans un large domaine de richesse. Le modèle proposé contenant 21 espèces et 115 réactions a été validé en comparant les fractions molaires des réactifs, produits et intermédiaires calculées avec trois types de données, de flammes pauvres aux flammes riches. Les fractions molaires calculées par le mécanisme proposé sont comparées avec celles obtenues par les modèles de Held et Dryer (HD), Egolfopolous et Pauwels dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus montrent que le mécanisme développé prédit bien les concentrations des principaux réactifs, intermédiaires et produits pour toutes les richesses et il donne de meilleures valeurs, par rapport aux autres modèles utilisés.

L'analyse des taux de production des espèces sélectionnées a permis l'identification des principales voies de leur formation et consommation. Une analyse des chemins réactionnels a montré que les principales réactions de consommation du méthanol sont son attaque par H, OH et O donnant les radicaux CH_2OH et CH_3O produisant ensuite le formaldéhyde.

Mots clés: Produits oxygénés, méthanol, combustion, modélisation, Premix.

ABSTRACT

To cope with the depletion of conventional fossil fuels and environmental concerns including global warming, new fuels from biomass are used pure or as co-fuels. Oxygenated hydrocarbons are regarded as the most attractive alternative to conventional fuels. Methanol is one of the most important of these products, thus a better understanding of its chemical kinetic oxidation is essential.

On the basis of existing detailed kinetic schemes a general and consistent mechanism of methanol oxidation was compiled for computational studies covering a wide range from lean to rich flames. The proposed model, featuring 21 species and 115 reactions, has been validated using three data sets and the computed reactants, products and intermediates mole fractions, using this scheme, were compared to those obtained by Held and Dryer (HD), Egolfopolous and Pauwels models under the same conditions. The obtained data infer that the developed mechanism predicts well the concentrations of the major reactants, intermediates, and products at all the studied equivalence ratios and it gives the best calculated values, as compared to the other used models.

The production rates analysis of selected species allowed the identification of the major formation and depletion pathways. A reaction path analysis showed that the main channels in methanol consumption involved H, OH and O attack and the resulting radicals CH_2OH and CH_3O produced formaldehyde.

Keywords: Oxygenated Products, methanol combustion, modelling, Premix

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
CHAPITRE I BIOCARBURANTS ET COMBUSTION	
1. BIOCARBURANTS.....	03
1.1. généralités sur les biocarburants.....	03
1.2. générations des biocarburants.....	04
1.2.1. Biocarburants de première génération.....	04
1.2.1.1. Filière alcool	04
1.2.1.2. Filière biodiesel	05
1.2.2. Biocarburants de seconde génération.....	06
1.2.2.1. Voie biochimique	09
1.2.2. Voie thermochimique.....	10
1.2.3. Biocarburants de 3 ^{ème} génération	10
1.3. cadre législatif.....	13
1.3.1. Réduction des émissions CO ₂ des véhicules légers.....	13
1.3.2. Normes antipollution.....	14
1.3.3. L'incorporation des biocarburants dans les carburants fossiles.....	14
1.4. Biométhanol.....	15
1.4.1. Procédé de production	16
1.4.2. Efficacité et émissions.....	17
1.4.3. Evaluation de l'économie de méthanol.....	17
1.4.4. Problèmes actuels avec la production de bio-méthanol.....	17
2. COMBUSTION.....	18
2.1. définition de la combustion.....	18
2.2. Classification des phénomènes fondamentaux de la combustion.....	19
2.2.1. Combustion prémélangée et non prémélangée	19
2.2.2. Combustion Laminaire et turbulente	19
2.2.3. Combustion Subsonique et supersonique	19
2.2.4. Combustion Homogène et hétérogène	20
2.3. Combustibles.....	20
2.3.1. Charbon	20
2.3.2. Pétrole	20
2.3.3. Gaz naturel.....	20
2.3.4. Gaz de pétrole liquéfié	20
2.3.5. Hydrogène	21
2.4. notions de thermochimie.....	21
2.4.1. Equation stœchiométrique de combustion.....	21
2.4.2. Expression du rapport d'équivalence (richesse)	22
2.4.3. Pouvoirs calorifiques.....	22
2.6. flammes	22
2.6.1. Régimes de propagation de flamme.....	22
2.6.2. Structure d'une flamme de prémélange.....	23

2.6.2.1.	Théorie thermique : Loi de Mallard et Le Châtelier	23
2.6.3.	Effet des conditions initiales sur la propagation des flammes.....	24
2.6.3.1.	Pression initiale.....	24
2.6.3.2.	Température initiale.....	25
2.6.3.3.	Effet de richesse.....	26
2.6.3.4.	Effet de dilution.....	26
2.6.3.5.	Effet de nature du combustible.....	26
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	27
	CHAPITRE II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'OXYDATION DU METHANOL DANS LES CONDITIONS DE FLAMMES	
1.	INTRODUCTION.....	30
2.	ETUDES EXPERIMENTALES SUR LA COMBUSTION DU METHANOL.....	30
2.1.	Expériences de Vandooren et Van Tiggelen.....	31
2.2.	Expériences de Pauwels et ses collaborateurs.....	31
2.3.	Expériences de Bradley et ses collaborateurs.....	31
3.	ETUDES PAR MODELISATION CINETIQUE DE LA COMBUSTION DU METHANOL.....	32
3.1.	Etudes des réactions élémentaires principales.....	32
3.1.1.	Décomposition thermique du méthanol.....	32
3.1.2.	Réactions du méthanol avec le radical hydroxyle (OH).....	33
3.1.3.	Réactions du méthanol avec les atomes d'hydrogène.....	35
3.1.4.	Réactions du méthanol avec les radicaux hydroperoxyde (HO ₂) et méthyle (CH ₃).....	35
3.1.5.	Réactions du radical hydroxyméthyle (CH ₂ OH).....	37
3.1.6.	Réactions du formaldéhyde (CH ₂ O).....	39
3.1.7.	Réactions du radical méthyle (CH ₃).....	41
3.2.	Développement des modèles cinétiques.....	42
3.2.1.	Modèle d'Aronowitz.....	42
3.2.2.	Modèle de Westbrook et Dryer.....	43
3.2.3.	Modèle de Dove-Warnatz.....	44
3.2.4.	Modèle de Cribb, Dove et Yamazaki (CDY).....	48
3.2.5.	Modèle de Paczko.....	49
3.2.6.	Modèle d'Olsson.....	49
3.2.7.	Modèle de Grotheer et Just.....	49
3.2.8.	Modèle de Norton et Dryer.....	50
3.2.8.1.	Mécanisme d'oxydation.....	50
3.2.9.	Modèles de Bradley.....	50
3.2.10.	Modèle de Egolfopoulos.....	53
3.2.11.	Modèle d'Aniolek et Wilk.....	53
3.2.12.	Modèle de Held et Dryer.....	54
3.2.12.1.	Validation du modèle dans les conditions de flammes.....	54
3.2.13.	Modèle de Lindstedt et Meyer.....	55

3.2.16. Modèle de Li.....	56
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	59
CHAPITRE II MODELISATION	
1. INTRODUCTION.....	64
2. DESCRIPTION GENERALE DU MECANISME D'OXYDATION DU METHANOL.....	65
3. PROCÉDURE DE CALCUL.....	70
3.1. Structure de CHEMKIN II	70
3.1.1. Interpréteur chimique.....	70
3.1.2. Code TRANFIT.....	71
3.1.3. Code de calcul de flamme.	71
3.2. Modélisation des flammes laminaires, prémélangées et unidimensionnelles...	73
3.2.1. Equations de conservation.....	73
3.2.2. Méthode de résolution numérique.....	74
3.3. Descriptif des données d'entrée.....	74
3.3.1. Fichier INPUT.....	74
3.3.1.1. Conditions de calcul.....	74
3.3.1.2. Caractériser la flamme.....	74
3.3.1.3. Paramètres de maillage.....	75
3.3.1.4. Paramètres de convergence.....	75
3.3.2. Base de données thermodynamiques.....	75
3.3.2.1. Chaleur spécifique.....	75
3.3.2.2. Enthalpie	76
3.3.2.3. Entropie	76
3.3.3. Base de données de transport.....	77
3.3.4. Mécanisme chimique détaillé.....	78
4. VALIDATION DU MECANISME CINETIQUE DEVELOPPE	80
4.1. Validation sur les flammes pauvres.....	81
4.2. Validation sur les flammes Stœchiométriques	88
4.3. Validation sur la flamme Riche.....	90
5. ANALYSE CINETIQUE.....	93
5.1. Analyse cinétique dans le cas des flammes pauvres.....	94
5.1.1. Dégradation du carburant (CH ₃ OH).....	94
5.1.2. Réactions des radicaux CH ₂ OH/CH ₃ O et CH ₂ O.....	95
5.1.2.1. les réactions de CH ₂ OH.....	95
5.1.2.2. Réactions des CH ₃ O	99
5.1.2.3. Reactions CH ₂ O	99
5.2. Analyse cinétique dans les cas des flammes stœchiométriques et riches.....	100
5.2.1. Destruction du carburant (CH ₃ OH).....	100
5.2.3. Réactions des radicaux de CH ₂ OH/CH ₃ O et CH ₂ O.....	101
5.2.3.1. Réactions de CH ₂ OH	101
5.2.3.2. Réactions de CH ₃ O	102
5.2.3.3. Réactions de CH ₂ O	102

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	103
CONCLUSION.....	109
ANNEXE.....	111

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Composition élémentaire de trois biomasses de référence.....	07
Tableau I.2. Productivités comparées des biocarburants de première et seconde Génération.....	08
Tableau I.3. Récapitulatif des normes européennes EURO I à EURO VI limitant les missions de polluants à l'échappement des véhicules Diesel neufs. Emission en g.km^{-1}	14
Tableau II.1 : Conditions expérimentales de l'étude de Vandooren et Van Tigglen	31
Tableau II.2 : Constantes de vitesses calculées à l'aide des méthodes (VCR) et (MSE) selon Jasper et col.....	41
Tableau II.3 : Modèle de Dove et Warnatz.....	44
Tableau II.4 : Schéma cinétique « A » selon Bradley et col.....	51
Tableau III.1 Mécanisme d'oxydation du méthanol.....	66
Tableau III.2. Conditions initiales des flammes pauvres. $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar}$ (flame I), $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ (flame II) et $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2/\text{O}_2$ (flame III).....	81
Tableau III.3. Fractions molaires et valeurs des positions des maxima des différentes espèces mesurées dans les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen à $T_0 = 298\text{K}$ et $P = 0,0526\text{atm}$	84
Tableau III.4. fractions molaires et valeurs des positions du maxima des différentes espèces mesurées dans la flamme de Pauwels à $P = 0,105\text{ ATM}$ et $\Phi = 1,08$	90
Tableau III.5. vitesses maximales des principales réactions élémentaires évoluées dans CH_2OH , CH_3O , CH_2O pour toutes les flammes étudiées.....	97

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Schéma thermique et biologique pour la production de bioéthanol.....	05
Figure I.2. Transestérification d'un triglycéride par le méthanol (CH ₃ OH).....	06
Figure I.3. Schéma de principe du procédé de production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique.....	09
Figure I.4. Conversion de la biomasse en carburants liquides par voie Thermochimique.....	10
Figure I.5. Vue microscopique de micro algues.....	11
Figure I.6. Algues cultivés dans des eaux usées.....	12
Figure I.7. Evolution du parc automobile mondial. Une croissance tirée par les pays en voie de développement.....	13
Figure I.8. Ensemble des processus de production de (Bio) méthanol.....	16
Figure I.9. triangle de feu.....	18
Figure I.10. Structure de la flamme laminaire pré-mélangée.....	24
Figure I.11. Influence de la pression initiale sur la vitesse fondamentale de flamme à 298.....	25
Figure I.12. Influence de la température initiale sur la vitesse de flamme laminaire.....	25
Figure I.13. Influence du diluant initial sur la vitesse de flamme laminaire.....	26
Figure II.1. Profils des fractions molaires des espèces stables dans la flamme Stœchiométrique méthanol-air de Pauwels et col.....	46
Figure II.2. Profils des fractions molaires des radicaux O, OH et H et de l'hydrogène moléculaire dans la flamme stœchiométrique méthanol-air de Pauwels et col.....	46
Figure II.3. Comparaison des données du modèle (CDY) avec les mesures du tube à choc.....	48
Figure II.4. Comparaison des profils des fractions molaires des espèces mesurés et calculés pour la flamme II de Vandooren et Van Tigglen.....	55
Figure II.5. Comparaison des profils modèle-expérience d'Aronowitz.....	58
Figure III.1. Structure de CHEMKIN II.....	72
Figure III.2: Phénomène de fall-off.....	79
Figure III.3.a. Comparaison entre les profils des fractions molaires de O ₂ calculées (lignes) et expérimentales (symboles) pour les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen à T ₀ = 298K et P = 0,0526.....	82
Figure III.3.a. Comparaison entre les profils des fractions molaires de CH ₃ OH calculées (lignes) et expérimentales (symboles) pour les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen à T ₀ = 298K et P = 0,0526 atm.....	82
Figure III.3.c. Comparaison entre les profils des fractions molaires de CO ₂ Calculées (lignes) et expérimentales (symboles) pour les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen à T ₀ = 298K et P = 0,0526 atm.....	83
Figure III.3.d. Comparaison entre les profils des fractions molaires de H ₂ O calculées (lignes) et expérimentales (symboles) pour les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen à T ₀ = 298K et P = 0,0526 atm.....	83
Figure III.4.a. Comparaison entre les profils des fractions molaires calculées (lignes) et expérimentales (symboles) de O ₂ et CH ₃ O pour la flamme de Pauwels à P = 0,105 atm et Φ = 1,08.....	89

Figure III.4.b. Comparaison entre les profils des fractions molaires calculées (lignes) et expérimentales (symboles) de CO ₂ et H ₂ O pour la flamme de Pauwels à P = 0,105 atm et $\Phi = 1,08$	89
Figure III.5.a. Comparaison entre les profils des fractions molaires calculées (lignes) et expérimentales (symboles) de O ₂ et CH ₃ OH pour la flamme de Bradley à P = 0.089 atm et $\Phi = 1.25$	91
Figure III.5.b. Comparaison entre les profils des fractions molaires calculées (lignes) et expérimentales (symboles) de CO ₂ et CO pour la flamme de Bradley à P = 0.089 atm et $\Phi = 1.25$	92
Figure III.5.c. Comparaison entre les profils des fractions molaires calculées (lignes) et expérimentales (symboles) de H ₂ pour la flamme de Bradley à P = 0.089 atm et $\Phi = 1.25$	92
Figure III.6. Fractions molaires calculées de CH ₃ O et CH ₂ OH pour les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen.....	95
Figure III.7. Fractions molaires calculées de CH ₃ O, CH ₂ OH, H et OH pour les flammes de Pauwels et Bradley.....	101

INTRODUCTION GENERALE

Le pétrole représente la principale source de carburant pour automobiles. A l'échelle mondiale, les carburants issus du pétrole constituent 98 % de l'énergie utilisée dans ce secteur en plein développement. Malheureusement cette énergie fossile n'est pas inépuisable et sa combustion produit beaucoup de dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre. Pour faire face à l'épuisement des combustibles fossiles conventionnels et aux préoccupations environnementales dont le réchauffement climatique, de nouveaux carburants issus de la biomasse sont utilisés purs ou comme co-carburants. En principe, avec un carburant alternatif, la disponibilité des ressources, ainsi que la réduction des émissions de polluants (CO, CO₂, NO_x, suies...) permettront la prolongation des réserves pétrolières d'une part, et la préservation de l'environnement d'autre part.

Les biocarburants ont gagné une place importante parmi les principales sources d'énergie primaire. Contrairement aux sources conventionnelles, les biocarburants peuvent être considérés aujourd'hui comme la seule alternative renouvelable pour le secteur du transport. Le développement des biocarburants a connu un essor exceptionnel depuis le début des années 2000.

De nos jours dans la grande famille des biocarburants, les hydrocarbures oxygénés sont considérés comme les alternatifs les plus attrayants aux carburants usuels. Parmi ces hydrocarbures oxygénés on trouve le méthanol qui est l'alcool le plus simple et qui présente d'énormes avantages, entre autres: faible émission de CO et d'hydrocarbures imbrûlés, probabilité d'une combustion incomplète limitée à cause de la présence d'oxygène et l'absence de liaisons C-C dans sa structure. Le méthanol est sans doute le carburant de remplacement liquide le moins cher par unité calorifique, avec un indice d'octane élevé, il est en fait un combustible idéal pour les moteurs à allumage commandé. Tous les principaux constructeurs d'automobiles ont déjà produit des véhicules qui fonctionnent au "**M85**", un mélange de méthanol à **85 %** et d'essence à **15 %**. Le méthanol, dans la plupart des conditions, donne de faibles émissions d'oxydes d'azote. Les véhicules alimentés au méthanol pur (**M100**) permettent une meilleure qualité de l'air et une plus grande efficacité énergétique que ceux fonctionnant au **M85**, sauf qu'il brûle avec une flamme invisible entraînant un souci de sécurité.

Cependant l'utilisation du méthanol comme carburant nécessite un haut niveau de compréhension et de connaissance des processus de son oxydation. Pour avoir une compréhension plus détaillée de l'oxydation du méthanol dans les conditions de basse

pression et haute température (flamme de prémélange), un modèle cinétique chimique détaillé a été construit et validé, utilisant le code de calcul Premix, par comparaison à des données expérimentales et à des modèles disponibles dans la littérature. Une fois le mécanisme est validé, une analyse de sensibilité, par le biais du sous programme CKVIT, est réalisée afin de déterminer les principales réactions, de consommation et de formation, des espèces les plus importantes.

La présente thèse est répartie en trois principaux chapitres. Une revue bibliographique décrite dans le premier chapitre du manuscrit présente, dans un premier temps, des généralités sur les biocarburants, les trois générations des biocarburants et avec plus de détail le biométhanol. La seconde partie de cette synthèse bibliographique est consacrée aux aspects généraux de la combustion, classification des phénomènes fondamentaux de la combustion, les combustibles et les flammes. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur l'oxydation du méthanol dans les conditions de flammes, où plusieurs travaux (expérimentaux et de modélisation) faisant référence dans ce domaine ont été passés en revue. Le développement du mécanisme et sa validation dans les différentes conditions sont présentés dans le troisième chapitre. Enfin on termine par une conclusion qui résume les différents résultats trouvés.

1. BIOCARBURANTS

1.1. Généralités sur les biocarburants

Les carburants issus des matières végétales ou animales non fossiles, nommées encore biomasse, sont appelés biocarburants [1]. Contrairement aux énergies fossiles pétrole, charbon, etc, cette biomasse renouvelable, utilise en effet pour son développement et ses demandes en énergie le dioxyde de carbone existant dans l'air. Un gain au niveau des émissions de gaz à effet de serre par le secteur des transports est envisagé lors de l'utilisation de ces carburants en mélange avec les carburants conventionnels, sans changement majeur des infrastructures de distribution, ni modification des véhicules [2]. Les biocarburants ont gagné une importante place dans les principales sources d'énergie primaire, durant ces vingt dernières années, après le pétrole, le charbon, le gaz et le naturel [3].

Les crises énergétiques comme des chocs pétroliers ou des pénuries de carburants fossiles ont souvent ponctué l'histoire des biocarburants. La plupart des productions actuelles en Europe, aux États-Unis et au Brésil ont eu comme origine les crises pétrolières de 1973, 1979 et d'autres crises géopolitiques. On peut aussi donner plus de valeur aux biocarburants, dans des situations où les lieux de production ou de distribution des produits pétroliers sont très loin des lieux de consommation, conjuguées à l'existence de ressources locales à valoriser. Dans de tels cas, les biocarburants ont une fonction nettement énergétique de carburant de substitution [1]. Actuellement, les mélanges biocarburant/ carburant fossile donnent des solutions particulièrement attractives relativement aux autres carburants alternatifs (GNV, GPL). Parce que selon les constructeurs, il n'est pas nécessaire de faire une adaptation particulière du véhicule (pour des pourcentages d'addition entre 5 et 10%, comme c'est le cas en Europe) ; et du point de vue des groupes pétroliers, usage des biocarburants ne demande pas non plus le développement d'un système de distribution dédié. Ainsi, ils peuvent utiliser les réseaux actuels de distribution de carburants.

Mise à part leur composition oxygénée, les biocarburants améliorent la combustion des hydrocarbures et réduisent certaines émissions, et encore dans les cas des dérivés des huiles végétales, améliorent les capacités lubrifiantes des carburants. Dans de tels cas, on peut parler de cocarburants ou encore d'additifs suivant les quantités utilisées. Ces composants sont d'autant mieux valorisés que les produits pétroliers évoluent vers des formulations différentes avec réduction voir élimination de quelques composés ou fractions tel que le plomb, le soufre, les hydrocarbures aromatiques dont le benzène, etc... Les biocarburants sont considérés comme des énergies renouvelables et, inversement aux énergies fossiles, ne

participent pas à accentuer certains impacts environnementaux globaux, telle que les émissions de quelques pollutions locales : monoxyde de carbone (CO), oxydes d'azote (NOx) et de gaz à effet de serre du puits à la roue, c'est-à-dire de la production de la matière première à la combustion des produits finaux, montre que l'utilisation des biocarburants donne une nette réduction des émissions relativement aux carburants conventionnels.

L'objectif de l'énergie renouvelable en Europe, pour 2010 était 5,75% des carburants de transport vendus, en vue d'augmenter ce taux à 10% en 2020. Si cette tendance se poursuit, le but d'énergie renouvelable pour les carburants de transport vendus devrait atteindre 27% en 2025. En comparaison avec les exigences de diesel et essence pétroliers (51% et 22%, respectivement), les biocarburants devraient représenter 75% de la demande totale [4].

Les biocarburants peuvent être repartis en trois groupes : les biocarburants de première génération, essentiellement fabriqués à partir de sucres, d'huiles végétales et amidons comestibles, les biocarburants de deuxième génération, produits à partir de matières végétales non consommables, et enfin, les biocarburants de troisième génération, produits à partir d'algues et d'autres micro-organismes [5].

1.2. Générations des biocarburants

1.2.1. Biocarburants de première génération

Les biocarburants de première génération rassemblent deux grandes catégories de produits, d'après le mode de production utilisé. On distingue la filière biodiesel et celle des alcools dont le plus connu est l'éthanol.

1.2.1.1. Filière alcool

Les alcools (principalement l'éthanol) sont produits à partir des plantes riches en sucre comme la canne à sucre et la betterave, et des céréales comme le maïs, l'orge et le blé. ces alcools sont utilisés pour la reformulation des essences commerciales à des taux variables selon les pays (5-10% en France, 5-85% aux Etats-Unis, jusqu'à 100% au Brésil, etc.). Les alcools, de formule brute R-OH, présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes principalement des indices d'octane élevés (l'indice d'octane indique la résistance au cliquetis d'un carburant dans un moteur à allumage commandé) [2].

Le bioéthanol peut-être produit de trois façons différentes à partir de la biomasse par :

- Fermentation.
- Gazéification puis un procédé de synthèse.
- Hydrolyse et en fin fermentation.

Toutes les formes de biomasse, telles que les plantes sucrières (comme la canne à sucre ou la betterave) et les plantes amylacées (comme le blé ou le maïs), peuvent être utilisées pour la production de bioéthanol par fermentation suivi d'une étape plus ou moins intense de distillation qui sépare l'alcool de l'eau Figure 1.1.

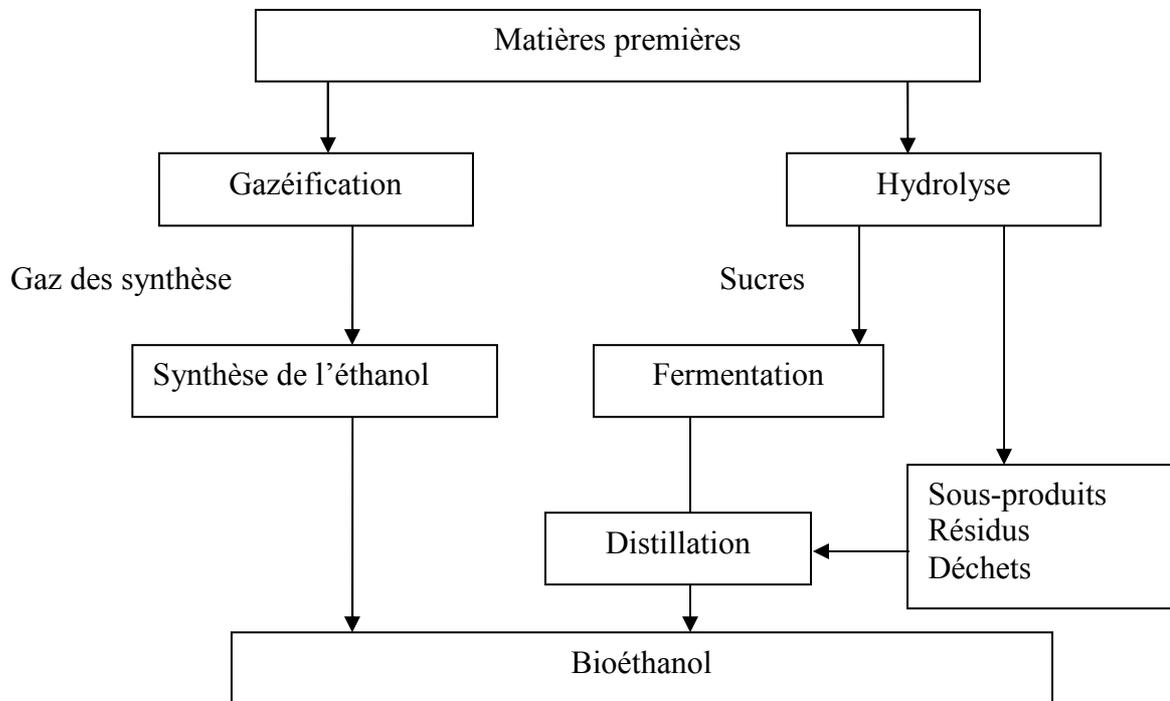


Figure 1.1 Schéma thermique et biologique pour la production de bioéthanol. *The Royal Society 2008.*

1.2.1.2. Filière biodiesel

Le biodiesel est un carburant qui peut être utilisé pur et/ou mélangé dans le gazoile pour les moteurs Diesel. Il est formé d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV), eux-aussi venant d'huiles végétales (tournesol, colza, palme, soja, etc.) [1].

Dans le but d'obtenir des caractéristiques similaires à celles du gazoile d'origine fossile, les huiles végétales sont transformées en présence de méthanol, à l'aide d'une réaction de transestérification, en esters méthyliques d'huiles végétales et en glycérine (0,1 t de glycérine/t d'EMHV). Cette transformation Figure 1.2 est réalisée en présence d'un catalyseur (hydroxyde de sodium, de potassium ou méthoxyde de sodium CH_3ONa), à température modérée (20-80°C) et à pression atmosphérique. Les petites molécules de bio-Diesel obtenues de cette manière sont alors utilisées comme carburant dans les moteurs Diesel (moteurs à allumage par compression) [3].

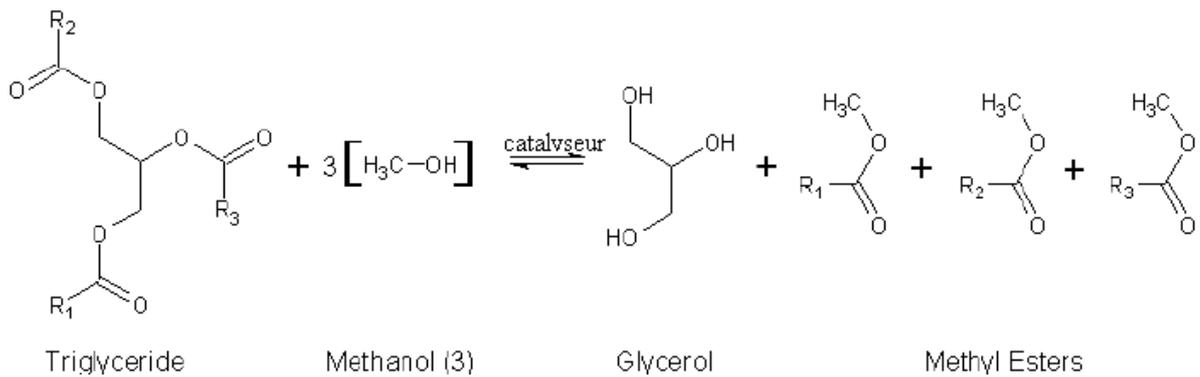


Figure 1.2 Transestérification d'un triglycéride par le méthanol (CH₃OH).

Les États-Unis, la France et l'Allemagne étaient les pays ayant la plus importante production d'EMHV dans le monde en 2010, malgré que plusieurs autres pays s'intéressent au gazoile d'origine végétale. Tout comme l'éthanol, l'EMHV utilisé pur nécessite des adaptations spéciales du véhicule. Actuellement, les huiles d'ester méthyliques sont principalement utilisés en mélange à des pourcentages variant entre 5 et 30%v/v.

Actuellement en Europe, le nombre des véhicules Diesel dans le parc automobile est plus importante que celui des véhicules à essence. Le biodiesel qui s'additionne au gazoile permet alors de diminuer les importations de gazoile et de changer la balance commerciale, tout en diminuant les rejets de dioxyde de carbone fossile dans l'air. La stratégie de réduction de la dépendance énergétique, vis-à-vis du pétrole, se justifie d'autant plus depuis les augmentations des prix du pétrole en 2008 [2].

1.2.2. Biocarburants de seconde génération

Si l'usage des biocarburants s'est considérablement accéléré ces dernières années, leur part relative au niveau de la consommation mondiale reste somme toute limitée et ce, pour essentiellement, leur coût tout d'abord, leur faible productivité ramenée à l'hectare cultivé qui constitue indiscutablement le principal inconvénient des biocarburants actuels, mais aussi la concurrence qu'ils créent avec les besoins alimentaires des populations.

Afin de résoudre l'épineux problème de compétition entre les différents usages des ressources agricoles, c.-à-d. alimentation vis à vis production d'énergie, les biocarburants dits de seconde génération sont apparus. Dans ce cas, les matières premières sont sous la forme de biomasse lignocellulosique. Il s'agit essentiellement de résidus d'origine agricole non consommables (pailles, tiges de maïs), de résidus forestiers et de sous produits issus de la transformation du bois. Les déchets organiques des industries papetières et agroalimentaires constituent également d'importantes ressources. Les biocarburants de seconde génération devraient voir le jour à l'horizon 2020 (ou au-delà) et les technologies de conversion dont ils sont issus en sont encore au stade soit de la recherche, soit du pilote industrielle.

Leur but principal tient au fait que ces procédés permettront de convertir la totalité de la biomasse et notamment de ses composants lignocellulosiques. La biomasse est constituée en effet, dans sa grande majorité, de lignine (15 à 20 %), de cellulose (35 à 50 %) et d'hémicellulose (20 à 30 %) plus ou moins intimement liés. La composition de quelques biomasses lignocellulosiques capables d'être transformées pour la production de biocarburants est récapitulée dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Composition de trois biomasses de référence [6] [7]

Biomasses	Paille (blé)	Bois (epicéa)	Miscanthus
Carbone (%)	46,0	51,9	47,9
Hydrogène (%)	5,5	6,16	5,5
Oxygène (%)	41,4	41,7	41,0
Azote (%)	1,65	0,12	0,54
Soufre (%)	0,1	0,03	0,11
Chlore (%)	0,15	0,02	0,18
Cellulose (%)	33	41	45
Hémicellulose (%)	23	31	30
Lignine (%)	17	27	21
Matières minérales (%)	5 (5 à 12,8)	0,1 (0,1 à 0,4)	4,8 (1,5 à 4,8)
Pouvoir calorifique (MJ/kJ)	18 400	20 200	19 100

Deux grandes voies technologiques à l'horizon 2015-2020, sont capables de valoriser d'une manière plus ou moins complète ces polymères : la **voie biochimique** (hydrolyse et fermentation) qui permet de produire d'éthanol et la **voie thermochimique** (thermolyse et synthèse) qui permet la produire de méthanol, de biodiesel et de toute une gamme de produit de synthèse. Toute la biomasse est presque totalement convertie en carburants, les rendements (GJ/ha) des biocarburants de seconde génération sont élevés (de deux à quatre fois concernant la productivité par hectare) aux biocarburants de première génération, sauf dans le cas de la canne à sucre ou de l'ester d'huile de palme, s'ils sont obtenus dans des conditions favorables, comme le montre le tableau I.2.

Tableau I.2 Productivités comparées des biocarburants de première et seconde générations [8, 9]

	Filière biocarburant	Rendement biomasse	Rendement biocarburant	
		(t/ha)	volumique	Energétique
			(L/ha)	(GJ/ha)
1re	Biodiesel de tournesol	1,5 à 2,4 (gr.)	680 à 1 100	23,4 à 37,2
	Biodiesel de soja	2,6 à 3,6 (gr.)	450 à 610	15,8 à 21,4
	Biodiesel de colza	1,5 à 3,64 (gr.)	690 à 1 560	23,4 à 52,8
	Biodiesel de graine de coton	1,3 à 1,7 (gr.)	260 à 340	9,0 à 11,8
	Biodiesel de jatropha	0,8 à 2 (gr.)	240 à 600	8,2 à 20,4
	Biodiesel de palme	7 à 15 (gr.)	3 500 à 7 500	121,8 à 261,0
	Éthanol de blé	6,7 à 8,3	2 510 à 2 990	53,4 à 63,6
	Éthanol de maïs	6 à 8,7	2 160 à 3 130	46,0 à 66,6
	Éthanol de betterave	56,4 à 84	3 200 à 4 800	68,1 à 102,2
	Éthanol de canne à sucre	50 à 85	3 500 à 6 500	74,5 à 138,3
	Éthanol de sorgho	92	5 000	106,4
2nde	Éthanol de paille de blé	3,2 à 6,0 (ms)	1 200 à 2 270	25,6 à 48,3
	Éthanol cultures pérennes	12,3 (ms)	4 060	86,4
	Biodiesel FT d'eucalyptus	20 (ms)	3 000 à 5 000	103,2 à 172,0
	Méthanol d'eucalyptus	20 (ms)	9 000 à 11 000	140 à 172
	DME d'eucalyptus	20 (ms)	10 000	188
gr. : graines ; ms : matières sèches par an ; pour la seconde génération, il s'agit de valeurs estimées.				

Les choix technologiques de production des carburants substitutions sont déterminés par les caractéristiques et les propriétés physico-chimiques de ces derniers, notamment une utilisation convenable en mélange avec les carburants conventionnels ou leur compatibilité avec les infrastructures existantes de distribution. Ces choix ont menés au niveau de la filière thermo-chimique à préférer la synthèse Fischer-Tropsch au détriment du méthanol ou du DME (volatil à température ambiante), qui demandent des adaptations moteurs et des investissements dans les infrastructures de distribution plus importants.

1.2.2.1. Voie biochimique

La filière de valorisation de la biomasse lignocellulosique est la voie biochimique. Elle désigne l'hydrolyse puis fermentation. Le produit final essentiel est l'éthanol appelé «cellulosique», relativement à la fraction presque totalement valorisée de la biomasse. Il est comme le bioéthanol de première génération obtenu à partir des plantes sucrières ou céréalières telles que la canne à sucres et le blé. Cependant, si la filière bioéthanol de la première génération est à un stade poussé de développement technologique, celui de seconde génération se heurte encore à des difficultés techniques et économiques liées à la matière à valoriser [10] :

- Seules les fractions celluloses et hémicellulosiques respectivement sont des sources potentielles de sucres de glucose et de pentoses fermentescibles. La lignine ne peut pas être fermentée en éthanol;
- Les trois polymères qui constituent la matière lignocellulosique forment une matrice rigide qu'il est nécessaire de prétraiter pour rendre cellulose et hémicellulose accessibles à l'hydrolyse.

Pour répondre à ces considérations, le schéma générique du procédé de production d'éthanol cellulosique Figure 1.3 est constitué de quatre étapes essentielles :

- afin d'en libérer la fraction hydrolysable un prétraitement de la matière première;
- hydrolyse pour casser les molécules de cellulose et d'hémicellulose en sucres: glucose et pentoses ;
- les sucres sont fermenter en éthanol ;
- séparation de l'éthanol, distillation et séchage pour l'obtention de l'éthanol anhydre, qui peut être utilisé comme biocarburant

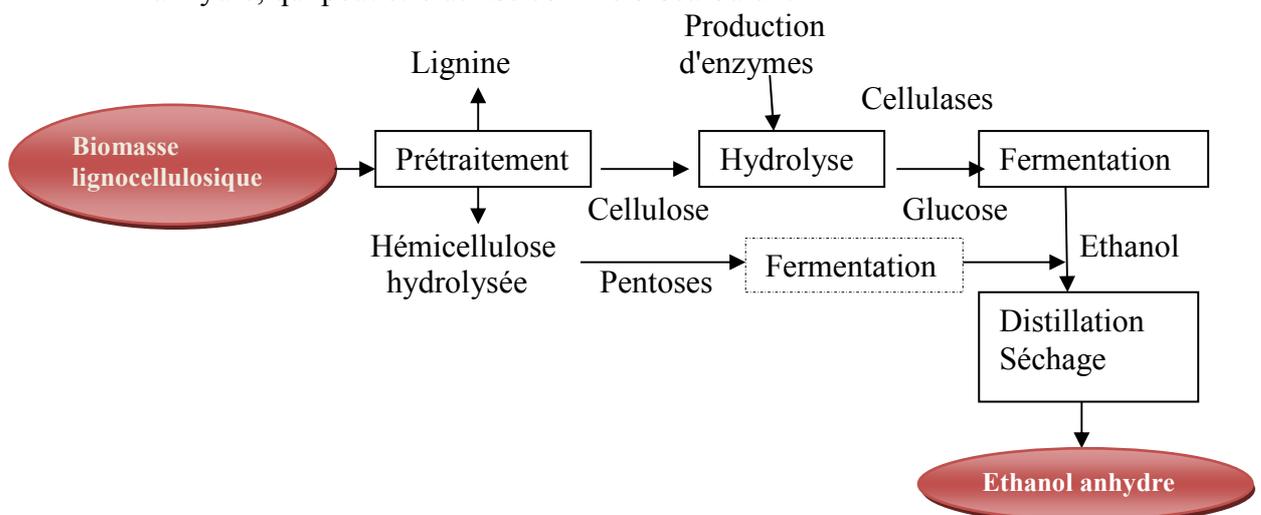


Figure 1.3 Schéma de principe du procédé de production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique

1.2.2. Voie thermochimique

La voie thermochimique ou **BTL** (*Biomass To Liquid*) est la filière de valorisation de la biomasse lignocellulosique par gazéification puis synthèse. Le produit qu'on peut obtenir à la fin est le diesel, le DME (diméthyléther), le méthanol ou aussi l'éthanol. Elle doit son nom à la réaction de gazéification qui rassemble des processus thermiques et chimiques à températures élevées. Elle produit entre autres l'hydrogène (H_2) et le monoxyde de carbone (CO) qui sont valorisés en hydrocarbures liquides ($C_xH_yO_z$), dans une étape ultérieure du procédé. Des étapes d'épuration et de conditionnement du gaz en sortie du réacteur de gazéification sont obligatoires, même chose pour le conditionnement de la matière première avant l'entrée dans le réacteur. De cette façon, la transformation de la biomasse en biocarburants par voie thermochimique se fait à travers les étapes suivantes Figure 1.4 [11]:

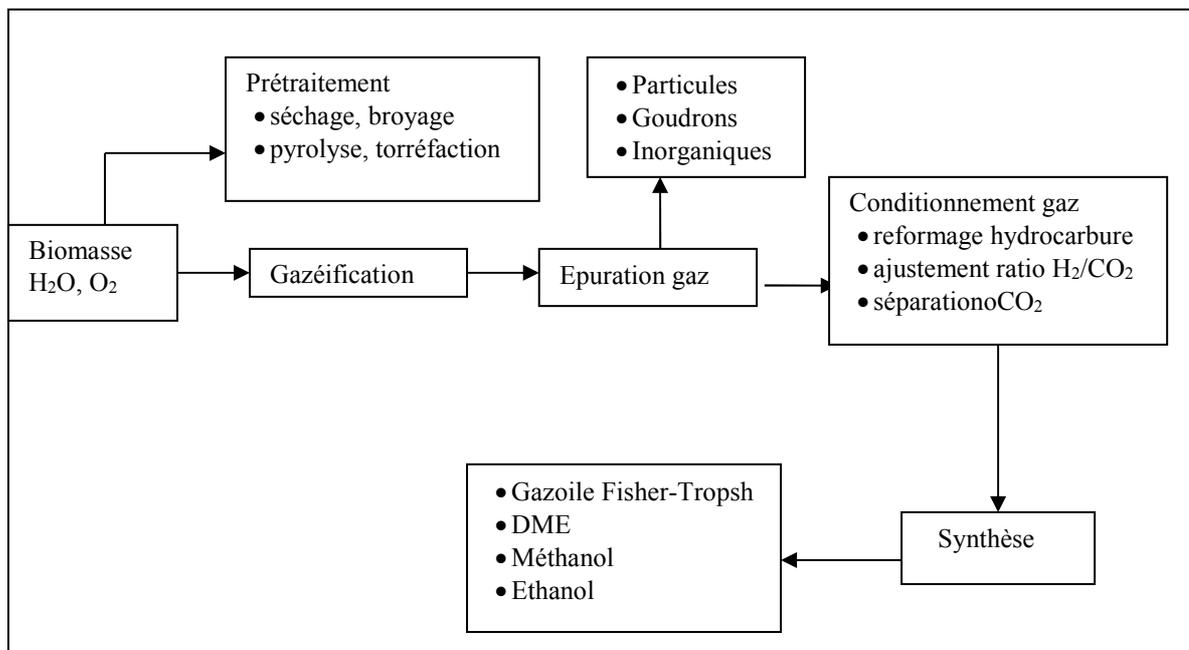


Figure 1.4 Conversion de la biomasse en carburants liquides par voie thermochimique

1.2.3. Biocarburants de 3^{ème} génération

Principalement les biocarburants de troisième génération sont produits avec des micro algues Figure 1.5. Deux façons de les cultiver sont distinguées, avec des procédés dits «intensifs » d'une part, dans ce cas les micro-algues croissent dans des photobioréacteurs fermés, les paramètres physico-chimiques sont contrôlés, et d'autre part à l'aide des procédés appelés « extensifs » en extérieur dans des bassins. Les micro-algues subissent différentes transformations pour être transformées en biocarburants. Pour quelles puissent être utilisées pour la production du biodiesel, du bioéthanol ou du biogaz [2]:

- Pour le cas du biodiesel, elles peuvent accumuler, jusqu'à 80 % de leur poids sec, des acides gras permettant d'envisager des rendements supérieurs d'un facteur 30 aux espèces oléagineuses terrestres. Ces acides gras doivent être extraits puis transestérifiés pour produire du biodiesel.

- D'autres types de micro-algues contiennent des sucres qui peuvent être fermentés en bioéthanol.

- La dernière étape, les micro-algues sont méthanisées pour produire du biogaz.

Les micro-algues ont plusieurs avantages, parmi eux, on peut noter leur grande efficacité de captation de CO₂. Ainsi, une tonne d'algues utilise 1,8 tonne de CO₂ pour sa croissance. En plus de cette grande affinité pour le CO₂, les algues peuvent pousser presque n'importe où, plusieurs industries émettrices de CO₂ pourront utiliser les algues pour absorber du CO₂ et produire du carburant. En effet, le dioxyde de carbone est capté par exemple dans les fumées de centrales thermiques ou d'incinérateurs. Le rendement de telle production peut atteindre 20 à 40 TEP / ha / an (1 TEP équivaut à 41,868 GJ, soit 10 Gcal ou 11 630 kWh) [11].

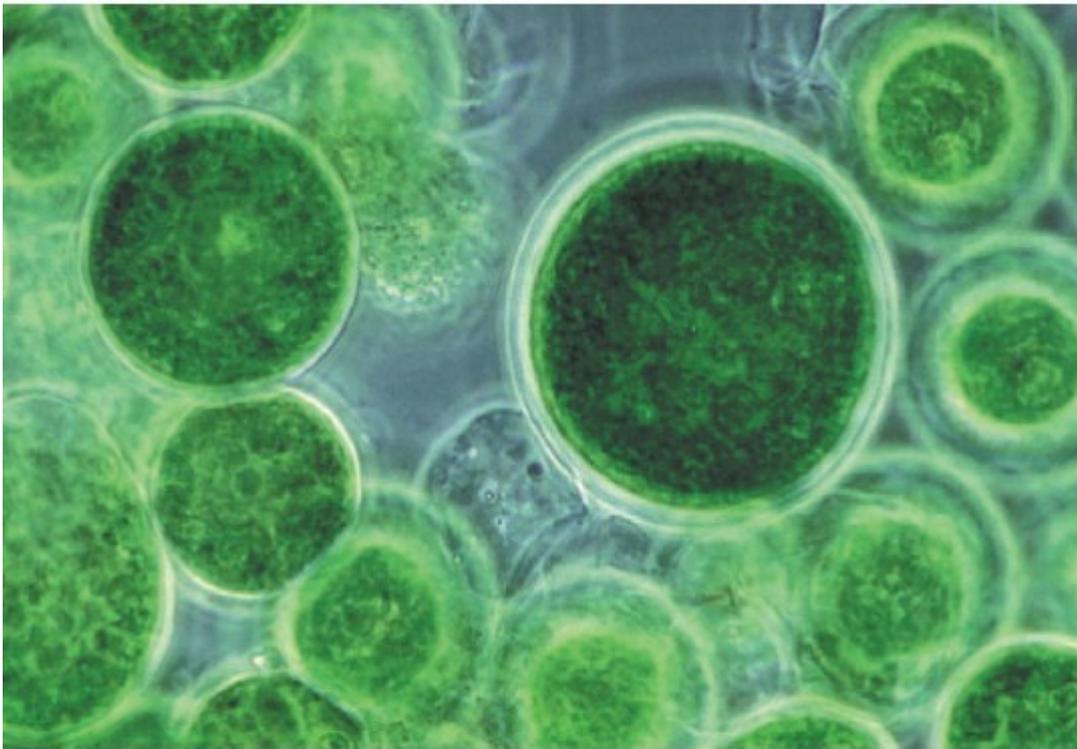


Figure 1. 5 Vue microscopique de micro algues

Concernant la production de biodiesel, les études présentées dans l'Oilgae Report 2011 montrent que la production de biodiesel à partir d'algues donne la plus haute énergie nette, car l'énergie utile à la conversion d'huile en biodiesel est beaucoup moins importante pour ce type de biocarburant relativement aux autres procédés (tels que le méthane, éthanol, etc.). Grâce à

cette caractéristique, le produit phare de cette nouvelle génération de carburant sera le biodiesel, à partir de souches à forte teneur en huile. En comparant sa production à d'autres cultures on pourrait dire en général que:

- Un hectare de soja produit entre 1 et 2,5 tonnes de biomasse par an.
- Un hectare de colza produit en moyenne 3 tonnes de biomasse par an.
- Un hectare de palme produit en moyenne 19 tonnes de biomasse par an.
- Et enfin, un hectare de micro-algues produit entre 14 et 255 tonnes de biomasse par an.



Figure 1.6 Algues cultivés dans des eaux usées

De plus, dans certaines parties du monde, les algues sont déjà utilisées pour la biorestauration des eaux usées Figure 1.6. La culture d'algues pour la production de biocarburants à partir d'eaux usées peut représenter un avantage supplémentaire de ce type de culture grâce à la grande disponibilité de nutriments dans ce milieu, ce qui amènerait dans un second temps à une baisse des coûts de production. Egalement, l'océan présente aussi des opportunités intéressantes pour l'algue-culture grâce à la disponibilité de grandes étendues de zones océaniques. Cette étude, certes très récente, met en relief des faibles coûts de production grâce à la disponibilité de nutriments fournis par les océans et les eaux usées. Pour l'instant les inconvénients de cette nouvelle technologie sont à découvrir. La mise en œuvre industrielle de la production de biocarburant à partir de micro-algues reste à démontrer [11].

1.3. Législation des biocarburants

Une volonté politique accompagne l'introduction des biocarburants dans les carburants conventionnels, qui a un double objectif, d'une part de desserrer la contrainte pétrolière et de l'autre part de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

1.3.1. Réduction des émissions de dioxyde de carbone des véhicules légers

L'augmentation du nombre des véhicules dans le monde figure 1.7, et les distances parcourues, augmentent les risques d'une dépendance importante du transport vis-à-vis du pétrole. Le transport routier, entraîné par la demande de pays en développement, va poursuivre sa forte croissance. Selon l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques), le parc des automobiles doit, dans les vingt ans à venir, encore s'accroître d'un tiers dans les pays développés et tripler dans autres pays du monde [12].

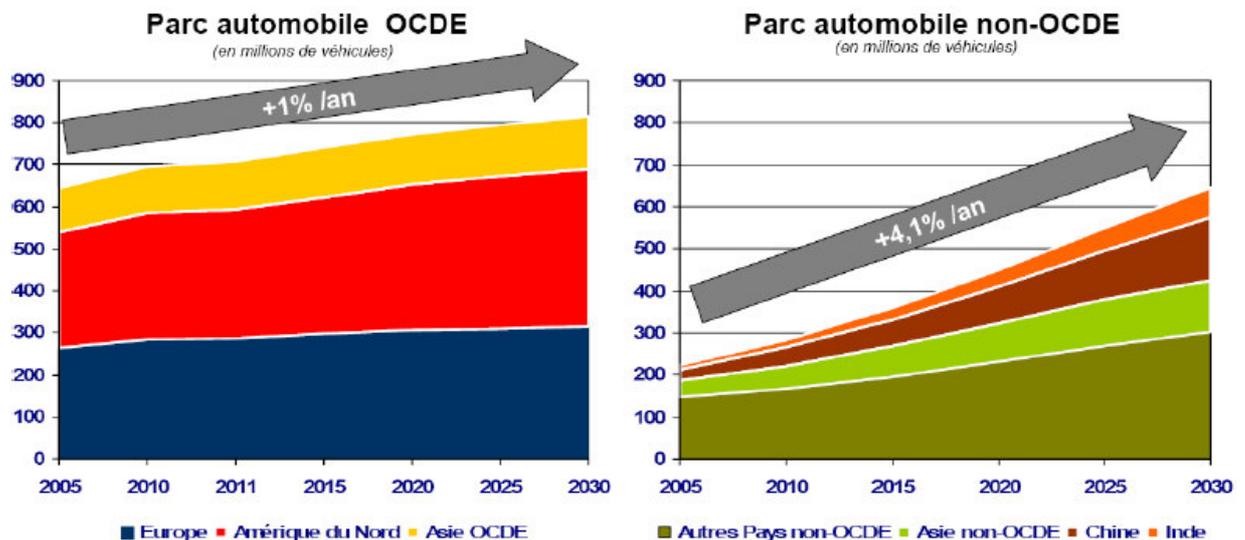


Figure 1.7 Evolution du parc automobile mondial. Une croissance tirée par les pays en voie de développement. (Source : TOTAL, Mosconi 2006)

Bien qu'ils visent une diminution de leurs émissions (grâce à une meilleure consommation et à un respect des réglementations), les constructeurs automobiles sont statistiquement responsables de 12 à 14% des émissions de CO₂. Ils doivent augmenter leur production dans les vingt prochaines années. C'est ainsi que cette augmentation de production va intensifier les rejets de CO₂ liés au transport, qui seraient pratiquement doubler dans les vingt ans à venir. Dans les pays industrialisés, le transport serait ainsi en 2030 responsable d'un tiers du total des émissions de CO₂ (total mondial estimé ≈ 38,2 milliards de tonnes en 2030, Mosconi 2006).

1.3.2. Normes antipollution

Les normes EURO met en réglementation les émissions de quatre principaux polluants : le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés (HC), les oxydes d'azote (NO_x) et les particules de suie (PM : Particulate Matter). Il s'agit d'un ensemble de normes de plus en plus strictes s'appliquant aux véhicules neufs. Le tableau I.3 récapitule les restrictions des normes EURO I à EURO VI mises en application à partir de 1993. Comme l'indique ce tableau, les limites de polluants admissibles à l'échappement des véhicules neufs ont été drastiquement réduites entre 1993 et 2015 ($\approx 65\%$ pour les NO_x, $\approx 95\%$ pour les particules de suies notamment).

Tableau I.3. Récapitulatif des normes européennes EURO I à EURO VI limitant les émissions de polluants l'échappement des véhicules Diesel neufs. Emission en g.km⁻¹.

Norme	Mise en application	CO	NO _x	HC+NO _x	Particules
Euro I	1993	2.72	-	0.97	0.140
Euro II	1996	1.00	-	0.90	0.100
Euro II	2001	0.64	0.50	0.56	0.050
Euro IV	2005	0.50	0.25	0.30	0.025
Euro V	2009	0.50	0.18	0.23	0.005
Euro VI	2014	<0.50	0.08	0.17	En discussion

plusieurs solutions pour le respect des normes sont envisagé, pendant les vingt dernières années, par les constructeurs et pétroliers. Ainsi, pour atteindre ces exigences, l'optimisation du contrôle moteur, les carburants alternatifs, les procédés de post-traitement des gaz d'échappement et la reformulation des carburants font partie des moyens nécessaires.

1.3.3. L'introduction des biocarburants dans les carburants pétroliers

La Directive Européenne 2003/30/EC visant à promouvoir l'utilisation de biocarburants ou autres carburants renouvelables dans les transports, autorise d'une façon réglementaire l'addition d'éthanol jusqu'à 15% dans l'essence et d'EMHV jusqu'à 5 % dans le gazoile, pour une vente banalisée à la pompe. Des pourcentages plus élevés sont parfaitement compatibles avec les moteurs existants, mais une information à la pompe est alors obligatoire.

Plusieurs pays mettent aujourd'hui en place des réglementations ou des incitations pour favoriser l'usage des biocarburants. Les pays européens ont ainsi pour objectif de faire passer la part des biocarburants à 5,75 % de leur consommation totale de carburants, en 2010 (directive 2003/30/CE) et à 10 % en 2020 [11].

1.4. Biométhanol

Le méthanol est l'un des plus importants produits chimiques. Il est utilisé pour fabriquer d'autres produits chimiques de base (éthylène, propylène... etc.), appliqué en tant que solvant et antigel, approprié pour des applications en aval supplémentaires, tels que les véhicules à pile à combustible, car il peut être facilement dégradé en dioxyde de carbone et de l'hydrogène en présence de vapeur d'eau. Le méthanol est le plus simple support d'hydrogène liquide organique il agit comme un composé de stockage d'hydrogène. C'est aussi un carburant automobile attrayant en raison de ses caractéristiques physiques et chimiques. Un mélange de méthanol et d'essence classique, comme M85 (85% de méthanol et 15% d'essence sans plomb), a permis la production de véhicules au méthanol sans nécessiter de modifications techniques majeures aux véhicules existants.

En plus de ses applications comme carburant automobile et comme matière première pour la production chimique, le méthanol peut être utilisé pour la production de biodiesel par transestérification de l'huile végétale (triglycérides). Comme les carburants de substitution pour les moteurs, le méthanol, l'éthanol et DME parviennent une réduction similaire des émissions de dioxyde de carbone, si la quantité de chaleur utilisée dans leur production est prise en compte, l'utilisation de méthanol et DME donne une réduction des émissions de CO₂ plus élevée que l'éthanol [13]. Dans le secteur des transports, le méthanol est mieux que l'éthanol parce qu'il brûle à une température inférieure. En outre, le méthanol a un nombre d'octane plus élevé (107) que celui de l'essence (98) [14,15]; ainsi, ce carburant est un choix attrayant pour les applications de moteurs haute compression. La faible volatilité du méthanol réduit le risque d'une explosion ou une incendie instantané. Le méthanol peut aussi être transporté facilement et en toute sécurité dans sa phase liquide ce qui le rend plus avantageux que l'hydrogène en raison des problèmes liés au stockage de l'hydrogène. La production mondiale actuelle de méthanol est d'une capacité annuelle totale de plus de 50 millions de tonnes est presque entièrement basée sur les combustibles fossiles, le gaz naturel principalement.

Les inquiétudes sur le changement climatique, l'épuisement des combustibles fossiles et les prix du gaz naturel ont suscité un vif intérêt dans l'utilisation de matières premières renouvelables pour la production de biométhanol, chimiquement identique au méthanol conventionnel. À l'heure actuelle, environ 200.000 tonnes de biométhanol sont produites chaque année. Cependant, il existe des plans pour augmenter la capacité mondiale de plus d'un million de tonnes d'ici quelques années [16].

1.4.1. Procédé de production

En général, les biomasses utilisées pour la production du biométhanol montrent de fortes similitudes avec la production de méthanol à partir de charbon par gazéification. Dans ce procédé, la charge d'alimentation doit être séchée et broyée en poudre (environ 1mm de diamètre), puis elle subit une gazéification à 900-1000°C avec les agents de gazéification (l'oxygène et la vapeur d'eau) où toute la biomasse se transforme en gaz de synthèse (mélange de H₂, CO, CO₂ ...). Le mélange gazeux est transformé, par une réaction thermochimique, sous une pression de 40 à 80 atm, en présence d'un catalyseur à base de cuivre et zinc, au biométhanol Figure 1.8. La distillation est utilisée pour éliminer l'eau produite au cours de la synthèse du méthanol. L'oxygène est typiquement produit par séparation cryogénique de l'air. Les technologies utilisées dans la production de méthanol à partir de la biomasse sont relativement bien connues car elles sont semblables à la technologie de gazéification du charbon, qui a été appliquée pendant une longue période. Cependant, rendre la gazéification de la biomasse à prix compétitif s'est avéré difficile [17,18].

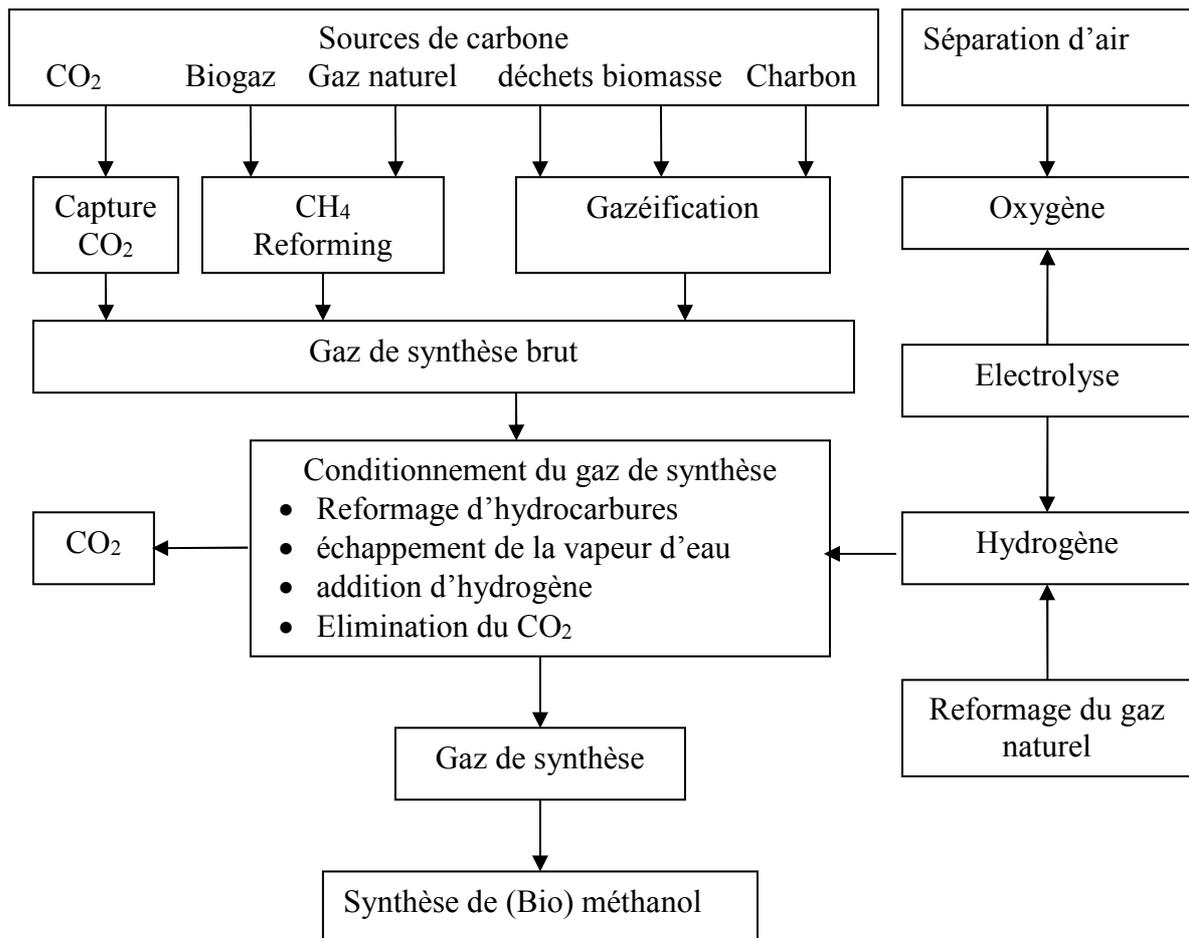


Figure 1.8 Ensemble des processus de production de (Bio) méthanol

1.4.2. Efficacité et émissions

Le rendement énergétique de la production de méthanol à partir du gaz naturel, les produits pétroliers et le charbon, est d'environ 60 à 70 %. Pour la production de méthanol à partir de ces produits, l'énergie de processus varie entre 29-37 GJ/ t. Pour le méthanol produit à partir de la biomasse, le rendement énergétique est estimé plus faible, entre 50 à 60 %. En général, le rendement énergétique global d'une installation biométhaneol dépendra des étapes du procédé que sont incluses. Les estimations des émissions de CO₂ provenant de la production de biométhaneol sont très variées, la production basée sur le bois est de 0,64 kg eq CO₂ / kg biométhaneol, tandis que celle basée sur les résidus forestiers est 0,56 kg eq CO₂ / kg biométhaneol).

1.4.3. Evaluation de l'économie de méthanol

Comme composé alternatif, plus de 75 % de méthanol est produit par la synthèse à partir de gaz de synthèse. Le prix du méthanol n'est pas stable et augmente avec l'augmentation de sa demande. En fait, le coût total de production du méthanol à partir de CO₂ est de 500 à 600 €/ t, toutefois, le coût de production de méthanol à partir de la biomasse est d'environ 300 à 400 €/ t de méthanol [19]. Ainsi, la transformation de la biomasse est la plus rentable des procédés qui ont été développés pour la production de méthanol à partir de sources renouvelables [15]. La production de méthanol à partir de la biomasse pour l'année 2012 a affirmé que le méthanol peut être produit à des prix compétitifs. Bien que le méthanol et l'éthanol soient des hydrocarbures liquides, l'éthanol est deux fois plus cher que le méthanol. Toutefois, l'emplacement, la capacité, le mode de fonctionnement, les conditions de fonctionnement et le degré de pureté du produit final sont les facteurs qui influent sur les aspects économiques de la production du méthanol.

1.4.4. Problèmes actuels avec la production de bio-méthanol

Le gaz de synthèse qui est produit à partir de procédés de gazéification est considéré comme approprié pour la production de bio-méthanol. Cependant, il nécessite de grandes quantités de biomasse pour la production de bio-méthanol à grande échelle. En outre, les ressources de la biomasse doivent être non comestibles pour s'assurer que ceux-ci ne sont pas en concurrence avec les cultures vivrières. Le méthanol vert synthétisé à partir du gaz de fumée exigera une augmentation des coûts du matériel de 1,71% qui peut être diminué à 1,11% grâce à l'utilisation d'un système intégré. En outre, un système intégré peut diminuer les émissions annuelles de CO₂. Un inconvénient de la synthèse du méthanol et de gazéification est l'émission de polluants qui ont un impact négatif sur l'environnement, tel que la cendre, le goudron. Ainsi, un système de nettoyage, par exemple par l'utilisation de filtres

métalliques, filtres à bougies, pourrait minimiser l'impact des émissions sur l'environnement. Différents concepts de gazéification offrent des performances différentes et on ne sait pas qui est le mieux adapté à la biomasse. L'efficacité de gazéification devrait permettre d'améliorer de 5-10 % à l'innovation technologique, ce qui pourrait éliminer l'un des obstacles de la production de biométhaneol [20].

Un autre obstacle à la commercialisation du biométhaneol est le coût relativement élevé. Ceci est en partie dû au fait que le gaz synthétique brut produit à partir de la biomasse est plus contaminé par rapport à la production de gaz naturel et nécessite donc des technologies de nettoyage supplémentaires. Les prix du gaz naturel pourraient également influencer sur le développement de la production de biométhaneol. La suppression des subventions sur les combustibles fossiles, comme récemment recommandé par l'OCDE, pourrait aider à combler l'écart de prix entre le méthaneol produit à partir du gaz naturel et le biométhaneol [21].

2. COMBUSTION

2.1. Définition de la combustion

Selon le dictionnaire de westbrook [22], la combustion est une oxydation rapide dégageant la chaleur ou la lumière et la chaleur. Elle est considérée comme l'union d'un composé, combustible, et d'un oxydant appelé comburant pour produire de l'énergie. L'amorçage d'une combustion nécessite un peu d'énergie (étincelle). On définit ainsi classiquement le triangle du feu Figure.I.9:

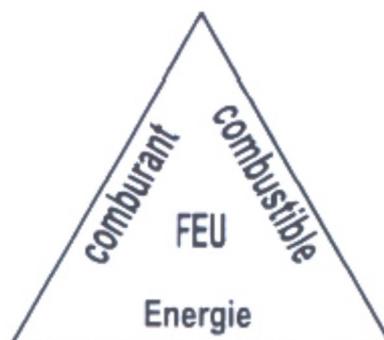
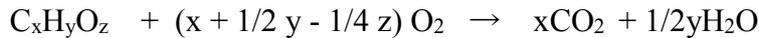


Figure I.9 triangle de feu

Les constituants principaux des combustibles sont le carbone, l'hydrogène, le comburant est généralement l'oxygène de l'air. La complexité du système réactif réside dans le fait que la combustion ne se déroule pas en une seule étape amenant aux produits finaux (typiquement le dioxyde de carbone et l'eau). En réalité, de nombreux composés intermédiaires entrent en jeu, comme le monoxyde de carbone et les aldéhydes [23]. L'équation générale présentée ci-

dessous montre seulement la réaction globale mais ne donne aucune information sur les étapes réelles qui donnent la transformation des réactifs en produits:



2.2. Classification des phénomènes fondamentaux de la combustion

2.2.1. Combustion prémélangée et non prémélangée

C'est probablement la classification la plus importante des phénomènes de combustion. Le plus souvent un système de combustion est formé de deux réactifs: un combustible et un oxydant. Ces deux composés doivent être mélangés au niveau moléculaire avant le déroulement de la réaction. Selon que les réactifs sont initialement mélangés ou non, les systèmes de combustion se comportent très différemment vu l'importance de la mixité moléculaire. Dans un système de pré mélange, les réactifs sont déjà bien mélangés avant que la réaction soit débutée. Toutefois, dans un système non prémélangé les réactifs sont initialement séparés et sont réunis, selon le processus moléculaire de la diffusion, dans une région commune où le mélange, puis la réaction peuvent avoir lieu. La combustion non prémélangée porte aussi le nom combustion par diffusion[24].

2.2.2. Combustion laminaire et turbulente

L'écoulement caractérise également la nature de la combustion, il est laminaire ou turbulent. Dans un écoulement laminaire il existe principalement, un mouvement par convection, par contre dans un écoulement turbulent un tel mouvement n'existe pas, le cheminement des particules fluides n'est pas lisse, présente des variations brusques, où des particules fluides très proches l'une de l'autre à un moment donné ont des courbes qui deviennent très différentes et qui s'éloignent de plus en plus. Généralement dans le cas de turbulences le processus de mélange est facile, et influe d'une manière particulière sur les systèmes non prémélangés [24].

2.2.3. Combustion subsonique et supersonique

Une autre manière de spécifier la combustion par rapport à la nature de l'écoulement est la vitesse de l'écoulement, selon qu'il soit subsonique ou supersonique. Quand les réactions ont plus de temps pour terminer, on est dans un écoulement subsonique. Ce sont les flammes que nous trouverons le plus souvent dans notre vie quotidienne, par exemple la flamme de la bougie. Dans la combustion supersonique la vitesse d'écoulement est augmentée, les réactions ont moins de temps pour continuer. Généralement la Combustion supersonique est liée à des explosions [24].

2.2.4. Combustion homogène et hétérogène

Un phénomène de combustion est habituellement, appelé homogène si les deux réactifs coexistent initialement dans la même phase liquide ou gazeuse. L'exemple le plus connu est la flamme Bunsen. Si les deux réactifs se trouvent au début dans des phases différentes, gazeuse, liquide, liquide-solide ou gaz-solide, la combustion est alors hétérogène. Un exemple est la combustion du charbon dans l'air [24].

2.3. Combustibles

Toute substance qui dégage de la chaleur lorsqu'on la brûle est désignée par combustible. Les combustibles essentiels utilisés pour produire de l'énergie sont des combustibles fossiles comme le charbon, le pétrole, le gaz naturel, qui englobent 75% des besoins énergétiques dans le monde.

2.3.1. Charbon

Il est le combustible fossile le plus abondant sur la planète; 30% de la demande mondiale en énergie est assurée par le charbon, avec 50% de la production mondiale utilisée pour l'électricité. Il s'est formé après 200 à 300 millions d'années à partir des débris végétaux. La composition chimique de ce combustible varie d'une région à l'autre. Généralement il est constitué de 70-95 % de carbone, 2 à 6 % d'hydrogène et 2 à 20 % d'oxygène les taux de ces trois éléments, différent selon son âge (plus il a une vie longue, plus sa structure est proche du carbone pur) et sa région géographique. De nombreux problèmes résultent de l'utilisation du charbon parce qu'il est un composé hétérogène et lourd; il est polluant, produit de cendres et contribue à l'effet de serre. Sa ressource reste importante et est évaluée à 200 ans, voir plus [25, 26].

2.3.2. Pétrole

Il est le combustible liquide le plus important, au cours du temps les réserves diminuent, elles sont évaluées actuellement seulement pour une durée de 40 ans environ. Sa production est de plus en plus difficile. trois quarts des réserves sont au Moyen-Orient, une région politiquement plus ou moins stable. Afin d'économiser le pétrole, il est utilisé d'une façon de plus en plus spécifique, ce qui demande un raffinage de plus en plus poussé. Actuellement, ce combustible est principalement utilisé comme un carburant mais aussi dans un secteur pétrochimique très avancé. Toutes les fractions pétrole sont récupérées et valorisées [25].

2.3.3. Gaz naturel

Le gaz naturel est le troisième combustible fréquemment utilisé pour la production de l'énergie. Ses ressources sont semblables à celles du pétrole avec des réserves estimées encore

à 60 ans. Ce combustible est constitué de 90% de méthane (CH₄) et de moins de 10% d'éthane (C₂H₆), de propane et d'autres gaz à l'état de traces tels que n-C₄H₁₀, iso-C₄H₁₀, C₅H₁₂... Il est considéré comme le combustible carbonés le moins polluant; il donne très peu d'hydrocarbures imbrûlés et peu d'oxydes d'azote [26].

2.3.4. Gaz de pétrole liquéfié

Utilisé comme carburant automobile, le gaz de pétrole liquéfié ou GPL provient du raffinage du pétrole, constitué d'un mélange de propane (C₃H₈) et de butane (C₄H₁₀). On fait varié sa composition avec les saisons pour s'adapter aux conditions climatiques.

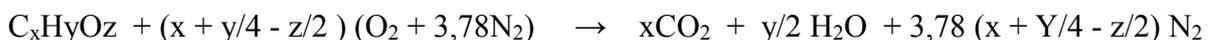
2.3.5. Hydrogène

L'hydrogène est produit à partir de différents composés: pétrole, charbon et gaz naturel par vaporeformage; de l'eau par électrolyse. L'inconvénient majeur de l'hydrogène est son stockage parce qu'il est explosif dans un large domaine d'inflammabilité. Néanmoins il reste un combustible possible dans le futur car il n'est pas polluant d'une part et très abondant sur la planète dans la molécule d'eau de l'autre part [25].

2.4. Notions de thermochimie

2.4.1. Equation stœchiométrique de combustion

La teneur massique en carbone carburant, hydrogène et possiblement oxygène est donnée par l'analyse élémentaire quantitative; cette analyse permet donc d'écrire la formule globale CH_xO_yZ. L'équation chimique de combustion est donc :



La composition en volume de l'air est 20,9 % d'O₂ et 79,1 % de N₂ (l'argon, dont la teneur volumique dans l'air est 0,93 %, et les autres constituants présents à l'état de traces sont assimilés à l'azote).

La composition du mélange air-carburant nécessaire pour avoir une combustion complète est dite stœchiométrie, d'après l'équation précédente. Le rapport stœchiométrique r est le quotient des masses respectives m_a et m_c d'air et de carburant mises en présence dans les conditions stœchiométriques : $r = (m_a/m_c)_{st}$ r est généralement compris entre 13 et 15 pour les hydrocarbures, plus exactement entre 14 et 14,5 pour les carburants liquides classiques. Il croît avec le rapport N H/ N C, de 11,49 pour le carbone pur jusqu'à 34,46 pour l'hydrogène. L'existence de l'oxygène dans le carburant conduit certainement à baisser le rapport stœchiométrique ; celui-ci est, par exemple, de 6,46 pour le méthanol CH₃OH à la place de 17,23 pour le méthane CH₄ [27].

2.4.2. Expression du rapport d'équivalence (richesse)

Certainement la composition du mélange est donnée par le facteur du rapport d'équivalence (richesse) ϕ . Il est égal au rapport de la somme des fractions molaires des combustibles sur celle des comburants, divisé par le même rapport dans les conditions stœchiométriques:

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

La richesse est directement liée donc au réactif le plus noble, c'est-à-dire le combustible, et le mélange est riche ou pauvre selon que le carburant se trouve en excès ou en défaut. Pratiquement, la combustion se déroulera dans des conditions de richesse qui varient avec la variation des types d'installations ou d'engins considérés. Ainsi, la richesse est régulée au voisinage immédiat de la stœchiométrie (0,98 à 1,02) pour les véhicules à essence récents munis de pots d'échappement catalytiques et la combustion se réalise au sein d'un mélange air-carburant homogène. Au contraire le moteur Diesel est caractérisé par une combustion en milieu hétérogène ; la richesse globale, se trouve dans le domaine de 0,10 jusqu'à 0,80 selon la puissance demandée. Elle indique seulement, dans ce cas, la composition de la charge, mais ne renseigne pas sur les masses relatives d'air et de carburant qui réagissent effectivement au sein du front de flamme. Dans les réacteurs d'avion, dans les turbines, et dans les fours et foyers industriels, la combustion se déroule en milieu pauvre ou, très exceptionnellement, stœchiométrique [27].

2.4.3. Pouvoirs calorifiques

La quantité d'énergie fournie par unité de masse ou de volume du carburant au cours de la réaction chimique de combustion complète formant de CO_2 et H_2O est appelée pouvoir calorifique massique ou volumique ou chaleur de réaction. généralement le carburant est à une température de référence égale à 25 °C. L'air et les produits de combustion sont pris à cette même température.

Il faut différencier entre le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le pouvoir calorifique inférieur (PCI) selon que l'eau produite par combustion se trouve à l'état liquide ou à l'état gazeux. En pratique le PCI est la seule grandeur véritablement utile, parce que dans les produits de combustion des moteurs et des brûleurs, l'eau est dégagée sous forme de vapeur [28].

2.6. Flammes

Une flamme est l'endroit d'une réaction de combustion qui se développe dans un milieu gazeux; elle est généralement liée à une zone étroite, lumineuse et réactive dite front de flamme [22]. Le plus souvent on trouve les flammes de prémélange et les flammes de diffusion. Dans les flammes prémélange, le mélange est effectué avant la zone réactive. Dans les flammes de diffusion le, mélange de carburant et combustible se fait vers la zone réactionnelle, par diffusion en sens contraire, du carburant et du combustible.

La vitesse de propagation de cette zone réactionnelle est fonction des conditions initiales de température et de pression, du mélange combustible (nature du carburant, la teneur en oxygène, ...) et de la géométrie.

2.6.1. Régimes de propagation de flamme

En fonction de la vitesse de déplacement de la flamme, on trouve deux types de propagation : la déflagration et la détonation. Lorsque la vitesse est subsonique par rapport aux gaz frais, on est dans le cas d'une déflagration. Par contre, si la vitesse de propagation du front de flamme est supersonique, on est dans le cas d'une détonation. La déflagration se propage dans le pré-mélange et sa vitesse peut, dans certains cas, progresser au cours du temps pour composer une détonation, on parle alors de transition entre déflagration et détonation [29, 30].

L'écoulement du gaz à travers le front de flamme, au cours de la déflagration, est soit laminaire soit turbulent. Dans le cas de l'écoulement laminaire, la vitesse de gaz frais par rapport au front de flamme dans une direction normale à celui-ci aura une grandeur caractéristique au type de mélange carburant/oxydant, donc la vitesse laminaire de flamme est une propriété essentielle mélange combustible. Cette vitesse prend également les noms «vitesse normale de combustion », « vitesse de flamme laminaire », ou encore « vitesse fondamentale de combustion ».

Dans un milieu sans barrières un allumage ponctuel de source faible donne naissance à des flammes laminaires. Cette flamme prend une forme sphérique dans sa phase initiale et aussi lors de sa propagation en l'absence de parois, limitée par les gaz frais.

2.6.2. Structure d'une flamme de prémélange

On différencie plusieurs zones dans un front de flamme qui, selon les diverses théories, peuvent inclure les principaux phénomènes fondamentaux. Ainsi, parmi les théories les plus utilisées on trouve essentiellement la théorie thermique de Mallard et Le Châtelier.

2.6.2.1. Théorie thermique : Loi de Mallard et Le Châtelier

La propagation de la flamme est contrôlée dans cette théorie, par des phénomènes de diffusion thermique. Ainsi, ils partagent le front de flamme en deux zones : Une zone de

préchauffage, où les gaz combustibles sont portés à une température suffisante pour que l'inflammation ait lieu, et une zone réactionnelle, où se produit le dégagement de chaleur. Cette zone est donc déterminée du côté des gaz frais par la température d'inflammation, et du côté des gaz brûlés par la température d'équilibre après combustion [31] Figure 1.10.

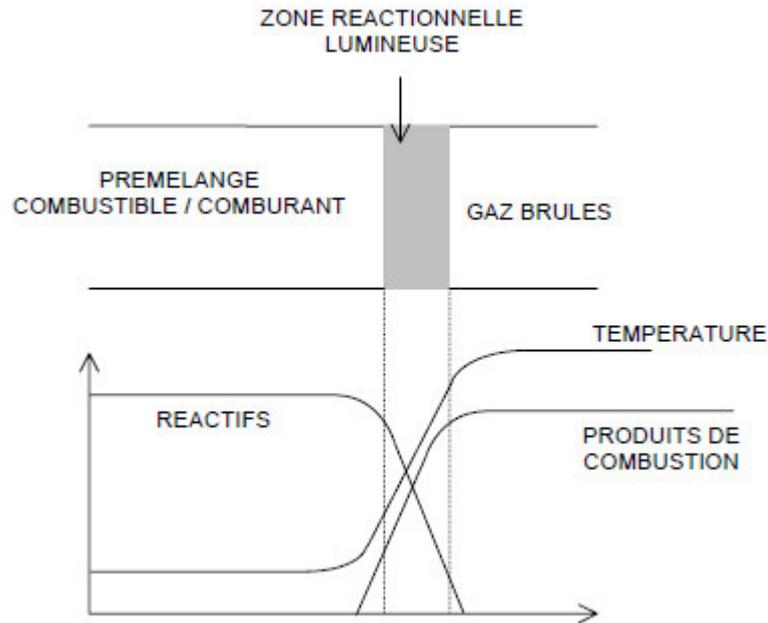


Figure 1.10. Structure de la flamme laminaire pré-mélangée.

Cette théorie permet de relier la vitesse fondamentale de flamme avec la vitesse de réaction globale :

$$S_l^0 = \sqrt{\alpha \dot{\omega}}$$

Où $\dot{\omega}$ est la vitesse de réaction chimique,

$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ est la diffusivité thermique,

λ est la conductibilité thermique,

ρ est la densité,

c_p est la capacité calorifique.

De cette manière on ne peut pas évaluer la valeur de la vitesse fondamentale de flamme, mais on peut néanmoins déduire facilement son évolution en fonction des paramètres thermo-physiques et aussi en fonction de la variation du taux de réaction par rapport aux conditions initiales.

2.6.3. Effet des conditions initiales sur la propagation des flammes

La vitesse normale de combustion varie avec la variation de la température, la pression des gaz frais, la nature du combustible ou la richesse (rapport d'équivalence) du mélange.

2.6.3.1. Pression initiale

L'effet de la pression sur la vitesse de flamme est plus complexe. Cet effet dépend de la température de flamme et du rapport d'équivalence du mélange. C'est ainsi, que la vitesse fondamentale de flamme diminue avec la pression pour des flammes relativement froides comme le montre la Figure 1.11. Par contre, dans le cas des flammes très chaudes, l'influence de la pression est faible, voir positive. Cet effet est également positif pour les très fortes dilutions.

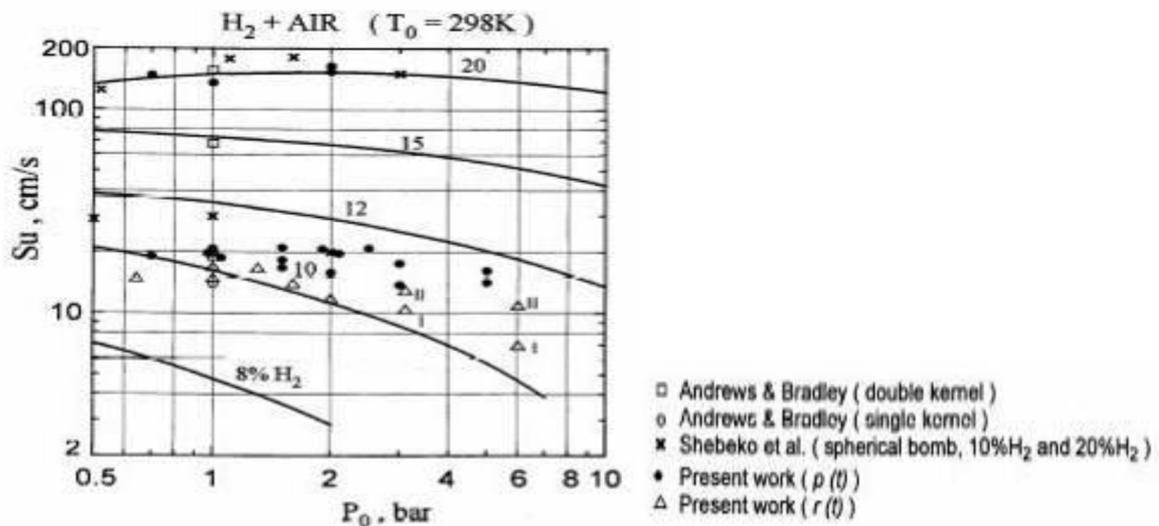


Figure 1.11 Influence de la pression initiale sur la vitesse fondamentale de flamme 298 K. Gelfand 2000. [29]

2.6.3.2. Température initiale

L'augmentation de la température fait augmenter la vitesse fondamentale de flamme; en effet la vitesse est accélérée à des températures élevées, comme le montre la relation d'Arrhenius Figure 1.12 car la flamme donne moins de chaleur au mélange frais.

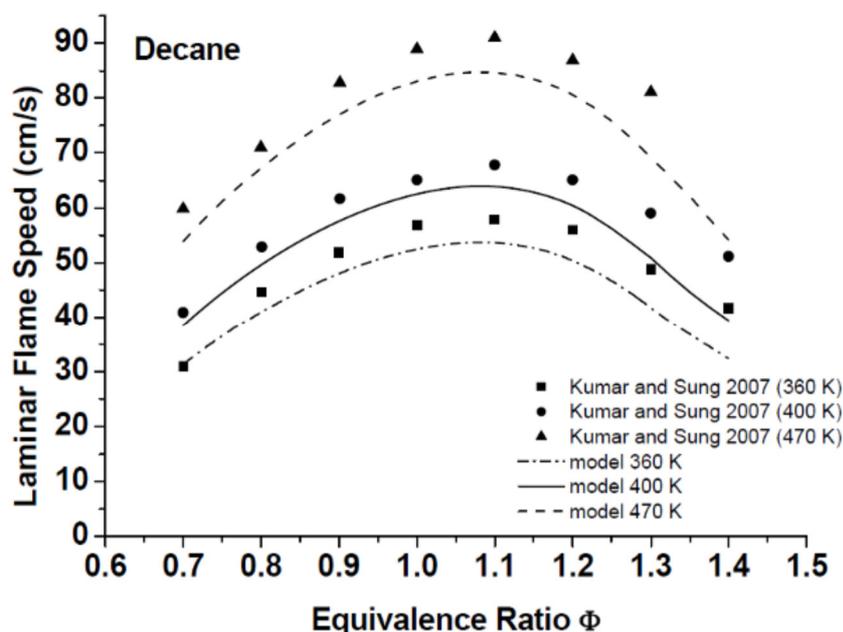


Figure 1.12 Influence de la température initiale sur la vitesse de flamme laminaire. Kumar *et al.* 2007.[30]

2.6.3.3. Effet de richesse

La richesse ou le rapport d'équivalence a une influence sur la vitesse de propagation. généralement l'augmentation de la quantité de carburant dans le mélange combustible ,fait augmenter la vitesse fondamentale de flamme en passant par une valeur maximale aux environs de la valeur stœchiométrique, un rapport d'équivalence légèrement supérieure à 1, et au-delà, la vitesse diminue.

2.6.3.4. effet de dilution

La dilution du mélange diminue la vitesse fondamentale de flamme . De plus, le diluant a un rôle primordial sur S_L , soit au travers de la température de flamme, soit au travers de la diffusivité thermique. Ainsi, Ar et N_2 ont des diffusivités thermiques voisines mais la capacité calorifique de N_2 est un peu plus grande que celle de Ar, alors $S_{L(Ar)} > S_{L(N_2)}$. Alors que pour des capacités calorifiques semblables, comme c'est le cas pour les deux gaz nobles Ar et He, la différence en diffusivité thermique aura des effets sur la S_L : diffusivité thermique de He est supérieure a celle de Ar, $S_{L(He)} > S_{L(Ar)}$, Figure1.13.

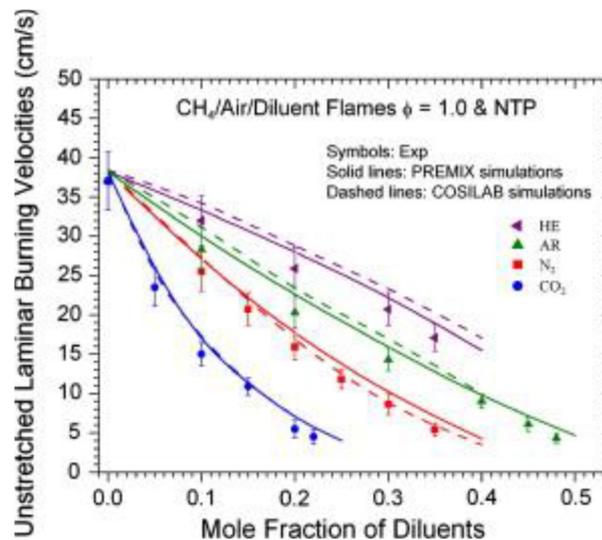


Figure 1.13 Influence du diluant initial sur la vitesse de flamme laminaire. Qiao *et al.* 2008.[32]

2.6.3.5. Effet de nature du combustible

La structure chimique du carburant influe sur la vitesse fondamentale de flamme Pour des hydrocarbures linéaires, l'augmentation de la longueur de chaîne donne une augmentation de la vitesse fondamentale de flamme; alors que pour les hydrocarbures ramifiés, la vitesse fondamentale de flamme diminue avec les ramifications. Même chose, le type des liaisons joue un rôle important : les insaturations augmentent la vitesse laminaire de flamme. Les

péroxydes, aldéhydes et éthers ont des vitesses fondamentales de flamme élevées, surtout dans le cas des composés sont cycliques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Bellerini, les biocarburants répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports, Edition Technip, paris 2011
- [2] D. Bellerini et N. Alazard-toux, Les biocarburants Etats des lieux, perspectives et enjeu de développement, Edition Technip, paris 2006
- [3] K. HADJ ALI, Etude cinétique de l'oxydation et de l'autoinflammation en milieu gazeux homogène pauvre et ultra pauvre de carburants de substitution issus de la biomasse, Thèse de doctorat, L'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2007.
- [4] S. Leduc, J. Lundgren, O. Franklin et E. Dotzauer, Location of a biomass based methanol production plant: a dynamic problem in northern Sweden, Appl Energy 2010,87, 68–75.
- [5] J. B. MAY-CARLE, Éthanol et moteur Diesel : mécanismes de combustion et formation des polluants, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2013.
- [6] R. J. LEEMHUIS et R.M. DE JONG, Biomassa : biochemische samenstelling en conversie methoden (confidential report, in Dutch). Petten, ECN, ECN 7.2072-GR 2, in www.ecn.nl/phyllis/dataTable.asp, 16 p. (1997).
- [7] P. PERMADI, Optimisation du traitement thermique appliqué au bois d'oeuvre pour l'amélioration des propriétés des espèces non durables Thèse de Doctorat, Université technologique de Compiègne (2000).
- [8] K.D. OUWENS, G. FRANCIS, Y.J. FRANKEN, W. RIJSSENBECK, A. RIEDACKER, N.FOIDL, R. JONGSCHAAP, Small and Large Scale Project Development FACT, Position Paper on Jatropha cur- cas- State of the Art. Jatropha seminar (2007).
- [9] E. VAN THUIJL, C. J. ROOS et L.W.M.BEURSKENS (). – An overview of biofuel technologies, markets and policies in Europe. ECN-C-008, janv. 2003.
- [10] E. Schmitt, R. Bura , R. Gustafson , J. Cooper et A. Converting lignocellulosic solid waste into ethanol for the State of Washington: An investigation of treatment technologies and environmental impacts, Bioresource Technology, 104, 400-409, 2012.
- [11] P. R HELENA, Etude expérimentale et modélisation cinétique de l'oxydation, l'auto-inflammation et la combustion de carburants Diesel et bio-Diesel, These de Doctorat, Université d'Orleans, 2012.
- [12] C. TOGBE, Etude cinétique de l'oxydation de constituants de biocarburants et composés

- modèles – Formation de polluants, These de Doctorat, Universite d’Orleans, 2010.
- [13] S. Leduc, E. Schmid, M. Obersteiner et K. Riahib, Methanol production by gasification using a geographically explicit model. *Appl Energy* 2010; 87: 68–75.
- [14] D.M Fatih, M. Balat et H. Balat, Biowastes to biofuels .*Energy Convers Manag* 2011, 2, 1815–28.
- [15] S. Leduc, J. Lundgren, O.Franklin et E. Dotzauer, Location of a biomass based methanol production plant: a dynamic problem in northern Sweden. *Appl Energy* 2010;87:68–75.
- [16] N.S. Shamsul, S.K. Kamarudin, N.A. Rahman et N.T.Kofli, An overview on the production of bio-methanol as potential renewable energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 2014, 578–58 8
- [17] H. Nakagawa, M. Sakai, T. Harada, T. Ichinose, K. Takeno, S. Matsumoto, M.Kobayashi, K. Matsumoto et K. Yakushido, Biomethanol Production from Forage Grasses, Trees, and Crop Residues, *INTHEC*, 2008, 715-732
- [18] C.N. Hamelinck et A.P.C. Faaij, Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass, *Journal of Power Sources*, 2002, 111, 1–22.
- [19] K. A. Adamson et P. Pearson, Hydrogen and methanol: a comparison of safety, economics, efficiencies and emissions. *Power Sources*, 2000, 86, 548–55.
- [20] A. K. Sayah, Wind-hydrogen utilization for methanol production: an economy assessment in Iran, *Renew Sustain Energy Rev*, 2011, 15, 3570–4.
- [21] R, Campo, P, Durán. J, Plou, J, Herguido, et J. Peña, A. Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor, *JPower Sources*, 2013, 242, 520–6.
- [22] S. R. Turns, *An introduction to combustion concepts and applications*, Second Edition, Mc Graw-Hill, 2000.
- [23] f. Buda, mécanismes cinétiques pour l’amélioration de la sécurité des procédés d’oxydation des hydrocarbures, Thèse de Doctorat, Université de Nancy, 2006.
- [24] C. LAW, *Combustion physics*, Cambridge University Press, New York, 2006
- [25] A. Y. Cengel, A. Michael, *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 6th Eddition, Mc Graw-Hill Companies,2008.
- [26] V. Dias et J. Vandooren, *Flamme à base d'hydrocarbures*, Technique de l'ingénieur, France, 2008, AF 6 210.
- [27] J.C. Guibet, *Les carburants et la combustion*, Technique de l'ingénieur, traité Génie mécanique, France, 2008, BM 2 520.
- [28] B. Crunelle, *Etude de flammes basse pression de méthane et d'éthane par couplage*

faisceau moléculaire - spectrométrie de masse avec ionisation par impact électronique ou multéphotonique, et par modélisation, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995.

- [29] B. E. Gelfand, Laminar and turbulent flame propagation in hydrogen – Air – Steam mixtures , Part of : Flame Acceleration and Deflagration to Detonation Transition in Nuclear Safety, OECD Nuclear Energy Agency -NEA/CSNI/R, 2000.
- [30] K.Kumar, J. E. Freeh, C. J. Sung et Y. Huang, Laminar flame speeds of preheated iso-octane/O-2/N-2 and n- heptane/O-2/N-2 mixtures, Journal of Propulsion and Power, 2007, 23, 428-436.
- [31] I. Glassman et R. A. Yetter, Combustion, fourth edition, Elsevier, 2008, 147 - 250
- [32] L.Qiao, W. Dahm et G. M. Faeth, Burning Velocities and Flammability Limits of Premixed Methane/Air/Diluent Flames in Microgravity. 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2008, 959, 1-9.

1. INTRODUCTION

Envisagé comme carburant alternatif, le méthanol présente d'énormes avantages : faible émission de CO et d'hydrocarbures imbrûlés, probabilité d'une combustion incomplète limitée à cause de la présence d'oxygène et l'absence de liaisons C-C dans sa structure [1]. Le méthanol est sans doute le carburant de remplacement liquide le moins cher par unité calorifique, brûlant sans dépôt de suie dans une large gamme de conditions opératoires et donnant également de faibles émissions d'oxydes d'azote [2]. Avec un indice d'octane élevé le méthanol est en fait un combustible idéal pour les moteurs à allumage commandé utilisé comme carburant de remplacement dans les moteurs automobiles dans plusieurs pays du monde. Il peut être produit à partir du gaz naturel, du charbon, de la biomasse (biométhanol, autrefois appelé alcool de bois) [3]. Le méthanol est également une espèce intermédiaire formée lors de la combustion de nombreux hydrocarbures et constitue de ce fait un élément très important dans l'établissement des modèles cinétiques [4].

2. ETUDES EXPERIMENTALES SUR LA COMBUSTION DU METHANOL

Les expériences réalisées sur la combustion du méthanol reposent sur les flammes laminaires prémélangées du méthanol-air et du méthanol-oxygène-argon. Ces études peuvent être divisées essentiellement en deux catégories. Dans la première, on détermine les vitesses de propagation des flammes laminaires en fonction de la richesse, de la température initiale, et/ou de la pression, en utilisant divers techniques, telles que la bombe à volume constant, le tube horizontale, la méthode de Bunsen de surface de la flamme, la flamme jumelle opposée de contre-courant et le brûleur à flamme plate. Alors que la deuxième catégorie, implique l'utilisation des expériences de brûleur à basse pression de flammes plates laminaires pour observer les profils des espèces et de la température dans la structure de la flamme. Les températures sont typiquement déterminées par des mesures à l'aide d'un thermocouple à radiation corrigée, tandis que les profils des espèces sont typiquement déterminés à l'aide des mesures par microsonde de quartz et de la chromatographie pour les espèces stables [5], à l'aide de la spectrométrie de masse couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire pour les radicaux ainsi que les espèces stables [6-8] et/ou la résonance paramagnétique électronique pour les radicaux H, O et OH [9].

Concernant le deuxième volet, c'est-à-dire la mesure expérimentale des profils des fractions molaires des espèces ainsi que le profil des températures dans la structure de la flamme, trois ensembles de données expérimentales de la flamme plate de méthanol stabilisée sur un brûleur à basse pression sont disponibles dans la littérature.

2.1. Expériences de Vandooren et Van Tiggelen

En 1981 Vandooren et Van Tiggelen ont étudié trois flammes différentes de méthanol avec l'oxygène, l'argon et /ou l'hydrogène à 40 torr, le tableau II.1 récapitule les conditions opératoires des trois flammes [6,10]. Les profils des espèces mesurées contiennent les espèces stables majeures et mineures, aussi bien que les radicaux H, O, OH et CH₃O (une combinaison des radicaux méthoxy et hydroxyméthyle). Les profils de la majorité des espèces ont été déterminés par calibrage, tandis que ceux des espèces intermédiaires CH₃, CH₂OH et CH₃O ont été mesurés en se basant sur les ionisations des espèces stables, ayant des masses très voisines à ces composés. De l'autre côté, le profil des températures a été déterminé à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt 10% Rh de 0.1 mm de diamètre et les pertes par radiation ont été corrigées en utilisant la technique de compensation électrique.

Tableau II.1 : Conditions expérimentales de l'étude de Vandooren et Van Tiggelen [10].

Flamme	Fractions molaires des réactifs				Vitesse d'écoulement (cm/s)	Pression (torr)	Température (K)
	Méthanol	Oxygène	Hydrogène	Argon			
Flamme 1	0.199	0.377	0	0.464	43	40	298
Flamme 2	0.194	0.806	0	0	44	40	298
Flamme 3	0.109	0.859	0.032	0	78	40	298

2.2. Expériences de Pauwels et ses collaborateurs

Pauwels et ses collaborateurs en 1989 [11] ont étudié une flamme laminaire, prémélangée de méthanol-air (12.5 % méthanol, 17.5 % O₂ et 70 % N₂, $\Phi = 1.08$ et flux massique superficiel de $3.152 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), à 80 torr. Les profils des fractions molaires des espèces stables ont été mesurés par chromatographie en phase gazeuse, ceux des radicaux H, O et OH par résonance paramagnétique électronique et le profil de température est déterminé à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh 18 de 50 μm de diamètre enrobé par du béryllium et de l'oxyde d'yttrium afin de minimiser les processus catalytiques. La flamme est stabilisée dans un brûleur plat opérant à faible pression et la vitesse d'écoulement des gaz frais est de 26.4 cm s^{-1} .

2.3. Expériences de Bradley et ses collaborateurs

Une autre étude sur la structure des flammes laminares de méthanol-air, a été publiée en 1991 par Bradley et ses collaborateurs, ils ont mesuré leurs vitesses de combustion. Ces flammes ont été étudiées à une température initiale de 323 K pour des pressions variant de 0.089 à 0.25 atm et des richesses allant de 0.7 jusqu'à 1.3. Tandis que les profils de

température et ceux de concentrations des espèces ont été mesurés pour des richesses de 0.85, 1.0 et 1.25 pour une pression de 0.089 atm [12].

3. ETUDES PAR MODELISATION CINETIQUE DE LA COMBUSTION DU METHANOL

Les études théoriques (modélisation cinétique) dans le domaine de l'oxydation et de la combustion du méthanol se répartissent généralement en deux volets: l'étude des réactions élémentaires, qui peuvent être mises en jeu lors de la dégradation thermique du carburant et le développement des modèles cinétiques détaillés, qui peuvent interpréter les résultats expérimentaux obtenus (profils des fractions molaires des espèces mises en jeu).

3.1. Etudes des réactions élémentaires principales

3.1.1. Décomposition thermique du méthanol

Il est connu que la dégradation thermique du méthanol peut se réaliser suivant trois chemins compétitifs $CH_3OH \rightarrow CH_2 + H_2O$ (1a)



Deux avis contradictoires ont été avancés concernant l'importance relative de ces trois réactions élémentaires. Dans le premier, le chemin réactionnel principal, dans les conditions de combustion modérée, est suggéré d'être la réaction (1b) mais aussi la contribution substantielle du chemin (1a) a été également indiquée, alors que le chemin (1c) est généralement considéré comme très faible. Alors que dans le second, les chemins (1b) et (1c) montrent une importance particulière alors que le chemin (1a) est très faible. Afin de contribuer à élucider l'importance des ces trois chemins Bell et Tipper [13] ont étudié expérimentalement la réaction de dégradation thermique du méthanol. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur fermé opérant à des températures allant de 703 à 743 K et à des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Le déroulement de la réaction a été suivi par l'augmentation de la pression induite par la diminution de la masse moyenne du mélange gazeux. Les résultats trouvés montrent que la dégradation du méthanol est une réaction en chaîne mettant en jeu plusieurs chemins compétitifs et que le chemin menant à l'apparition du radical hydroxyméthyle (chemin 1c) était le chemin prépondérant. Dans le même contexte, Cook et col. [14] ont expérimentalement investigué la dégradation thermique du méthanol. L'expérience s'est déroulée dans un tube à choc opérant à des températures variant de 1570 à 1870 K et des pressions de 0.26 à 0.4 bar. L'évolution de la réaction a été suivie par la mesure des radiations émises par les espèces excitées OH à 306.7 nm, CH à 431.5 nm, C₂ à 516.5 nm,

et CO_2 à $4.3\mu\text{m}$. Les données recueillies ont permis aux auteurs de conclure que l'étape initiale de la dégradation thermique du méthanol était essentiellement gouvernée par la réaction $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$ ($\Delta H = 386 \text{ kJ mole}^{-1}$) et que le rôle de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3 + \text{OH}$ ($\Delta H = 382 \text{ kJ mole}^{-1}$) impliquant la fission de la liaison C-O était infime. A leurs tour Xia et col. [15] ont confirmé, par le biais de l'utilisation de la méthode ab initio, que les chemins (1a et 1b) sont plus importants que le chemin (1c). En plus, il a été mentionné que le degré de branchement entre les réactions (1a et 1b) était insensible à la pression. La constante de vitesse globale a été déterminée à l'aide de la théorie RRKM et il a été prouvé qu'elle était une fonction de la pression et que dans l'intervalle de température 1000-3000 K, elle peut s'écrire $k_{1,\infty} = 1.56 \times 10^{+16} \exp(-44310/T) \text{ s}^{-1}$ et $k_0^{Ar} = 1.60 \times 10^{36} T^{-12.2} \exp(-48140/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement dans le cas des hautes et des faibles pressions. Une étude plus récente, menée par Lee et col. [16] dans un tube à choc travaillant dans l'intervalle de températures 1359-1644 K et de pressions 1.62-1.89 atm, a aussi confirmé l'importance des chemins (1a et 1b) par rapport au chemin (1c).

3.1.2. Réactions du méthanol avec le radical hydroxyle (OH)

La réaction d'oxydation la plus importante dans tout les processus d'oxydation, que ce soit la combustion d'hydrocarbures ou le smog photochimique, est l'attaque du carburant par le radical hydroxyle "OH". Ce radical joue un tel rôle important car c'est l'espèce oxydante la plus réactive et parce que sa réaction conduit directement à la formation de l'eau qui est l'un des produits finaux de la combustion. Il est d'une importance particulière pour les mélanges pauvres utilisés pour obtenir une combustion efficace et non polluante. Ainsi la compréhension des réactions du radical OH ainsi que le calcul de leurs constantes de vitesse revêtent une attention particulière et permettent de prédire les espèces intermédiaires et les produits qui auront une incidence sur la pollution de l'air ainsi que sur l'efficacité de la combustion. Il est connu que l'attaque du méthanol par le radical hydroxyle conduit à la formation de deux isomères CH_2OH et CH_3O , vu son intérêt, Hagele et col. [17] ont entrepris

l'étude de la réaction $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{k_1} \begin{cases} \xrightarrow{k_{1a}} \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \\ \xrightarrow{k_{1b}} \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} \end{cases}$, à l'aide de la photolyse laser

couplée à la fluorescence-résonance, dans l'intervalle de températures 295-420 K. Les résultats trouvés ont montré que les constantes de vitesses de la réaction globale ainsi que celles des deux chemins compétitifs peuvent être écrites sous la forme d'équations d'Arrhenius modifiées: $k_1(T) = 7.2 \times 10^{12} T^{2.1} \exp(-810/T)$ et $\frac{k_{1b}}{k_1} = 0.11$ à 298 K et 0.22 à 393 K. Meier et ses collaborateurs [18,19] ont étendu le domaine de température jusqu'à 1020 K et ils ont

reporté l'expression $k_1(T) = 6.6 \times 10^{12} T^{2.1} \exp(-800/T)$ avec $\frac{k_{1b}}{k_1} = 0.17 \pm 0.13$ à 300 K. On remarque l'existence de certaines différences entre les deux études. Afin de donner des résultats plus proches de la réalité, Hesst et Tully [20] ont étudié expérimentalement la réaction d'abstraction de l'atome d'hydrogène du méthanol par les radicaux hydroxyles. Le but était de calculer le degré de branchement de l'abstraction de l'atome H à partir du site méthylique, produisant ainsi H_2O et CH_2OH , et à partir du site hydroxyle, produisant ainsi H_2O et CH_3O , à partir du méthanol. Le degré de branchement est très important car l'oxydation et la combustion des deux isomères (CH_2OH et CH_3O) sont très différentes. L'étude a été menée dans un réacteur à pulsation opérant à des températures variant de 293 à 866 K et à une pression de 700 Torr. Les résultats recueillis montrent que la constante

globale de la réaction $OH + CH_3OH \xrightarrow{k_1} \begin{cases} \xrightarrow{k_{1a}} CH_2OH + H_2O \\ \xrightarrow{k_{1b}} CH_3O + H_2O \end{cases}$ peut être mise sous la forme

$k_1(T) = 5.89 \times 10^{-20} T^{2.65} \exp(+883 \text{ cal mol}^{-1}/RT)$ et qu'à des températures inférieures à 625 K, la réaction d'abstraction est dominée par l'attaque du site méthylique, alors que l'attaque du site hydroxyle ne devient importante qu'à une température supérieure ou égale à 675 K. Ces observations peuvent être facilement expliquées par le fait que l'énergie de dissociation de la liaison O-H est de 104.4 ± 1 kcal/mol, alors que celle de la liaison C-H est de 94 ± 2 kcal/mol. Du moment que les entropies d'activation pour les deux chemins de la réaction d'abstraction de l'atome d'hydrogène sont très proches, alors il sera évident que le chemin menant à CH_2OH domine aux faibles températures. Cependant, il faut signaler que les auteurs n'ont pas pu évaluer la valeur du degré de branchement. Afin de mieux représenter l'expression de la vitesse de la réaction d'abstraction, Tsang [21] a compilé tout les résultats déjà évoqués et il les a combiné avec les sien pour enfin recommander l'expression $k_1 = 6.1 \times 10^{+12} \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ à 1200 K. Une étude plus récente a été réalisée par Bott et Cohen [22]. L'étude a été menée dans un tube à choc à pression atmosphérique et à une température de 1200 K. Dans ce cas la spectroscopie UV a été utilisée pour suivre l'évolution de la réaction par mesure de la radiation de résonance des radicaux OH à 309 nm et les profils d'absorption ont été corrélés à l'aide d'un programme des moindres carrés afin de déterminer la diminution de la concentration des radicaux OH dans le temps. Les résultats des mesures ont permis d'évaluer les constantes de vitesse de la réaction globale ainsi que celles des deux chemins. Les expressions trouvées sont : $k_1(T) = 1.5 \times 10^6 T^{2.1} \exp(+295/T)$, $k_{1a}(T) = 7.1 \times 10^6 T^{1.8} \exp(+300/T)$ et $k_{1b}(T) = 1.0 \times 10^6 T^{2.1} \exp(-250/T) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$, ce qui montre que le degré de branchement est une fonction de la température réactionnelle.

3.1.3. Réactions du méthanol avec les atomes d'hydrogène

Les réactions avec l'atome d'hydrogène jouent un rôle très important dans la combustion du méthanol car, dans les conditions de combustion riche, environ 53% de la consommation de l'alcool méthylique est due à cette réaction [23]. Comme dans le cas de la réaction du radical hydroxyle, la réaction du méthanol avec les atomes d'hydrogène donne les deux

espèces isomères CH_2OH et CH_3O via les chemins $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{k_1} \begin{cases} \xrightarrow{k_{1a}} \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2 \\ \xrightarrow{k_{1b}} \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2 \end{cases}$.

Cependant la cinétique de cette réaction ainsi que le degré de branchement restent encore mal connus et les résultats obtenus aux faibles températures diffèrent énormément de ceux trouvés aux hautes températures. En se basant sur la thermodynamique chimique qui donne les valeurs des enthalpies des réactions (1a: 1.2 kcal/mol) et (1b: -7.9 kcal/mol), le chemin (1b) impliquant la formation du radical hydroxyméthyle est plus favorisé, mais le degré de branchement est fonction de la température. Une étude théorique récente menée par Lendvay et col. [24] a montré que la formation de CH_2OH est le chemin dominant avec une contribution de 95% pour des températures inférieures à 1200 K et de 90% à une température de 2000 K.

En se basant sur leur étude expérimentale de la réaction du méthanol avec le radical méthyle $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{k_1} \begin{cases} \xrightarrow{k_{1a}} \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \\ \xrightarrow{k_{1b}} \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4 \end{cases}$ et sur la similarité entre les deux réactions

(avec H et avec CH_3), Kerr et Personage [25] ont montré que le chemin mettant en jeu le radical hydroxyméthyle est le plus dominant et que le degré de branchement décroît avec l'accroissement de la température. A leur tour, Doba et col. [26] ont montré que le chemin (1a) ne peut se réaliser pour des températures faibles. De l'autre côté, les calculs ab initio, menés par Jodkowski et ses collaborateurs [27] ont montré, qu'à des températures inférieures à 1000 K, le chemin réactionnel produisant le radical méthoxy est pratiquement inactif par comparaison avec celui formant le radical hydroxyméthyle et que les constantes de vitesses des deux chemins sont faibles. Enfin, il faut noter que les expressions des constantes de vitesses les plus recommandées sont $k_{1a}(T) = (3.0 \times 10^{-14})(T/300)^{3.4} \exp(-3640/T)$ et

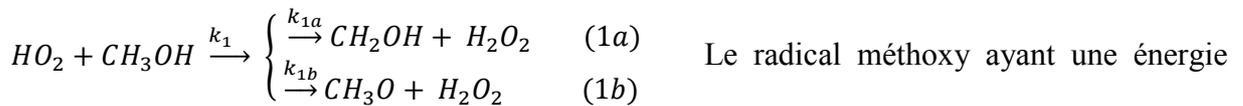
$$k_{1b}(T) = (1.9 \times 10^{-13})(T/300)^{3.2} \exp(-1755/T) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$$

3.1.4. Réactions du méthanol avec les radicaux hydroperoxyde (HO_2) et méthyle (CH_3)

Dans une large gamme de conditions expérimentales, l'oxydation du méthanol implique plusieurs déshydrogénation successives; seulement des traces de méthane ou d'autres hydrocarbures (produits de réactions de déshydratation) ont été observés dans la combustion

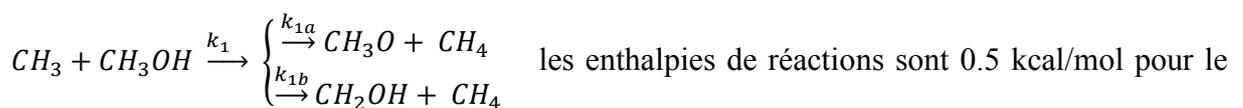
du méthanol, du moment que cet alcool simple ne possède pas de liaisons β C-H dont le clivage est l'étape importante qui précède la β -scission du groupe OH dans la déshydratation des alcools plus lourds [20]. La déshydrogénation par abstraction des atomes d'hydrogène à partir de l'alcool peut être accomplie par divers radicaux produits lors de la combustion, tels que le radical hydroperoxy (HO_2), dont les réactions sont d'une grande importance dans la chimie impliquée dans la combustion du méthanol, et le radical méthyle (CH_3), qui est facilement produit lors de l'oxydation et de la pyrolyse de méthanol.

Klippenstein et col. [28] ont utilisé la méthode ab initio combiné au dépistage de l'incertitude globale afin d'étudier les réactions du méthanol avec le radical hydroperoxy. Il a été trouvé que ce radical peut entreprendre deux réactions différentes avec l'alcool méthylique



plus importante que celle du radical hydroxyméthyle admettra forcément une constante de vitesse plus grande et par conséquent, dans la plus part des cas, le chemin (1b) est négligé. Les auteurs ont mentionné que la faible vitesse de la réaction globale pour les températures faibles ainsi que la dégradation thermique rapide de HO_2 aux températures élevées entravent considérablement les mesures directes. Cependant les calculs théoriques ont permis de calculer les enthalpies ainsi que les barrières énergétiques des deux chemins ($\Delta H_{0,1a} = 8.26 \pm 0.23$, $\Delta E_{0,1a} = 9.89 \pm 0.63$ et $\Delta H_{0,1b} = 18.15 \pm 0.27$, $\Delta E_{0,1b} = 18.99 \pm 0.65$) et de recommander les constantes de vitesses suivantes, dans l'intervalle de température 400-2500 K, $k_{1a}(T) = 3.78 \times 10^{-29} T^{5.06} \exp(-5140/T)$ et $k_{1b}(T) = 5.54 \times 10^{-26} T^{4.12} \exp(-8170/T)$ $\text{cm}^3/\text{molécule.s}$ avec un facteur d'incertitude de 2. A leur tour, Alecu et col. [29,30] ont montré que les constantes de vitesses des deux chemins peuvent être corrélées, dans l'intervalle de température 250-3000 K, par les expressions $k_{1a} = 5.98 \times 10^{-16} (T/300)^{4.85} \exp[-4447(T + 188)/(T^2 + 188^2)]$ et $k_{1b} = 6.45 \times 10^{-16} (T/300)^{4.61} \exp[-7073(T + 129)/(T^2 + 129^2)]$ $\text{cm}^3/\text{molécule.s}$.

Concernant les réactions du radical méthyle (CH_3) avec le méthanol, il a été montré que deux chemins sont possibles; le premier produit les radicaux méthoxy (1a) tandis que le second conduit à la formation du radical hydroxyméthyle (1b) selon la réaction globale:



chemin (1a) et -8.6 kcal/mol pour le chemin (1b). Ainsi, comme dans le cas du radical

hydropéroxyde, ce dernier chemin est le chemin dominant. Tout en mentionnant que le degré de branchement k_{1a}/k_{2a} diminue avec l'augmentation de la température, c'est à dire que le chemin (1a) prend de l'ampleur aux hautes températures, ce qui a été confirmé par la résonance de spin électronique [31]. De plus, il a été trouvé qu'à température ambiante, la réaction du méthanol avec le radical méthyle se déroule lentement avec une constante de vitesse globale de $3.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{molécule.s}$, une valeur cinq fois plus faible que celle de la réaction analogue avec l'atome d'hydrogène. Les deux réactions du méthanol, avec CH_3 et avec H, admettent des enthalpie réactionnelles très proches, ce qui veut dire que la réaction avec le radical méthyle admet une barrière énergétique élevée et que les constantes de vitesses sont faibles. Les valeurs recommandées par Jodkowski [27], pour les barrières énergétiques, sont 13.6 kcal/mol pour le chemin (1a) et 14.0 kcal/mol pour le chemin (1b), et les expressions donnant les constantes de vitesse pour les deux chemins sont $k_{1a} = 2.7 \times 10^{-16} \left(\frac{T}{300}\right)^{4.7} \exp\left(-\frac{2910}{T}\right)$ et $k_{1b} = 1.4 \times 10^{-15} \left(\frac{T}{300}\right)^{4.9} \exp\left(-\frac{3380}{T}\right) \text{ cm}^3/\text{molécule.s}$. Les calculs théoriques, menés par Alécu et col. [29], ont permis de calculer les enthalpies ainsi que les barrières énergétiques des deux chemins ($\Delta H_{0,1a} = 1.02 \pm 0.28$, $\Delta E_{0,1a} = 0.34 \pm 0.79$ et $\Delta H_{0,1b} = -8.87 \pm 0.24$, $\Delta E_{0,1b} = -8.76 \pm 0.78$) et de recommander les constantes de vitesses suivantes, dans l'intervalle de température 250-3000 K, $k_{1a}(T) = 2.47 \times 10^{-15} (T/300)^{2.64} \exp[-3373 (T + 138)/(T^2 + 138^2)]$ et $k_{1b}(T) = 4.92 \times 10^{-15} (T/300)^{3.48} \exp[-3230 (T + 195)/(T^2 + 195^2)] \text{ cm}^3/\text{molécule.s}$.

Une étude plus récente de la réaction du méthanol avec le radical méthyle a été réalisée par Peukert et Michael [32] dans un tube à choc opérant à des températures allant de 1138 à 1270 K et à une pression de 0.4 bar. La réaction a été suivie par spectrométrie d'absorption atomique de résonance des atomes d'hydrogène (en anglais, H-atom atomic resonance absorption spectrometry (H-ARAS)). Les résultats trouvés révèlent que la constante de la réaction globale peut être corrélée avec l'équation $k_1 = 9.62 \times 10^{-12} \exp(-7477/T) \text{ cm}^3/\text{molécule.s}$. Les valeurs des enthalpies réactionnelles, calculées dans cette étude, sont $\Delta H_{0,1a} = 0.17 \text{ kcal/mol}$ et $\Delta H_{0,1b} = -8.92 \text{ kcal/mol}$ et les constantes de vitesses pour les deux chemins sont exprimées par: $k_{1a}(T) = 3.84 \times 10^{-11} T^{-0.475} \exp(-7345/T)$ et $k_{1b}(T) = 8.14 \times 10^{-12} T^{0.013} \exp(-7589/T)$

3.1.5. Réactions du radical hydroxyméthyle (CH_2OH)

Le développement des relations précises décrivant la dépendance des constantes de vitesses des réactions des radicaux α -hydroxyalkyle (RCHOH , $\text{R} = \text{H}$, CH_3 , etc.) de la température et de la pression revêtent une grande importance dans la description de la

cinétique de combustion des carburants oxygénés. L'investigation expérimentale menée par Ren et ses collaborateurs [33] sur la décomposition thermique du méthanol, dans un tube à choc opérant à des températures variant de 1266 à 1707 K et des pressions allant de 1.1 à 2.5 atm, a attiré l'attention sur l'influence de la décomposition des radicaux hydroxyméthyle résultants sur l'évolution globale de la combustion du méthanol. Il a été mentionné que la réaction d'élimination des atomes d'hydrogène à partir de CH_2OH ($\text{CH}_2\text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}(+\text{M})$) est une source directe des radicaux H qui ensuite vont attaquer le méthanol pour régénérer CH_2OH . Ce comportement est omniprésent dans la combustion du méthanol plus spécialement aux hautes températures et il a été observé dans plusieurs études dans les flammes laminares de prémélange, les tubes à choc et les réacteurs ouverts [34]. Malgré l'importance de la décomposition des radicaux hydroxyméthyle, non seulement dans le contexte de la combustion des hydrocarbures simples (de petites chaînes), mais aussi dans le contexte de répertorier une base de données cinétiques pour les espèces analogues de longues chaînes linéaires, la dépendance de cette décomposition de la température et de la dépendance de la pression restent très incertaines [35]. Tsang a été le pionnier dans ce domaine en proposant, pour la constante de vitesse de la décomposition du radical hydroxyméthyle, une expression qui fait appel à la température et à la pression [21]. Il a été prouvé que la constante à haute pression admet un facteur préexponentiel de $2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ à 500 K et que la barrière énergétique, déterminée en utilisant les données thermochimiques ainsi que la barrière de la réaction inverse (réaction d'addition des atomes d'hydrogène sur la liaison π des atomes d'oxygène), admet comme valeur 13 kJ. La dépendance de la pression a été dérivée en utilisant la formulation RRKM. Bien que peu de détails ont été fournis, Tsang a calculé, en utilisant un pas constant pour le transfert d'énergie (500 cm^{-1}), les coefficients de pression et de température qui ont été ensuite compilés. Un facteur d'incertitude global de 4 a été recommandé pour ces coefficients. Une étude théorique plus récente menée par Dames et Golden [36] dans l'intervalle de température 1000-1800 K et pour des pressions variant de 0.01 à 100 atm, a montré que la constante de vitesse de la réaction de décomposition monomoléculaire du radical hydroxyméthyle peut se mettre sous la forme de Troe suivante:

$$\frac{k(T,P)}{k_\infty} = \frac{P_r}{1 + P_r} F \text{ ou } k_\infty \text{ est la limite de la constante à pression élevée, } P_r \text{ la pression réduite}$$

$$(P_r = k_0/k_\infty), \text{ et } F \text{ un facteur définit par } \log F = \left[1 + \left[\frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right]^2 \right]^{-1} \log F_{cent} \text{ où } F_{cent} \text{ est}$$

$$\text{le facteur central définit par } F_{cent} = (1 - \alpha) \exp(-T/T^{***}) + \alpha \exp(-T/T^*) + \exp(-T^{**}/T). \text{ Les constantes } \alpha, T^{***}, T^* \text{ et } T^{**} \text{ sont corrélés par les quatorze coefficients de}$$

NASA, tandis que les constantes c , n et d sont données par $c = -0.4 - 0.67 \log F_{\text{cent}}$, $n = 0.75 - 1.27 \log F_{\text{cent}}$ et $d = 0.14$.

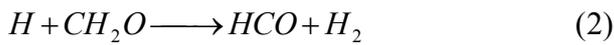
$$k_{\infty} = 7.37 \times 10^{10} T^{0.811} \exp(-19920/T) \text{ et } k_0 = 5.81 \times 10^{-3} T^{-1.99} \exp(-12077/T)$$

En plus de la réaction de décomposition monomoléculaire, les réactions du radical hydroxyméthyle avec l'oxygène moléculaire revêtent une grande importance dans l'étude de l'oxydation ou de la combustion du méthanol. Afin de détailler ces réactions et de trouver la dépendance de leurs constantes de vitesses de la température, Grotheer et ses collaborateurs [36] ont entrepris les mesures directes des réactions $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$ ($+\text{O}$) dans un réacteur ouvert opérant dans l'intervalle de température 300-682 K et à une pression aux alentours de 1 mbar. Les résultats trouvés dans cette étude montrent que la première réaction suit une cinétique du premier ordre et qu'elle aboutit principalement aux deux produits CH_2O et HO_2 . De l'autre côté, il a été trouvé que la seconde réaction $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}$ est très rapide par comparaison avec celle de l'isomère CH_3O pour la quelle une expression de la constante de vitesse a été donnée par Rhasa et Zellner [37] : $k = (2.5 \pm 0.7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cependant, il a été mentionné que dans les conditions de combustion, les deux dernières réactions ($\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}$ et $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}$) admettent une vitesse plus faible que celle de la réaction $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$. Cette dernière réaction, a été considérée par Westbrook et Dryer [38] comme étant l'une des réactions clés dans les flammes de méthanol qui consomme 90% de CH_2OH dans les conditions de faibles richesses. Alors que pour les richesses élevées, cette réaction ainsi que celle de la décomposition de CH_2OH contribuent de façons égales à la consommation de CH_2OH . Du moment que la vitesse de la réaction $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$ ne diminue pas significativement aux faibles températures, cette réaction est très importante dans la zone réactionnelle des gaz frais.

3.1.6. Réactions du formaldéhyde (CH_2O)

Les réactions du formaldéhyde jouent un rôle très important dans la chimie de la combustion. Cette espèce a été longtemps reconnue comme étant une espèce intermédiaire critique dans l'oxydation des hydrocarbures [39] plus spécialement le méthane et le méthanol. Plusieurs études cinétiques à hautes températures ont été destinées à l'investigation de la pyrolyse du formaldéhyde [40,42] ou à son oxydation [43,45] où l'accent a été mis sur l'accord du chemin réactionnel proposé, cependant les valeurs des constantes de vitesses reportées diffèrent énormément. Cette différence a incité plusieurs chercheurs à étudier expérimentalement les réactions du formaldéhyde afin de pouvoir déterminer les expressions de leurs constantes de vitesses. Dans ce contexte, Eiteneer et ses collaborateurs ont

récemment réévalué les valeurs des constantes de vitesse de ces réactions en étudiant la pyrolyse et l'oxydation du formaldéhyde dans la phase gazeuse [46]. Cette étude a été menée dans un tube à choc opérant à des températures allant de 1340 jusqu'à 2270 K et pour des pressions variant de 0.7 à 2.5 atm. L'avancement de la réaction a été contrôlé par absorption laser des molécules CO. Les résultats trouvés indiquent que la pyrolyse du formaldéhyde aux hautes températures est principalement déterminée par les réactions suivantes :



L'analyse de sensibilité révèle que dans les conditions de cette étude, la contribution de la réaction 1b est négligeable et les sensibilités des réactions 1a et 2 sont plus élevées que celles des réactions 3 et 4. En outre, une procédure d'optimisation a montré que les deux constantes de vitesse k_{1a} et k_2 sont fortement dépendantes l'une de l'autre, en utilisant l'expression proposée par Irdam et ses collaborateurs pour k_2 ($k_2 = 5.74 \times 10^7 T^{1.9} e^{-1380/T} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [47]), les auteurs ont pu trouver une expression pour k_{1a} :

$$k_{1a} = 2.66 \times 10^{24} T^{-2.57} e^{-215/T} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

En plus des réactions déjà évoquées, l'hydrogène atomique peut lui aussi réagir avec le formaldéhyde formant ainsi le radical formyle et l'hydrogène moléculaire: $H + CH_2O \longrightarrow H_2 + HCO$. Malgré l'importance de cette réaction dans la modélisation des phénomènes de combustion, sa constante de vitesse n'est pas bien définie. Aux températures élevées, Baulch et col. [48] recommandent la valeur de $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 1750 K, tandis que Tsang and Hampson, basés sur des expériences menées à des faibles températures, 1986, proposent une valeur quatre fois plus importante ($5.1 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [49] ce qui était en désaccord avec les données expérimentaux à haute température disponibles durant cette période. Cependant en 1993, les études d'Irdam et col. [47] et celles de Hidaka et col. [42] ont favorisé la valeur $3.8-5.1 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 1750 K. Dans le but de fournir une valeur plus exacte et de diminuer l'incertitude sur la constante de vitesse de la réaction $H + CH_2O \longrightarrow H_2 + HCO$, Friedrichs et ses collaborateurs ont effectué des mesures directes de cette réaction dans un tube à choc en utilisant comme technique d'analyse la détection UV-visible du formaldéhyde [50]. La réaction est investiguée dans l'intervalle de températures 1445-1960 K et des pressions variant de 1.20 atm à 1.43 atm. Les résultats trouvés ainsi que la

méthode de découplage cinétique des constantes de vitesses ont conduit les auteurs à proposer l'expression suivante pour la constante de vitesse :

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

3.1.7. Réactions du radical méthyle (CH₃)

Outre le radical hydroxyméthyle et le formaldéhyde, le radical méthyle peut lui aussi entreprendre plusieurs réactions classées comme importantes dans la chimie détaillée de la combustion. Les réactions entre les radicaux méthyle et les radicaux hydroxyle ainsi que les atomes d'oxygène jouent un rôle notable dans la modélisation des flammes des hydrocarbures ainsi que dans l'oxydation du méthanol [51].

En 2005 Harding et ses collaborateurs ont utilisé la combinaison des méthodes ab initio, la théorie de l'état transitoire vibrationnel et les simulations des trajectoires pour étudier la réaction du radical méthyle avec les atomes d'oxygène [52]. Les calculs ont montré que, pour des pressions élevées et dans l'intervalle de températures 200-2500 K, la constante de vitesse de la réaction CH₃ + O peut se mettre sous la forme : $9.20 \times 10^{-11} T^{0.050} \exp(136/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, avec $R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Jasper et ses collaborateurs en 2007 ont étudié la réaction bimoléculaire CH₃ + OH ainsi que la dissociation du méthanol, dans les conditions de combustion, par le biais des méthodes: théorie de l'état transitoire à réaction de coordonnée variable (VCR) et calculs des multiréférences de la structure électronique (MSE) [53]. Leurs résultats de calcul sont regroupés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Constantes de vitesses calculées à l'aide des méthodes (VCR) et (MSE) selon Jasper et col. [53].

Réaction	A(cm ³ molécules ⁻¹ s ⁻¹)	N	E(cal)
CH ₃ + OH	9.305.10 ⁻¹¹	-0.01761	-16.74
CH ₃ + OH → ³ CH ₂ + H ₂ O	1.638.10 ⁻¹³	2.568	2012
¹ CH ₂ + H ₂ O	2.053.10 ⁻¹²	0.8750	718.7
	2.558.10 ⁻¹⁰	-2.182	163.6
H ₂ + H ₂ CO	2.285.10 ⁻¹¹	0.0	35080
H ₂ + trans-HCOH	2.270.10 ⁻¹⁴	2.61	4477
H ₂ + cis-HCOH	3.153.10 ⁻¹⁴	2.270	4125
H + CH ₃ O	1.594.10 ⁻¹⁰	0.2397	-26.11
H + CH ₂ OH	2.887.10 ⁻¹⁰	0.04166	0.0

3.2. Développement des modèles cinétiques

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

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

Le développement des modèles cinétiques détaillés est une procédure hiérarchique. La base de l'oxydation de n'importe quel hydrocarbure est l'ensemble des réactions mettant en jeu l'hydrogène, l'oxygène, leurs intermédiaires ainsi que leurs produits associés. Ces derniers incluent les atomes H et O, les radicaux hydroxyle (OH) et hydroperoxyde (HO_2), et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ainsi que l'eau. Ce sous-mécanisme détermine les caractéristiques des radicaux responsables des réactions de propagation, des réactions de branchement ainsi que celles de terminaison. Généralement, l'oxydation des espèces oxygénées contenant le carbone suit une série d'étapes fondamentales, commençant par des réactions d'initiation, suivi par l'attaque du radical sur le carburant, produisant ainsi des intermédiaires plus petits, et finalement une chaîne d'étapes de formation d'aldéhydes qui se transforment ensuite en monoxyde ou en dioxyde de carbone $\rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$. Pris en ordre opposé, ces étapes forment la hiérarchie de base de réaction dans un mécanisme cinétique détaillé.

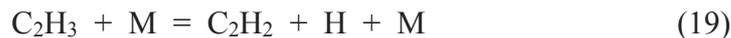
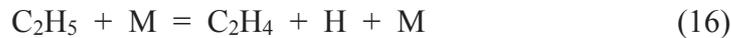
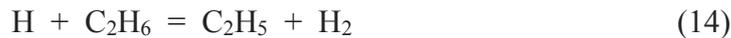
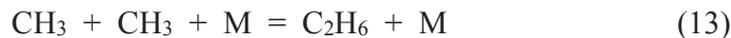
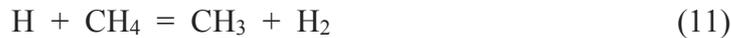
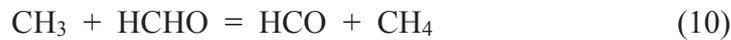
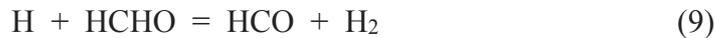
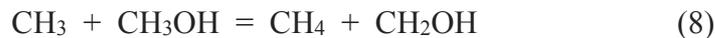
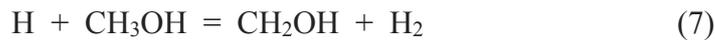
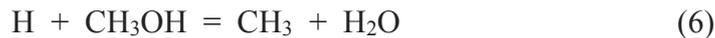
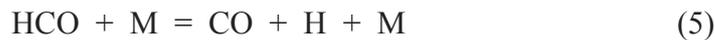
Les principaux modèles qui ont été développés pour l'oxydation et la combustion du méthanol dans les flammes laminaires de prémélange, sont décrits ci-dessous.

3.2.1. Modèle d'Aronowitz

Afin de pouvoir modéliser leurs résultats issus des expériences menées dans un réacteur ouvert, Aronowitz et col [54] ont proposé un mécanisme d'oxydation du méthanol contenant 13 espèces mises en jeu dans 19 réactions élémentaires. Cette séquence de réactions

consiste en réaction d'initiation (réaction 1), de propagation (réactions de 2 à 10), de transfert (réactions 11 et 12) et réaction de terminaison (réaction 13). Les réactions de 14 à 19 expliquent la formation de l'éthylène et de l'acétylène.

Le mécanisme proposé a montré une bonne concordance avec toutes les espèces mesurées sauf le formaldéhyde. Les concentrations mesurées pour cette espèce étaient plus faibles que celles prédites par le mécanisme. Cela peut être attribué au fait que les expressions des constantes de vitesse des réactions de consommation du formaldéhyde n'étaient pas bien choisies. En plus, il faut noter que la dépendance des constantes de vitesse de la pression n'a pas été prise en compte.



3.2.2. Modèle de Westbrook et Dryer

Westbrook et Dryer [55] en 1979 ont développé le premier modèle cinétique détaillé complet de l'oxydation du méthanol. L'adjonction des chemins réactionnels importants dans l'intervalle de températures intermédiaires ou dans celui des températures élevées a produit une reproduction réussie des données issues du réacteur continu et du tube à choc. En utilisant un modèle simplifié de diffusion, les auteurs ont calculé la vitesse de propagation de

la flamme laminaire stœchiométrique et prémélangée du mélange méthanol/air qui admet pour valeur 44 ± 2 cm/s à pression atmosphérique et une température initiale de 298 °K.

Le manque des constantes de vitesse élémentaires ainsi que l'incertitude sur les chemins réactionnels ont été les inconvénients majeurs de ce travail. Plusieurs constantes de vitesse, y compris celles de la décomposition thermique du méthanol (CH_3OH), du radical hydroxyméthyle (CH_2OH), et des réactions d'abstractions de H et OH, ont été estimées dans le contexte de la modélisation détaillée. Le radical méthoxy (CH_3O) a été négligé dans le mécanisme et une importance considérable a été donnée à la réaction de déshydratation du méthanol « $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ » comme une source de méthane et des hydrocarbures en C_2 . Un travail ultérieur [56] a indiqué que cette réaction est négligeable, et d'autres chemins sont suffisants pour expliquer les mesures expérimentales de méthane et des espèces en C_2 . Enfin, il faut mentionner que les effets des réactions dépendantes de la pression n'ont pas été inclus dans ce premier effort de modélisation.

3.2.3. Modèle de Dove-Warnatz

Dove et Warnatz, en 1983, ont proposé un modèle [57,58] qui contient 15 espèces mises en jeu dans 40 réactions élémentaires (voir le Tableau II.3)

Tableau II.3 : Modèle de Dove et Warnatz [57,58].

N°	Réaction	A(cm.mol.s ⁻¹)	n	E (cal/mol)
1	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$	1.2E+17	-0.91	16531
2	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	1.8E+13	0	0
3	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	1.5E+07	2	7560
4	$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$	6.7E+06	2	5574
5	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1.0E+08	1.6	3301
6	$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$	4.6E+08	1.6	18588
7	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.48E+09	1.14	0
8	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	1.5E+10	1.14	17272
9	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	1.6E+15	0	-1000
10	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	1.5E+14	0	1004
11	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	2.5E+13	0	694
12	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	2.0E+13	0	0
13	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.0E+13	0	0
14	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	4.4E+06	1.5	-742
15	$\text{CO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	1.6E+14	0	26340
16	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	6.31E+12	0	19426
17	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	4.0E+13	0	6100
18	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	1.0E+13	0	4689
19	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1.0E+13	0	1700
20	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	3.0E+13	0	0
21	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	1.0E+13	0	7177

N°	Réaction	A(cm.mol.s ⁻¹)	n	E (cal/mol)
22	CH ₃ OH + M → CH ₂ O + H + M	1.0E+14	0	25120
23	CH ₂ O + H → CHO + H ₂	2.5E+13	0	3995
24	CH ₂ O + O → CHO + OH	3.5E+13	0	3517
25	CH ₂ O + OH → CHO + H ₂ O	3.0E+13	0	1196
26	CHO + H → CO + H ₂	2.0E+14	0	0
27	CHO + OH → CO + H ₂ O	5.0E+13	0	0
28	CHO + O ₂ → CO + HO ₂	3.0E+12	0	0
29	CHO + M → CO + H + M	2.5E+14	0	16818
30	CH ₂ O + HO ₂ → CHO + H ₂ O ₂	2.0E+11	0	8000
31	CHO + HO ₂ → CH ₂ O + O ₂	1.0E+14	0	3000
32	CH ₂ O + O ₂ → CHO + HO ₂	2.0E+18	-0.75	48397
33	OH + OH + M → H ₂ O ₂ + M	1.3E+22	-2	0
34	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	2.0E+12	0	0
35	H ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + H	7.3E+11	0	18648
36	H ₂ O ₂ + H → H ₂ + HO ₂	1.7E+12	0	3756
37	H ₂ O ₂ + H → H ₂ O + OH	1.0E+13	0	3588
38	H ₂ O ₂ + O → HO ₂ + OH	2.8E+13	0	4611
39	H ₂ O ₂ + OH → H ₂ O + HO ₂	7.0E+12	0	1435
40	H ₂ O ₂ + M → OH + OH + M	1.2E+17	0	45454
	M = [N ₂]			

Pour valider leurs résultats expérimentaux de la flamme stœchiométrique méthanol-air Pauwels et ses collaborateurs ont appliqué ce modèle [11]. La confrontation des résultats de mesures avec ceux issus du modèle (voir Figures II.1 et II.2) montre que le modèle surestime les fractions molaires du monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène moléculaire (H₂), tandis que l'inverse est observé dans le cas du dioxyde de carbone (CO₂). En plus, les maximums pour CO et H₂ sont localisés dans la même position (d = 1.75 mm) que ce soit dans la flamme réelle ou dans celle simulée. De l'autre côté, pour les radicaux H, O et OH, les profils simulés sont un peu décalés par rapport à ceux mesurés et les valeurs maximales modélisées sont surestimées, plus spécialement pour l'atome d'hydrogène. Ces différences ont été attribuées aux incertitudes des constantes de vitesse des réactions prises en compte dans le modèle, plus particulièrement celles des réactions (29, 17, 22 et 1) qui sont considérées comme très importantes dans la formation-consommation de l'hydrogène atomique.

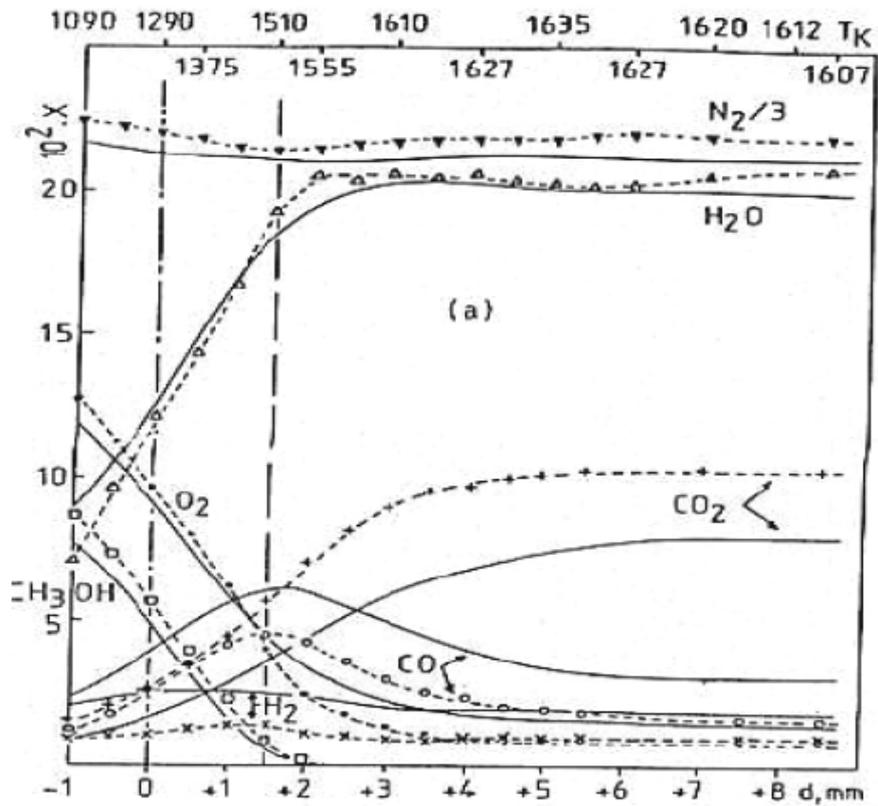


Figure II.1 Profils des fractions molaires des espèces stables dans la flamme stœchiométrique méthanol-air de Pauwels et col. [11].

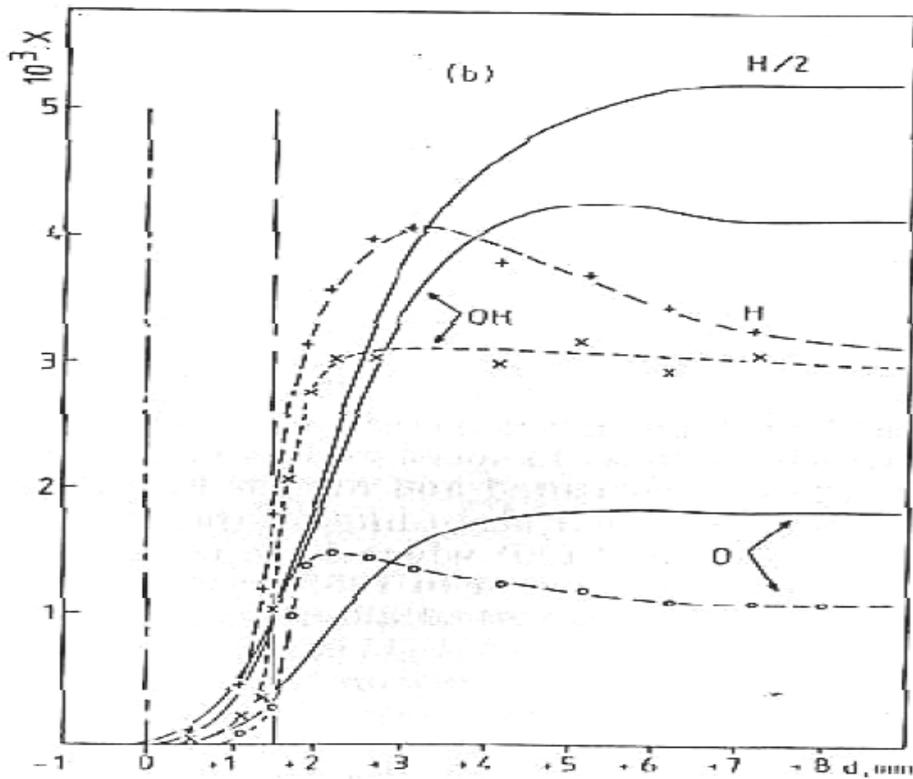


Figure II.2 Profils des fractions molaires des radicaux O, OH et H et de l'hydrogène moléculaire dans la flamme stœchiométrique méthanol-air de Pauwels et col. [11].

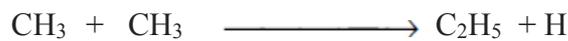
L'étude de sensibilité et la comparaison modèle-expérience ont révélé que le méthanol se dégrade principalement par le biais des réactions (17 et 19) qui produisent toutes les deux le radical hydroxyméthyle qui se décompose rapidement pour donner naissance au formaldéhyde.

Dans les conditions de stœchiométrie, la réaction (17) contribue avec 57% dans la consommation du méthanol alors que la réaction (19) contribue avec 41%. Pour l'oxygène moléculaire (O₂), la comparaison modèle-expérience montre que les réactions (1, 2 et 21) doivent être prises en compte afin de pouvoir interpréter le chemin réactionnel de consommation. Dans la zone réactionnelle, la réaction (21) commence à entrer en compétition avec les deux réactions de branchement (1 et 2) et arrive à consommer 100% de O₂ pour une distance du brûleur de 0.75 mm. En plus, il a été montré que les réactions (9, 12, 31 et 34) mettant en jeu le radical hydroxyméthyle ne présentent qu'une petite influence sur la consommation de O₂. Pour la formation de O₂, les réactions qui se sont révélées importantes sont les réactions (11, 13 et 28). Concernant le système CO/CO₂, la modélisation indique que les réactions (14 et 15) ainsi que celles mettant en jeu le formaldéhyde sont les plus importantes alors que les réactions (26 et 27) ne présentent qu'un rôle mineur. Dans la zone réactionnelle, la réaction (29) présente la plus grande contribution dans la formation de CO (75%). La réaction (28), ayant une vitesse cinq fois moins faible que celle de la réaction (29), est considérée comme la seconde réaction de formation du monoxyde de carbone. Enfin, il faut noter que pour les atomes d'hydrogène, qui jouent un rôle crucial dans la combustion des hydrocarbures, les fractions simulées sont en désaccord avec celles mesurées cela est probablement dû au fait que le schéma cinétique est plus complexe que celui proposé par Dove et Warnatz. Selon le modèle et l'étude de sensibilité, les atomes d'hydrogène, dans la zone de flamme, sont formés principalement par le biais de la décomposition de HCO et de CH₂OH (réactions 22 et 29) et consommés par les attaques compétitives du méthanol (réaction 17) et du radical hydroxyméthyle (réactions 10 et 11), alors que dans la zone des gaz brûlés, le système réactionnel mettant en jeu les quatre paires de réactions directes / indirectes (réactions (1+2), (3+4), (5+6) et (14+15)) devient le chemin le plus important dans la formation de H et entre en compétition avec le chemin de formation de H₂ donné par la séquence :



3.2.4. Modèle de Cribb, Dove et Yamazaki (CDY)

En partant du modèle proposé par Westbrook et Dryer pour l'oxydation du méthanol incluant aussi quelques réactions élémentaires de pyrolyse [55], Cribb, Dove et Yamazaki [59] ont élaboré un autre modèle d'oxydation du méthanol. Cependant, la confrontation des résultats simulés avec ceux mesurés a permis aux auteurs de réduire le modèle initial, en éliminant les réactions qui n'ont pratiquement aucun effet sur les profils de fractions molaires des espèces CH_3O , O_2 , HO_2 , H_2O_2 , C_2H , CH_2 , CH et CO_2 et en ajoutant les trois réactions suivantes :



Le nouveau modèle comprend 18 espèces et 24 réactions dont la majorité ont des constantes de vitesse issues du travail de Warnatz [60] à l'exception de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$ pour laquelle les auteurs ont utilisé la valeur proposée par Spindler et Wagner [61]. La simulation des résultats issus de l'étude de tube à choc a montré que le modèle proposé décrit d'une façon satisfaisante la cinétique de la pyrolyse du méthanol mais il n'arrive pas à refléter les mesures pour les températures élevées (Figure II.3)

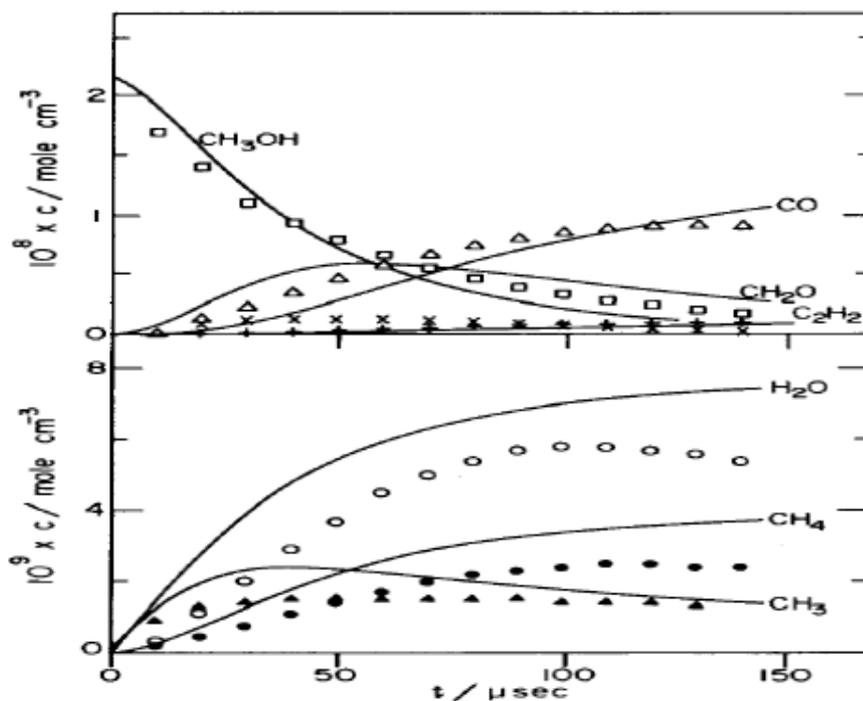


Figure II.3: Comparaison des données du modèle (CDY) avec les mesures du tube à choc [28].

3.2.5. Modèle de Paczko

Paczko et col. [62] ont utilisé la théorie de l'état stationnaire, pour toutes les espèces sauf H_2 , H et CO , pour proposer un mécanisme réduit reflétant la combustion du méthanol dans les conditions des flammes. Dans le mécanisme postulé, basé sur celui de Dove et Warnatz [57,58], la réaction $CH_3 + OH \rightarrow CH_3O$ ainsi que la décomposition thermique du radical méthoxy ont été combinées en une seule réaction ($CH_3 + OH \rightarrow CH_2O + H + H$) ensuite incorporée dans le modèle. Ce nouveau chemin, qui a été proposé par Roth et Just [63], admet un effet de branchement très important conduisant ainsi à des valeurs surestimées pour les vitesses de propagation des flammes. Ainsi il a été suggéré de diviser par 2 le facteur de fréquence de cette réaction. La comparaison du mécanisme réduit avec celui de base a montré que les deux modèles sont presque similaires dans les conditions de modélisation.

3.2.6. Modèle d'Olsson

Ce modèle est le même que celui de Westbrook et Dryer (WD) [55] sauf que la constante de vitesse de la réaction de décomposition monomoléculaire du radical formyle ($HCO + M \rightarrow H + CO + M$) a été multipliée par 5 et que l'espèce tierce utilisée est $[M] = 1.50 [CO_2] + 0.75 [CO] + 6.50 [H_2O] + 1.00 [H_2] + 0.40 [O_2] + 0.40 [N_2] + 1.50 [CH_3OH]$. Le mécanisme proposé a été validé sur les travaux de Vandooren et Van Tiggelen [6,10]. Les résultats de la modélisation révèlent que, dans les trois flammes, les profils de concentrations des espèces donnés par le modèle WD sont décalées de 0.5 mm vers la surface du brûleur par comparaison avec ceux donnés par le mécanisme proposé. Les différences entre les maximums des concentrations, mesurées et calculées, des espèces dépendent fortement de l'espèce en question. Dans flammes 1 et 2, les maximums expérimentaux de l'hydrogène moléculaire sont deux fois plus importants que ceux prédits par le modèle, alors que les pics mesurés de H_2O sont encore plus élevés. La différence la plus marquée est celle entre les maximums, mesurés et calculés, du radical hydroxyméthyle dans les trois flammes. Il a été trouvé que le modèle proposé sous-estime la concentration maximale de CH_2OH par un facteur de 13.5 et il a été suggéré que l'accroissement de la constante de vitesse de la réaction du méthanol par un facteur de trois induit une augmentation du maximum de CH_2OH par un facteur 1.3. Cependant il faut mentionner que ça reste encore très loin de la réalité.

3.2.7. Modèle de Grotheer et Just

Malgré qu'il ne soit pas considéré comme un mécanisme complet, le modèle de Grotheer et ses collaborateurs a été appliqué pour le calcul des vitesses de combustion des flammes laminaires de prémélange ainsi qu'à l'étude des délais d'autoinflammation dans un moteur à allumage commandé [64] où les données des vitesses de combustion issues du

modèle se sont montrés en très bonne concordance avec celles mesurées expérimentalement. De l'autre côté, les coefficients de gradient de sensibilités pour la vitesse de combustion ont permis d'identifier un nombre de réactions importantes, y compris $\text{HO}_2 + \text{H} = \text{produit}$ et la décomposition du radical hydroxyméthyle. En plus, les auteurs ont pu identifier que le rapport de branchement de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, définie comme étant $K_{\text{CH}_2\text{OH}}/K_{\text{total}}$, est un paramètre très important dans le calcul des vitesses de combustion dans la flamme « méthanol-oxygène ». La valeur choisie pour ce rapport afin de donner une concordance optimale avec les mesures est de 0.85. Plusieurs études expérimentales et théoriques indépendantes de la réaction d'abstraction de OH, indiquent une contribution croissante du chemin réactionnel du radical méthoxy avec l'augmentation de température, où le rapport de branchement s'approche de 0.5 pour une température supérieure à 865K.

3.2.8. Modèle de Norton et Dryer

3.2.8.1. Mécanisme d'oxydation

Dix ans après, et afin de contribuer à la résolution des problèmes rencontrés lors du traitement du modèle cinétique proposé par Westbrook et Dryer [55], Norton et Dryer ont amélioré le modèle considéré en utilisant des constantes de vitesse plus récentes ainsi qu'un ensemble consistant de paramètres thermochimiques [65]. Le nouveau mécanisme a été comparé à un ensemble de nouvelles données issues des expériences menées, à pression atmosphérique, dans des réacteurs continus [66], enveloppant la gamme de température 1025-1090K et des richesses variant de 0.6 à 1.6. La concordance améliorée avec les données de réacteur continu a été atteinte, et l'importance du radical hydroperoxyde (HO_2) dans la cinétique d'oxydation du méthanol a été signalée.

3.2.8.2. Mécanisme complet de pyrolyse

En 1990 les mêmes auteurs ont étendu leurs travaux précédents pour développer un modèle complet qui décrit la pyrolyse du méthanol [56]. Bien que ce n'est pas un mécanisme d'oxydation, plusieurs chemins réactionnels importants dans l'oxydation à température élevée sont identiques à ceux trouvées dans les études de pyrolyse. Le mécanisme a été comparé avec succès aux données issues du réacteur statique, du réacteur continu, et ceux du tube à choc.

3.2.9. Modèles de Bradley

En 1982 Bradley et ses collaborateurs ont proposé deux schémas (A et B) basés sur les études théoriques des flammes méthane-air, dans le but de pouvoir interpréter leurs résultats expérimentaux concernant l'oxydation du méthanol [67,68]. Le schéma cinétique « A », présenté ci-dessous, suppose que l'attaque de CH_3OH par H, O et OH donne naissance à

CH₂OH et non plus à CH₃O et que la production de HO₂, qui lui-même donne naissance à H₂O₂, est plus probable à basses températures. La comparaison des données issues de ce schéma réactionnel avec celles mesurées expérimentalement montre que ce modèle est loin de représenter l'oxydation réelle du méthanol. De l'autre côté, le schéma cinétique « B », formé de toutes les réactions comprises dans le schéma « A » plus cinq nouvelles réactions mettant en jeu le radical méthoxy (CH₃O), présente une grande amélioration, par rapport au schéma « A », dans l'interprétation des profils expérimentaux mais reste tous de même insatisfaisant.

Le schéma cinétique « A » implique toutes les réactions et les valeurs numériques des coefficients de vitesse données au tableau II.4. Les coefficients de vitesse des réactions 1-23 dans le tableau II.4 ont été utilisés extensivement dans les modèles cinétiques de flamme par Dixon-Lewis et ses collaborateurs, et validés par rapport à plusieurs études expérimentales. Les réactions 2 et 14 sont particulièrement importantes. Les réactions 24-29 sont celles de CH₃OH et CH₂OH dont les constantes de vitesse ont été soit mesurées expérimentalement [7,10] ou obtenues par modélisation [8,69,70].

Tableau II.4 : Schéma cinétique « A » selon Bradley et col. [12].

N°	Réaction	A(cm.mol.s ⁻¹)	n	E (cal/mol)
1	OH + H ₂ ↔ H ₂ O + H	1.1 × 10 ⁹	1.3	1825
2	H + O ₂ ↔ OH + O	1.8 × 10 ¹⁴	0.0	8450
3	O + H ₂ ↔ OH + H	1.8 × 10 ⁵	2.5	3300
4	H + O ₂ + H ₂ ↔ HO ₂ + H ₂	2.8 × 10 ¹⁸	-0.86	0.0
	H + O ₂ + N ₂ ↔ HO ₂ + N ₂	3.75 × 10 ²⁰	-1.72	0.0
	H + O ₂ + O ₂ ↔ HO ₂ + O ₂	3.0 × 10 ²⁰	-1.72	0.0
	H + O ₂ + H ₂ O ↔ HO ₂ + H ₂ O	9.4 × 10 ¹⁸	-0.76	0.0
	H + O ₂ + CO ↔ HO ₂ + CO	2.1 × 10 ¹⁸	-0.86	0.0
	H + O ₂ + CO ₂ ↔ HO ₂ + CO ₂	4.1 × 10 ¹⁸	-0.86	0.0
	H + O ₂ + CH ₃ OH ↔ HO ₂ + CH ₃ OH	5.6 × 10 ¹⁸	-0.86	0.0
5	H + HO ₂ ↔ OH + OH	2.2 × 10 ¹⁴	0.0	710
6	H + HO ₂ ↔ O + H ₂ O	5 × 10 ¹²	0.0	710
7	H + HO ₂ ↔ H ₂ + O ₂	2.16 × 10 ¹³	0.0	280
8	OH + HO ₂ ↔ H ₂ O + O ₂	1.8 × 10 ¹³	0.0	0.0
9	O + HO ₂ ↔ OH + O ₂	2 × 10 ¹³	0.0	0.0
10	H + H + H ₂ ↔ H ₂ + H ₂	9.2 × 10 ¹⁶	-0.6	0.0
	H + H + N ₂ ↔ H ₂ + N ₂	1.0 × 10 ¹⁸	-1.0	0.0

N°	Réaction	A(cm.mol.s ⁻¹)	n	E(cal/mol)
	H + H+O ₂ ↔ H ₂ + O ₂	1.0×10 ¹⁸	-1.0	0.0
	H + H+H ₂ O ↔ H ₂ + H ₂ O	6.0×10 ¹⁹	-1.25	0.0
	H + H+CO ↔ H ₂ + CO	1.0×10 ¹⁸	-1.0	
	H + H+CO ₂ ↔ H ₂ + CO ₂	5.49×10 ²⁰	-2.0	0.0
	H + H+CH ₃ OH ↔ H ₂ + CH ₃ OH	5.49×10 ²⁰	-2.0	0.0
11	H + OH+M ↔ M + H ₂ O	1.6×10 ²²	-2.0	
	M= H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₃ OH	8 ×10 ²²	-2.0	
	M = H ₂ O	6.2 ×10 ¹⁶	-0.6	
12	H + O+M ↔ OH+ M	3.1×10 ¹⁷	-0.6	
	M= H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₃ OH			
13	OH + OH ↔ O + H ₂ O	K ₁₉ =exp(27.1+1.5×10 ⁻³ ×T)		
14	OH + CO ↔ CO ₂ + H	1.5×10 ⁷	1.3	385
15	O + CO+M ↔ CO ₂ + M	5.4×10 ¹⁵	0.0	2300
	M= H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₃ OH, H ₂ O			
16	H + CO+M ↔ CHO+ M	5×10 ¹⁴	0.0	755
	M= H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₃ OH, H ₂ O			
17	CHO + O ₂ ↔ HO ₂ + CO	3.3×10 ¹³	-0.4	0.0
18	CHO + H ↔ H ₂ + CO	1.2×10 ¹⁴	0.0	0.0
19	CHO + OH ↔ H ₂ O+ CO	1×10 ¹⁴	0.0	0.0
20	CHO + O ↔ OH + CO	3×10 ¹³	0.0	0.0
21	CH ₂ O + H ↔ CHO+ H ₂	1×10 ⁴	3.0	700
22	CH ₂ O + OH ↔ CHO+ H ₂ O	3×10 ¹³	0.0	600
23	CH ₂ O + O ↔ CHO+ OH	1.8×10 ¹³	0.0	1540
24	CH ₃ OH + OH ↔ CH ₂ OH+ H ₂ O	2 ×10 ¹³	0.0	854
25	CH ₃ OH + O ↔ CH ₂ OH+ OH	2 ×10 ¹³	0.0	2357
26	CH ₃ OH + H ↔ CH ₂ OH+ H ₂	2 ×10 ¹³	0.0	3067
27	CH ₂ OH + H ↔ H ₂ + CH ₂ O	2 ×10 ¹⁴	0.0	0.0
28	CH ₂ OH + O ₂ ↔ CH ₂ O + HO ₂	1 ×10 ¹⁴	0.0	3019
29	CH ₂ OH + M ↔ CH ₂ O+ H + M	5 ×10 ¹⁴	0.0	12642
	M= H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₃ OH, H ₂ O			

3.2.10. Modèle de Egolfopoulos

Un travail plus récent visant à écrire un mécanisme complet de l'oxydation du méthanol est basé principalement sur les mesures de la vitesse de combustion dans la flamme laminaire prémélangée « méthanol-air » englobant une large gamme de températures et de pressions initiales [71]. Une concordance excellente a été atteinte pour la vitesse de combustion et l'ensemble des données issues du réacteur continu à pression atmosphérique [66]. La concordance avec les expériences de Bowman, concernant les mesures de délai d'allumage dans les tubes à choc [72], a été moins satisfaisante et seulement un petit sous ensemble de données a été rapporté. Les profils des concentrations des espèces issus de la modélisation de ce modèle ont été comparés avec ceux donnés par les expériences des flammes laminaires de Vandooren et Van Tiggelen [6,10], de Pauwels et ses collaborateurs [11] et de Bradley [12]. Cependant la technique de calcul n'était pas mentionnée ce qui rend le jugement de l'exactitude et la performance de ce modèle à reproduire les flammes laminaires très difficile.

Malheureusement, les produits de la réaction $\text{CH}_3 + \text{OH}$ ont été incorrectement attribués comme étant ceux de la réaction $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$ [52], ce qui a induit le fait que le coefficient résultant de la constante de vitesse de la réaction inverse est plus important que celui réellement observé, ce qui affecte significativement les résultats calculés. Avec le chemin réactionnel proposé, le mécanisme calcule des vitesses de combustion en désaccord avec les mesures expérimentales trouvées par les auteurs. L'erreur augmente également l'importance relative de la chimie des espèces en C_2 due à la vitesse de production plus élevée de CH_3 et altère la sensibilité des calculs du rapport de branchement de la réaction :



3.2.11. Modèle d'Aniolek et Wilk

Le modèle proposé par Aniolek et Wilk [73] contient 10 espèces mises en jeu dans 9 réactions élémentaires. La validation de ce mécanisme a été réalisée par comparaison avec les résultats expérimentaux des deux chercheurs lors de leur étude sur l'oxydation du méthanol dans un réacteur fermé opérant à une température entre 650 et 700 K, une pression de 700 torr et des richesses allant de 0.5 à 1.5. Les résultats trouvés ont montré que la réaction d'oxydation du méthanol ne peut commencer qu'à une température supérieure à 665 K. Selon ce modèle, la consommation du méthanol s'initie par abstraction des atomes d'hydrogène via l'oxygène moléculaire $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2$ produisant ainsi les radicaux hydroxyméthyle et hydroperoxyde. Ce dernier commence la réaction en chaîne par action sur le méthanol $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$. Le radical hydroxyméthyle est ensuite oxydé selon la réaction

$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ et l'hydrogène aldéhydique labile du formaldéhyde formé entreprend ensuite des réactions d'abstraction avec HO_2 et O_2 produisant le radical formyle: $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO} + \text{HO}_2$. Le radical formyle est ensuite oxydé en monoxyde de carbone $\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$ qui sera ensuite transformé en dioxyde de carbone selon la réaction $\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$ plus prépondérante, dans le cas des faibles températures, que la réaction $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$.

Enfin, il faut noter que l'inconvénient majeur de ce modèle est qu'il ne reflète l'oxydation du méthanol que dans un intervalle de température très restreint (650-700 K).

3.2.12. Modèle de Held et Dryer

Un travail récent a été publié par Held et Dryer [74]. Les auteurs ont développé un mécanisme complet pour l'oxydation du méthanol dans les tubes à choc, les réacteurs ouverts, les réacteurs statiques, et les flammes laminaires prémélangées. Le mécanisme cinétique détaillé, développé initialement par comparaison aux données issues du réacteur ouvert à des températures basses et intermédiaires (<1100K), a été ensuite étendu par comparaison aux données issues du tube à choc, et du réacteur statique. Le chemin réactionnel et l'analyse de sensibilité ont été utilisés pour identifier les chemins contrôlant la réaction et les constantes de vitesse et pour indiquer les réactions qui nécessitent une étude plus approfondie. Le modèle comprend les sous mécanismes de $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$, de CH_2O , de CH_3OH , de $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$ et les réactions de formations de l'acide formique et du 1,2-éthanediol (éthylène glycol) (espèces mineures) et un simple sous mécanisme des espèces en C_2 . Ce modèle est composé de 40 espèces mises en jeu dans 95 réactions.

3.2.12.1. Validation du modèle dans les conditions de flammes

La validation du modèle a été faite par comparaison avec les mesures de Vandooren et Van Tigglen pour la flamme II [6,10] (voir Tableau 2.1 pour les conditions initiales de cette flamme). D'après les résultats de la modélisation, un certain changement spatial de profils est évident près de la surface du brûleur Figure II.4, cet effet a été attribué au fait que la température est mesurée par un thermocouple chromel-alumel dont la jonction présente un diamètre de 1 mm environ, ce qui entraîne une incertitude sur la mesure expérimentale de la température qui est imposée dans le code de calcul PREMIX. D'autre part, les réactions catalytiques qui peuvent se produire à la surface du brûleur et modifier ainsi la chimie de la flamme, ne sont pas prises en compte par le code de calcul. En plus, il a été constaté que les profils d'espèces en désaccord significatif sont ceux de l'hydrogène et du radical CH_3O (somme des fractions molaires des radicaux méthoxy et d'hydroxyméthyle). L'analyse de sensibilité indique que la réaction de branchement $\text{H} + \text{O}_2$ (1), la réaction d'abstraction $\text{H}_2 +$

OH (3), et le rapport de branchement entre les produits de la réaction $\text{HO}_2 + \text{H}$ (10 et 11) ont des influences importantes sur la fraction molaire de l'hydrogène moléculaire. Etant donné l'incertitude relative dans les constantes de vitesse pour ces réactions, le rapport de branchement de $\text{HO}_2 + \text{H}$ apparaît une source probable de divergence.

Le profil du radical méthoxy « CH_3O » est sur estimé par un facteur d'environ 2.5, ce radical est supposé l'espèce dominante dans la flamme due à sa réaction relativement lente avec l'oxygène par rapport à l'hydroxyméthyle. Le rapport de branchement de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ (83 et 84) induit une influence significative sur la fraction molaire de « CH_3O », avec des contributions moindres des constantes de vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ (47) et de la décomposition thermique de CH_3O (42).

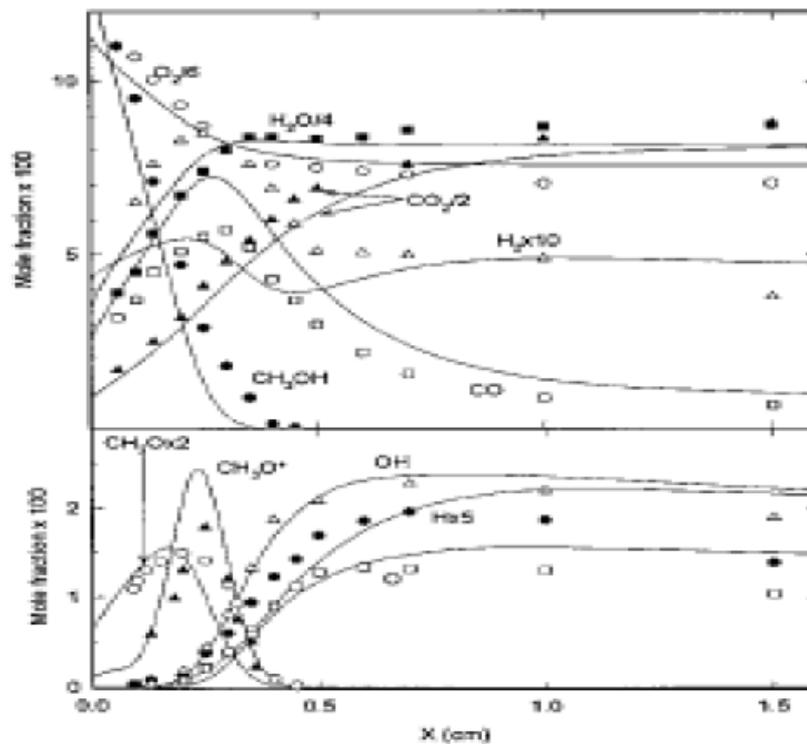
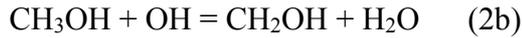


Figure II.4: Comparaison des profils des fractions molaires des espèces mesurés et calculés pour la flamme II de Vandooren et Van Tigglen [10].

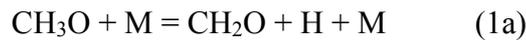
3.2.13. Modèle de Lindstedt et Meyer

Le modèle proposé se base sur la compilation des modèles de Westbrook et Dryer, Norton et Dryer, Egolfopoulos et Grotheer et Just. Il est formé de 52 espèces mises en jeu dans 362 réactions élémentaires équilibrées. Dans ce mécanisme le problème de l'évaluation précise des degrés de branchement a été évoqué, plus spécialement pour les réactions:



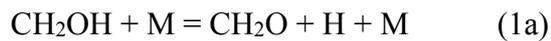


D'après la littérature le degré de branchement $k_{b1} = (k_{1a} + k_{1b})/(k_{2a} + k_{2b})$ varie entre 0.2 et 1.5 à 1500 K. La valeur choisie dans ce travail est 0.2 proche de celle considéré dans les travaux de Held et Dryer et Grotheer et Just mais notablement différente de celle considérée par Egolfopoulos (1.3). de même pour les degré de branchement individuels des chemins considérés, la valeur choisie pour $k_{b2} = k_{1a}/(k_{1a} + k_{1b})$ est de 0.8. De l'autre côté, il est connu que les vois d'oxydation des radicaux hydroxyméthyle et méthoxy présentent des différence importantes. Pour les réactions du radical méthoxy:



le degré de branchement $k_{b3} = k_{1a}/k_{1b}$ a été le sujet d'un débat entre les chercheurs dans le domaine de la combustion. les valeurs recueillies pour ce degré varient de 0.65 à 9.2 à 1500 K. Dans le présent travail une valeur proche de 9.2 a été considérée.

L'analyse de sensibilité révèle que dans les conditions de cette étude, les réactions



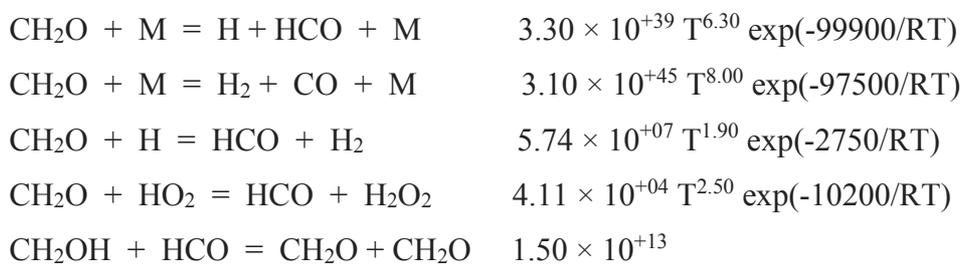
sont les plus sensibles dans le sous mécanisme du radical hydroxyméthyle. La suggestion de Grotheer et Just pour la réaction (1a) est dix fois plus faible que celle de Hidaka et ses collaborateurs [75] à une température supérieure ou égale à 2000 K. Dans cette étude, la valeur recommandée par Hidaka a été retenue.

La validation du modèle proposé a été validé sur les résultats issus des travaux de Vandooren et Van Tiggelen [6,10]. Les résultats trouvés montrent que l'accord entre les données expérimentales et les calculs, dans le cas de la flamme pauvre, est excellent. cependant, les concentrations calculées, dans le cas du radical hydroxyméthyle, sont inférieures à celles mesurées, alors que celles du radical méthyle sont deux fois plus importantes que les données des mesures.

3.2.14. Modèle de Li

Comme mécanisme de départ, le modèle de Held et Dryer [74] a été utilisé en 2007 par Li et ses collaborateurs lors du développement de leur mécanisme [76]. Les auteurs ont modifié quelques paramètres thermochimiques et quelques constantes de vitesses afin de refléter les données cinétiques récentes. Dans ce cadre, le sous mécanisme de H_2/O_2 de Held et Dryer a été remplacé par celui des auteurs qui a été déjà validé dans un large intervalle de conditions pratiques [77]. En outre, la chaleur de formation du radical OH a été prise selon les recommandations de Ruscic et col. [78], qui sont en très bon accord avec des mesures

expérimentales récentes [79]. En plus de la révision associée aux composants du sous mécanisme H_2/O_2 , les auteurs ont effectué plusieurs autres modifications dans le mécanisme de base. Les propriétés thermochimiques du radical CH_2OH , incluant l'enthalpie de formation, l'entropie standard et la capacité calorifique à différentes températures, ont été mises à jour selon les recommandations de Johnson et Hudgens [80] et écrites sous formes d'un polynôme à 14 coefficients. La réaction $CO + OH = CO_2 + H$, qui est une réaction très importante dans la modélisation de la combustion, du moment qu'elle présente le chemin principal de la conversion de CO vers CO_2 , a été considérée comme une réaction dépendante de la pression et sa constante de vitesse a été obtenue en ajustant toutes les mesures expérimentales disponibles dans la littérature, l'expression obtenue est $k = 2.23 \times 10^{+05} T^{1.90} \exp(+1160/RT)$. En outre, les deux réactions mettant en jeu le radical formyle $HCO + M = H + CO + M$ et $HCO + O_2 = HO_2 + CO$ ont été elles aussi révisées, la constante de vitesse de la première réaction a été calculée en utilisant la méthode des moindres carrés ($k = 4.75 \times 10^{+11} T^{0.70} \exp(-14900/RT)$), tandis que celle de la seconde réaction a été basée sur les travaux de Timonen et col. [81] et a pour expression $k = 7.58 \times 10^{+12} \exp(-4100/RT)$. En plus de la modification des constantes de vitesses des réactions citées ci-dessus, d'autres réactions importantes pour le système CH_2O/O_2 ont été mises à jour en se basant sur des vitesses récentes:



Le modèle ainsi obtenu comprend 18 espèces mises en jeu dans 84 réactions réversibles. Ce modèle a été validé en utilisant les mesures expérimentales, réalisées dans un réacteur ouvert, par Aronowitz et ses collaborateurs [69]. La comparaison du modèle avec l'expérience montre clairement que ce modèle est plus performant que le mécanisme original dans l'interprétation des résultats du réacteur ouvert Figure II.5. Cependant aucune comparaison pour les flammes n'a été faite.

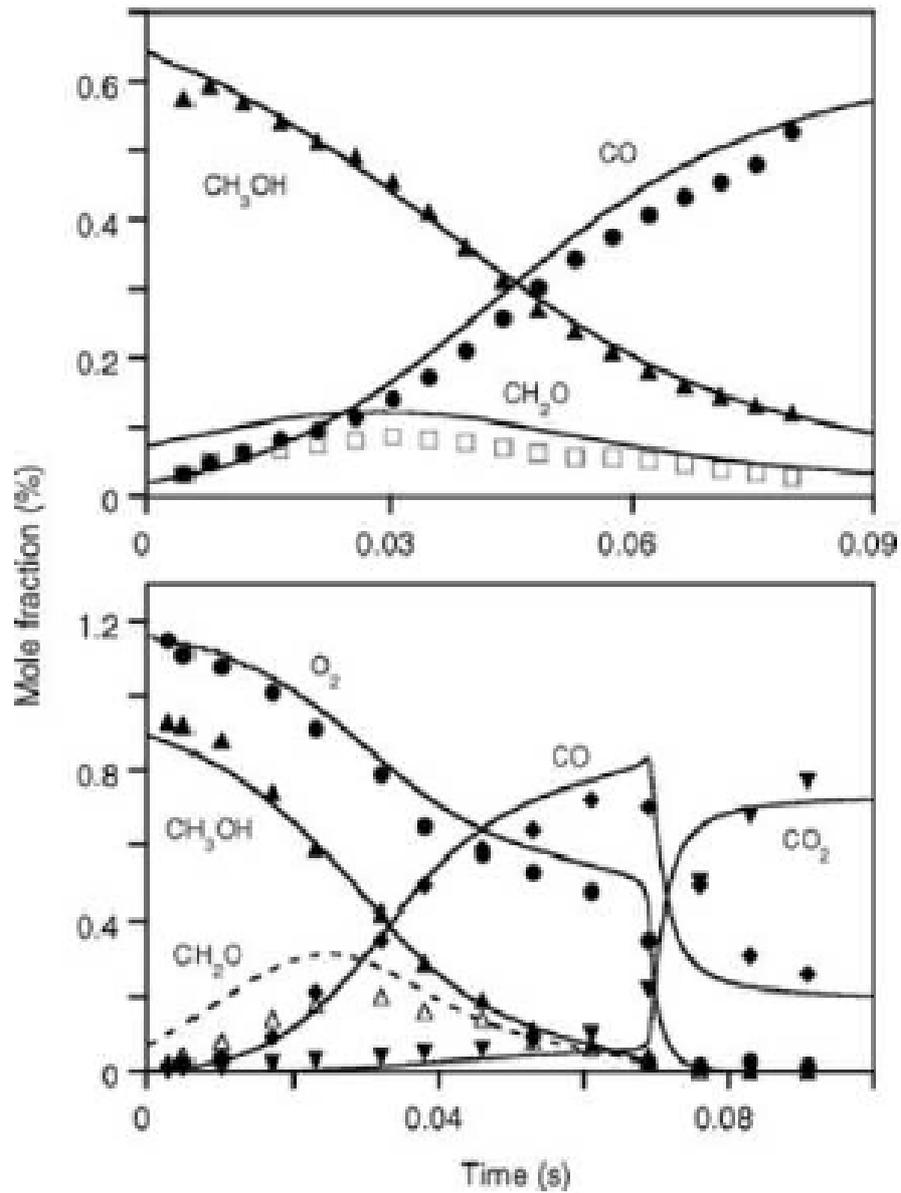


Figure II.5 : Comparaison des profils modèle-expérience d'Aronowitz [69].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. U. Alzueta, R. Bilbao, et M. Finestra, Methanol Oxidation and Its Interaction with Nitric Oxide, *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 724.
- [2] X. Zhai, J. Shamoto, H. Xie, Y. Tana, et Y. Han, Noritatsu Tsubaki c Study on the deactivation phenomena of Cu-based catalyst for methanol synthesis in slurry phase, *Fuel* **2008**, *87*, 430
- [3] J.F. Griffiths, B.F. Gray et P. Gray, *Proc. Comb. Inst.*, **13** (1971) 239.
- [4] E. Poitrat, Biocarburant, *Technique de l'ingénieur, traité Génie énergétique*, France, **2009**, BE 8 550.
- [5] R. Akrich, C. Vovelle et R. Delbourgo, *Combust. Flame*, **32** (1978) 171.
- [6] J. Vandooren, V. P. Balakhin et P. J. Van Tiggelen, *Arch. Combust.*, **1** (1981) 229.
- [7] L. L. Andersson, B. Christenson, A. Høglund, J. O. Olsson et L. G. Rosengren, *Prog. Astro. Aero.*, **95** (1984) 164.
- [8] J. O. Olsson, L. S. Karlsson et L. L. Andersson, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 1458.
- [9] J.-F. Pauwels, M. Carlier et L.-R. Sochet, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 4330.
- [10] J. Vandooren et P. J. Van Tiggelen, *18th Symp. (Int.) Comb.*, (1981) 473.
- [11] J.-F. Pauwels, M. Carlier, P. Devolder et L.-R. Sochet, *Comb. Sci. And Tech.*, **64** (1989) 97.
- [12] D. Bradley, G.D. Lewis, S. El-Din Habik, L.K. Kwa et S. El-Cherif, *Combust. Flame*, **85**(1991) 105.
- [13] K. M. Bell and C.F.H. Tipper, The slow combustion of methyl alcohol. A general investigation, *Proc. Roy. Soc. London A*, **238** (1956) 256-268.
- [14] D.F. Cooke, M.G. Dodson, and Alan Williams, A shock-tube study of the ignition of methanol and ethanol with oxygen, *Combust. Flame*, **16** (1971) 233-236.
- [15] W.S. Xia, R.S. Zhu, M.C. Lin and A.M. Mebelb, Low-energy paths for the unimolecular decomposition of CH₃OH: A G2M/statistical theory study, *Faraday Discuss.*, **119**(2001) 191-205.
- [16] P.-F. Lee, H. Matsui, D.-W. Xu, and N.-S. Wang, Thermal decomposition and oxidation of CH₃OH, *J. Phys. Chem. A* **117** (2013) 525-534.
- [17] J. Hagele, K. Lorenz, D. Rhasa, and R. Zellner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87** (1983) 1023.
- [18] U. Meier, H. H. Grotheer, and T. Just, *Chem. Phys. Lett.*, **106** (1984) 97.
- [19] U. Meier, H. H. Grotheer, G. Riekert, and T. Just, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**

- (1985) 325.
- [20] W.P. Hesst and F.P. Tully, Hydrogen-atom abstraction from methanol by OH, *J. Phys. Chem.*, 93(1989) 1944-1947.
- [21] W. Tsang, Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 2. Methanol., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16 (1987) 471-508.
- [22] J. F. Bott and N. Cohen, A shock tube study of the reactions of the hydroxyl radical with several combustion species, *Int. J. Chem. Kin.*, 23 (1991) 1075-1094.
- [23] H.H. Grotheer, S. Kelm, H.S.T. Driver, R.J. Hutcheon, R.D. Lockett, G.N. Robertson, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 96 (1992) 1360.
- [24] G. Lendvay, T. Bérces, F. Márta, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 1588.
- [25] J.A. Kerr, M.J. Personage, *Evaluated kinetic data on gas-phase hydrogen transfer reactions of methyl radicals*, Butterworth: London, 1976; p 95.
- [26] T. Doba, K.U. Ingold, W. Siebrand, T.A. Wildman, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 78 (1984) 175.
- [27] J.T. Jodkowski, M.T. Rayez, and J.C. Rayez, Theoretical study of the kinetics of the hydrogen abstraction from methanol. 3. Reaction of methanol with hydrogen atom, methyl, and hydroxyl radicals, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 3750-3765.
- [28] S.J. Klippenstein, L.B. Harding, M.J. Davis, A.S. Tomlin, R.T. Skodje, Uncertainty driven theoretical kinetics studies for CH₃OH ignition: HO₂ + CH₃OH and O₂ + CH₃OH, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 351-357.
- [29] I.M. Alecu and D.G. Truhlar, Computational study of the reactions of methanol with the hydroperoxyl and methyl Radicals. 1. Accurate thermochemistry and barrier heights, *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 2811-2829.
- [30] I.M. Alecu and D.G. Truhlar, Computational study of the reactions of methanol with the hydroperoxyl and methyl Radicals. 2. Accurate thermal rate constants, *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 14599-14611.
- [31] A. Campion, F.J. Williams, *Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7633.
- [32] S. L. Peukert and J. V. Michael, High-temperature shock tube and modeling studies on the reactions of methanol with D-atoms and CH₃-radicals, *J. Phys. Chem. A*, 117 (2013) 10186-10195.
- [33] W. Ren, E. Dames, D. Hyland, D.F. Davidson, R.K. Hanson, Shock tube study of methanol, methyl formate pyrolysis: CH₃OH and CO time-history measurements, *Combust. Flame* 160 (2013) 2669-2679.
- [34] P.S. Veloo, Y.L. Wang, F.N. Egolfopoulos, C.K. Westbrook, A comparative

- experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames. *Combust. Flame* 157 (2010) 1989-2004.
- [35] D.L. Baulch, C.T. Bowman, C.J. Cobos, R.A. Cox, T. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, et al. Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34 (2005) 757-1397.
- [36] H. H. Grotheer et T. Just, *Combust. Sci. and Tech.*, 91 (1993) 15.
- [37] D. Rhasa et R. Zellner, *Chem. Phys. Lett.*, 132 (1986) 474.
- [38] C.K. Westbrook et F.L. Dryer, *Comb. Sci. Tech.*, 20 (1979) 215.
- [39] J. Warnatz, *Combustion Chemistry*, Gardiner, W. C., Ed., Springer-Verlag, New York, 1984, Chapitre 5.
- [40] J.P. Buxton et C.J.S. Simpson, *Chem. Phys. Lett.*, 128 (1986) 577.
- [41] T.K. Choudhury et M.C. Lin, *Combust. Sci. Technol.*, 64 (1989) 19.
- [42] Y. Hidaka, T. Taniguchi, T. Kamesawa, H. Masaoka, K. Inami et H. Kawano, *Int. J. Chem. Kinet.*, 25 (1993) 305.
- [43] A.M. Dean, R.L. Johnson et D.C. Steiner, *Combust. Flame*, 37 (1980) 41.
- [44] L.O. de Guertechin, J. Vandooren et P.J. Van Tiggelen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 92 (1983) 663.
- [45] S. Hochgreb et F.L. Dryer, *Combust. Flame*, 91 (1992) 257.
- [46] B. Eiteneer, C.-L. Yu, M. Goldenberg et M. Frenklach, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 5196.
- [47] E.A. Irdam, J.N. Kiefer, L.B. Harding et A.F. Wagner, *Int. J. Chem. Kinet.*, 25 (1993) 285.
- [48] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J.A. Kerr, T. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker et J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23 (1994) 847.
- [49] W. Tsang et R.F. Hampson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15 (1986) 1087.
- [50] G. Friedrichs, D.F. Davidson et R.K. Hanson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 34 (2002) 374.
- [51] R.D. Pereira, D.L. Baulch, M.J. Pilling, S.H. Robertson et G. Zeng, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 9681.
- [52] L.B. Harding, S.J. Klippenstein et Y. Georgievskii, *Proc. Comb. Inst.*, 30 (2005) 985.
- [53] A.W. Jasper, S.J. Klippenstein, L.B. Harding et B. Ruscic, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 3932.
- [54] D. Aronowitz, D. W. Naegeli, and I. Glassman, *Kinetics of the pyrolysis of methanol*, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 2555-2559.

- [55] C. K. Westbrook et F. L. Dryer, *Combust. Sci. And Tech.*, 20 (1979) 125.
- [56] T. S. Norton et F. L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.*, 22 (1990) 219.
- [57] J.E. Dove et J. Warnatz, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 87 (1983) 1040.
- [58] R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin et J.A. Miller, Technical Report SAND86-8246, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 1986.
- [59] P.H. Cribb, J.E. Dove et S. Yamazaki, 20th Symp. (Int.) Comb., (1984) 779.
- [60] J. Warnatz, Survey of Rate Coefficients in the C/H/O System, SAND83-8606, Sandia National Laboratories, 1983.
- [61] K. Spindler et H. G. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 86 (1982) 2.
- [62] G. Paczko, P.M. Lefdal and N. Peters, Reduced reactions schemes for methane, methanol and propane flames, *Int. Symp. Combust.*, 21 (1986) 739-748.
- [63] P. Roth and T. Just, *Int. Symp. Combust.*, 20 (1985) 807.
- [64] H. S. T. Driver, R. J. Hutcheon, R. D. Lockett, G. N. Robertson, H. H. Grotheer et S. Kelm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96 (1992) 1360.
- [65] T.S. Norton et F.L. Dryer, *Combust. Sci. Technol.*, 63 (1989) 107.
- [66] T. S. Norton, The Combustion of Simple Alcohol Fuels, Ph.D. dissertation, Princeton University, 1989.
- [67] G. Dixon-Lewis et S.M. Islam, 19th Symp. (Int.) Comb., (1982) 283.
- [68] G. Dixon-Lewis, J. Warnatz et W. Jager, *Complex Chemical Reaction Systems, mathematical Modelling And Simulation*, (Eds.), Springer-Verlag: New York, 1986.
- [69] D. Aronowitz, R. J. Santoro, F. L. Dryer et I. Glassman, 17th Symp. (Int.) Combust., 633(1979).
- [70] C.K. Westbrook et F.L. Dryer, *Comb. Sci. Tech.*, 20 (1979) 215.
- [71] F. N. Egolfopoulos, D. X. Du et C. K. Law, *Combust. Sci. and Tech.*, 83 (1992) 33.
- [72] T. Bowman, *Combust. Flame*, 25 (1975) 343.
- [73] W. Aniolek and R.D. Wilk, Preflame oxidation characteristics of methanol, *Energy Fuels* 9 (1995) 395-405.
- [74] T.J. Held et F.L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.*, 30 (1998) 805.
- [75] Y. Hidaka, T. Oki, and H. Kawano, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7134.
- [76] J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, M. Chaos, F.L. Dryer et J.J. Scire, *Int. J. Chem. Kinet.*, 39 (2007) 109.
- [77] J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov et F.L. Dryer, A Comprehensive Kinetic Mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH Combustion *Int. J. Chem. Kinet.*, 36 (2004) 565.
- [78] B. Ruscic, A.F. Wagner, L.B. Harding, R.L. Asher, D. Feller, D.A. Dixon, K.A.

Peterson, Y. Song, X. Qian, C. Ng, J. Liu, W. Chen et D.W. Schwenke, *J. Phys.Chem. A*, 106 (2002) 2727.

[79] J.T. Herbon, R.K. Hanson, D.M. Golden et C.T. Bowman, *Proc. Combust. Inst.*, 29 (2002) 1201.

[80] R.D. Johnson et J.W. Hudgens, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 19874.

[81] R.S. Timonen, E. Ratajczak et D. Gutman, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 651.

1. INTRODUCTION

Le premier objectif de la modélisation est de reproduire des résultats expérimentaux à partir d'un mécanisme chimique postulé au préalable. Suivant que les données cinétiques à modéliser seront globales (chaleur de réaction, vitesse propagation de flamme, délais d'auto-inflammation,...) ou détaillées (profils d'évolution des espèces moléculaires et radicalaires,...), le schéma du mécanisme cinétique utilisé sera plus ou moins détaillé. A ce titre, on distingue différents types de mécanismes chimiques, les mécanismes moléculaires (globaux et semi - globaux) et les mécanismes détaillés. La comparaison entre les résultats issus de la modélisation et les mesures expérimentales permet de tester le mécanisme postulé dans des conditions expérimentales bien définies. Lorsque l'accord modélisation / expérience est satisfaisant, le mécanisme est alors validé. Dans le cas contraire, les désaccords observés permettent d'optimiser et d'affiner le schéma cinétique. L'objectif final reste la volonté de disposer d'un mécanisme chimique plus ou moins détaillé, validé dans une gamme de conditions expérimentales la plus large possible, et permettant de prévoir l'évolution d'un système chimique réactif spécifique [1].

Dans le but de décrire le mécanisme d'oxydation du méthanol, quelques modèles détaillés ont été proposés et discutés. Westbrook et Dryer [2] ont développé un mécanisme pour l'oxydation du méthanol, applicable à des températures de 1000 à 2200 K, des pressions de 1 à 5 atm et des richesses de 0,05 à 3,0. Cependant, ce travail a été entravé par un manque de constante de vitesse et des informations sur le chemin réactionnel. Dove et Warnatz [3] ont proposé un nouveau mécanisme contenant 15 espèces et 40 réactions élémentaires qui a été utilisé par Pauwels et col.[4] pour simuler les données de la flamme stœchiométrique méthanol-air. Il a été constaté que le modèle surestime les concentrations de CO et H₂ par rapport à celles mesurées alors que l'inverse est vrai pour les profils de CO₂. Une nouvelle étude sur l'oxydation du méthanol est devenue disponible, le modèle Westbrook et Dryer a été modifié par Norton et Dryer [5]. Un meilleur accord avec les données du réacteur ouvert a été observé, et l'importance du radical hydroperoxyde (HO₂) dans la cinétique d'oxydation du méthanol a été remarquée. Un mécanisme d'oxydation du méthanol plus récent a été construit par Egolfopoulos, Du et Law [6]. Les auteurs ont constaté que leur modèle prédit très bien à la fois la vitesse de la flamme laminaire et l'ensemble des données du réacteur à écoulement continu sous la pression atmosphérique [7]. Néanmoins, la capacité du modèle à prédire les mesures des délais d'auto-inflammation dans le tube à chocs de Bowman a été remise en question [8]. Récemment, Held et Dryer, en utilisant une procédure hiérarchique, ont développé un modèle cinétique détaillé. Il a été trouvé que ce modèle reproduit de façon

satisfaisante des mesures à partir de quatre types d'expériences différentes (des réacteurs statiques, des réacteurs ouverts, des tubes à choc et des flammes laminaires) sur un large intervalle de température, de pression et de richesse. Cependant, dans les flammes de prémélange, il ne reproduit pas les profils de H et H₂ avec une bonne précision [9]. Ces résultats suggèrent que, malgré les efforts considérables consacrés à l'oxydation du méthanol, des aspects importants de sa chimie ne sont toujours pas résolus en particulier à des températures élevées.

Afin d'avoir une compréhension plus détaillée sur l'oxydation du méthanol à basse pression et haute température, nous avons construit un modèle cinétique chimique détaillé et validé par comparaison à des données et des modèles disponibles dans la littérature.

2. DESCRIPTION GENERALE DU MECANISME D'OXYDATION DU METHANOL

En se basant sur la chimie de combustion de H₂, CO, CH₂O, et CH₃OH, un mécanisme détaillé pour l'oxydation du méthanol a été mis au point de façon hiérarchique. Les sous-mécanismes de réaction de chacune des espèces mentionnées ci-dessus utilisés ici sont basés sur des études déjà publiées. Le mécanisme a été développé par l'évaluation de l'importance de chaque espèce et chaque étape de réaction pour les réactions chimiques par analyse de sensibilité. Les espèces et les étapes de réaction sans importance ont été judicieusement supprimées.

Pour chaque réaction élémentaire, les constantes de vitesse proposées dans la littérature ont été testées et leur influence sur les profils de fractions molaires d'espèces stables et instables dans les différentes flammes étudiées était vérifiée. Pour chaque réaction élémentaire, la constante de vitesse donnant le meilleur accord entre les profils expérimentaux et modélisés pour différentes espèces a été choisie. D'autre part, il a été constaté que les réactions du sous-mécanisme de C₂ ainsi que CH et CH₂ (à l'état singulet et triplet) n'ont pas d'effets significatifs sur les profils de concentration des espèces stables et intermédiaires, raison pour laquelle elles n'ont pas été prises en compte dans notre modèle. Mêmes tendances ont été rapportées par plusieurs auteurs [10-12], pour la combustion du méthanol, dans presque toutes les conditions d'intérêt pratique. En tenant compte de toutes ces observations, un mécanisme cinétique homogène détaillé contenant 21 espèces impliquées dans 115 réactions élémentaires a été développé pour l'oxydation du méthanol CH₃OH en phase gazeuse (tableau III.1).

Tableau III.1 Mécanisme d'oxydation du méthanol.

N°	Reaction	A	n	E	ref
1	H+O ₂ =OH+O	1.900E+14	0.0	16812.0	[13]
2	H+H+M=H ₂ +M Ar/0.63/CH ₄ /2.00/	1E+18	-1.0	0.0	[14]
3	O+O+M=O ₂ +M H ₂ O/15.4/CO/1.75/CO ₂ /3.6/CH ₄ /2.0/H ₂ /2.4/Ar/0.84/	1.20E+17	-1.0	0.0	[15]
4	H ₂ +O ₂ =OH+OH	1.700E+13	0.0	47780.0	[16]
5	O+H ₂ =OH+H	3.870E+04	2.7	6260.0	[17]
6	H+O ₂ +M=HO ₂ +M CO/0.75/ CO ₂ /1.5/	2.800E+18	-0.9	0.0	[18]
7	H+OH+M=H ₂ O+M H ₂ O/3.65/ CH ₄ /2.0/ H ₂ /0.73/Ar/0.38/	2.20E+22	-2.0	0.0	[19]
8	H ₂ +OH=H ₂ O+H	2.161E+08	1.51	3430.0	[20]
9	OH+OH=O+H ₂ O	3.570E+04	2.4	-2110	[21]
10	HO ₂ +H=O ₂ +H ₂	1.660E+13	0.0	820	[22]
11	HO ₂ +H=OH+OH	7.080E+13	0.0	300	[22]
12	H+HO ₂ =H ₂ O+O	3.010E+13	0.0	1721.0	[13]
13	H+H+H ₂ =H ₂ +H ₂	9.00E+16	-0.6	0.0	[19]
14	H+H+H ₂ O=H ₂ +H ₂ O	6.00E+19	-1.3	0.0	[19]
15	H+H+CO ₂ =H ₂ +CO ₂	5.50E+20	-2.0	0.0	[19]
16	H+O ₂ +O ₂ =HO ₂ +O ₂	3.00E+20	-1.7	0.0	[19]
17	H+O ₂ +H ₂ O=HO ₂ +H ₂ O	1.65E+19	-0.8	0.0	[19]
18	H+O ₂ +Ar=HO ₂ +Ar	7.00E+17	-0.8	0.0	[19]
19	O+OH+M=HO ₂ +M	1.00E+17	0.0	0.0	[23]
20	OH+OH(+M)=H ₂ O ₂ (+M) Low / 0.22110E+20 -0.76 0.0 TROE / 0.50 0.10E+09 0.10E-05 / H ₂ O/16.25/ CO/1.875/ CO ₂ /3.75/ CH ₄ /16.25/ H ₂ /2.5/	7.22E+13	-0.4	0.0	[24]
21	C+O ₂ =CO+O	2.00E13	0.0	0.0	[25]
22	HO ₂ +OH=H ₂ O+O ₂	2.890E+13	0.0	-497.0	[24]
23	HO ₂ +O=OH+O ₂	1.810E+13	0.0	-397.0	[19]
24	HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂ Duplicate	4.20E+14	0.0	11982.0	[26]
25	HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂ Duplicate	1.30E+11	0.0	-1630.0	[26]
26	H ₂ O ₂ +OH=HO ₂ +H ₂ O Duplicate	5.800E+14	0.0	9557.0	[27]
27	H ₂ O ₂ +OH=HO ₂ +H ₂ O Duplicate	1.750E+12	0.0	320	[28]

28	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	1.700E+12	0.0	3750.0	[13]
29	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	1.700E+12	0.0	3750.0	[13]
30	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	1.017E+13	0.0	3590.0	[13]
31	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{HO}_2$	9.630E+06	2.0	4000	[28]
32	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	9.55E+06	2.0	3970.0	[29]
33	$\text{C} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}$	5.00E+13	0.0	0.0	[20]
34	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	3.010E+13	0.0	23000.0	[30]
35	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	4.760E+07	1.228	70	[28]
36	$\text{CO} + \text{O} (+\text{M}) = \text{CO}_2 (+\text{M})$	1.8E+10	0.0	2380	[31]
	LOW/1.55E24 22.79 4190/ H ₂ O/12.0/ CO/1.9/ CO ₂ /3.8/ H ₂ /2.5/Ar/0.87/				
37	$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	2.529E+12	0.0	47846.88	[19]
38	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	4.75E+11	0.7	14900.0	[10]
	CO/1.9/CO ₂ /3.8/H ₂ O/6.0/H ₂ /2.5/				
39	$\text{HCO} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.000E+14	0.0	0.0	[13]
40	$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$	3.000E+13	0.0	0.0	[13]
41	$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}$	3.000E+13	0.0	0.0	[13]
42	$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	7.224E+13	0.0	0.0	[32]
43	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	1.35E+13	0.0	400.0	[33]
44	$\text{HCO} + \text{CH}_3 = \text{CO} + \text{CH}_4$	1.200E+14	0.0	0.0	[19]
45	$\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH} + \text{H}$	3.000E+13	0.0	0.0	[19]
46	$\text{HCO} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	3.0E+13	0.0	0.0	[34]
47	$\text{HCO} + \text{HCO} = \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	3.000E+12	0.0	0.0	[19]
48	$\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.620E+06	2.30	7094.0	[35]
49	$\text{CH}_4 (+\text{M}) = \text{CH}_3 + \text{H} (+\text{M})$	2.40E+16	0.0	104920.0	[36]
	LOW / 0.4515E+18 0.00E+00 0.90815E+05 / TROE /0.640E+00 0.100E-14 0.3195E+04 0.12126E+05 /				
50	$\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}$	4.5232E+17	0.0	90909.09	[24]
51	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.81E+11	0.0	18600.0	[19]
52	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	5.47E+07	2.00	11200	[37]
53	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_4 + \text{O}_2$	3.16E+12	0.0	0.0	[38]
54	$\text{CH}_3 + \text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{O} + \text{H} (+\text{M})$	9.95E+14	-0.82	16872.0	[39]
	LOW / 1.713E+18 -0.02 13083.0 / H ₂ O/16.0/ CO ₂ /3.75/ CO/1.875/ H ₂ /2.5/ CH ₄ /16.0/				
55	$\text{CH}_3 + \text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 (+\text{M})$	7.39E+14	-1.13	14551.0	[39]
	LOW / 7.801E+16 -0.03 8786.0 / H ₂ O/16.0/ CO ₂ /3.75/ CO/1.875/ H ₂ /2.5/ CH ₄ /16.0/				
56	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{HCOH} + \text{H}_2$	1.00E+10	0.0	-415.0	[40]
57	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2$	9.03E+58	-15.0	17023.0	[19]

58	$\text{CH}_3+\text{O}=\text{HCO}+\text{H}_2$	1.26E+13	0.0	0.0	[41]
59	$\text{CH}_3+\text{O}=\text{CH}_3\text{O}$	1.78E+14	-2.1	603.0	[42]
60	$\text{CH}_3+\text{HO}_2=\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$	2.41E+10	0.80	-2330	[43]
61	$\text{CH}_3+\text{OH}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$	1.99E+19	-1.7	11157.0	[39]
62	$\text{CH}_3+\text{OH}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$	4.170E+10	-0.03	8786.0	[39]
63	$\text{CH}_3\text{O}+\text{H}=\text{CH}_3+\text{OH}$	3.20E+13	0.0	0.0	[44]
64	$\text{CH}_3+\text{O}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}$	8.4322E+13	0.0	0.0	[13]
65	$\text{CH}_3+\text{O}_2=\text{O}+\text{CH}_3\text{O}$	1.99E+18	-1.60	29200	[19]
66	$\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_4+\text{CH}_2\text{O}$	2.409E+13	0.0	0.0	[19]
67	$\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{OH}=\text{CH}_4+\text{CH}_2\text{O}$	2.410E+12	0.0	0.0	[45]
68	$\text{CH}_3\text{O}+\text{H}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$	3.40E+06	1.6	0.0	[28]
69	$\text{CH}_3\text{O}+\text{H}(+\text{M})=\text{CH}_3\text{OH}(+\text{M})$	5.000E+13	0.0	0.0	[28]
	LOW /8.600E+28 -4 3025/				
	TROE /0.8902 144.000 2838.0 45569.0/				
	CO/1.5/ CO ₂ /2.0/ H ₂ O/6.0/ H ₂ /2.0/ CH ₄ /2.0/				
70	$\text{CH}_3\text{O}+\text{M}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}+\text{M}$	8.30E+17	-1.2	15500.0	[46]
	H ₂ O/5.00/				
71	$\text{CH}_3\text{O}+\text{HO}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$	3.011E+11	0.0	0.0	[19]
72	$\text{CH}_3\text{O}+\text{O}=\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}$	6.000E+12	0.0	0.0	[19]
73	$\text{CH}_3\text{O}+\text{H}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$	1.987E+13	0.0	0.0	[19]
74	$\text{CH}_3\text{O}+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$	2.168E+10	0.0	1751.1	[24]
75	$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_2\text{O}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCO}$	1.017E+11	0.0	2983.2	[19]
76	$\text{CH}_3\text{O}+\text{CO}=\text{CH}_3+\text{CO}_2$	1.572E+13	0.0	11814.7	[19]
77	$\text{CH}_3\text{O}+\text{HCO}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}$	9.034E+13	0.0	0.0	[19]
78	$\text{CH}_2\text{O}+\text{M}=\text{HCO}+\text{H}+\text{M}$	1.260E+16	0.0	77898.0	[13]
	H ₂ O/16.25/ CO/1.875/ CO ₂ /3.75/ CH ₄ /16.25/ H ₂ /2.5/				
79	$\text{CH}_2\text{O}+\text{M}=\text{CO}+\text{H}_2+\text{M}$	2.80E+15	0.0	63800.0	[47]
	H ₂ O/16.25/ CO/1.875/ CO ₂ /3.75/ CH ₄ /16.25/ H ₂ /2.5/				
80	$\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2=\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}_2$	1.000E+12	0.0	8000	[28]
81	$\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}=\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$	3.430E+09	1.18	-447.0	[19]
82	$\text{CH}_2\text{O}+\text{O}=\text{HCO}+\text{OH}$	1.807E+13	0.0	3088.0	[19]
83	$\text{CH}_2\text{O}+\text{H}=\text{HCO}+\text{H}_2$	2.300E+10	1.05	3275	[28]
84	$\text{CH}_2\text{O}+\text{O}_2=\text{HCO}+\text{HO}_2$	6.023E+13	0.0	40699.8	[13]
85	$\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_3=\text{HCO}+\text{CH}_4$	4.089E+12	0.0	8851.6	[13]
86	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{OH}=\text{CH}_3\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	1.00E+06	2.1	496.7	[48]
87	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{OH}$	1.630E+13	0.0	5030.0	[49]
88	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{HO}_2=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2$	9.64E+10	0.0	12590.9	[45]
89	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{OH}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	1.440E+06	2.0	-840	[28]
90	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2$	1.700E+07	2.1	4870	[28]
91	$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$	6.023E+13	0.0	0.0	[19]

92	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	3.000E+07	1.5	9940	[28]
46	$\text{HCO} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	3.0E+13	0.0	0.0	[34]
93	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	1.000E+07	1.5	9940	[28]
94	$\text{CH}_3\text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H} (+\text{M})$	2.69E+16	-0.1	98940.0	[45]
	LOW/0.234E+41 -0.633E+01 0.10310E+06/ TROE/0.773 0.693E+03 0.5333E+04 0.10E-09/				
95	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	3.60E+12	0.0	6095	[11]
96	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2$	2.05E+13	0.0	44900	[45]
97	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	9.63E+03	2.90	13110	[45]
98	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$	3.00E+11	0.0	4060	[45]
99	$\text{CH}_3\text{OH} (+\text{M}) = \text{HCOH} + \text{H}_2 (+\text{M})$	4.2E+9	1.12	85604	[50]
	LOW / 5.02E+47 -8.402 94823./ TROE/ 0.9 615. 915. 4615./ H ₂ O /10.0/ H ₂ /2.0/ CO ₂ /3.0/ CO/2.0/				
100	$\text{CH}_3\text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 (+\text{M})$	2.03E+9	1.0	91443	[50]
	LOW /9.784e47 -8.4 101761./ TROE/ 0.9 825. 1125. 5700./ H ₂ O/10.0/ H ₂ /2.0/ CO ₂ /3.0/ CO/2.0/				
101	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	2.50E+12	0.0	55000.0	[47]
102	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{OH} + \text{M}$	3.50E+16	0.0	66444.0	[23]
103	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1.30E+05	2.5	5000.0	[28]
104	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	1.000E+14	0.0	25100.0	[15]
	H ₂ O/16.25/ CO/1.875/ CO ₂ /3.75/ CH ₄ /16.25/				
105	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	3.000E+13	0.0	0.0	[15]
106	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	2.168E+14	0.0	4690.0	[51]
	Duplicate				
107	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.51E+15	-1.0	0.0	[51]
	Duplicate				
108	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	4.20E+13	0.0	0.0	[45]
109	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2.40E+13	0.0	0.0	[45]
110	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{HCOOH} + \text{OH} + \text{H}$	2.00E+13	0.0	0.0	[19]
111	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	1.80E+14	0.0	0.0	[45]
112	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	4.00E+11	0.0	0.0	[47]
113	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	1.00E+13	0.0	0.0	[45]
114	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	4.00E+12	0.0	0.0	[45]
115	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	4.00E+12	0.0	0.0	[45]

N.B Les constantes de vitesses des réactions directes sont obtenues a partir de la formules $k = AT^n \exp(-E/RT)$ elles sont exprimées en cal, cm³. mol. s.

3. PROCÉDURE DE CALCUL

Les calculs ont été effectués en utilisant le Code de calcul de flamme laminaire de prémélange unidimensionnelle (Premix) de Sandia [52] du compilateur chimique CHEMKIN II [53]. CHEMKIN II est constitué d'une bibliothèque de programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse et de divers utilitaires écrits en langage Fortran. La structure originale de CHEMKIN II permet à l'utilisateur, à partir de la formulation de n'importe quel problème de cinétique en phase gazeuse décrit par un système d'équations et par un mécanisme réactionnel, de développer son propre code de calcul en faisant appel aux divers sous-programmes et utilitaires disponibles.

Le code PREMIX calcule les profils de concentration pour une flamme de prémélange laminaire stabilisée sur un brûleur à froid en utilisant la vitesse de l'écoulement de la masse à travers le brûleur, la composition du gaz d'alimentation, la pression, et une estimation initiale du profil de la solution en tant que données d'entrée. Pour compenser l'effet de refroidissement de la flamme par la sonde et le brûleur, le profil de température déterminé expérimentalement est utilisé comme donnée d'entrée [54,4]. Les vitesses de réactions inverses ont été calculées à l'aide des constantes d'équilibre et des données thermodynamiques des espèces issues de la littérature ou elles peuvent être calculées à partir de programmes (THERGAS, THERM) [55-60].

3.1. Structure de CHEMKIN II

L'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et la bibliothèque de sous-programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse sont les quatre parties importantes qui constituent CHEMKIN II (Figure III.1). Pour faire un calcul de modélisation on doit faire trois étapes bien différentes:

3.1.1. Interpréteur chimique

Toutes les informations relatives aux espèces chimiques impliquées dans le mécanisme et le mécanisme chimique proprement dit sont contrôlés par l'interpréteur chimique. Ces informations conviennent à des données d'entrée utiles à la phase de modélisation. Après la réalisation de ce premier contrôle, l'interpréteur transforme le mécanisme chimique en son équivalent numérique et calcule les propriétés thermodynamiques de chacune des espèces utilisant la base de données thermodynamique. Après cela on obtient un fichier lien binaire qui sera utilisé par les autres modules et qui est nécessaire pour la suite des calculs. Dans le cas d'une erreur détectée ou survient au cours de cette première étape, CHEMKIN ne peut continuer. Un fichier ASCII est à examiner dans le but d'avoir toutes les informations correspondantes à cette première étape.

3.1.2. Code TRANFIT

La deuxième phase permet l'estimation des coefficients de transport des espèces chimiques en se rapportant à un fichier lien issu de l'interpréteur, de la base de données de transport et de sous-programmes liés à la bibliothèque de CHEMKIN II. Elle complète les informations chimiques et physiques emmagasinée par l'interpréteur. TRANFIT calcule, en fonction de la température, les expressions polynomiales de la viscosité η_k et de la conductivité thermique λ_k des "k" espèces pures et des coefficients de diffusion binaire D_{kk} et D_{jk} . Même chose avec l'interpréteur, TRANFIT élabore un fichier lien binaire qui sera employé par les autres codes de la bibliothèque de programmes. Un fichier ASCII sera également examiné pour visualiser les résultats de cette étape.

3.1.3. Code de calcul de flamme.

A partir des fichiers lien créés au cours des deux étapes précédentes, et à partir du descriptif de la flamme étudiée (fichier de données d'entrée), le code de calcul va réaliser la simulation proprement dite. Puis si le système converge, l'utilisateur peut accéder à plusieurs informations permettant de définir très exactement le milieu réactionnel étudié : profil d'évolution de la concentration des espèces chimiques impliquées, profil de la température, vitesses des réactions, analyse de sensibilité,...

Les informations incluses dans les fichiers liens et n'importe quel programme de la bibliothèque de CHEMKIN II peuvent être consultées et utilisées par les codes de calcul propres à l'utilisateur.

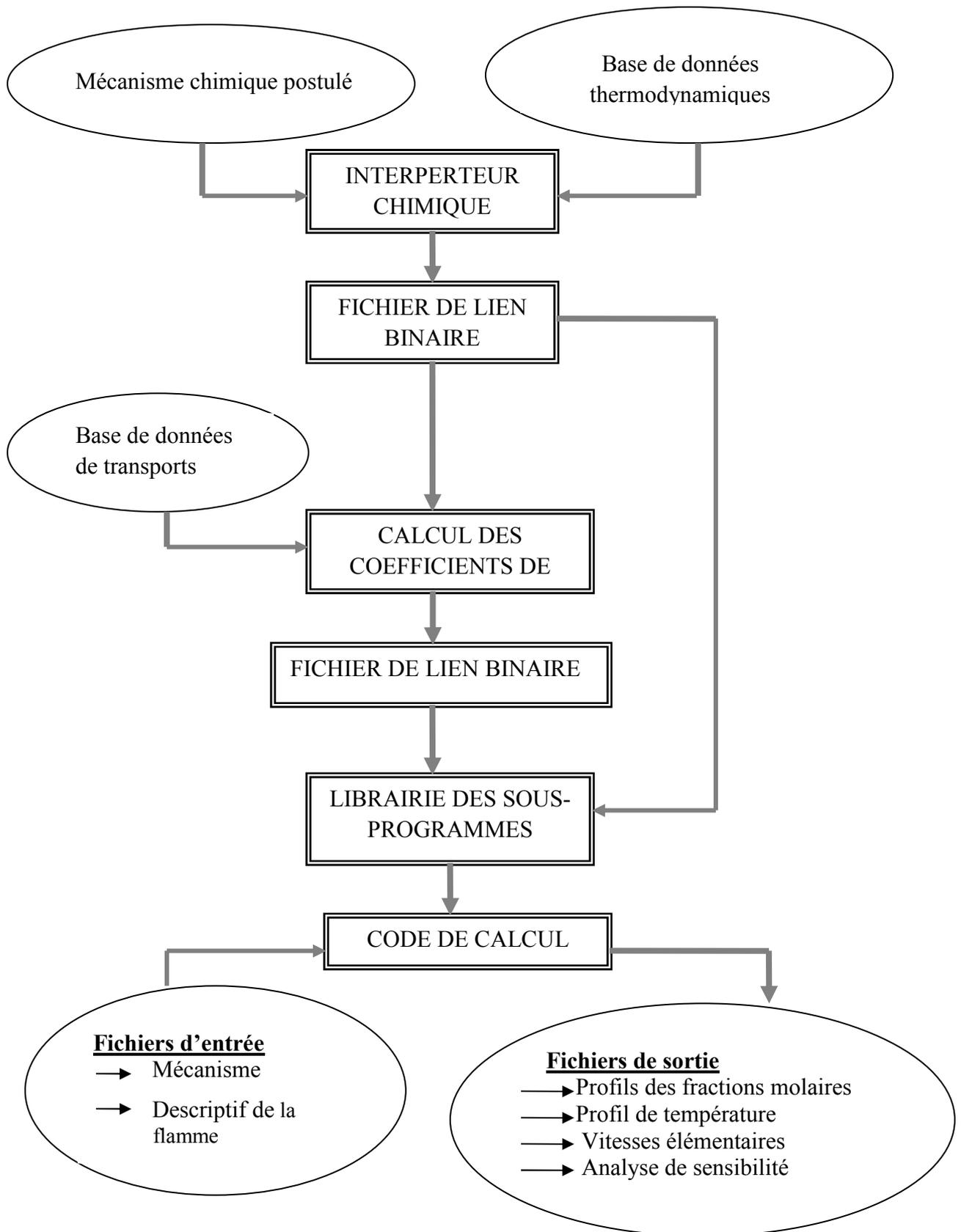


Figure III.1 Structure de CHEMKIN II

3.2. Modélisation des flammes laminaires, prémélangées et unidimensionnelles

3.2.1. Equations de conservation

Les équations de bilan, qui déterminent la propagation d'une flamme laminaire prémélangée, unidimensionnelle, et plate s'écrivent sous forme conservative pour la masse totale, la fraction massique de toutes les espèces chimiques et l'enthalpie. Le calcul numérique d'une flamme revient alors à la résolution du système indépendant du temps déterminé par les équations de conservation suivantes :

Conservation de la masse

$$\dot{M} = \rho V A$$

Conservation des espèces

$$\dot{M} = \frac{dy_k}{dz} + \frac{d}{dz}(\rho A Y_k V_k) - A M_k R_k = 0$$

Conservation de l'énergie

$$\dot{M} \frac{dT}{dz} + \frac{A}{C_p} \sum_k C_{p_k} \rho V_k y_k - \frac{A}{C_p} \frac{d}{dz} \left(\lambda \frac{dT}{dz} \right) + \frac{A}{C_p} \sum_k h_k M_k R_k = 0$$

Equation d'état:

$$\rho = \frac{P \dot{M}}{RT}$$

Dans ces équations \dot{M} représente le flux massique (indépendant de la coordonnée spatiale z), $\rho(z)$ définit la masse volumique de l'écoulement gazeux, $v(z)$ est la vitesse de l'écoulement gazeux, le coefficient d'expansion latérale de la flamme est donné par $A(z)$.

Pour toutes les espèces k , Y_k représente la fraction massique, V_k la vitesse de diffusion, M_k la masse molaire, R_k la vitesse globale d'évolution due aux réactions chimiques, C_{p_k} la capacité calorifique à pression constante et h_k l'enthalpie spécifique.

alors que pour le mélange, C_p est la capacité calorifique à pression constante, λ est la conductivité thermique et \bar{M} représente la masse molaire moyenne. T et P sont respectivement la température et la pression.

Le programme prend en compte la conservation de l'énergie, ce qui permet le calcul contemporain des profils de température et de fraction molaire des espèces mises en jeu dans le mécanisme. Un des inconvénients lié aux flammes stabilisées sur brûleur est l'estimation, dans l'équation de conservation de l'énergie, des pertes de chaleur au brûleur. Or la température joue un rôle déterminant dans la chimie des flammes. Pour cette raison, le profil

de température expérimental qui prend en considération les pertes thermiques au brûleur est généralement imposé. L'équation de conservation de l'énergie Dans ces conditions n'est pas résolue ce qui rétrécit d'une manière importante le temps de calcul.

3.2.2. Méthode de résolution numérique.

Afin de résoudre le système constitué par les équations de conservation la méthode employée dans PREMIX consiste premièrement à faire des approximations de différences finies cela permet une réduction du problème de valeurs aux limites à un système d'équations algébriques non linéaires [52]. Les approximations initiales se réalisent généralement sur un maillage grossier régulier comportant six à dix nœuds.

Quand on obtient une solution sur ce maillage, de nouveaux nœuds sont insérés dans les zones de forts gradients. La nouvelle solution est ensuite estimée sur ce maillage plus fin en interpolant à partir de ce qui est obtenu précédent. Cette procédure continue tant que les paramètres de convergence fixés par l'utilisateur ne sont pas aboutis. La résolution du système d'équations algébriques est faite par une méthode de Newton amortie [61]. Si l'algorithme ne converge pas dans ces conditions, les équations de conservation sont intégrées dans le temps dans le but d'obtenir des valeurs initiales très proches de la solution ce qui rend la convergence encore plus simple. Comme le maillage se rétrécit de plus en plus, l'estimation interpolée à partir du maillage précédent se rapproche de plus en plus du domaine de convergence de la méthode de Newton.

3.3. Descriptif des données d'entrée

3.3.1. Fichier INPUT

Le fichier INPUT permet d'une part de décrire les caractéristiques générales de la flamme à modéliser, et d'autre part de spécifier les paramètres de calcul à utiliser. Ce fichier, semblable à tous les fichiers correspondant à des données d'entrée, doit avoir une structure exactement définie et répondre à une syntaxe bien précise.

3.3.1.1. Conditions de calcul

MASS : si ce paramètre est spécifié, les données sont en fractions massiques

MOLE : si ce paramètre est spécifié, les données sont en fractions molaires

TGIV : le profil de température est imposé (équation d'énergie non résolue)

ENRG : le code résout en plus l'équation de l'énergie (pas de profil de température imposé)

BURN : spécifie que la flamme est stabilisée sur un brûleur

FREE : spécifie que la flamme libre et sans support

3.3.1.2. Caractériser la flamme

PRES : pression (atm) du milieu réactionnel

FLRT : flux massique ($\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) au niveau du brûleur

REAC : composition du mélange gazeux initial

INTM : estimation de la concentration des espèces intermédiaires

PROD : estimation de la concentration des produits de combustion

TEMP : température à une position donnée

3.3.1.3. Paramètres de maillage

NPTS : nombre de points pris en compte pour le maillage initial

XEND : distance (mm) par rapport au brûleur maximale considérée

XCEN : position (mm) estimée du centre de la zone réactionnelle.

WMIX : largeur (mm) de la zone réactionnelle

GRAD : paramètre de maillage qui contrôle le nombre de points dans les zones de fort gradient (GRAD \downarrow \rightarrow n points \uparrow)

CURV : paramètre de maillage qui contrôle le nombre de points dans les zones de forte courbure (CURV \downarrow \rightarrow n points \uparrow)

3.3.1.4. Paramètres de convergence

ATOL : paramètre de convergence absolue (convergence si correction < ATOL)

RTOL : paramètre de convergence relative

TIME : paramètre temporel lors de problèmes de convergence

ATIME : paramètre de convergence temporelle absolue

RTIME : paramètre de convergence temporelle relative

3.3.2. Base de données thermodynamiques

CHEMKIN II contient au début une base de données thermodynamiques qui lui appartient. Les données thermodynamiques des espèces (chaleur spécifique à pression constante, enthalpie et entropie) résultent le plus souvent des estimations polynomiales des tables thermochimiques de JANAF [62] et des compilations de Burcat [63]. Le formalisme appliqué est celui de la NASA [64]. Avec l'hypothèse des gaz parfaits, la chaleur spécifique à pression constante et l'enthalpie ne sont indépendantes de la pression et une approximation dépendant de la température suffit.

3.3.2.1. Chaleur spécifique

A pression constante, la chaleur spécifique d'une espèce "k" est définie par un polynôme de degré quatre en fonction de la température T et sur deux intervalles de température : $\frac{C_{P,k}^0}{R} = a_{1k} + a_{2k}T + a_{3k}T^2 + a_{4k}T^3 + a_{5k}T^4$ Où l'exposant "o" indique l'état standard à la pression atmosphérique.

3.3.2.2. Enthalpie

L'enthalpie est donnée par la relation $H_k^0 = \int_0^T C_{P_k}^0 dT$, soit en termes de coefficients polynomiaux :

$$\frac{H_k^0}{RT} = \sum_{n=1}^N \frac{a_{nk} T^{(n-1)}}{n} + \frac{a_{(N+1),k}}{T}$$

Où la constante d'intégration "R. $a_{(N+1),k}$ " est l'enthalpie standard de formation de l'espèce k à 0 Kelvin. En explicitant la relation précédente, on aboutit à :

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

3.3.2.3. Entropie

L'entropie s'obtient par la relation

$$S_k^0 = \int_0^T \frac{TC_{P_k}^0}{T} dT$$

et en terme de coefficients polynomiaux, par la relation :

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k} \ln T + \sum_{(n-1)}^N \frac{a_{nk} T^{(n-1)}}{(n-1)} + a_{(n+2)k}$$

où la constante d'intégration, "R. $a_{(N+2),k}$ " représente l'entropie standard de formation de l'espèce k à 0 K. En explicitant cette dernière relation, on obtient:

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

Toutes les propriétés thermodynamiques restantes seront calculées simplement en fonction de C_p^0 , de H^0 et de S^0 . La chaleur spécifique à volume constant est donnée par la relation $C_v = C_p - R$. L'énergie interne U^0 selon la relation $U^0 = H^0 - RT$. L'enthalpie libre standard de Gibbs, G^0 est écrite sous la forme $G^0 = H^0 - TS^0$. L'énergie libre standard de Helmholtz est définie par $A^0 = U^0 - TS^0$. On constate donc que les données thermodynamiques d'une espèce sont parfaitement définies à partir des 14 coefficients a_{ik} ($i = 1$ à 14), avec 7 coefficients pour un domaine de basses températures et 7 autres coefficients pour un domaine de hautes températures. Généralement, la température intermédiaire est de l'ordre de 1000 K mais elle est liée aux espèces. En plus des quatorze coefficients polynomiaux de chacune des espèces, la base de données donne les noms des espèces, leur composition élémentaire, leur charge électronique, une indication de leur phase (gaz, liquide ou solide) et les intervalles de validité des interpolations en température.

3.3.3. Base de données de transport

le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et des coefficients de diffusion, moléculaire et thermique, spécifiques aux espèces et aux mélanges est primordial pour déterminer les propriétés de transport. Les coefficients de transport sont exprimés en fonction des variables d'état: pression, température, fraction massique de l'espèce k considérée et des paramètres de transport moléculaire des espèces. Les formules exprimant les coefficients de transport issues de la théorie cinétique des gaz sont en général très complexes mais des comparaisons ont montré que des expressions simplifiées pouvaient conduire à une précision suffisante. Pour chaque espèce k , la base de données de transport contient six paramètres qui sont suffisants pour calculer et définir complètement ses différentes propriétés de transport [65] :

- géométrie de la molécule (monoatomique (0), linéaire (1) ou non linéaire (2)),
- potentiel de Lennard-Jones (ϵ_k/kB),
- diamètre moyen de collision (σ_k),
- moment dipolaire (μ_k),
- polarisabilité (α_k),
- nombre de collision ($Z_{rot,k}$) lié à la relaxation de l'énergie rotationnelle.

Les intégrales de collision réduites doivent être bien connues. Elles sont déterminées par une interpolation quadratique des tables faites pour des potentiels d'interaction de Stockmayer (molécules polaires) ou de Lennard-Jones (molécules non polaires) [66]. Le nombre de collision de relaxation rotationnelle est le paramètre le plus difficile à obtenir mais ses valeurs ne sont pas critiques [67]. Des expressions polynomiales des propriétés de transport pour les espèces pures sont définies par le programme à partir de cette base de données [68]. Des polynômes du logarithme de la propriété sont calculés en fonction du logarithme de la température pour la viscosité et la conductivité des espèces pures, dans le cas, des coefficients de diffusion massique binaire et des facteurs de diffusion thermique binaire. Seuls les coefficients de diffusion binaire dépendent de la pression et le calage polynomial s'effectue dans ce cas à pression atmosphérique. L'utilisation de ces polynômes de degré quatre admet la diminution des temps de calcul avec une erreur inférieure à 1% relativement aux expressions tirées de la théorie cinétique des gaz. Ils s'écrivent :

$$\text{Log} \eta_k = b_{1k} + b_{2k} \text{Log} T + b_{3k} (\text{Log} T)^2 + b_{4k} (\text{Log} T)^3, \quad k = 1, \dots, K$$

$$\text{Log} \lambda_k = c_{1k} + c_{2k} \text{Log} T + c_{3k} (\text{Log} T)^2 + c_{4k} (\text{Log} T)^3, \quad k = 1, \dots, K$$

$$\text{Log}D_{jk} = d_{1jk} + d_{2jk}\text{Log}T + d_{3jk}(\text{Log}T)^2 + d_{4jk}(\text{Log}T)^3, \quad k = 1, \dots, K$$

Les coefficients de diffusion thermique K_k^T , ne dépendant que faiblement de la température, sont exprimés en fonction de la température plutôt que du logarithme de la température :

$$\frac{K_{jk}^T}{X_j X_k} = e_{1jk} + e_{2jk}T + e_{3jk}T^2 + e_{4jk}T^3$$

pour une espèce k légère telle que $M_k \leq 5$ g

Tout comme le fichier INPUT et la base de donnée thermodynamique, la base de données de transport s'écrit selon une structure et une nomenclature bien particulière.

3.3.4. Mécanisme chimique détaillé

Dans le mécanisme chimique postulé, les "I" réactions élémentaires impliquant les "k" espèces chimiques sont écrites sous la forme suivante :

$$\sum_{k=1}^k v'_{ki} X_k = \sum_{k=1}^k v''_{ki} X_k \quad (i = 1, \dots, l)$$

Les constantes de vitesse des réactions élémentaires qui constituent le mécanisme chimique détaillé sont décrites à l'aide des coefficients d'Arrhenius (A_i , n_i , E_i). Elles correspondent aux constantes de vitesse directe k_{di} des réactions lues dans le sens direct :

$$k_{d_i} = A_i T^{n_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

Une réaction chimique peut être prise en compte uniquement dans le sens direct (signe \Rightarrow entre réactifs et produits) ou dans les deux sens (signe $=$). Lorsqu'elles ne sont pas données, les constantes de vitesse inverses k_{inv} sont calculées à partir des constantes d'équilibre K_{ci} en utilisant les données thermodynamiques des K espèces mises en jeu dans les I réactions :

$$k_{inv} = \frac{k_{di}}{k_{ci}} \quad \text{ou} \quad k_{ci} = k_{P_i} \left[\frac{P_{atm}}{RT} \right]^{\sum_{k=1}^K \nu_{ki}}$$

Avec P_{atm} . = pression atmosphérique et $\nu_{ki} = \nu_k$ K_{P_i} est défini par l'expression:

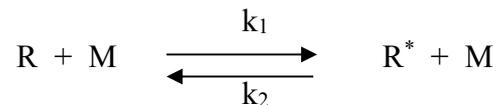
$$\frac{\Delta S_i^0}{R} = \sum_{k=1}^K \frac{S_k^0}{R} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta H_i^0}{RT} = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} \frac{H_k^0}{RT}$$

Il est important d'avoir la base de données thermodynamiques la plus complète possible car, pour chaque réaction, la constante de vitesse inverse peut être obtenue à partir de la constante directe et de la constante d'équilibre.

Le fichier correspondant au mécanisme doit spécifier :

- les éléments pris en compte (C, H, O, N, ...),
- les espèces qui interviennent (O₂, CH₄, C₂H₆, ...),
- les réactions élémentaires considérées,
- les constantes de vitesse directe de chacune des réactions élémentaires.

Dans certains cas, il est nécessaire de tenir compte de l'influence de la pression sur la valeur de la constante de vitesse, en particulier pour les réactions de décomposition unimoléculaire et de recombinaison radicalaire. Pour une réaction de décomposition unimoléculaire, on a le schéma suivant:



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

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

$$[R^*] = \frac{k_1[R][M]}{k_2[M] + k_3}$$

La vitesse V de la réaction devient:

$$V = k_3[R^*] = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 [M] + k_3} [R] = k_t [R].$$

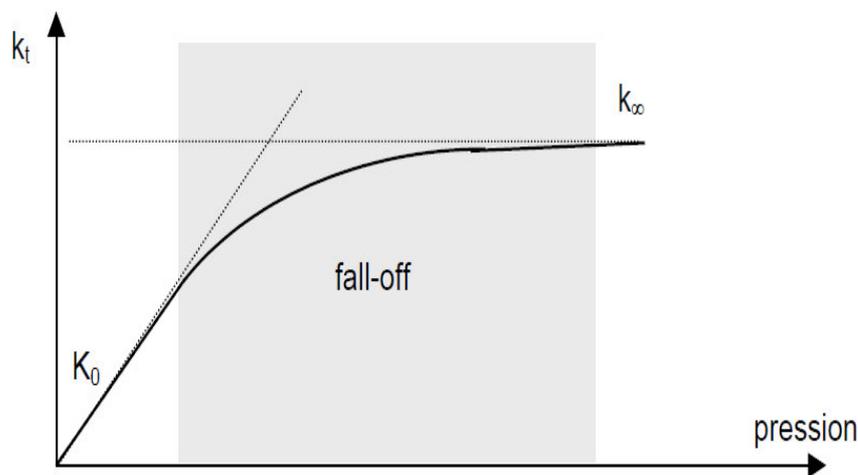


Figure III.2. Phénomène de fall-off.

A faible pression, $k_2[M] \ll k_3$ et $V = k_1[M][R]$: la réaction est d'ordre 2 et dans ce cas $k_t = k_0 = k_1[M]$.

A haute pression, $k_2[M] \gg k_3$ et $V = \frac{k_1 k_3}{k_2} [R]$: la réaction est d'ordre 1 et dans ce cas $k_t =$

$$k_\infty = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

Entre la faible et haute pression, l'ordre de la réaction est compris entre 1 et 2. On est donc dans une zone appelée la zone du « fall-off » Figure III.2.

Dans un tel cas de réaction, le phénomène de fall-off sera pris en compte par l'interpréteur chimique. Plusieurs méthodes de correction des constantes de vitesse aux limites basse pression (k_0) et haute pression (k_∞) peuvent être utilisées. Généralement la constante de vitesse dans la zone du fall-off est définie par la relation [53]:

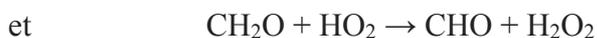
$$k = k_\infty \left(\frac{Pr}{1 + Pr} \right) F \quad \text{ou } Pr = \textit{pression reduite} = \frac{k_0[M]}{k_\infty}$$

F correspond au facteur de correction à appliquer, ce facteur est exprimé de différentes façons.

4. VALIDATION DU MECANISME CINETIQUE DEVELOPPE

Parmi les différentes études expérimentales, qui ont été réalisées sur les flammes de méthanol à basse pression, en utilisant la technique des brûleurs à flamme plate, les résultats expérimentaux rapportés par Vandooren et Van Tiggelen pour les flammes pauvres de méthanol [54], Pauwels et col pour les flammes stœchiométriques de méthanol [4] et Bradley et col. pour les flammes riches de méthanol [59] ont été modélisés en utilisant notre modèle cinétique développé. Les résultats de cette modélisation ont ensuite été comparés aux résultats numériques obtenus en utilisant les modèles cinétiques développés par Held et Dryer [9], Pauwels et col. [4] et Egolfopolous et col. [6] dans les mêmes conditions.

Le mécanisme de Held et Dryer, noté modèle HD, contient 40 espèces impliquées dans 96 réactions réversibles, tandis que le mécanisme de Pauwels et ses collaborateurs [4], noté modèle Pauwels, est un système basé sur le mécanisme développé par Dove et Warnatz [3] qui contient 15 espèces et 40 réactions élémentaires. Dans ce modèle, la plupart des constantes de vitesse ont été mises à jour selon la nouvelle estimation de Warnatz [14] à l'exception des réactions:



qui ont été prises à partir de la base de données du laboratoire Lawrence Livermore révisée en 1985 [4]. Enfin, le mécanisme d'Egolfopolous et col. [6], noté modèle Egolfopolous, est un système avec 30 espèces impliquées dans 171 réactions réversibles.

4.1. Validation sur les flammes pauvres

Dans leur étude, Vandooren et Van Tiggelen [54] ont utilisé la technique moléculaire d'échantillonnage de faisceau, couplée à une détection par spectrométrie de masse pour

mesurer la concentration des deux espèces (CH_3OH et O_2) et des radicaux stables tels que H, OH et O. Ils ont analysé leurs données en utilisant une approche cinétique classique. Cependant, ils n'ont pas fait une modélisation informatique détaillée de leurs expériences. Une telle étude pourrait donner des informations nouvelles et utiles sur la chimie de la combustion du méthanol et en particulier les réactions de CH_2OH et CH_3O .

Le tableau III.2 rassemble la composition et les conditions opératoires des trois flammes laminaires de prémélange étudiées par Vandooren et Van Tiggelen et avec lesquelles le modèle développé a été confronté. Dans un premier temps, la discussion porte sur la capacité du modèle à prédire correctement les profils de fractions molaires des réactifs, des intermédiaires et des produits dans les trois flammes.

Tableau III.2. Conditions initiales des flammes pauvres. $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar}$ (flame I), $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ (flame II) et $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2/\text{O}_2$ (flame III) [54].

Caractéristiques de flamme	flame I	flame II	flame III
CH_3OH	19.9 %	19.4 %	10.9 %
O_2	33.7 %	80.6 %	85.9 %
Ar	46.4%	-	-
H_2	-	-	3.2 %
Richesse	0.89	0.36	0.21
pression (Torr)	40	40	40
Vitesse initiale des gaz frais (cm/s)	43	44	78

Après simulation, Les données de Vandooren et Van Tiggelen ainsi que les calculs numériques utilisant notre modèle et les modèles de Held et Dryer [9], Pauwels et col. [4] et Egolfopolous et col. [6] sont représentés dans les Figures 3.3.a- 3.3.d et le tableau 3.3.

A partir de ces résultats, on peut voir que, dans le cas de la flamme I, le modèle de Pauwels surestime les fractions molaires de O_2 , surtout pour les points les plus éloignés du brûleur, tandis qu'une bonne précision a été obtenue, utilisant les trois autres modèles.

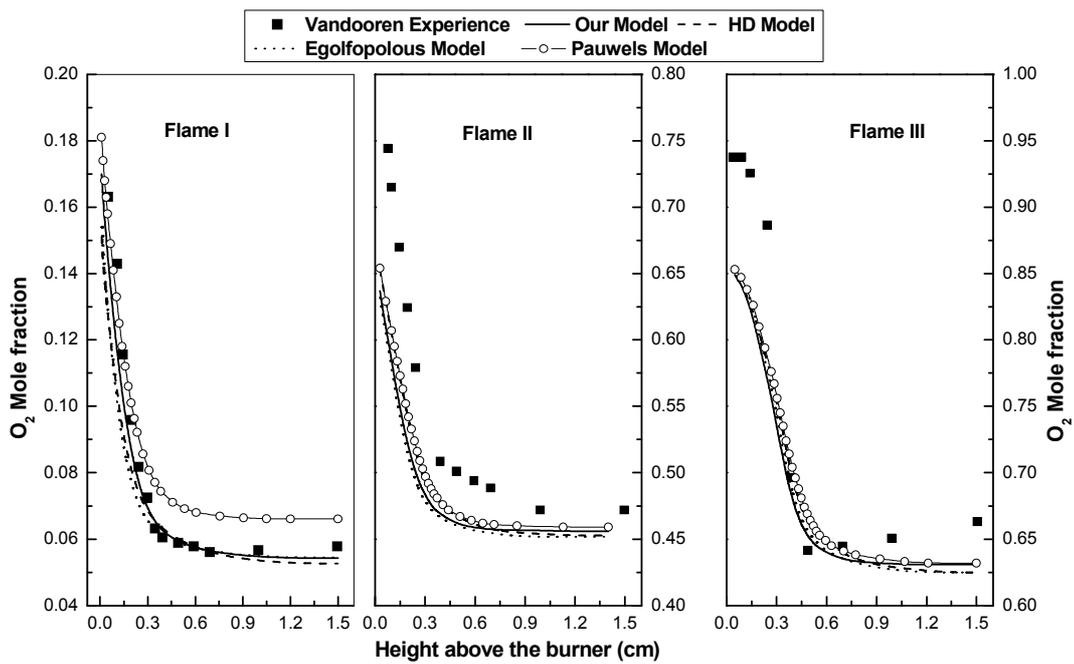


Figure III.3.a. Comparaison entre les profils des fractions molaires de O₂ calculées (lignes) et expérimentales (symboles) pour les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen [54] à T₀ = 298K et P = 0,0526

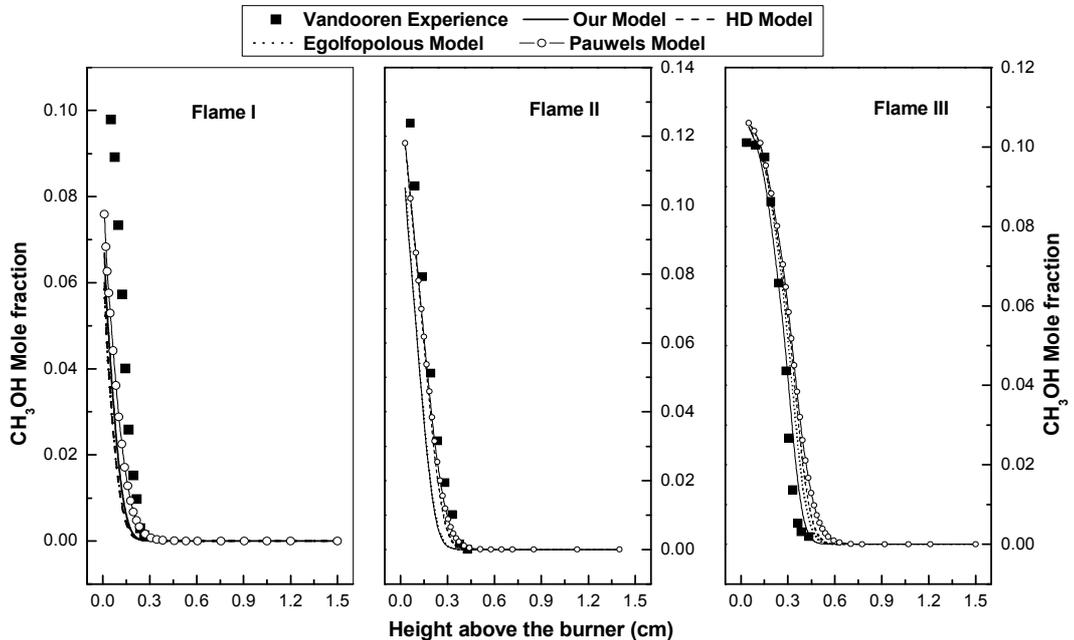


Figure III.3.b. Comparaison entre les profils des fractions molaires de CH₃OH calculées (lignes) et expérimentales (symboles) pour les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen [54] à T₀ = 298K et P = 0,0526 atm.

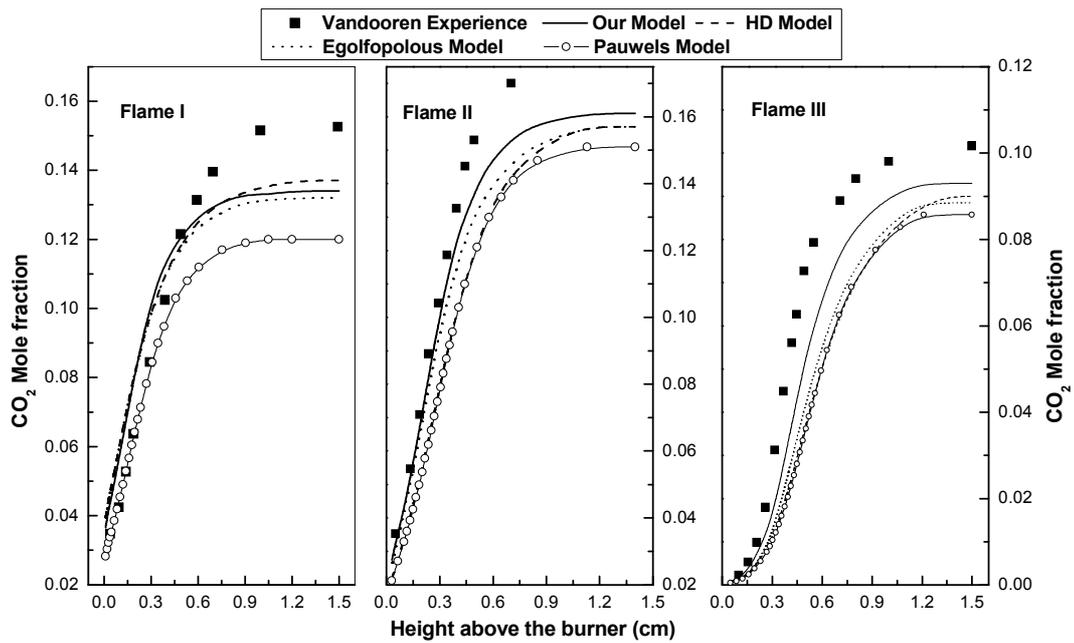


Figure III.3.c. Comparaison entre les profils des fractions molaires de CO₂ calculées (lignes) et expérimentales (symboles) pour les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen [54] à T₀ = 298K et P = 0,0526 atm.

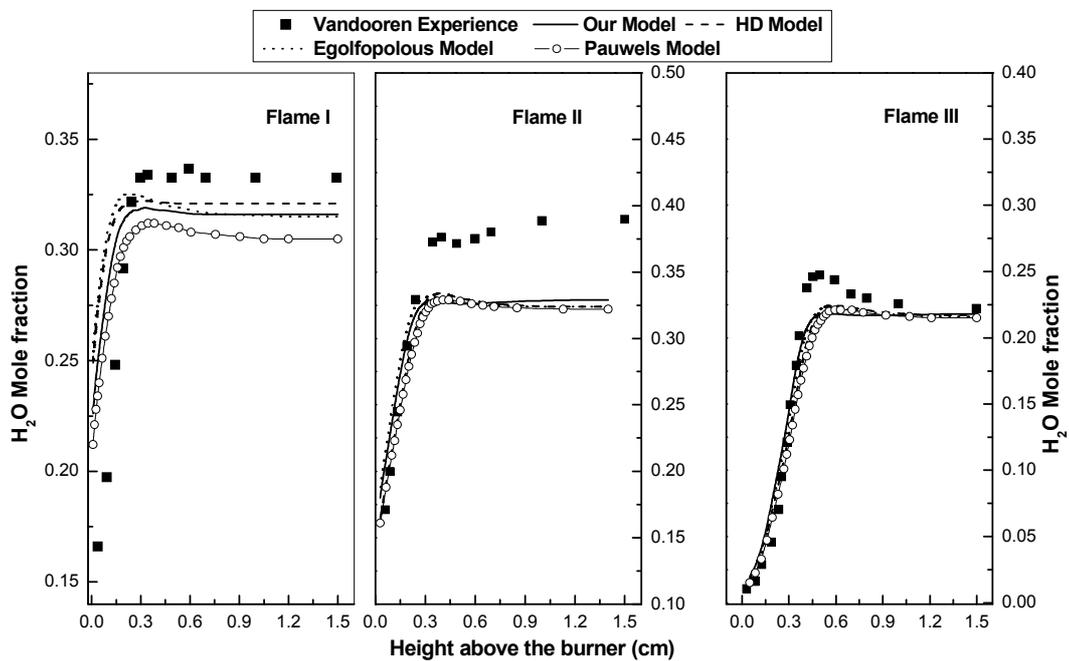


Figure III.3.d. Comparaison entre les profils des fractions molaires de H₂O calculées (lignes) et expérimentales (symboles) pour les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen [54] à T₀ = 298K et P = 0,0526 atm.

Tableau III.3. Fractions molaires et valeurs des positions des maxima des différentes espèces mesurées dans les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen [54] à $T_0 = 298K$ et $P = 0.0526\text{atm}$

Espèces	Flamme	Max (fraction molaire)						Position du Max (cm)					
		Exp	OM	HD	Egolf	Pauwel	Exp	OM	HD	Egolf	Pauwel		
H	Flamme1	0.012	0.009	0.008	0.001	0.012	0.719	0.662	0.584	0.861	0.903		
	Flamme2	0.004	0.008	0.005	0.005	0.007	0.706	0.699	1.125	1.105	1.1391		
	Flamme3	0.009	0.004	0.004	0.004	0.006	1.003	0.998	1.361	1.244	1.203		
H ₂	Flamme1	0.038	0.026	0.019	0.017	0.030	0.194	0.078	0.078	0.070	0.096		
	Flamme2	0.009	0.008	0.004	0.004	0.007	0.250	0.167	0.200	0.171	0.214		
	Flamme3	0.025	0.022	0.022	0.021	0.022	0.053	0.047	0.047	0.053	0.047		
O	Flamme1	0.009	0.007	0.006	0.008	0.006	0.717	0.682	0.510	1.486	0.902		
	Flamme2	0.014	0.014	0.017	0.018	0.013	0.590	0.665	1.070	0.864	1.132		
	Flamme3	0.021	0.020	0.023	0.023	0.018	0.469	0.903	1.349	1.266	1.212		
OH	Flamme1	0.022	0.020	0.019	0.021	0.017	0.722	1.173	1.179	1.297	1.284		
	Flamme2	0.024	0.023	0.025	0.025	0.020	0.650	0.644	0.919	0.812	0.845		
	Flamme3	0.019	0.023	0.026	0.026	0.022	0.412	0.848	1.292	1.252	1.218		

Tableau III.3. Fractions molaires et valeurs des positions des maxima des différentes espèces mesurées dans les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen [54] à $T_0 = 298K$ et $P = 0,0526atm$ (suite)

Espèces	Flamme	Max (fraction molaire)						Position du Max (cm)					
		Exp	OM	HD	Egolf	Pauwel	Exp	OM	HD	Egolf	Pauwel		
CO	Flamme1	0.100	0.081	0.083	0.083	0.088	0.222	0.157	0.150	0.150	0.150	0.179	
	Flamme2	0.063	0.066	0.073	0.071	0.070	0.251	0.222	0.287	0.222	0.287	0.287	
	Flamme3	0.062	0.052	0.058	0.056	0.054	0.380	0.409	0.480	0.452	0.480	0.480	
CH ₂ O	Flamme1	0.012	0.011	0.006	0.005	0.010	0.133	0.062	0.035	0.047	0.047	0.047	
	Flamme2	0.008	0.009	0.0083	0.006	0.009	0.197	0.173	0.176	0.129	0.164	0.164	
	Flamme3	0.009	0.008	0.007	0.005	0.007	0.311	0.320	0.365	0.347	0.362	0.362	
CH ₃ O	Flamme1	9.00e-5	1.16e-4	3.68e-4	9.85e-5	2.50e-3	0.219	0.168	0.016	0.082	0.096	0.096	
	Flamme2	3.42e-5	5.49e-5	1.15e-4	2.0e-4	8.98e-3	0.252	0.216	0.252	0.027	0.252	0.252	
	Flamme3	3.05e-5	8.03e-5	1.16e-4	8.96e-5	6.65e-4	0.338	0.358	0.248	0.293	0.410	0.410	

Dans le cas des flammes II et III, tous les modèles utilisés sous-estiment les fractions molaires de O_2 , en particulier près de la surface du brûleur (Figure. III.3.a). Cet effet peut être attribué à la perturbation de la flamme par le cône d'échantillonnage MBMS. En ce qui concerne le méthanol, il est évident que pour les flammes I et II, seul le modèle de Pauwels qui correspond bien aux données expérimentales, les profils des fractions molaires de CH_3OH calculées avec les trois autres modèles commencent un peu avant les profils expérimentaux correspondants, mais pour la flamme III ces profils calculés sont légèrement décalés par rapport aux profils expérimentaux, à l'exception de notre modèle qui donne un bon accord entre les valeurs calculées et mesurées (Figure III.3.b).

Pour les produits stables de la combustion, les modèles utilisés prédisent bien les données expérimentales dans la zone de réaction; Cependant les taux de formation de CO_2 et H_2O sont un peu plus inférieure que les valeurs expérimentales à la fin de la réaction (Figures III.3.c et III.3.d). Par comparaison avec les autres modèles, le modèle proposé est légèrement meilleur que les autres dans la prédiction à la fois des concentrations initiales et finales de CO_2 en particulier dans le cas des flammes II et III.

Les comportements des modèles pour prédire les profils de fractions molaires de H dépendent de la composition de la flamme, le modèle Pauwels est le meilleur dans le cas de la flamme I alors que c'est le moins bon dans le cas des flammes II et III. Des tendances opposées sont observées pour notre modèle proposé (tableau III.3). En outre, une bonne aptitude à reproduire la forme des profils de H_2 (fraction molaire et la position du maximum) est représentée par le modèle proposé pour les trois flammes, tandis que les autres modèles ne parviennent pas à reproduire ces formes dans le cas de flammes I et II (tableau III.3). Cependant, il peut être observé à partir de ces résultats que le modèle proposé prédit à la fois la forme (position) et les profils des fractions molaires de O et OH avec une bonne précision par rapport aux autres mécanismes. De plus, on peut voir que tous les modèles utilisés prédisent bien les profils de fractions molaires de CO, à l'exception du modèle Pauwels qui donne des valeurs plus élevées par rapport à l'expérience, en particulier à la fin de la réaction.

Selon la littérature, la quantité relative du formaldéhyde (CH_2O), présent comme une espèce intermédiaire, est importante, notamment en raison de doutes sur sa présence en tant que produit d'émission toxique dans les véhicules fonctionnant au méthanol [11,69]. Il a été signalé que le formaldéhyde a des effets néfastes sur l'environnement en raison de son odeur et qu'il peut avoir des effets cancérigènes. En plus, il a été observé, qu'une fois émis, la durée de vie du formaldéhyde dans l'atmosphère est considérable, de l'ordre de quelques heures, voire des jours. C'est un composé très actif dans la chimie de la troposphère, en participant à

la chaîne de propagation des réactions par photolyse et par l'interaction avec les radicaux OH, contribuant ainsi au smog photochimique [70]. Ces observations suggèrent que la capacité d'un modèle à reproduire la quantité de formaldéhyde présente une grande importance dans la validation de ce modèle. Le tableau III.3 montre les comparaisons entre les calculs à l'aide des quatre mécanismes cinétiques et les données expérimentales pour les flammes I, II, III telles que rapportées par Vandooren et Van Tiggelen à $P=0,053$ atm [54]. On voit que les valeurs calculées, dans le cas de flammes I et III, sont un peu plus faibles que celles mesurées, le modèle proposé permet de donner une plus grande précision. Pour la flamme I, la fraction molaire de CH_2O calculée, en utilisant notre modèle, est inférieure à celle expérimentale par un facteur de 1.07, tandis que les concentrations calculées en utilisant les modèles HD, Egolfopolous et Pauwels, sont inférieures respectivement d'un facteur de 1.9, 2.72 et 1.18 pour flamme III. Dans le cas de la flamme II, les concentrations calculées de CH_2O pour les modèles, proposé, HD et Pauwels sont plus grandes que celles expérimentales par un facteur respectivement de 1.31, 1.07 et 1.16, alors que Egolfopolous sous-estime la concentration CH_3O par un facteur de 1.34.

Concernant la fraction molaire de CH_3O (une combinaison de méthoxy CH_3O et d'hydroxyméthyle CH_2OH), qui est l'un des produits intermédiaires les plus importants dans l'oxydation du méthanol, les résultats obtenus indiquent que pour la flamme I, un décalage spatial relative et de très bonnes valeurs de concentrations sont observés pour les données calculées en utilisant notre modèle, alors qu'un décalage spatial relative et une concentration plus faible, par un facteur de 1.2 sont observés en utilisant le modèle Egolfopolous. D'autre part, les modèles HD et Pauwels surestiment la concentration de CH_3O par un facteur de 3.24 et 21.85, respectivement. Dans le cas de la flamme II, notre modèle correspond bien aux données expérimentales, alors que les modèles HD, Egolfopolous et Pauwels surestiment les concentrations de CH_3O par un facteur de 2.48, 4.33 et 18.58, respectivement. En outre, il est à noter que la forme du profil obtenu utilisant le modèle Egolfopolous est différente de celle expérimentale. Dans le cas de la flamme III, la forme de la fraction molaire de CH_3O calculée et la position de son maximum, en utilisant notre modèle, correspond bien à la valeur expérimentale, alors que la valeur du pic semble être surestimée (un facteur de 1.44 est observé). Le profil de CH_3O calculé avec le modèle de HD commence légèrement avant le profil expérimental correspondant et les grandeurs des données prédites sont plus élevés que celles expérimentales par un facteur de 2.12, tandis que ce profil calculé est légèrement décalé par rapport au profil expérimental et la valeur maximale de la fraction molaire est plus élevée d'un facteur de 11.60 dans le cas des données calculées à l'aide du modèle de Pauwels. Enfin,

il est à noter que la forme du profil de la fraction molaire de CH_3O obtenu par le modèle de Egolfopolous (deux maxima) est différente de celle expérimentale.

4.2. Validation sur les flammes Stœchiométriques

Pauwels et col. [4] ont rapporté la structure d'une flamme stœchiométrique de méthanol-air stabilisé à une pression basse et sur un brûleur à flamme plate horizontale. La vitesse d'écoulement était de 26.4 cm/s à 0.105 atm . L'échantillonnage a été effectué avec une sonde de quartz et les concentrations ont été déterminées en utilisant la spectroscopie de résonance de spin électronique pour des espèces paramagnétiques tel que H , O et OH , et chromatographie en phase gazeuse pour les espèces stables. La température a été mesurée avec un thermocouple Pt-Rh 18 de diamètre de $50 \mu\text{m}$ revêtu d'une mince couche d'oxydes d'yttrium et de béryllium pour réduire les effets catalytiques.

Les Figures III.4.a et III.4.b ainsi que le tableau III.4 rassemblent les résultats des calculs en utilisant les quatre modèles et les données expérimentales tel que rapportées par Pauwels et col [4]. Dans le cas de l'oxygène moléculaire, les profils de fraction molaire prédites par le modèle de Pauwels correspondent bien à celles mesurées jusqu'à une distance du brûleur de 0.45 cm . Au-dessus de cette distance, le modèle surestime la concentration en O_2 (Figure III.4.a). En utilisant notre modèle, la concentration en O_2 est bien estimée près de la zone de la consommation de carburant, sauf dans l'intervalle de 0.33 à 0.65 cm où les valeurs calculées sont un peu plus élevées que celles mesurées. Pour les faibles distances du brûleur, les profils calculés d' O_2 avec les modèles HD et Egolfopolous commencent légèrement avant les profils expérimentaux correspondants, alors que pour les hautes distances du brûleur, une bonne précision a été obtenue entre les profils de fractions molaires d' O_2 expérimentales et calculées. D'autre part, la concentration de CH_3OH est prédite à l'intérieur de la zone de la consommation du carburant lors de l'utilisation de notre modèle et celui de Pauwels, et il commencent un peu avant les profils expérimentaux correspondants lors de l'utilisation du modèle HD et Egolfopolous (Figure III.4.a).

Pour les produits stables de la combustion, les modèles utilisés prédisent bien les données expérimentales pour H_2O , alors que les vitesses de formation de CO_2 sont un peu plus décalées par rapport aux valeurs expérimentales en particulier à la fin de la réaction (Figure III.4.b).

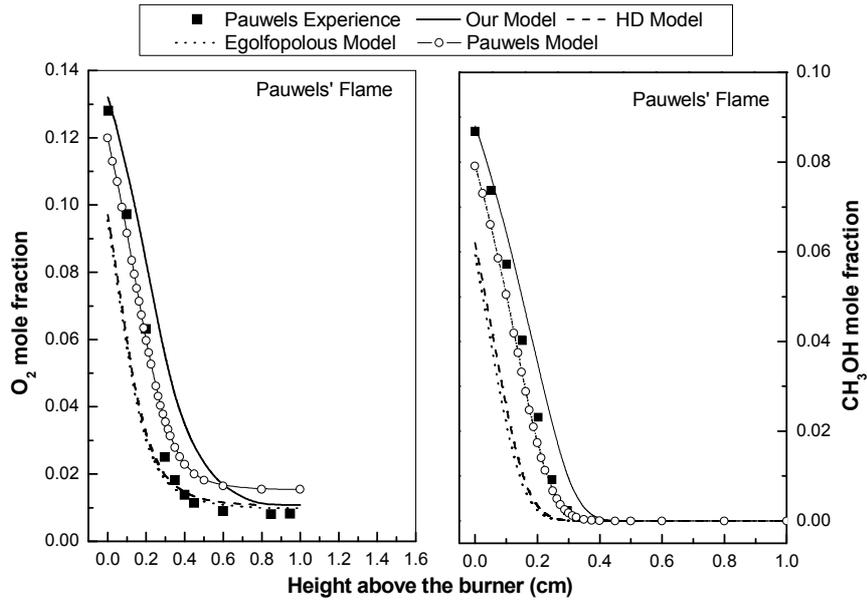


Figure III.4.a. Comparaison entre les profils des fractions molaires calculées (lignes) et expérimentales (symboles) de O_2 et CH_3O pour la flamme de Pauwels [4] à $P = 0,105$ atm et $\Phi = 1,08$.

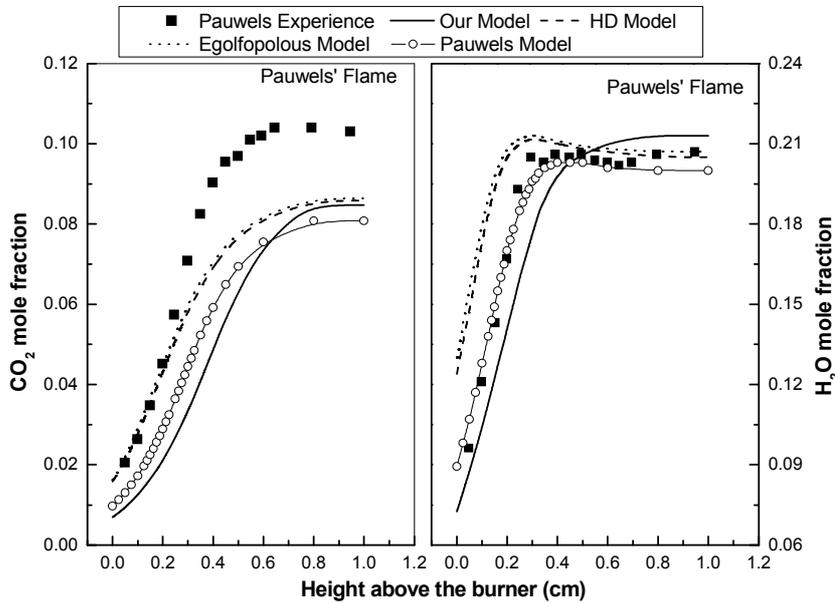


Figure III.4.b. Comparaison entre les profils des fractions molaires calculées (lignes) et expérimentales (symboles) de CO_2 et H_2O pour la flamme de Pauwels [4] à $P = 0,105$ atm et $\Phi = 1,08$.

D'après les résultats regroupés dans le tableau III.4, il paraît clair que le modèle proposé présente une bonne capacité à reproduire à la fois la forme du profil (position du maximum) et les valeurs de concentration de H, tandis que les autres modèles HD, Egolfopolous et Pauwels surestiment la fraction molaire de H par un facteur de 2.65, 2.47 et 3.29, respectivement. La fraction molaire de H₂ est surestimée d'un facteur de 1.97, 1.52, 1.31 et 1.22 pour les modèles Pauwels, proposé, HD et Egolfopolous, respectivement. De plus, le modèle proposé présente une bonne aptitude à la reproduction de la position du maximum d'O. Cependant, il surestime la valeur de sa concentration d'un facteur de 1.65, alors que les autres modèles utilisés ne parviennent pas à reproduire la forme des profils de fraction molaire de O (position maximale). En outre, ils surestimer les valeurs de concentration de O par un facteur de 1.71, 1.65 et 1.53 pour les modèles HD, Pauwels et Egolfopolous, respectivement. D'autre part, le modèle proposé prédit à la fois la forme et la valeur de profils de fractions molaires de OH avec une bonne précision, alors que les modèles HD, Egolfopolous et Pauwels surestiment la concentrations de ce radical d'un facteur de 1.50, 1.43 et 1.38, respectivement. Enfin, il est à noter que les quatre modèles présentent une bonne capacité à reproduire la forme des profils de fraction molaire de CO. Toutefois les valeurs de concentration calculées sont un peu plus élevées que celles mesurées.

Tableau III.4 fractions molaires et valeurs des positions du maxima des différentes espèces mesurées dans la flamme de Pauwels [4] à P = 0,105 ATM et $\Phi = 1,08$.

Espèce	Flamme de Pauwels									
	Max (fraction molaire)					Max Position (cm)				
	Exp	OM	HD	Egolf	Pauwel	Exp	OM	HD	Egolf	Pauwel
H	0.004	0.003	0.009	0.008	0.011	0.536	0.567	0.777	0.834	0.883
H ₂	0.014	0.021	0.019	0.017	0.028	0.252	0.252	0.143	0.139	0.209
O	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.351	0.494	0.524	0.502	0.615
OH	0.003	0.003	0.005	0.005	0.004	0.681	0.614	0.598	0.568	0.605
CO	0.046	0.059	0.061	0.059	0.062	0.255	0.347	0.198	0.169	0.261

4.3. Validation sur la flamme Riche

Bradley et col. [59] ont étudié la structure d'une flamme modérément riche, laminaire, plate, adiabatique, de méthanol-air sur un brûleur de 76 mm de diamètre. Les températures des gaz ont été mesurées par un thermocouple revêtu de silice Pt -Rh 20% Pt- Rh 40%, formé d'un fil de 50 μm de diamètre tandis qu'une microsonde a été utilisée pour le prélèvement des échantillons des espèces pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Les Figures III.5.a - III.5.c montrent la comparaison entre les calculs à l'aide des quatre mécanismes et les données expérimentales telles que rapportées par Bradley et ses collègues à une pression de 0,089 atm et une richesse $\Phi = 1,25$. A partir de ces figures, on peut voir que les modèles étudiés prédisent avec une bonne précision le profil des fractions molaires de O_2 , alors que les profils des fractions molaires de CH_3OH calculées sont légèrement décalés par rapport aux données expérimentales (Figure III.5.a). D'autre part, il est clair que les quatre mécanismes présentent une bonne aptitude à reproduire la forme des profils de CO_2 , alors qu'ils sous estiment les valeurs de concentration par un facteur de 1.04, 1.10, 1.16 et 1.18 pour le modèle proposé, Egolfopolous, HD et Pauwels respectivement. Mêmes tendances ont été observées dans le cas du CO (Figure III.5.b). Comme dans le cas de CO_2 et CO , les formes des profils des fractions molaires de H_2 ont été bien prédites par les quatre modèles, tandis que les valeurs de concentration sont un peu surestimées (Figure III.5.c).

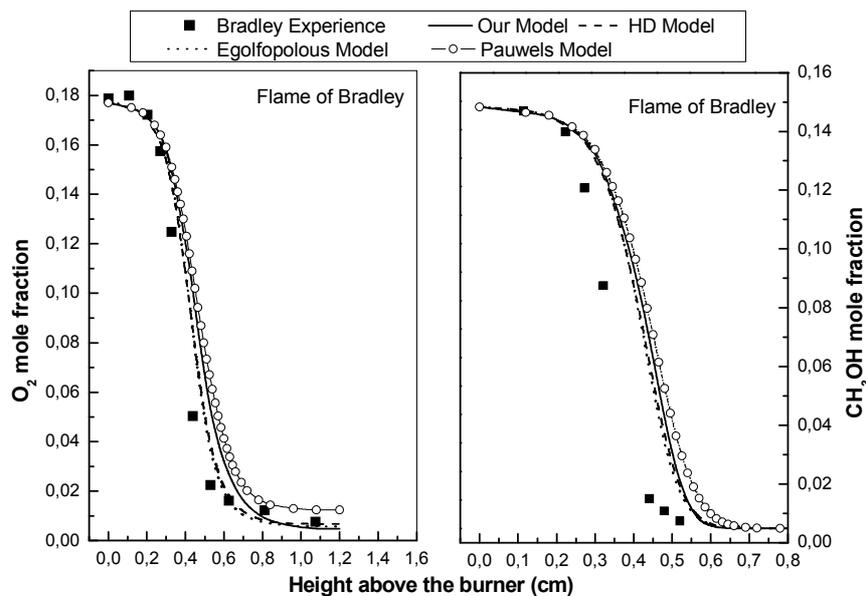


Figure III.5.a. Comparaison entre les profils des fractions molaires calculées (lignes) et expérimentales (symboles) de O_2 et CH_3OH pour la flamme de Bradley [59] à $P = 0.089$ atm et $\Phi = 1.25$.

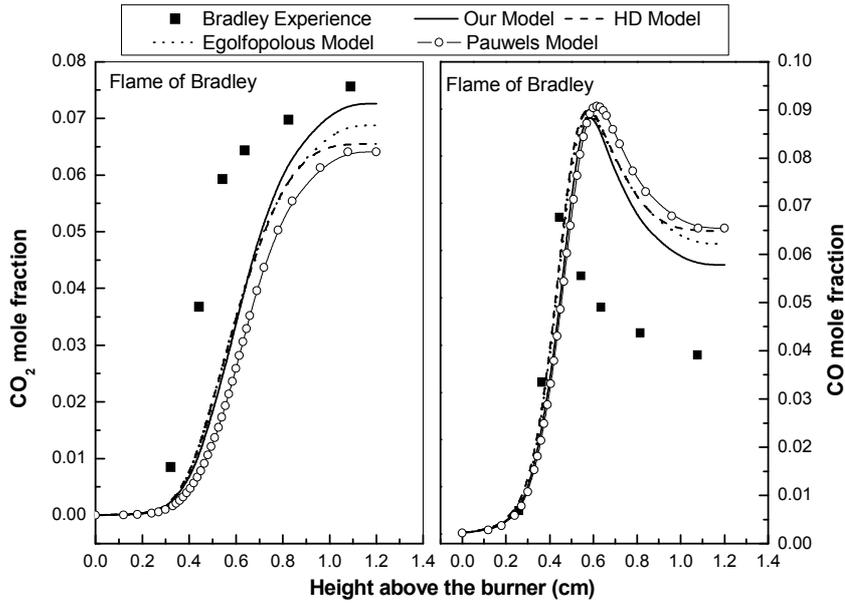


Figure III.5.b. Comparaison entre les profils des fractions molaires calculées (lignes) et expérimentales (symboles) de CO₂ et CO pour la flamme de Bradley [59] à P = 0.089 atm et Φ = 1.25.

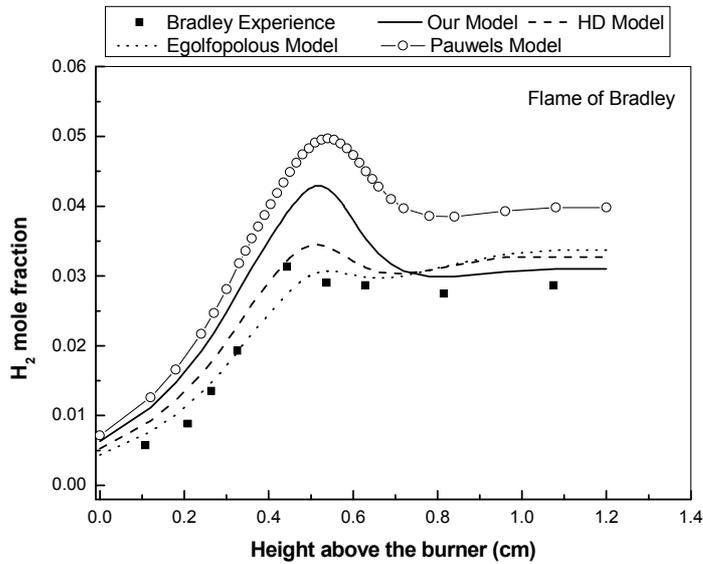


Figure III.5.c. Comparaison entre les profils des fractions molaires calculées (lignes) et expérimentales (symboles) de H₂ pour la flamme de Bradley [59] à P = 0.089 atm et Φ = 1.25.

5. ANALYSE CINÉTIQUE

Parmi les moyens d'exploitation des résultats de la modélisation d'une flamme on trouve l'analyse de sensibilité est un. Elle interprète et analyse quantitativement comment la solution obtenue est liée aux paramètres du modèle. Les paramètres les plus essentiels selon la cinétique chimique, sont le schéma réactionnel développé d'une part et les constantes de vitesse des réactions chimiques du mécanisme postulé de l'autre part.

Dans le paquet CHEMKIN (CKQYP, CKCONT) Les sous-programmes appropriés [52] ont été utilisés pour calculer systématiquement la vitesse de production et/ou la consommation de toutes espèce. Suivant le formalisme CHEMKIN, pour chaque espèce k , la vitesse de production \dot{w}_k peut être écrite comme une somme des vitesses variables d'avancement pour toutes les réactions (K) impliquant les $K^{i\text{eme}}$ espèces, où la vitesse de progression de la variable q_i pour la i ème réaction est donnée par la différence des vitesses directes et inverses comme:

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^k [X_k]^{v'_{kt}} - k_{ri} \prod_{k=1}^k [X_k]^{v''_{kt}}$$

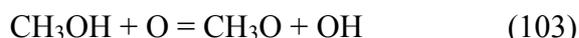
Où X_k est la concentration molaire de l'espèce $K^{i\text{eme}}$ et k_{fi} et k_{ri} sont les constantes de vitesse directe et inverse de la i ème réaction. Selon la procédure El Bakali et col. [71], les réactions impliquées, pour les espèces k , sont triées par rapport à leurs vitesses absolues maximales. Leurs signes montrent la consommation ou la formation des espèces. puis, elles sont réarrangées pour déterminer le flux des espèces lorsque les mêmes espèces sont impliquées à la fois. Il est bien connu que la vitesse d'avancement est fonction de la concentration de l'espèce et de la température ainsi ; ces deux variables sont fonction de la localisation. Donc, dans le but de prendre cette variation le long de l'axe du brûleur en compte, l'intégration de la vitesse d'avancement par rapport à la hauteur au-dessus du brûleur a été choisie pour étudier le flux molaire de l'espèce. La vitesse de progression intégrée pour chaque réaction ou un groupe de réactions représente la contribution de cette réaction ou ce groupe de réactions à la formation ou à la consommation des espèces (selon le signe de la vitesse de progression).

Afin de décrire les principales voies d'oxydation du méthanol, les contributions individuelles des différentes réactions élémentaires aux taux d'évolution globale pour chaque espèce, ont été calculées et les principales réactions relatives aux espèces spécifiées ont été déterminées. Dans cette section, seules les principales réactions qui ont un rôle important dans les produits chimiques appartenant au système C_1 (CH_3OH , CH_2OH , CH_3O , CH_2O) seront présentées (Figures III.6 - III.7 et Tableau III.5). Les systèmes H_2/O_2 et CO/CO_2 sont relativement bien connus.

5.1. Analyse cinétique dans le cas des flammes pauvres

5.1.1. Dégradation du carburant (CH₃OH)

Après la décomposition initiale du méthanol, les principales voies de consommation du carburant, dans les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen [54], sont l'attaque de H, OH et O conduisant à l'arrachement de H, selon les réactions suivantes:



Remarque : les chiffres entre parenthèses correspondent aux numéros de réaction dans le (tableau III.1):

La contribution de chaque réaction dans la consommation de méthanol est dépendante de la composition de la flamme. Les réactions 86 et 87 contribuent à 18.01, 27.37, 27.30 et 5.25, 10.61, 12.73 % pour les flammes I, II et III, respectivement. La contribution des réactions 89 et 90 est évaluée à 20.75, 29.15, 28.83 et 50.35, 23.08, 19.25 % pour les flammes I, II et III, respectivement. Enfin, la réaction 103 représente 4.27, 9.15 et 11.35 % de la décomposition totale du CH₃OH pour les flammes I, II et III, respectivement. Ces résultats suggèrent que la réaction entre CH₃OH et OH est l'étape principale de la consommation de méthanol et que l'arrachement peut avoir lieu soit au groupe méthyle ou hydroxyle, formant CH₂OH + H₂O (89) ou CH₃O + H₂O (86), respectivement.

Dans tout les cas, il parait très clair que la consommation de CH₃OH ne produit que le radical hydroxyméthyle (CH₂OH) et le radical méthoxy (CH₃O). Malgré les grands efforts antécédents, des importants aspects de la chimie du méthanol ne sont toujours pas résolus et la question concernant l'importance relative des deux radicaux, hydroxyméthyle (CH₂OH) et méthoxy (CH₃O) reste toujours posée [72]. par conséquent, nous avons calculé la fraction molaire de ces deux radicaux, en utilisant notre modèle cinétique, pour les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.6. On voit clairement que l'importance relative des deux isomères dépend de la composition de la flamme. Pour la flamme I, la concentration maximale de CH₂OH est plus grande que celle de CH₃O par un facteur de 2.86 cela peut être attribué au fait que, dans le cas de la flamme I, CH₃OH est principalement consommé (76.53 %) par l'intermédiaire des chemins formant le radical hydroxyméthyle (réactions 90 , 89 et 87) qui est en accord avec le fait que les énergies de liaison dans le méthanol favorise la formation de CH₂OH. La tendance inverse a été

observée pour les flammes II et III, où la concentration maximale de CH_3O est plus grande que celle de CH_2OH par un facteur de 2.45 et 5.05 pour la flamme II et III, respectivement. Bien que dans ces deux dernières flammes, l'oxydation du méthanol conduit principalement à CH_2OH , la concentration observée de cette dernière est inférieure à celle de CH_3O c-à-dire que, dans ces flammes CH_2OH est plus réactif que CH_3O .

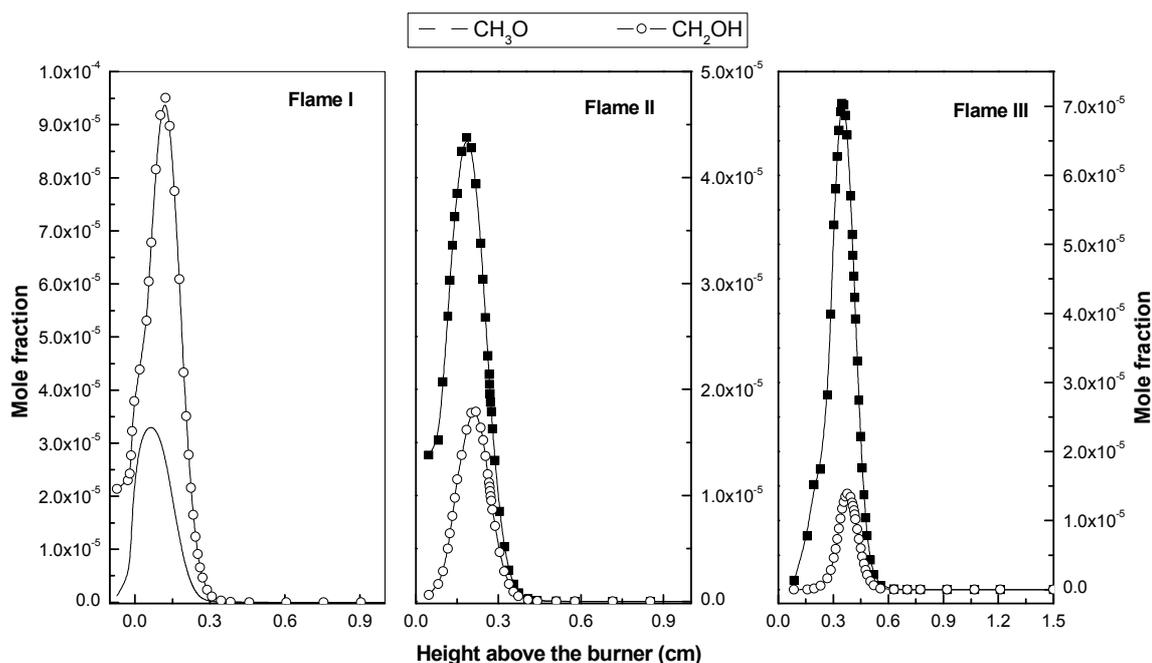


Figure III.6. Fractions molaires calculées de CH_3O et CH_2OH pour les trois flammes de Vandooren et Van Tiggelen [54].

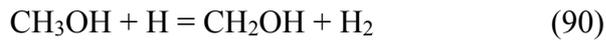
5.1.2. Réactions des radicaux $\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}$ et CH_2O

Les intermédiaires les plus importants de l'oxydation initiale du méthanol sont des radicaux CH_2OH hydroxyméthyle et CH_3O méthoxy. Ces intermédiaires sont révélés être des espèces très importantes dans l'oxydation des composés oxygénés en hydrocarbures supérieurs et de pyrolyse [69]. Etant donné que ces deux isomères ont tendance à réagir selon des chemins différents, il est très important de faire la distinction entre eux.

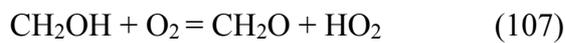
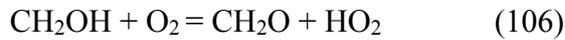
5.1.2.1. les réactions de CH_2OH

Comme c'est mentionné ci-dessus, le radical CH_2OH est formé à partir du méthanol par l'intermédiaire des réactions 87, 89 et 90:





Dans le cas de flamme I, la réaction prédominante est la réaction 90, tandis que la réaction 87 contribue faiblement à la production de CH_2OH (tableau III.5). Bien que formé, le radical hydroxyméthyle CH_2OH conduit à la production de formaldéhyde, principalement par la réaction 106 pour les flammes (II et III) et par les réactions 106 et 107 pour la flamme I:



Cette observation est totalement en accord avec celle mentionnée par Vandooren et Van Tiggelen [54], qui ont rapporté que CH_2OH peut disparaître, soit avec de l'oxygène moléculaire ou avec d'autres radicaux tels que H, OH ou O. Toutefois, en raison de la faible fraction molaire de CH_2OH et sa grande vitesse de disparition, le principal réactif pour CH_2OH devrait être l'oxygène moléculaire, au moins pour les flammes les plus pauvres (II et III).

Tableau III.5 vitesses maximales des principales réactions élémentaires évoluées dans CH_2OH , CH_3O , CH_2O pour toutes les flammes étudiées.

Espèces		Vitesse maximale (mol/cm ³ .s)								
		Flamme 1			Flamme 2			Flamme 3		
		Formation	Consommation	Formation	Consommation	Formation	Consommation	Formation	Consommation	
CH_2OH	R87:1.31e-5	R106:7.48e-5	R87:1.31e-5	R106: 7.48e-5	R87:1.66e-5	R106:7.67e-5				
	R89: 2.85e-5	R107:1.7e-6	R89: 3.6e-5	R107: 1.7e-6	R89:3.76e-5	R107:1.78e-6				
	R90:3.6e-5	/	R90: 2.85e-5	/	R90:2.51e-5	/				
CH_3O	R86:2.3E-5	R70:2.88E-5	R86:3.38E-5	R70:4.41E-5	R86:3.56E-5	R70:4.7E-5				
	R103:5.45E-6	/	R103:1.13E-5	/	R103:1.48E-5	/				
	R70:2.88E-5	R81:7.33E-5	R70: 4.41E-5	R81: 9.66E-5	R70:4.7E-5	R81:9.77E-5				
CH_2O	R106:8.66E-5	R82: 8.68E-6	R106: 7.48E-5	R82:1.44E-5	R106:7.67E-5	R82:1.79E-5				
	R107:1.77E-5	R83:3.99E-5	R107: 1.7E-6	R83:1.41E-5	R107:1.78E-6	R83:1.2E-5				

Tableau III.5 vitesses maximales des principales réactions élémentaires évoluées dans CH_2OH , CH_3O , CH_2O pour toutes les flammes étudiées (suite).

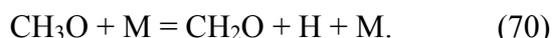
Espèces	Vitesse maximale ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$)					
	flamme Stoechiométrique (flamme de Pauwel)			flamme Riche (flamme de Bradley)		
	Formation	Consommation		Formation	Consommation	
CH_2OH	R89:6.55E-6	R106:2.99E-5		R89:3.97E-5	R104:2.14E-5	
	R90:2.44E-5	/		R90:1.81E-4	R106:1.91E-4	
CH_3O	R86:5.79E-6	R70:7.54E-6		R86:3.85E-5	R70:4.95E-5	
	R95:8.05E-7	/		R95:4.00E-6	/	
	R103:1.19E-6	/		R103:8.57E-6	/	
CH_2O	R70:7.54E-6	R81:2.70E-5		R70:4.95E-5	R81:1.23E-4	
	R106:2.99E-5	R82:3.65E-6		R104:2.14E-5	R83:1.27E-4	
	/	R83:2.39E-5		R106:1.91E-4	/	

5.1.2.2. Réactions des CH₃O

Quelque soit la composition de la flamme, le radical méthoxy (CH₃O) est principalement formé par l'attaque du méthanol par OH et O (réactions 86 et 103). Cependant, la réaction 103 est beaucoup moins importante dans le cas de la flamme I (Tableau III.5):

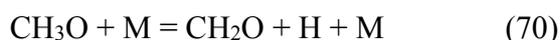
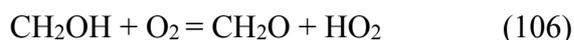


Le radical CH₃O est alors facilement décomposé par une réaction unimoléculaire (réaction 70) pour produire de l'hydrogène atomique et CH₂O:

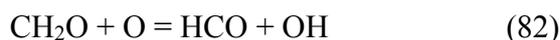
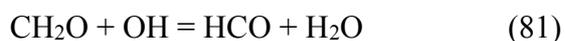


5.1.2.3. Reactions CH₂O

Comme c'est mentionné par Glarborg et col. [70], en raison de son importance dans l'oxydation des hydrocarbures et de la préoccupation de son émission, une connaissance approfondie de la chimie de l'oxydation du formaldéhyde est d'un intérêt pratique important. Il est bien connu dans la littérature, que cette espèce provient principalement du radical CH₂OH (CH₃O) dans une étape légèrement exothermique. Cette constatation est confirmée dans notre cas, où nous avons trouvé que le formaldéhyde (CH₂O) est produit soit par réaction bimoléculaire de CH₂OH avec de l'oxygène moléculaire (réactions 106 et 107) ou par la décomposition unimoléculaire du radical méthoxy (réaction 70). Toutefois, la contribution de réaction 107 à la formation du formaldéhyde CH₂O est négligeable dans le cas de flammes II et III (tableau III.5):



Lorsqu'il est formé, le formaldéhyde CH₂O réagit avec OH, H et O pour former l'acide formique (HCO) par l'intermédiaire de réactions 81, 83, et 82 pour les trois flammes:



La contribution de chaque réaction à la consommation de formaldéhyde est fortement influencée par la composition de la flamme et l'arrachement d'H par OH est l'étape prédominante.

Plusieurs expressions de constantes de vitesse des réactions (82) et (83) ont été proposées dans la littérature, dans notre étude, nous avons adopté les constantes de vitesse

proposées par la compilation de Tsang et Hampson [19]. D'autre part, les mesures à haute température de la réaction (83) présentent une dispersion significative [70, 72]. Nous avons choisi la constante proposée dans le mécanisme GRI [28].

5.2. Analyse cinétique dans les cas des flammes stœchiométriques et riches

5.2.1. Destruction du carburant (CH_3OH)

Alors que les grands chemins de consommation du méthanol dans les flammes pauvres étaient l'attaque des radicaux H, O et OH menant à l'arrachement d'H, les principales étapes relatives à la décomposition du méthanol dans la flamme stœchiométrique (flamme de Pauwels, $\Phi = 1.08$) et riche (flamme de Bradley, $\Phi = 1.25$), implique la décomposition thermique par réaction avec H / OH (réactions 86, 89 et 90), alors que l'attaque de l'O (réactions 87 et 103) devient négligeable. D'autre part, contrairement aux flammes pauvres (II et III), où l'étape prédominante consistant à consommer le méthanol était la réaction entre CH_3OH et OH, l'étape la plus importante dans la consommation du méthanol, dans le cas de flammes stœchiométrique et riche, s'est révélée être la réaction entre H et CH_3OH donnant le radical hydroxyméthyle.

Cependant, dans tous les cas, la consommation globale du méthanol conduit au deux isomères, l'hydroxyméthyle (CH_2OH) et le méthoxy (CH_3O). Dans le cas de la flamme de Pauwels, la vitesse globale de la consommation du méthanol conduisant aux radicaux hydroxyméthyle et méthoxy est évaluée à 84.23 % (avec une contribution de 66.41 % pour l'attaque d'H) et 15.76%, respectivement, alors que dans le cas de la flamme de Bradley, elle est évaluée à 85.14 % (avec une contribution de 69.83 % pour l'attaque d'H) et 14.85% pour CH_2OH et CH_3O , respectivement. Ces résultats sont la conséquence de l'augmentation observée des concentrations d'H et d'OH lors de l'augmentation de la richesse. Les fractions molaires d'H et OH dans la flamme de Bradley (2.09 et 3.02, respectivement) sont plus importantes que celles correspondantes à la flamme de Pauwels. Ces résultats montrent que les concentrations de CH_2OH et CH_3O sont plus importantes dans le cas de la flamme de Bradley que dans la flamme de Pauwels (les rapports de ces deux radicaux dans les deux flammes sont de 8.84 et 7.08, respectivement) (Figure III.7).

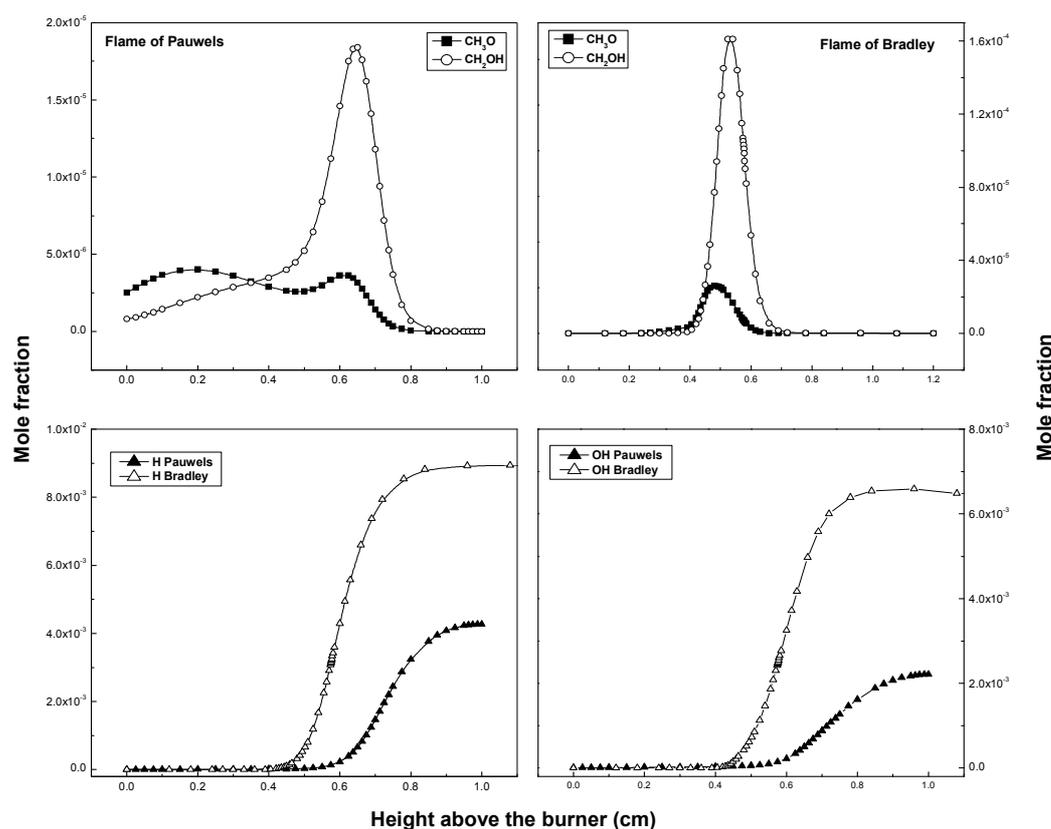


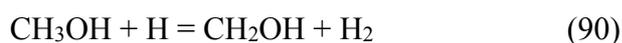
Figure III.7. Fractions molaires calculées de CH_3O , CH_2OH , H et OH pour les flammes de Pauwels et Bradley.

5.2.3. Réactions des radicaux de $\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}$ et CH_2O .

Comme dans le cas des flammes pauvres, les intermédiaires les plus importants de l'oxydation initiale du méthanol, en flammes stœchiométrique et riche, sont les radicaux hydroxyméthyle (CH_2OH) et (CH_3O) méthoxy. Ainsi, dans ce qui suit, nous allons étudier en détail les réactions régissant la formation et la consommation de ces deux isomères.

5.2.3.1. Réactions de CH_2OH

L'analyse de sensibilité révèle que, quel que soit la richesse de la flamme, les réactions les plus importantes dans la formation du radical hydroxyméthyle sont:

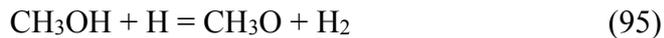
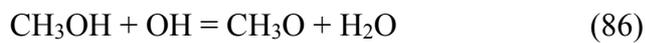


La réaction avec H est la prédominante dans les deux flammes. D'autre part, quel que soit la richesse de la flamme, la décomposition du radical hydroxyméthyle est régie par la réaction avec l'oxygène moléculaire (réaction de 106), alors que la décomposition

unimoléculaire de CH₂OH selon la réaction (104) est importante seulement dans le cas de la flamme riche (flamme d'Bradley).

5.2.3.2. Réactions de CH₃O

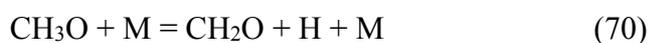
Selon les résultats de l'analyse de sensibilité, la décomposition thermique du méthanol par réaction avec OH / O / H (réactions 86, 95 et 103) est le chemin principal dans la production du radical méthoxy:



La contribution de chaque réaction lors de la décomposition du méthanol est fonction de la richesse de la flamme. L'arrachement par OH contribue avec 74.37 et 75.39%, tandis que la réaction avec H contribue avec 10.34 et 7.83%, enfin l'arrachement par O contribue avec 15.28 et 16.78% dans les flammes de Pauwels et Bradley, respectivement. D'autre part, il est à noter que, quel que soit la richesse de flamme, le radical méthoxy (CH₃O) est principalement consommé par sa décomposition unimoléculaire (réaction 70) produisant de l'hydrogène atomique et le formaldéhyde (tableau III.5).

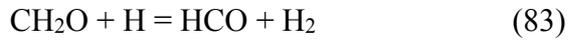
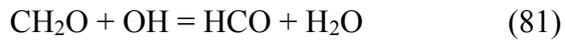
5.2.3.3. Réactions de CH₂O

Il a été mentionné ci-dessus que, dans le cas des flammes pauvres, le formaldéhyde provient principalement du groupe hydroxyméthyle et méthoxy. Des tendances similaires sont observées dans le cas des flammes stœchiométrique et riche. Dans le cas de la flamme de Pauwels, le formaldéhyde (CH₂O) est produit soit par une réaction bimoléculaire de CH₂OH avec l'oxygène moléculaire (106 réaction) ou par la décomposition unimoléculaire du radical méthoxy (réaction 70), tandis que dans le cas de la flamme de Bradley, en plus de ces réactions, le formaldéhyde est produit par la décomposition unimoléculaire des radicaux hydroxyméthyle (réaction 104):



L'importance relative des réactions ci-dessus est fonction de la richesse de la flamme. La réaction (70) contribue avec 2.,13 et 18.90%, tandis que la contribution de la réaction (106) est évaluée à 79.86 et 72.93% pour les flammes de Pauwels et Bradley, respectivement. Enfin, il convient de noter que la contribution de la réaction (104) dans le cas de la flamme de Bradley suggère que la fraction molaire de CH₂OH, dans ce cas, est suffisamment grande pour que sa réaction avec l'oxygène moléculaire sera remarquable (8.16% de contribution,

voir le tableau III.5). D'autre part, la décomposition du formaldéhyde se révèle être régie par les trois réactions suivantes:



Avec des contributions évaluées à 49.50, 6.69 et 43.81% pour les réactions (81), (82) et (83), respectivement. Alors que, dans le cas de la flamme de Bradley, la consommation de formaldéhyde est essentiellement régie par les réactions (81) et (83), la première réaction contribue avec 49.20%, et la seconde présente une contribution de 50.80% (tableau III.5). Ces résultats suggèrent que l'augmentation de richesse conduit à la mise en valeur du rôle des radicaux H et OH et à l'abaissement du rôle de l'oxygène atomique à la consommation de formaldéhyde.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Gasnot, modélisation de la cinétique chimique de combustion «flammes plates laminaires et prémélangées :Codes de calcul CHEMKINII / premix», Septième école de combustion, mont saint odile, 2000.
- [2] C. K. Westbrook et F. L. Dryer, Comprehensive Mechanism for Methanol Oxidation, Combust Sci Tech, 1979, 20, 125.
- [3] J. E. Dove et J. Warnatz, Ber Bunsen-Ges Phys Chem, 1983, 87, 1040.
- [4] J. F. Pauwels, M. Carlier, P. Devolder et L. R. Sochet, Experimental and numerical analysis of a low pressure stoichiometric methanol flame, Combust Sci Tech, 1989, 64, 97.
- [5] T. S. Norton, et F. L. Dryer, Some New Observations on Methanol Oxidation Chemistry, Combust Sci Tech, 1989, 63, 107.
- [6] F. N. Egolfopoulos, D. X. Du, C. K. Law, A comprehensive study of methanol kinetics in freely-propagating and burner-stabilized flames, flow and static reactors, and shock tubes, Combust Sci Tech, 1992, 83, 33.
- [7] T. S. Norton, The Combustion of Simple Alcohol Fuels, Ph.D. Dissertation, Princeton University, 1989.
- [8] C. T. Bowman, A shock-tube investigation of the high-temperature oxidation of methanol, Combust Flame 1975, 25, 343.
- [9] T. J. Held et F. L. Dryer, A comprehensive mechanism for methanol oxidation, Int J Chem Kinet, 1998, 30, 805.
- [10] J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, M. Chaos, F. L. Dryer et J. J. Scire, A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion, Int J Chem Kinet 2007, 39, 109.
- [11] T. J. Held et F. L. Dryer, An experimental and computational study of methanol oxidation in the intermediate and high-temperature regimes, Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1994, 901.
- [12] R. P. Lindstedt, et M. P. Meyer, Adimensionally reduced reaction mechanism for methanol oxidation, Proceedings of the Combustion Institute, 2002, 29, 1395.
- [13] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker et J. J. Warnatz, Phys Chem, 1992, 21, 411.
- [14] J. Warnatz, Combustion Chemistry, Gardiner Jr W C ed, New York: Springer, 1984, 197
- [15] J. Warnatz, Combustion Chemistry, Gardiner Jr W C ed, New York: Springer, 1984, 204
- [16] J. A. Miller et R. J. Kee, Chemical nonequilibrium effects in hydrogen-air laminar jet

- diffusion flames, *J Phys Chem* 1977, 81, 2534.
- [17] K. Natarajan et P. Roth, High temperature rate coefficient for the reaction of (³P) with H₂ obtained by the resonance of absorption of O and H atoms, *Combust Flame*, 1987, 70, 267.
- [18] M. Frenklach, H. Wang et M. J. Rabinowitz, Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method-combustion of methane, *Prog Energy Combust Sci*, 1992, 18, 47.
- [19] W. Tsang et R. F. Hampson, Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry, Part I, Methane and Related Compounds, *J Phys Chem Ref Data*, 1986, 15, 1087.
- [20] J. V. Michael et J. W. Sutherland, Rate constants for the reactions of hydrogen atom with water and hydroxyl with hydrogen by the flash photolysis-shock tube technique over the temperature range 1246-2297 K., *J Phys Chem*, 1988, 92, 3853.
- [21] M. S. Wooldridge, R. K. Hanson et C. T. Bowman, A shock tube study of the OH + OH = H₂O + O reaction, *Int J Chem Kinet* 1994, 26, 389.
- [22] M. A. Mueller, T. J. Kim, R. A. Yetter et F. L. Dryer, Flow reactor studies and kinetic modeling of the H₂/O₂ reaction, *Int J Chem Kinet*, 1999, 31, 113.
- [23] H. Y. Zhang et J. T. Mckinnon, Elementary reaction modeling of high-temperature benzene combustion, *Combust Sci Tech*, 1995, 107, 261.
- [24] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker et J. J. Warnatz, *Phys Chem*, 1994, 23, 847.
- [25] J. A. Miller et C. F. Melius, Kinetic and thermodynamique issues in the formation of aromatic compounds in flame of aliphatic fuels, *Combust Flame*, 1992, 91, 21.
- [26] Hippler, H., Troe, J., Willner, J. J., *Chem Phys* 1990, vol. 93, p. 1755.
- [27] H. Hippler et J. Troe, *Chem Phys Lett*, 1992, 192, 333.
- [28] M. Frenklach, H. Wang, M. Goldenberg, G. P. Smith, M. M. Golden, C. T. Bowman, R. K. Hanson et W. C. Gardiner, Lissianski, *GRI-Mech*, 1995.
- [29] J. L. Emdee, K. Brezinsky et I. Glassman, A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K, *J Phys Chem*, 1992, 96, 2151.
- [30] M. A. Mueller, Dissertation, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, NJ, 2000.
- [31] J. Troe, Predictive possibilities of unimolecular rate theory, *J Phys Chem*, 1979, 83, 114.
- [32] R. S. Timonen, E. Ratajczak et D. Gutman, Kinetics of the reaction between formyl radicals and atomic hydrogen, *J Phys Chem*, 1987, 91, 692.
- [33] J. Eskola et R. S. Timonen, Kinetics of the reaction of vinyl radicals with molecular

- oxygen and chlorine at temperature 200-362 K, *Phys Chem*, 2003, 5, 2557.
- [34] P. Glarborg, M. U. Alzueta, K. Kjargaard et K. Dam-Johansen, Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in flow reactor, *Combust Flame*, 2003, 132, 629.
- [35] N. Cohen, *Int J Chem Kinet*, 1986, 18, 59.
- [36] C. J. Cobos et J. Z. Troe, *Phys Chem*, 1990, 167, 129.
- [37] G. C. Schatz, A. F. Wagner et T. H. Dunning, A theoretical study of deuterium isotope effects in the reaction molecular hydrogen + methyl and atomic hydrogen + methane, *J Phys Chem*, 1984, 88, 221.
- [38] J. J. Scire, R. A. Yetter et F. L. Dryer, Flow reactor studies of methyl radical oxidation reactions in methane-perturbed moist carbon monoxide oxidation at high pressure with model sensitivity analysis, *Int J Chem Kinet*, 2001, 33, 75.
- [39] A. M. Dean, Prediction of pressure and temperature effects upon radical addition and recombination reaction, *J Phys Chem*, 1985, 89, 4600.
- [40] D. A. Pereira, R., Baulch, D. L., Pilling, M. J., Robertson, S. H., Zeng, G., Temperature and pressure dependence of the multichannel rate coefficients for the $\text{CH}_3 + \text{OH}$ system, *J Phys Chem* 1997, vol. 101, p. 9681.
- [41] K. P. Lim et J. V. Michael, The thermal decomposition of CH_3Cl using the Cl - atom absorption method and the bimolecular rate constant for $\text{O} + \text{CH}_3$ (1609–2002 K) with a pyrolysis photolysis-shock tube technique, *J Chem Phys*, 1993, 98, 3919.
- [42] A. M. Dean et P. R. Westmoreland, *Int J Chem Kinet*, 1987, 19, 207.
- [43] J. Li. Dissertation, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, NJ, 2004.
- [44] P. J. Wantuck, R. C. Oldenborg, S. L. Baughcum et K. R. Winn, Removal rate constant measurements for methoxy radical by oxygen over the 298-973 K range, *J Phys Chem*, 1987, 91, 4653.
- [45] W. Tsang, Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 2. Methanol, *J Phys Chem Ref Data* 1987, 16, 471.
- [46] M. Page, M. C. Lin, Y. He et T. K. Choudhury, Kinetics of the methoxy radical decomposition reaction: theory and experiment, *J Phys Chem*, 1989, 93, 4404.
- [47] G. Dayma, K. H. Ali et P. Dagaut, Experimental and detailed kinetic modeling study of the high pressure oxidation of methanol sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide, *Proc Combust Inst*, 2007, 31, 411.
- [48] J. F. Bott et N. Cohen, A shock tube study of the reactions of the hydroxyl radical with

- several combustion specie, *Int J Chem Kinet*, 1991, 23, 1075.
- [49] G. D. Keil, T. Tanzawa, E. G. Skolnik, R. B. Klemm et J. V. Michael, Rate constants for reaction of ground state atomic oxygen with methanol, *J Chem Phys*, 1981, 75, 2693.
- [50] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A. M. Vincitore, M. J. Castaldi, S. M. Senkan et C. F. Melius, Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed n-butane flame, *Combust Flame*, 1998, 114, 192.
- [51] H. H. Grotheer, G. Rieker, D. Walter et T. Just, Non-arrhenius behavior of the reaction of hydroxymethyl radicals with molecular oxygen, *J Phys Chem*, 1988, 92, 4028.
- [52] R. J. Kee, J. F. Grcar, M. D. Smooke et J. A. Miller, A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-dimensional Premixed Flames; Sandia National Laboratories Rept. SAND, 1985, 85.
- [53] R. J. Kee, F. M. Rupley et J. A. Miller, Chemkin II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics; Sandia National Laboratories Rept. SAND, 1989, 89.
- [54] J. Vandooren et P. J. van Tiggelen, Experimental investigation of methanol oxidation in flames: mechanisms and rate constants of elementary steps, *Proc Combust Inst*, 1981, 18, 473.
- [55] R. D. Johnson et J. W. Hudgens, Structural and thermochemical properties of hydroxymethyl (CH_2OH) radicals and cations derived from observations of $^2\text{A} (3p) = ^2\text{A}$ electronic spectra and from ab initio calculations, *J Phys Chem*, 1996, 100, 19874.
- [56] B. Ruscic, J. E. Boggs, A. Burcat, A. G. Csaszar, J. Demaison, R. Janoschek, J. M. L. Martin, M. L. Morton, M. J. Rossi, J. F. Stanton, P. G. Szalay, P. R. Westmoreland, F. Zabel et T. Berces, UPAC Critical Evaluation of Thermochemical Properties of Selected Radicals. Part I, *J Phys Chem Ref Data*, 2005, 34, 573.
- [57] Gordon, S., McBride, B. J., NASA SP. 1971, p. 273.
- [58] R. J. Kee, F. M. Rupley et J. A. Miller, Report No. SAND87-8215, SANDIA National Laboratories, 1991.
- [59] D. Bradley, G. Dixon-Lewis, S. E. D. Habik, L. K. Kwa et S. El-Sherif, Laminar flame structure and burning velocities of premixed methanol-air, *Combust Flame*, 1991, 85, 105.
- [60] I. Wen-Chiun, C. Y. Sheng et J. W. Bozzelli, Development of detailed high-pressure reaction model for methane/methanol mixtures under pyrolytic and oxidative conditions and comparison with experimental data, *Fuel Process Technol*, 2003, 83, 111.
- [61] J. F. Grcar, R. J. Kee, Smooke M.D. et Miller J.A. (1986), "A Hybrid Newton/Time-

- Integration Procedure for the Solution of Steady, Laminar, One-Dimensional, Premix Flames." Twenty-First Symposium (International) on Combustion, 1773.
- [62] JANAF, Thermochemical tables, National Standard Reference Data Service, NSRDSNBS 37, 1971.
- [63] A. Burcat, Thermochemical Data for Combustion Calculations, Combustion Chemistry, W.C. Gardiner, Ed., Springer-Verlag, New-York, (1984) 455.
- [64] S. Gordon et 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
- [65] R. J. Kee, J. Warnatz et J. A. Miller, A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities and Diffusion Coefficients, SANDIA National Laboratories Report, SAND83-8209, 1983
- [66] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss et R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954
- [67] T. P. Coffee et J. M. Heimerl, Transport Algorithms for Premixed, Laminar Steady-state Flames, Comb. and Flame, 1981, 43, 273 - 289,
- [68] R. J. Kee, J. Warnatz et J. A. Miller, A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities and Diffusion Coefficients, SANDIA National Laboratories Report, SAND83-8209, 1983.
- [69] P. G. Kristensen, B. Karll, A. B. Bendtsen, P. Glarborg et K. Dam-Johansen, Exhaust oxydation of unburned hydrocarbons from learn-burn naturel gas engines, Combust Sci Tech, 2000, 157, 262.
- [70] P. Glarborg, M. U. Alzueta, K. Kjærgaard et K. Dam-Johansen, Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in flow reactor, Combust Flame, 2003, 132, 629.
- [71] N. Lamoureux A. El-Bakali, L. Gasnot, J. F. Pauwels et P. Desgroux, Prompt-NO formation in methane/oxygen/nitrogen flames seeded with oxygenated volatil organic compounds: Methyl ethyl ketone or ethyl acetate, Combust Flame, 2008, 153, 186.
- [72] C. L. Rasmussen, K. H. Wassard, K. D. Johansen et P. Glarborg, Methanol oxidation in a flow reactor: Implications of the branching ratio of the $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ reaction, Int J Chem Kinet, 2008, 40, 423.
- [73] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker et J. J. Warnatz, Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement 1, Combust Flame, 1994, 98, 59.

CONCLUSION

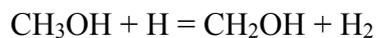
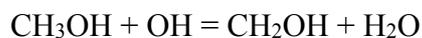
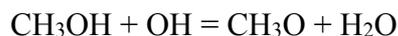
Les biocarburants peuvent être considérés aujourd'hui comme la seule alternative renouvelable pour le secteur du transport. Le méthanol, qui est l'alcool le plus simple, est un carburant propre et renouvelable. Avec un indice d'octane élevé le méthanol est en fait un combustible idéal pour les moteurs à allumage commandé, sa forte teneur en oxygène, permet une réduction des émissions de CO, HC et NO_x. Une meilleure connaissance de la cinétique chimique d'oxydation des composés présents dans ces carburants alternatifs est indispensable.

L'objectif de cette thèse était l'élaboration d'un mécanisme chimique détaillé sur l'oxydation du méthanol, dans les conditions des flammes laminaires de prémélange (basse pression et haute température). La construction du mécanisme a été faite d'une manière hiérarchique, en se basant sur la chimie de combustion des espèces H₂, CO, CH₂O, et CH₃OH. La validation du mécanisme développé a été effectuée en utilisant les données expérimentales dans les cas des flammes pauvres, stœchiométriques et riches, disponibles dans la littérature.

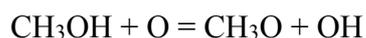
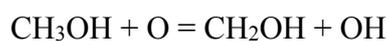
Les fractions molaires des espèces CH₃OH, O₂, CO₂, H₂O, H, H₂, O, OH, CO, CH₂O et CH₃O calculées en utilisant le modèle cinétique proposé, sont comparées à celles obtenues par les modèles de Held et Dryer (HD), Egolfopolous et Pauwels dans les mêmes conditions. Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sont:

- Les réactions du sous-mécanisme de C₂ ainsi que CH et CH₂ (à l'état singulet et triplet) n'ont pas d'effets significatifs sur les profils de concentration des espèces stables et intermédiaires, raison pour laquelle elles n'ont pas été prises en compte.
- Le mécanisme cinétique développé est en bon à excellent accord dans la plus part des situations. Il prédit d'une bonne manière les profils des fractions molaires mesurées pour les réactifs, les produits et les espèces intermédiaires. L'accord entre le modèle et les données expérimentales dépend de la richesse de la flamme.
- Concernant les espèces CH₂O et CH₃O, qui sont des intermédiaires très importants dans l'oxydation du méthanol, le modèle proposé donne de bons résultats, par rapport aux autres modèles utilisés, surtout pour le maximum de CH₃O, le modèle Pauwels donne le plus mauvais résultat dans ce cas.
- L'analyse de sensibilité a permis d'identifier les chemins cinétiques importants et les taux de certaines espèces. Les principales réactions de consommation du méthanol en flammes pauvres sont l'attaque des H, O et OH menant à l'arrachement de H. Les principales étapes régissant la consommation du méthanol dans les flammes

stœchiométriques et riches, sont la décomposition thermique par réaction avec H / OH selon les réactions:



tandis que l'attaque de O selon les réactions:



devient négligeable.

Contrairement aux flammes pauvres (II et III), où l'étape prédominante de la consommation du méthanol est la réaction entre CH₃OH et OH, l'étape la plus importante dans la consommation du méthanol, dans les cas des flammes stœchiométrique et riche, se révèle être la réaction entre CH₃OH et H pour donner le radical hydroxyméthyle. Cependant, dans tous les cas, la consommation globale du méthanol conduit aux deux isomères hydroxyméthyle (-CH₂OH) et méthoxy (CH₃O).