

af6210

Chimie de la combustion - Flammes à base d'hydrocarbures

Date de publication : 10/07/2004

Par :

Véronique DIAS

Docteur, Assistante de recherche au laboratoire de physico-chimie de la combustion à l'Université catholique de Louvain (Belgique)

Jacques VANDOOREN

Professeur au département de chimie à l'Université catholique de Louvain (Belgique)

Cet article fait partie de la base documentaire :

Fluides et combustion

Dans le pack : **Physique énergétique**

et dans l'univers : **Énergies**



Cet article peut être traduit dans la langue de votre choix.
Accédez au service *Traduction à la demande* dans votre espace « Mon compte ». (Service sur devis)

Document délivré le : 06/10/2015

Pour le compte : 7200034092 - // fawzia BENKERDAGH // 195.25.183.153

Pour toute question :

Service Relation clientèle - Techniques de l'Ingénieur
249 rue de Crimée - 75019 - Paris

par mail infos.clients@teching.com ou au téléphone 00 33 (0) 1 53 35 20 20

Chimie de la combustion

Flammes à base d'hydrocarbures

par Véronique DIAS

Docteur

Assistante de recherche au laboratoire de physico-chimie de la combustion
à l'Université catholique de Louvain (Belgique)

et Jacques VANDOOREN

Professeur au département de chimie à l'Université catholique de Louvain (Belgique)

1.	Phénomène de la combustion.....	AF 6 210 - 2
1.1	Qu'est-ce que la combustion ?.....	— 2
1.2	Les combustibles.....	— 2
1.3	Techniques d'analyse utilisées.....	— 3
1.3.1	Réacteurs.....	— 3
1.3.2	Systèmes à compression.....	— 4
1.3.3	Brûleurs.....	— 5
1.4	Cinétique chimique et élaboration de modèle réactionnel.....	— 7
1.4.1	Étapes réactionnelles.....	— 7
1.4.2	Élaboration d'un modèle réactionnel.....	— 7
2.	Formation des précurseurs des suies dans les flammes d'hydrocarbures.....	— 9
2.1	Oxydation des hydrocarbures.....	— 9
2.2	Formation du premier cycle aromatique et des hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	— 10
2.2.1	Formation du premier cycle aromatique.....	— 10
2.2.2	Formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques et de la suie.....	— 11
3.	Perspectives.....	— 14
	Pour en savoir plus.....	Doc. AF 6 210

La combustion est un phénomène important puisqu'elle est utilisée comme source d'énergie principale. Le problème majeur de ce processus est la formation de polluants (CO, composés organiques volatils (COV), oxydes d'azote (NO_x), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), suie...). En effet, dans l'activité humaine, ces composés sont ceux qui prédominent dans l'environnement par les rejets de nombreux systèmes de combustion : moteurs automobiles, sidérurgie, entreprises chimiques, incendies, incinérateurs de déchets urbains...

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

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

produits. Une fois ces connaissances acquises, il est plus aisé d'intervenir sur le mode de combustion des hydrocarbures pour réduire les polluants et augmenter le rendement énergétique.

Différentes techniques avec leur appareillage spécifique permettent d'analyser la combustion des espèces hydrocarbonées : les réacteurs (fermés, à écoulement tubulaire, parfaitement agités), les systèmes à compression (machine à compression rapide, tube à choc) et les brûleurs (à flamme de prémélange, à flamme de diffusion). À partir de ces dispositifs expérimentaux, des mesures de constantes cinétiques peuvent être effectuées ; elles déterminent la vitesse à laquelle se déroule une réaction. Ces résultats servent de base à l'élaboration d'un mécanisme cinétique qui regroupe toutes les voies réactionnelles ayant lieu pendant la combustion.

Ces modèles permettent de simuler la combustion d'un hydrocarbure dans un réacteur donné, avec des conditions de température et de pression définies. En comparant les résultats calculés avec ceux obtenus expérimentalement, le mécanisme est validé ou non : c'est-à-dire que, dans les mêmes conditions que celles du mode opératoire, il doit pouvoir représenter l'expérience au point de vue cinétique.

Un tel mécanisme pourra ensuite être utilisé dans des calculs industriels : pour optimiser la fabrication d'un système de combustion en réduisant la pollution et en augmentant le rendement, pour prévoir les concentrations de polluants ainsi que leur vitesse de réaction...

Il est important de connaître les différents processus de formation des polluants afin de les enrayer et de réduire leur production.

Depuis plusieurs années, de nombreuses recherches ont permis de progresser dans le domaine de la cinétique de la combustion des hydrocarbures. L'oxydation de ces espèces hydrocarbonées est actuellement assez bien connue, et les principales études s'effectuent sur la formation des composés plus lourds, comme le premier cycle aromatique et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La préoccupation née de la présence de HAP dans l'environnement est liée à leurs propriétés cancérigènes, mutagènes et cytotoxiques. Leur formation provient d'espèces composées de deux à six carbones et ils sont définis comme « précurseurs de suie » puisqu'ils mènent directement (ou indirectement) à la formation de celle-ci.

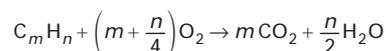
Une analyse de ces différentes voies réactionnelles pour la formation des composés hydrocarbonés, des HAP et de la suie est présentée dans cet article.

1. Phénomène de la combustion

1.1 Qu'est-ce que la combustion ?

La combustion est une réaction chimique globalement et généralement fortement exothermique, autonome, susceptible de s'accélérer brutalement et d'être accompagnée d'émission de rayonnements. Elle peut être lente ou vive, turbulente, spontanée, catalytique...

Elle nécessite un comburant (généralement l'air ou l'oxygène) et un combustible (tels que les composés hydrocarbonés et oxygénés). D'une manière générale, la combustion complète d'un composé hydrocarboné produit du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'eau :



Cependant, cette réaction ne représente qu'un bilan global de la combustion. Des espèces intermédiaires de réaction sont formées à partir du combustible initial et contribuent à la production de ces produits (CO₂ et H₂O) ainsi qu'à celle de composés plus lourds lors d'une combustion incomplète.

Dans le monde moderne, la combustion est surtout utilisée pour produire de l'énergie (chaleur, électricité) mais aussi pour obtenir des détonations (explosions utilisées pour la sécurité industrielle, la propulsion hypersonique, la pyrotechnie).

1.2 Les combustibles

Au point de vue énergétique, les principaux combustibles utilisés sont des combustibles fossiles comme le charbon, le pétrole, le gaz naturel, qui couvrent 75 % des besoins énergétiques dans le monde [27].

■ **Le charbon** est le combustible fossile le plus abondant sur la planète ; il couvre 30 % de la demande mondiale d'énergie, dont 50 % de la production mondiale d'électricité. Il s'est formé après

200 à 300 millions d'années à partir des débris végétaux, et est composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène avec des pourcentages, pour ces trois éléments, différents selon son âge (plus son temps de vie est long, plus il se rapproche du carbone pur) et son milieu géographique.

L'utilisation du charbon pose de nombreux problèmes puisque c'est un composé lourd et hétérogène ; il est polluant (problème de la production de cendres) et contribue à l'effet de serre. Sa ressource reste importante et est évaluée à 200 ans, voire plus.

■ **Le pétrole**, qui représente le combustible liquide le plus important, voit sa réserve diminuer au cours du temps pour n'être évaluée actuellement que pour une durée de 40 ans environ. Sa production est de plus en plus difficile et 75 % des réserves sont dans une région politiquement plus ou moins stable, au Moyen-Orient.

Pour économiser ce combustible, l'utilisation du pétrole est de plus en plus spécifique, ce qui demande un raffinage de plus en plus poussé. En effet, actuellement, le pétrole est utilisé principalement en tant que carburant mais aussi dans un secteur pétrochimique très avancé. Toutes les fractions de ce combustible sont récupérées et valorisées.

■ Le dernier combustible fréquemment utilisé pour la production d'énergie est le **gaz naturel**. Ses ressources sont comparables à celles du pétrole avec des réserves estimées encore à 60 ans.

Le gaz naturel est composé de 90 % de méthane (CH_4) et de moins de 10 % d'éthane (C_2H_6), de propane et d'autres gaz à l'état de traces tels que $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $iso\text{-C}_4\text{H}_{10}$, C_5H_{12} ...

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

Nota : pour ces trois combustibles fossiles, de nouvelles réserves sont découvertes fréquemment, ce qui pourrait augmenter leurs ressources totales et leur durée d'exploitation.

■ Notons que d'autres combustibles sont utilisés.

● **Le GPL** (gaz de pétrole liquéfié) est utilisé comme carburant automobile ; il provient du raffinage du pétrole, mélange principalement de propane (C_3H_8) et de butane (C_4H_{10}). Sa composition est variable selon les saisons pour s'adapter aux conditions climatiques.

● **L'hydrogène** est produit à partir de différents composés : pétrole, charbon et gaz naturel par vaporeformage ; de l'eau par électrolyse. Le stockage de ce composé reste un inconvénient majeur puisqu'il est explosif avec un grand domaine d'inflammabilité. Cependant, l'hydrogène reste un combustible possible dans le futur par son utilisation non polluante et par son abondance sur la planète (dans la molécule d'eau).

1.3 Techniques d'analyse utilisées

Afin de comprendre la cinétique chimique (vitesse des réactions) du charbon, du pétrole et du gaz naturel lors de leur combustion, divers composés caractérisant ces combustibles sont plus particulièrement analysés.

■ **L'analyse des composés légers** à un et deux carbonés (méthane, éthane, acétylène, éthylène) jusqu'aux hydrocarbures plus lourds (polycycliques aromatiques) et oxygénés, permet de bien comprendre et de détailler les phénomènes, thermodynamiques et cinétiques, de combustion de ces espèces qui sont présentes dans le pétrole ou les carburants comme l'essence, le diesel ou le kérosène. D'autres composés plus spécifiques (à base de fluor, de brome, de chlore, d'iode) peuvent également être analysés pour obtenir des données déterminées.

Ces analyses cinétiques s'effectuent dans des appareillages appropriés tels que les réacteurs (fermés, à écoulement tubulaire, parfaitement agités) et les brûleurs (à flamme de prémélange et à diffusion). En étudiant la combustion de ces espèces par ces différentes techniques d'analyse, nous pouvons déterminer les vitesses

de réaction, les produits formés (notamment les polluants), les effets de température, de pression, de paroi, de mélange, etc.

Ces dispositifs expérimentaux permettent ainsi de simuler au laboratoire les différents modes de combustion du charbon, du pétrole et du gaz naturel, notamment dans un four, une chaudière, un moteur à essence...

■ Un autre aspect de la combustion concerne les **détonations** qui interviennent dans la sécurité industrielle, les moteurs hypersoniques et la pyrotechnie.

En effet, en étudiant certains mélanges de gaz, solides ou liquides, ou des mélanges de ces phases dans différentes conditions de pression et de température, les limites d'inflammabilité peuvent être déterminées, ce qui permet, en se mettant hors de ces limites, de sécuriser les conditionnements de certains appareils ou dispositifs.

De plus, la connaissance des conditions nécessaires à ces détonations ou mélanges tonnants permet de maîtriser les importantes et rapides libérations d'énergie (qui ont lieu dans les moteurs à propulsion des avions super- ou hypersoniques, par exemple) ainsi que les délais d'auto-inflammation.

Enfin, une autre application possible de la maîtrise de ces détonations est la **pyrotechnie** qui permet la fabrication, la mise en œuvre et l'utilisation pratique de substances pouvant engendrer de tels phénomènes. Elle implique l'utilisation de compositions déflagrantes ou à combustion dirigée et contrôlée.

De telles études s'effectuent dans des systèmes de compression comme la machine à compression rapide et le tube à choc. Ces dispositifs permettent d'atteindre des pressions et des températures élevées et de mesurer la cinétique du mélange dans ces conditions extrêmes de détonation.

Plusieurs techniques expérimentales sont donc utilisées dans les laboratoires de recherche pour analyser les différents modes de combustion : les **réacteurs**, les **systèmes à compression** et les **brûleurs**.

1.3.1 Réacteurs

1.3.1.1 Réacteur fermé

Un réacteur fermé est un appareil à volume constant dans lequel est injecté le mélange combustible et comburant. Il permet de suivre les variations de pression et de température en fonction du temps et d'effectuer des prélèvements gazeux. Les phénomènes trop rapides ne peuvent pas être étudiés dans ce réacteur car le temps de réaction doit être de quelques dizaines de secondes.

De plus, le mélange peut mettre un certain temps avant d'atteindre une homogénéité en pression et température. Cette technique a donc une certaine limitation d'utilisation et surtout est applicable pour les phénomènes lents (plusieurs dizaines de secondes) et à basse température.

1.3.1.2 Réacteur à écoulement tubulaire

Ce réacteur est utilisé à pression constante, en milieu dilué. Le mélange gazeux peut être chauffé à l'aide d'un four lors de son passage dans le réacteur (figure 1).

Ce dispositif permet de contrôler la température des gaz et de mesurer leur temps de séjour (temps que mettent les gaz pour traverser le réacteur). Selon la température et la richesse du mélange, les produits intermédiaires et les produits de combustion peuvent être recueillis, par refroidissement (piégeage) ou par prélèvement (sonde).

La réalisation de ce réacteur n'est pas simple et différents paramètres doivent être pris en compte :

— la température des gaz dans le réacteur doit être uniforme. Le combustible et le comburant sont donc préchauffés séparément pour obtenir la température définie dès le début de la réaction ;

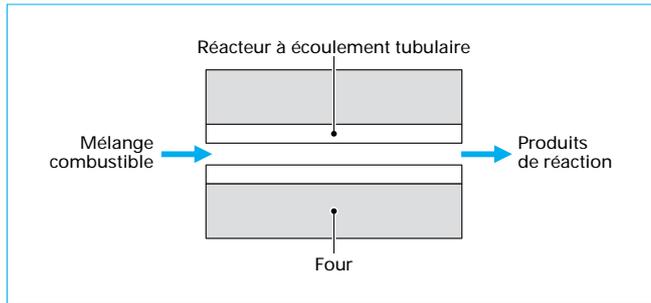


Figure 1 – Réacteur à écoulement tubulaire

— le temps de mélange des gaz doit être instantané. Or, quand les réactifs sont introduits séparément dans le réacteur, le temps pour obtenir un mélange homogène est assez long (quelques millisecondes). La turbulence est donc nécessaire pour éviter que la réaction ne soit plus avancée à certains points que d'autres dans le réacteur ;

— l'écoulement des gaz à l'intérieur du réacteur tubulaire doit être uniforme pour éviter un gradient radial de concentration. Dans ce cas, le régime de vitesse des gaz doit également être turbulent et non laminaire.

Le réacteur idéal est le **réacteur tubulaire à écoulement piston (plug flow)** où la vitesse est uniforme dans une tranche de gaz. Cet écoulement est obtenu pour les réacteurs de petits diamètres (capillaire), à basse pression. De plus, ce phénomène facilite les calculs de la vitesse (à partir des débits), de la température, du temps de séjour sans tenir compte des effets de la diffusion des espèces. En effet, la turbulence permet une grande vitesse d'écoulement et, ainsi, limite la diffusion axiale des composés.

De tels réacteurs sont faciles à modéliser lorsque les conditions d'écoulement idéales sont obtenues. Dans le cas contraire, pour le réacteur tubulaire à écoulement laminaire, il faut tenir compte du profil de vitesse et de la diffusion.

1.3.1.3 Réacteur parfaitement agité

Le réacteur parfaitement agité (« *well stirred reactor* » ou « *perfectly stirred reactor* ») est soumis aux mêmes exigences que le réacteur à écoulement piston, pour le mélange des réactifs et l'homogénéité en température, en milieu dilué.

Dans le volume, la pression et la température sont constantes et les concentrations uniformes. Le mélange « combustible et oxydant » est considéré comme instantané. Pour obtenir cette homogénéité, différentes méthodes sont utilisées :

- à l'aide d'un agitateur (en milieu dilué) (figure 2a) ;
- par agitation au moyen de jets gazeux (turbulents) (figures 2b et 2c).

Le **réacteur de Longwell** (mis au point au MIT en 1955) est un réacteur sphérique percé de trous par lesquels arrivent les jets gazeux. Le temps de réaction est de quelques millisecondes ; la configuration ne permet pas une agitation parfaite à l'intérieur de l'enceinte et, donc, la température et les concentrations ne sont pas homogènes.

Dans le **réacteur de David et Matras** (figure 2b), les jets gazeux sont orientés pour homogénéiser le mélange en entraînant une partie du volume gazeux. Certaines règles de construction de ce réacteur doivent être appliquées concernant le rapport entre le diamètre de l'injecteur et celui du réacteur afin de ne pas avoir de zones non homogènes.

Le temps de séjour peut varier de quelques millisecondes à quelques secondes. L'optimum est obtenu pour un rayon du réacteur de 2 cm, avec un temps de séjour de l'ordre de 20 millisecondes.

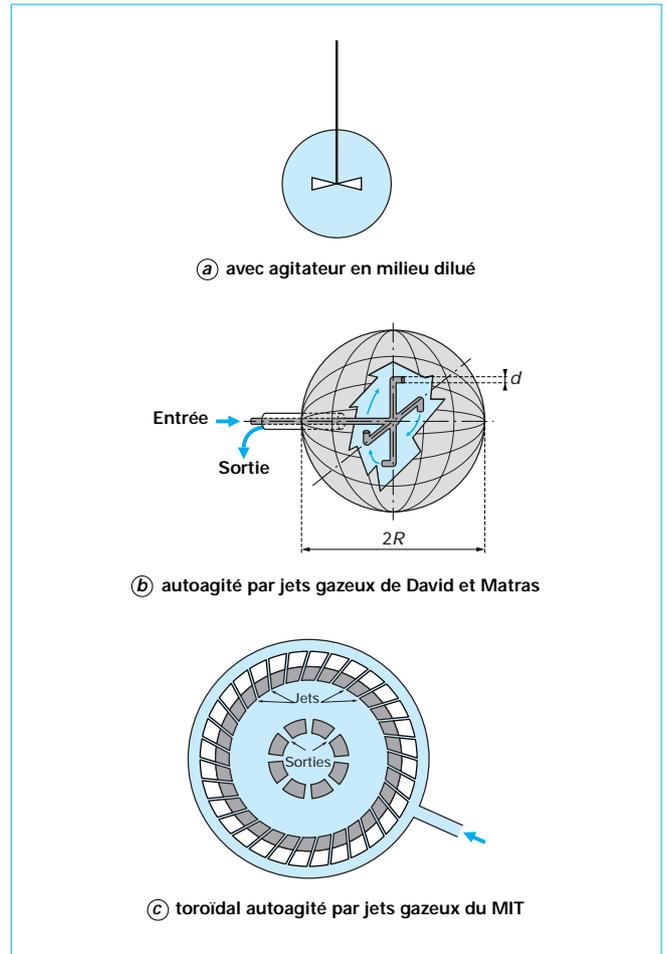


Figure 2 – Réacteurs parfaitement agités

Le **nouveau réacteur du laboratoire américain MIT** (mis au point vers 1970) est un réacteur toroïdal (figure 2c) qui permet d'observer les réactions avec un temps de séjour inférieur à 10 millisecondes. Il est utilisable en milieu dilué.

Ces réacteurs sont faciles à modéliser dans les bonnes conditions d'écoulement. Pour un réacteur agité de manière imparfaite, il faut tenir compte du mélange partiel des réactifs et des produits dans le réacteur.

1.3.2 Systèmes à compression

1.3.2.1 Machine à compression rapide

La machine à compression rapide est représentée schématiquement figure 3. Le mélange gazeux est introduit dans une chambre pour être comprimé à l'aide d'un piston.

Différentes configurations de cet appareil peuvent être réalisées : linéaire comme au laboratoire de Leeds (figure 3) ou à angle droit comme au laboratoire de Lille <http://www.univ-lille1.fr/umr8522/>.

De plus, un prélèvement des gaz peut être effectué par détente dans la chambre de combustion qui porte rapidement les gaz à température et pression ambiantes. Cet échantillonnage permet

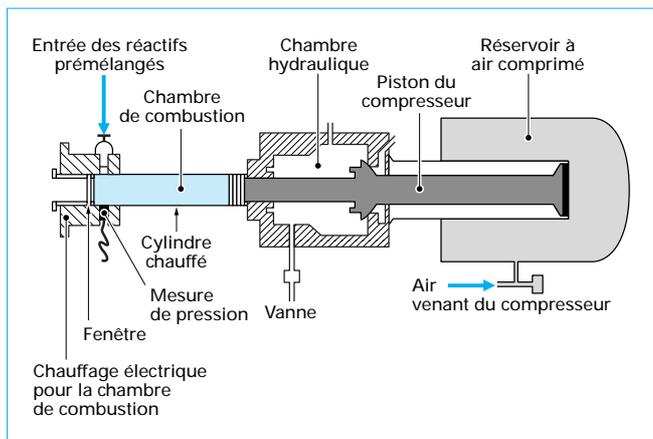


Figure 3 - Machine à compression rapide de Leeds

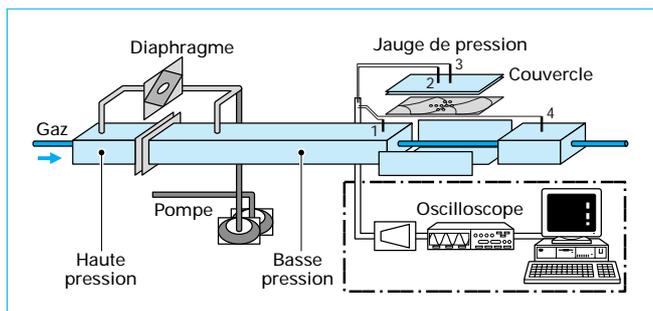


Figure 4 - Tube à choc rectangulaire

ainsi de connaître la composition et la concentration des espèces durant le délai d'auto-inflammation. Toutefois, de telles analyses chimiques sont délicates.

Ce dispositif expérimental permet de comprimer en quelques dizaines de millisecondes un mélange gazeux combustible pour l'amener dans des conditions de pression et température favorables à une auto-inflammation. Il permet aussi de bien reproduire les conditions d'auto-inflammation dans un moteur.

Le délai d'auto-inflammation du mélange des gaz ne doit pas être trop court par rapport au temps de compression estimé à 20 millisecondes.

L'inconvénient majeur de la machine à compression rapide est d'imposer la température dans la chambre de combustion. Elle n'y est pas homogène dans tout le volume à cause des pertes de chaleur aux parois. Au centre du réacteur, elle peut être considérée uniforme et adiabatique et est appelée « température de cœur ». Une température moyenne est donc estimée à partir de cette dernière et des pertes de chaleur aux parois. Elle peut atteindre 600 K à 900 K.

1.3.2.2 Tube à choc

Le tube à choc est un réacteur fermé qui sert en particulier à l'étude de la cinétique des processus chimiques à hautes températures et hautes pressions. Il est le seul dispositif permettant d'étudier les réactions à haute température de manière précise et contrôlée. De plus, il peut être couplé facilement à beaucoup de techniques de détection.

Le tube à choc est un tube cylindrique ou rectangulaire fermé (figure 4) composé de deux parties séparées par une membrane

étanche (diaphragme) : une section haute pression et une section basse pression. Dans le compartiment dit « basse pression » se trouve le gaz à étudier et, dans le compartiment dit « haute pression », un gaz moteur est introduit. Ce dernier est généralement de l'hélium ou, du moins, un gaz rare.

Après la rupture brutale de la membrane (mécaniquement ou par différence de pression), le gaz moteur se détend rapidement vers la partie basse pression et joue le rôle d'un piston accéléré, ce qui a pour effet de porter instantanément le gaz à étudier à hautes pression et température. Une onde de compression se forme et se propage en s'accroissant dans le gaz à étudier. Elle se transforme, après une certaine distance dans le tube (quelques dizaines de diamètres du tube), en une surface discontinue appelée « onde de choc incidente », séparant les gaz frais des gaz choqués. De plus, une surface de contact se forme entre ces gaz choqués et le gaz moteur. L'onde de choc se déplace à une vitesse supersonique tandis que la surface de contact se déplace, elle, à une vitesse subsonique, voire sonique. Au même instant, des ondes de détente se propagent dans le sens opposé, vers le gaz moteur.

L'onde de choc incidente se réfléchit à l'extrémité du tube pour former « l'onde de choc réfléchie ». Elle se déplace dans le gaz préalablement chauffé par l'onde incidente et le porte à des températures et pressions encore plus élevées.

Les analyses s'effectuent en général en milieu dilué et en mode onde réfléchie.

Les paramètres du gaz choqué par les ondes incidente et réfléchie peuvent être calculés à partir des conditions initiales du gaz étudié et de la mesure de la célérité de l'onde incidente.

Les températures et pressions atteintes dans un tube à choc peuvent être très élevées (plusieurs milliers de kelvins et plusieurs milliers de kilopascals). Leurs valeurs dépendent des conditions initiales du gaz moteur et du rapport de pression de part et d'autre de la membrane au moment du choc. L'élévation de température et de pression s'effectue en des temps très courts, de l'ordre de la nanoseconde, de façon adiabatique. En effet, à cause de l'importance des célérités des ondes, il n'y a pas d'échange de chaleur avec les parois.

Ce réacteur permet l'étude des gaz en milieu homogène, les réactions catalytiques et hétérogènes n'ayant pas le temps de se produire. De plus, les températures et les pressions élevées restent constantes pendant le temps nécessaire aux études cinétiques avec l'emploi d'appareils de mesure très rapides. Les capteurs de pression permettent de suivre l'évolution de l'onde de choc et les méthodes optiques mesurent l'évolution de certaines espèces.

1.3.3 Brûleurs

Les brûleurs peuvent avoir des configurations différentes selon leur utilisation. Ils peuvent être à flamme de prémélange (mélange homogène du combustible et du comburant avant d'atteindre le brûleur) ou à flamme de diffusion (le comburant diffuse dans le combustible).

De plus, le régime laminaire (écoulement régulier) ou turbulent (écoulement désordonné) de l'écoulement gazeux modifie l'approche pour analyser ces flammes.

1.3.3.1 Brûleurs à flamme de prémélange

Dans ce type de brûleur, le combustible et le comburant sont préalablement mélangés avant de brûler comme dans le bec Bunsen, la cuisinière à gaz, le moteur à essence...

■ En régime laminaire, trois zones caractérisent la flamme positionnée sur le brûleur :

- la zone sombre correspond aux gaz frais provenant directement du brûleur ;
- la zone lumineuse très étroite représente la zone réactionnelle appelée « front de flamme » ;

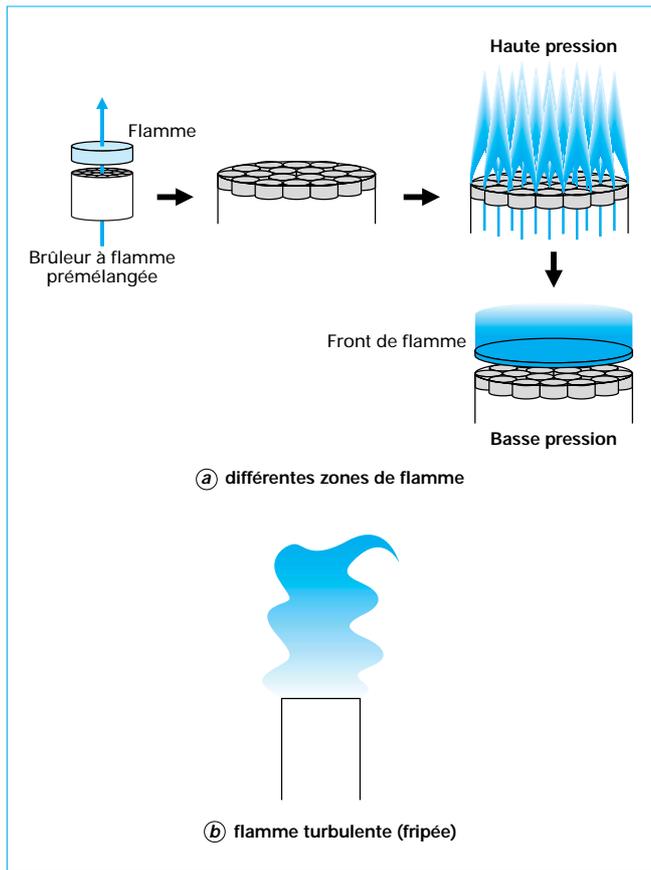


Figure 5 – Brûleur à flamme de prémélange

— la zone derrière le front de flamme est la zone des gaz brûlés correspondant aux produits finaux de combustion.

Ces différentes zones sont représentées (figure 5a).

Ce brûleur est composé de centaines de petits orifices d'un millimètre de diamètre, ce qui permet de faire varier la forme de la flamme selon la pression.

À haute pression, la flamme correspond à plusieurs becs Bunsen assemblés. À basse pression, la flamme devient plate car la vitesse de la propagation de la flamme (vers le brûleur) est égale à celle de l'écoulement des gaz frais. Elle se positionne à la distance où ces deux vitesses contraires s'égalisent.

La flamme plate permet une étude plus simple de la combustion des combustibles puisque cette flamme unidimensionnelle ne présente que des gradients de concentrations et de températures suivant un seul axe, celui du brûleur. Elle est donc plus facile à modéliser. De plus, le régime laminaire permet l'obtention de mesures cinétiques grâce à la stabilité de la flamme.

■ **Le régime turbulent** peut être obtenu dans une flamme de prémélange par l'ajout d'une grille au-dessus de la flamme : il en résulte une flamme diffuse (ou flamme turbulente de grande importance pratique) dont la vitesse de consommation en combustible est fortement augmentée.

Cette augmentation de vitesse de combustion entraîne une augmentation de la vitesse de libération d'énergie. Par rapport à celle d'une flamme laminaire, cela s'explique de différentes façons :

— par l'augmentation de la surface de la flamme (flamme frippée) ;

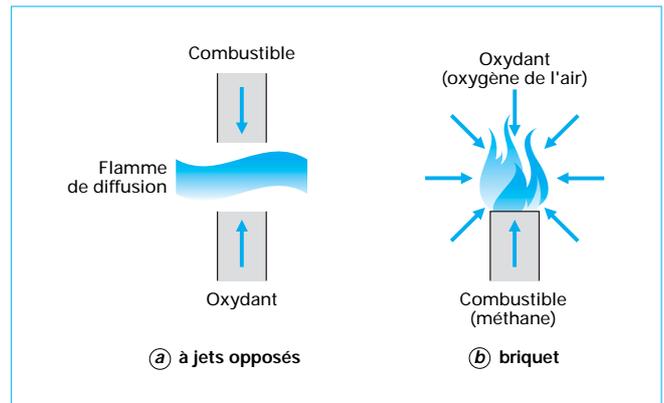


Figure 6 – Flammes de diffusion

— par l'augmentation des vitesses de transfert de chaleur et de la diffusion des espèces actives ;

— par un mélange rapide des gaz frais et des gaz brûlés : la réaction tend à devenir homogène (comme un réacteur parfaitement agité).

Un exemple d'une flamme frippée est représenté (figure 5b). Notons que la turbulence déforme le front de flamme mais ne le disloque pas : il est instable mais continu.

Pour bien « accrocher » la flamme sur le brûleur, le débit doit être bien ajusté. S'il est insuffisant, la flamme retourne dans le brûleur et le phénomène de « retour de flamme » se produit : s'il est trop grand, la flamme se décolle et il y a « décrochage » ou « soufflage ». Notons qu'il faut adapter le diamètre du brûleur pour avoir le débit voulu.

1.3.3.2 Brûleurs à flamme de diffusion

Un autre type de flamme est à envisager quand la combustion est contrôlée par la diffusion entre réactifs, c'est-à-dire entre combustible et comburant. Si le mélange est long à devenir homogène par rapport à la vitesse de réaction, la flamme sera dite de diffusion. C'est le mode de combustion le plus fréquent en pratique (dans la bougie, le moteur Diesel, la lampe à huile, la chaudière à combustible liquide, les feux naturels..., par exemple).

La flamme de diffusion, dans son modèle le plus simple, consiste en une zone de réaction exothermique séparant l'oxydant du carburant. Elle peut être obtenue de différentes façons.

La méthode la plus simple (mais rarement utilisée) consiste à opposer les arrivées de combustible et d'oxydant. Le combustible diffuse dans l'oxydant et le front de flamme se forme à la limite des deux écoulements (figure 6a). Cette flamme est difficile à modéliser.

Un autre type de brûleur (le plus courant) consiste à introduire le combustible dans l'oxydant, comme dans la flamme d'un briquet (figure 6b). Dans ce cas, le méthane (combustible) brûle au contact de l'oxygène de l'air en formant une flamme de diffusion dont les concentrations en espèces produites sont variables selon leur position dans celle-ci. Le débit du combustible et la diffusion de l'air positionnent le front de flamme.

Ces flammes de diffusion laminaires peuvent devenir des flammes de diffusion turbulentes par l'augmentation du débit des gaz. Le nombre de Reynolds (Re) définit le régime de la flamme. Pour un écoulement dans un tube cylindrique, le nombre de Reynolds (qui est adimensionnel) est défini par la relation :

$$Re = \frac{\rho VD}{\eta}$$

avec ρ masse volumique du fluide (kg/m^3),
 V vitesse moyenne de l'écoulement : $V = D_v$ (débit volumique)/ S (section du tube) (m/s),
 D diamètre du tube (m),
 η viscosité dynamique du fluide ($\text{Pa} \cdot \text{s}$).

Le régime de l'écoulement est donc défini par le nombre de Reynolds :

$Re < 2\,000$: écoulement laminaire ; la flamme est dite « silencieuse ».

$2\,000 < Re < 3\,000$: zone de transition ; la flamme est dite « troublée ».

$Re > 3\,000$: écoulement turbulent ; la flamme est « bruyante ».

Notons que, pour stabiliser les flammes turbulentes, il existe plusieurs procédés :

- réduire la vitesse axiale et former des tourbillons, comme la mise en rotation de l'air dans un brûleur ;
- utiliser des accroche-flammes (petits crochets sur les parois du brûleur) ;
- utiliser une flamme pilote qui permet de maintenir allumée la flamme principale.

Pour une flamme de diffusion, l'étude expérimentale de sa structure et sa modélisation sont beaucoup plus difficiles.

De manière générale, l'étude des flammes présente les difficultés suivantes :

- existence de gradients très importants de température et de concentration ;
- nombreuses corrections à effectuer : rayonnements pour la mesure de température, perturbations dues aux systèmes de prélèvement.

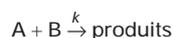
Cependant, le brûleur permet d'analyser en détail les intermédiaires de réaction, les radicaux et les produits finaux dans des conditions de haute température.

1.4 Cinétique chimique et élaboration de modèle réactionnel

1.4.1 Étapes réactionnelles

La cinétique chimique étudie l'évolution dans le temps des systèmes réactionnels dans lesquels des espèces chimiques se forment et (ou) disparaissent simultanément ou successivement.

Une réaction élémentaire peut être représentée par :



avec une vitesse de réaction :

$$V = k [A] [B]$$

k est la constante de vitesse dont la dépendance avec la température peut s'exprimer par :

$$k = AT^n \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

avec A facteur préexponentiel,
 n coefficient de température,
 T température (K),
 E_A énergie d'activation (kJ/mol),
 R constante molaire des gaz ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $(R = 8,314\,51 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$

Le phénomène de combustion est complexe car il comprend un grand nombre de réactions élémentaires dans un processus de réactions en chaîne. La cinétique chimique permet de connaître à quelles vitesses se déroulent les différentes étapes élémentaires

impliquées et surtout de déterminer la nature des intermédiaires de réaction produits au cours du processus et qui peuvent engendrer la formation de polluants.

Pour cela, des modèles cinétiques détaillés sont établis, composés uniquement de réactions élémentaires.

La mise en évidence de ces mécanismes permet de prévoir, de manière précise et fiable, l'évolution d'un système chimique en fonction des conditions expérimentales. Par contre, ce n'est pas utilisable directement pour la simulation d'un système industriel.

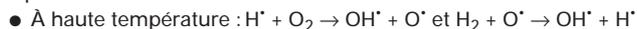
Pour établir un nouveau mécanisme cinétique, différentes étapes réactionnelles doivent être prises en compte.

■ **Les réactions d'initiation** (amorçage) : elles créent les premiers radicaux libres qui permettent d'initier la combustion et qui donneront naissance à de nouveaux radicaux libres selon deux processus appelés « propagation » et « ramification ».

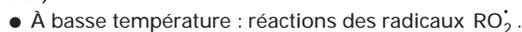
■ **Les réactions de propagation** des chaînes (métathèse) : elles ne modifient pas le nombre de radicaux libres ; ce sont les réactions principales pour la consommation des réactifs et la formation des produits.

■ **Les réactions de ramification** : ces réactions élémentaires augmentent le nombre de radicaux libres et sont indispensables à la combustion.

Les principales réactions de ramification sont différentes selon la température du milieu :



- avec M molécule quelconque jouant le rôle de 3^e corps (espèce inerte).



■ **Les réactions de recombinaisons radicalaires** : en combustion, les principales réactions font intervenir les radicaux $\text{OH} \cdot$, $\text{O} \cdot$, $\text{H} \cdot$, $\text{HO}_2 \cdot$, $\text{CH}_3 \cdot$, $\text{CHO} \cdot$...

■ **Les réactions des alcènes** : les réactions de métathèse forment des radicaux allyliques, alkényles et vinyliques. L'addition sur la double liaison de radicaux ($\text{H} \cdot$, $\text{O} \cdot$, $\text{OH} \cdot$, $\text{HO}_2 \cdot$, $\text{CH}_3 \cdot$...) forme un adduit plus ou moins stable qui peut se décomposer. La température et la pression ont une influence sur ces réactions.

■ **D'autres réactions** interviennent selon la nature du combustible et la température : réactions sur la longueur de la chaîne, réactions de décomposition des radicaux alkyles supérieurs, réactions d'isomérisation, réactions des hydrocarbures aromatiques, combustion de basse température ($T < 800 \text{ K}$), de température intermédiaire ($800 \text{ K} < T < 1\,200 \text{ K}$), de haute température ($T > 1\,200 \text{ K}$)...

1.4.2 Élaboration d'un modèle réactionnel

Pour construire un modèle cinétique, toutes les espèces doivent être représentées dans le mécanisme : des réactifs aux produits finaux sans oublier les produits intermédiaires, les molécules, les atomes et radicaux libres. De plus, toutes les réactions possibles thermodynamiquement doivent être ajoutées aux réactions citées ci-dessus. Dans la pratique, ce n'est pas faisable et des hypothèses doivent être faites pour permettre de simplifier le travail.

Les constantes de vitesse des réactions élémentaires sont déterminées puis stockées dans des bases de données ou dans la littérature. Il existe deux méthodes de détermination : par expérience et par calcul.

Expérimentalement, la détermination peut être directe dans un réacteur (cellule à photolyse, réacteur à écoulement, tube à choc) ; ou indirecte. Cette dernière méthode consiste à analyser un milieu réactionnel connu et à effectuer une petite perturbation en introduisant un composé qui va conduire aux réactions recherchées

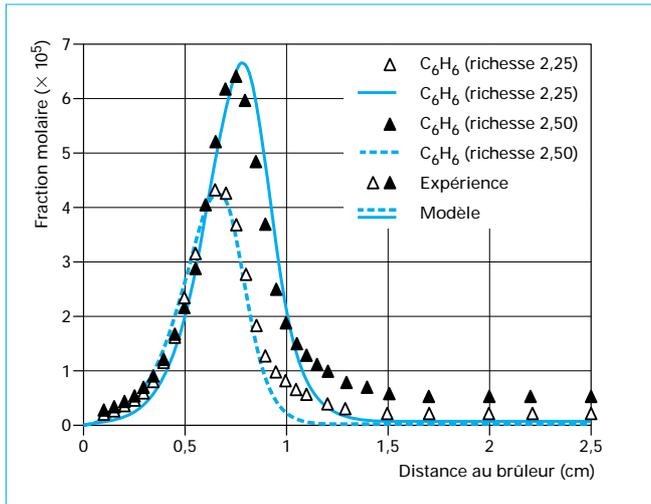


Figure 7 - Profils de fraction molaire de C₆H₆ expérimentaux et modélisés par le mécanisme Dias [2] pour la flamme de C₂H₄/O₂/Ar

(dans un réacteur, une flamme). L'inconvénient de cette technique est le manque de précision de la mesure de constante de vitesse.

La détermination par le calcul emploie différentes méthodes : analogies, estimation, méthodes de calculs *ab initio*, loi d'additivité...

■ Il existe également quelques logiciels informatiques permettant d'écrire automatiquement les mécanismes cinétiques, comme le programme *Exgas* élaboré à Nancy. Les réactions représentant les espèces du système H₂/O₂ et celles composées de un et deux

carbones sont écrites à la main. Puis, le logiciel génère automatiquement les réactions primaires (initiation, métathèse, décomposition de radicaux primaires, recombinaison...). Les produits primaires forment des radicaux secondaires et ainsi de suite.

Les constantes de vitesses et les données thermodynamiques de toutes les espèces doivent être introduites. Elles proviennent des bases de données déjà établies ou sont obtenues par calcul.

Ce logiciel est valable pour les alcanes, les alcènes, les éthers... mais pas pour les composés aromatiques.

■ Un autre logiciel informatique permet de vérifier et de valider ces différents mécanismes : le code *Chemkin* [1]. Ce programme se compose de plusieurs logiciels selon le type de réacteur à modéliser : *Aurora* (pour un réacteur autoagité), *Shock* (pour un tube à choc), *Premix* (pour une flamme laminaire prémélangée), *OPPDIF* (pour une flamme de diffusion à jets opposés), *Plug* (pour un réacteur à écoulement piston)...

Dans la plupart des cas, les résultats obtenus par simulation sont comparés à ceux obtenus expérimentalement afin de pouvoir juger de la validité et de la fiabilité d'un modèle cinétique.

Exemple : la figure 7 présente les profils de fraction molaire du benzène (C₆H₆) expérimentaux et calculés par le logiciel *Premix* dans la flamme prémélangée de C₂H₄/O₂/Ar aux richesses 2,25 et 2,50 [27]. L'accord entre la simulation et l'expérience est très bon, ce qui permet de valider le mécanisme réactionnel de 77 espèces et 400 réactions proposé par Dias [2].

Nota : la composition d'un milieu réactionnel s'exprime par la richesse ϕ , définie par la relation :

$$\phi = \frac{(m_c/m_a)_{re}}{(m_c/m_a)_{st}}$$

avec $(m_c/m_a)_{re}$ rapport des masses respectives m_c et m_a de carburant et d'air effectivement utilisées,
 $(m_c/m_a)_{st}$ rapport des masses respectives m_a et m_c d'air et de carburant mises en présence dans les conditions stœchiométriques.

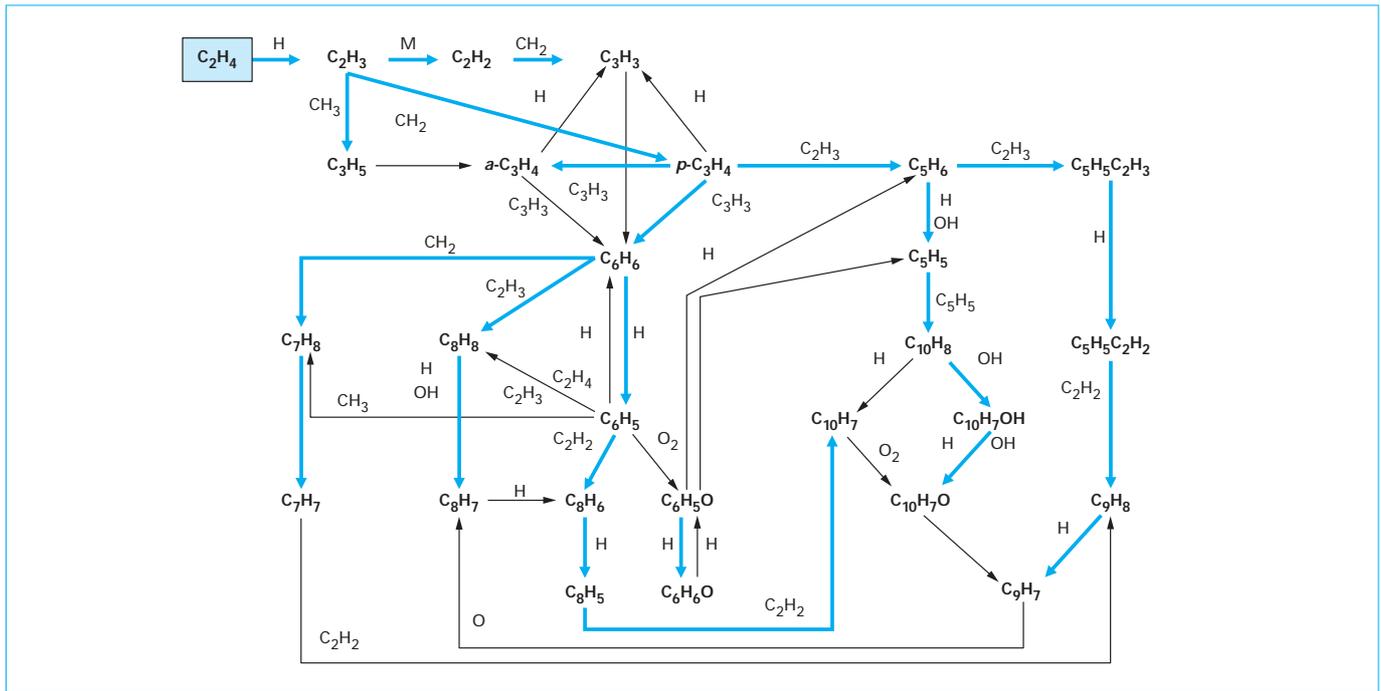


Figure 8 - Schéma réactionnel global pour la formation des composés lourds à partir de l'éthylène, dans la flamme de C₂H₄/O₂/Ar à la richesse 2,50 [2]

Les mécanismes cinétiques détaillés sont souvent très complexes et peu utilisables dans les applications industrielles. Un travail de réduction ou de simplification s'effectue alors de plusieurs manières :

- en réduisant le nombre d'espèces intervenant dans le modèle : une famille de composés est représentée par un composé unique (technique de globalisation) ;
- en réduisant le nombre de réactions : les voies réactionnelles minoritaires sont éliminées (mécanisme squelettique) ;
- en appliquant le principe de l'état quasi stationnaire pour certains radicaux.

Ainsi, le modèle cinétique peut être utilisé dans un code de calcul industriel et couplé avec d'autres paramètres propres au système (mécanique des fluides, phénomènes de transport...).

En résumé, ces mécanismes représentent les voies de formation et de consommation de toutes les espèces présentes dans le processus de combustion. Par une étude réactionnelle approfondie, ils permettent de comprendre le cheminement de production des composés présents dans ces réacteurs à partir du combustible initial. Ces principales voies réactionnelles sont ensuite représentées sur un schéma simplifié, comme celui de la figure 8, par exemple.

Ce schéma réactionnel a été établi par Dias [2] pour la flamme prémélangée de $C_2H_4/O_2/Ar$ à la richesse 2,50. Il permet de comprendre les voies majoritaires de formation des espèces produites à partir de l'éthylène, combustible principal dans la flamme, jusqu'aux composés plus lourds tels que l'indène (C_9H_8) et le naphthalène ($C_{10}H_8$).

2. Formation des précurseurs des suies dans les flammes d'hydrocarbures

2.1 Oxydation des hydrocarbures

Pour alléger l'écriture des mécanismes réactionnels proposés dans les paragraphes qui suivent, les points indiquant la formation et la présence d'espèces radicalaires ont été volontairement omis. Cependant, le lecteur doit toujours avoir à l'esprit que ce sont bien des radicaux libres qui interviennent dans les réactions chimiques proposées tout au long du texte et dans les figures.

Depuis de nombreuses années, les flammes composées d'un et de deux carbones sont analysées afin de comprendre la cinétique de celles-ci. Dès 1959, Fristrom *et al.* [3] ont étudié les flammes plates prémélangées des composés à deux carbones : C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 , en milieu pauvre. De même, Peeters et Mahnen [4] [5] ont analysé les radicaux formés dans les flammes pauvres et stœchiométriques de méthane et d'éthylène. Ces résultats expérimentaux permettent de mettre en évidence la présence d'espèces supplémentaires autres que les produits de combustion, et suscitent l'intérêt pour l'étude de la cinétique de ces flammes.

Grâce aux analyses expérimentales des espèces en C_1 et C_2 , Warnatz [6] a pu établir un mécanisme cinétique de 130 réactions basé principalement sur l'oxydation des alcanes et des alcènes composés de deux carbones. Cependant, la combustion de l'acétylène n'étant pas très bien représentée, ce modèle a ensuite été amélioré pour cette espèce qui contribue à la formation des composés de trois et quatre carbones, et il a été élargi jusqu'à la simulation complète des voies réactionnelles de ces dernières (espèces en C_4). En effet, le nouveau mécanisme comporte 200 réactions et permet de simuler la combustion des alcanes et des

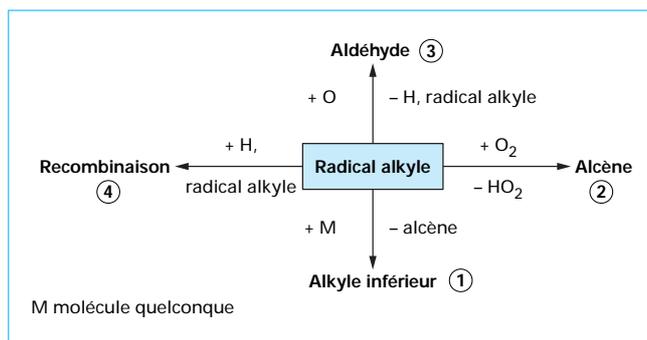


Figure 9 – Schéma réactionnel des voies de consommation du radical alkyle [7]

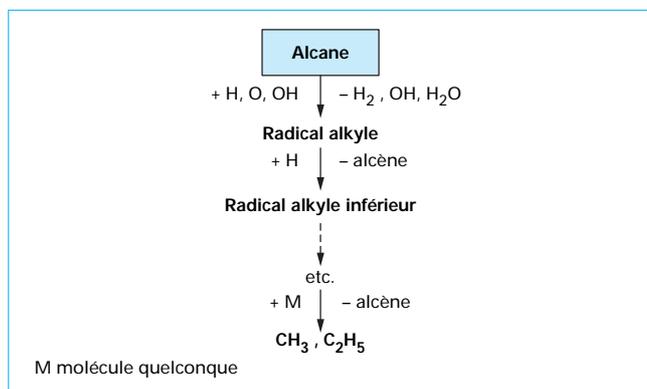


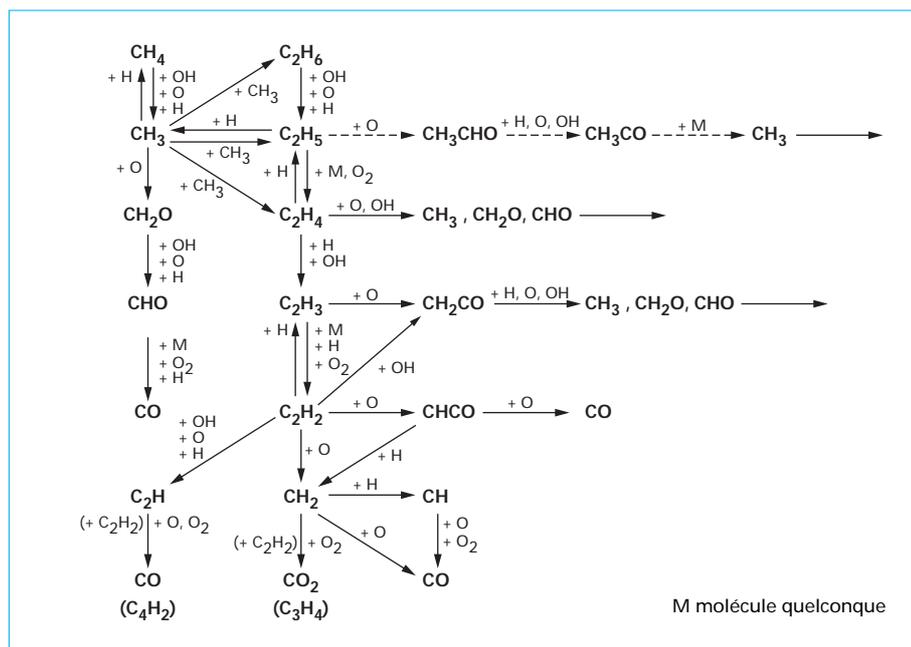
Figure 10 – Schéma réactionnel de la décomposition des hydrocarbures supérieurs à C_2 [7]

alcènes dans des conditions de mélanges pauvres et modérément riches [7]. Notons que la validation du modèle a été effectuée sur les flammes de CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 et C_4H_{10} .

À l'aide de ce mécanisme, Warnatz [7] a pu proposer un schéma général de la décomposition des alcanes comportant au moins deux carbones, qui réagissent tout d'abord avec les radicaux O, OH et H pour former leur radical respectif alkyle. Ce radical alkyle peut réagir différemment selon quatre voies réactionnelles possibles (figure 9) :

- 1 – une décomposition thermique qui implique l'élimination d'un alcène pour former un radical alkyle inférieur ;
- 2 – une réaction avec l'oxygène moléculaire pour former l'alcène correspondant et HO_2 ;
- 3 – une réaction avec l'oxygène atomique pour produire un aldéhyde et un radical alkyle inférieur ;
- 4 – une recombinaison avec un autre radical alkyle ou avec l'hydrogène atomique.

D'après Warnatz [7], pour les radicaux alkyles plus lourds, la décomposition thermique qui permet la formation d'un alcène et d'un composé alkyle inférieur (voie 1) serait favorisée dans les combustions à hautes températures (figure 10). L'alcane réagit avec les radicaux H, O et OH pour former son radical respectif alkyle. Ce dernier se décompose pour former un alcène et un autre radical alkyle inférieur, et ainsi de suite jusqu'à la formation des radicaux CH_3 et C_2H_5 . L'oxydation des alcanes et des alcènes supérieurs se résumerait donc, plus précisément, à celles des radicaux CH_3 et C_2H_5 , ce qui justifierait les similitudes observées dans ces deux types de flammes (alcane et alcène).


 Figure 11 – Schéma réactionnel global pour l'oxydation des hydrocarbures en C₁ et C₂ [7]

En 1981, Warnatz [6] avait proposé un schéma réactionnel pour l'oxydation des radicaux CH₃ et C₂H₅. Celui-ci a été amélioré et complété pour la combustion de l'acétylène et permet l'établissement d'un schéma réactionnel global de l'oxydation des hydrocarbures composés d'un et de deux carbones [7].

La figure 11, qui présente ce schéma général, souligne l'importance du radical CH₃ dans la formation des composés en C₂ (notamment, dans la flamme riche de méthane), et de l'acétylène dans la production des espèces plus lourdes en C₃ et C₄.

Les flammes de méthane (CH₄), d'acétylène (C₂H₂), d'éthylène (C₂H₄) et d'éthane (C₂H₆) ont fait l'objet d'un grand nombre de recherches afin d'établir le schéma réactionnel de ces différents hydrocarbures. Avec l'augmentation de la richesse de la flamme, les composés formés dans la flamme sont de plus en plus lourds. Toutes ces analyses tentent de comprendre le cheminement de formation de ces espèces à partir du combustible initial jusqu'au benzène, aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, voire à la suie.

En effet, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont formés dans la plupart des systèmes de combustion en milieu riche et dans les flammes de diffusion ; ils jouent un rôle important dans le processus de la formation de suie. Après de multiples recherches, tant d'un point de vue physique que chimique, il a été établi que la suie est composée de particules de carbone et de HAP.

Or, ces HAP ayant des propriétés cancérigènes, de nombreuses études tentent de comprendre la formation de ces espèces, en élaborant un mécanisme cinétique représentant la combustion d'un hydrocarbure composé de deux, trois ou quatre carbones jusqu'à la production de ces composés aromatiques.

En 2004, plusieurs auteurs ont proposé divers processus de formation des composés aromatiques présents dans les différents systèmes de combustion, où l'hydrocarbure initial peut être composé de un à quatre carbones. Dans chaque analyse, la formation du premier cycle aromatique (le benzène et le radical phényle) y est discutée en détail afin de présenter les différentes voies réactionnelles de production de l'espèce selon la nature de l'hydrocarbure initial [28].

2.2 Formation du premier cycle aromatique et des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Le benzène étant le premier cycle aromatique produit, il est important de connaître ses voies de formation dans les flammes d'hydrocarbures, puisqu'il est responsable de la production des aromatiques plus lourds, comme les HAP, voire de la suie.

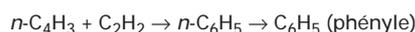
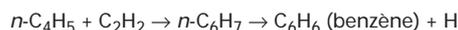
2.2.1 Formation du premier cycle aromatique

Depuis de nombreuses années, la formation du premier cycle aromatique est analysée et discutée à travers divers résultats expérimentaux et mécanismes cinétiques. Actuellement, le fait que le benzène et le radical phényle participent à la première étape du processus de formation des composés plus lourds (HAP) est largement accepté. Ce phénomène souligne donc l'importance de connaître le ou les chemins réactionnels de production de C₆H₆ et de C₆H₅.

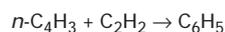
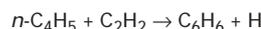
Plusieurs auteurs ont récemment effectué une évaluation des différentes voies possibles de formation du premier cycle aromatique en tenant compte des facteurs interagissant dans chacun des cas (nature de l'hydrocarbure initial, pression de travail, température et richesse de la flamme...).

Deux voies réactionnelles majoritaires semblent jouer un rôle important dans cette production du premier cycle aromatique.

■ **Voie en C₄ + C₂** (proposée principalement par Cole *et al.* [8] et Frenklach et Warnatz [9]) :



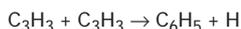
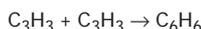
et, plus directement, par Westmoreland *et al.* [10] :



Cole *et al.* [8] ont analysé les **flammes prémélangées à basse pression du 1,3-butadiène** et, par analyse du mécanisme réactionnel, ont identifié la réaction du radical $n\text{-C}_4\text{H}_5$ avec C_2H_2 comme étant la réaction dominante dans la formation du benzène, dans ces conditions expérimentales. De plus, Frenklach et Warnatz [9] ont simulé les flammes d'acétylène à basse pression et haute température, et leur modèle cinétique souligne l'importance des réactions de cyclisation $n\text{-C}_6\text{H}_5$, formé par la réaction de $n\text{-C}_4\text{H}_3$ avec C_2H_2 , en radical phényle, comme voie principale de formation du premier cycle aromatique. Westmoreland *et al.* [10] ont eux aussi également étudié les flammes d'acétylène et mis en évidence la prépondérance des voies de formation de C_6H_5 et C_6H_6 par les réactions respectives de $n\text{-C}_4\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$ et de $n\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$, avec des constantes de vitesse correspondantes aux différentes pressions et températures basées sur le calcul bimoléculaire *QRRK*.

Nota : le calcul bimoléculaire (faisant intervenir deux molécules) *QRRK* est un calcul basé sur une théorie quantique (*Q*) représentée par le nom de ses auteurs (*Rice*, *Rampersperger* et *Kassel*).

■ Voie en $\text{C}_3 + \text{C}_3$ (proposée par Miller et Melius [11]) :



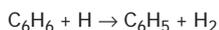
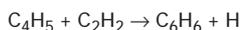
En 1992, Miller et Melius [11] ont modélisé les **flammes prémélangées d'acétylène**. Ils en ont conclu que les concentrations de $n\text{-C}_4\text{H}_3$ et $n\text{-C}_4\text{H}_5$ n'étaient pas assez importantes pour intervenir dans la formation du benzène et du radical phényle ; ces radicaux se transformant trop rapidement en leur isomère respectif : $i\text{-C}_4\text{H}_3$ et $i\text{-C}_4\text{H}_5$. Une autre voie de production du premier cycle aromatique dans les flammes a été alors suggérée, à partir de la recombinaison des radicaux propargyles : $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3$. De même, Stein *et al.* [12] ont modélisé les flammes prémélangées d'acétylène, à basse pression, étudiées précédemment par Westmoreland *et al.* [10]. Par comparaison avec la voie en $\text{C}_4 + \text{C}_2$, ils en ont déduit que seule la voie en $\text{C}_3 + \text{C}_3$ permettait une bonne simulation du profil expérimental du benzène dans ces flammes.

Par la suite, cette voie en $\text{C}_3 + \text{C}_3$ a été étudiée dans les flammes riches prémélangées d'acétylène, d'éthylène et d'éthane, et la modélisation de ces flammes permet d'affirmer que cette réaction est bien la voie principale de formation du premier cycle aromatique dans ces flammes d'hydrocarbures en C_2 .

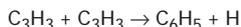
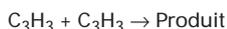
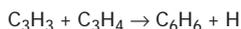
Notons que certains mécanismes cinétiques proposent également le fulvène ou des composés linéaires C_6H_6 comme produits directs de la réaction de recombinaison des radicaux propargyles ; le fulvène et ces composés linéaires C_6H_6 pouvant, à leur tour, former le benzène par réarrangement.

Afin de déterminer la voie dominante de formation du benzène et du radical phényle (voie en $\text{C}_4 + \text{C}_2$ ou voie en $\text{C}_3 + \text{C}_3$) dans les différents hydrocarbures, d'autres expériences ont été effectuées. Quelques exemples de ces études sont présentés ci-dessous.

■ Vovelle *et al.* [13] ont analysé les **flammes riches prémélangées de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$** , à basse pression. La modélisation de ces flammes indique que la formation du premier cycle aromatique près du brûleur provient principalement de la voie en $\text{C}_4 + \text{C}_2$:



Dans la zone des gaz brûlés, la voie en $\text{C}_3 + \text{C}_3$ est dominante :



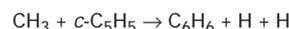
■ De même, les **flammes riches prémélangées d'acétylène et d'éthylène** ont été étudiées numériquement par Wang et Frenklach [14], à basse pression et à pression atmosphérique. Il en résulte que les voies de production du premier cycle aromatique dépendent des conditions de pression et de température de la flamme. En effet, dans la zone de préchauffage (aux plus faibles températures), les réactions en $\text{C}_4 + \text{C}_2$ semblent dominer tandis que, dans les gaz brûlés, la voie en $\text{C}_3 + \text{C}_3$ est majoritaire. De plus, une analyse plus précise des constantes de vitesse pour la réaction de recombinaison des radicaux propargyles est suggérée par les auteurs qui estiment la valeur de Miller et Melius [11] surestimée.

■ Dagaut et Cathonnet [15] ont étudié l'oxydation des composés suivants : **acétylène, allène, propyne, propène et 1,3-butadiène, en présence d'azote** dans un réacteur parfaitement agité, à la pression atmosphérique et à des températures comprises entre 900 et 1 200 K, pour une richesse de 2,0. En se basant sur les résultats expérimentaux et sur la modélisation, ils en concluent que pour les trois premiers composés [C_2H_2 (acétylène), $a\text{-C}_3\text{H}_4$ (allène) et $p\text{-C}_3\text{H}_4$ (propyne)], la recombinaison des radicaux propargyles est la principale voie de formation du benzène. Pour le 1,3-butadiène, les deux voies en $\text{C}_4 + \text{C}_2$ et en $\text{C}_3 + \text{C}_3$ interviennent de manière importante dans la production de C_6H_6 ; tandis que, pour le propène, la réaction de recombinaison des C_3H_3 n'est pas la principale voie de formation ; c'est celle des radicaux C_3H_5 qui forment un composé linéaire de six carbones et qui, ensuite, par réactions successives, produit le benzène. De plus, pour le propène, la voie en $\text{C}_4 + \text{C}_2$ intervient également pour former C_6H_6 .

■ Récemment, Lamprecht *et al.* [16] ont analysé les flammes prémélangées de **$\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$** , aux richesses 1,80 et 2,33 ; et celle de **$\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$** à la richesse 1,93, à basse pression (50 mbar). Les résultats de ces analyses indiquent que, dans la flamme riche de propène, la voie principale de formation du benzène est celle qui fait intervenir les radicaux C_3H_3 et C_3H_5 , tandis que, dans la flamme d'acétylène, la voie en $\text{C}_4 + \text{C}_2$ est majoritaire.

Cette brève présentation des analyses effectuées sur les voies de formation du premier cycle aromatique dans la combustion de différents hydrocarbures représente bien la situation actuelle sur la connaissance de ce sujet. En effet, différentes voies réactionnelles impliquant $n\text{-C}_4\text{H}_3$, $n\text{-C}_4\text{H}_5$ et les espèces en C_3 ont été identifiées comme les principaux processus de production du benzène et du radical phényle, avec des contributions respectives dépendant des conditions expérimentales, en particulier de la pression et de la température.

■ Notons qu'une dernière voie potentielle de formation du benzène a été proposée : **la voie en $\text{C}_5 + \text{C}_1$** , $c\text{-C}_5\text{H}_5$ étant le radical cyclopentadiényle :



Cependant, les résultats de la modélisation indiquent que cette réaction n'intervient pas de façon significative dans la production ou dans la consommation du benzène, et que sa contribution est donc négligeable. De même, Lamprecht *et al.* [16] ont inclus cette voie réactionnelle dans leur modèle cinétique pour les flammes riches d'acétylène et de propène, et confirment la très faible participation de cette réaction dans la production de C_6H_6 , comparée à celles des voies en $\text{C}_4 + \text{C}_2$ et $\text{C}_3 + \text{C}_3$.

2.2.2 Formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques et de la suie

Les espèces comportant un cycle aromatique comme le benzène, le radical phényle, le radical cyclopentadiényle (C_5H_5) jouent un rôle important dans la formation des composés plus lourds, lors de la combustion des mélanges riches d'hydrocarbures.

Après de nombreux travaux de recherche sur le processus de formation des composés aromatiques polycycliques, deux voies

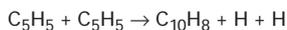
réactionnelles importantes sont proposées dans la littérature. La première fait intervenir les radicaux C_5H_5 qui permettent, après réarrangement, l'addition d'un nouveau cycle aromatique sur le composé initial. La seconde voie de formation des HAP s'effectue par abstraction de l'hydrogène atomique et addition de l'acétylène sur un cycle aromatique, mécanisme couramment nommé « HACA » (*Hydrogen Abstraction - Carbon Addition*). Notons que l'addition de deux cycles aromatiques permet également la formation de composés polyaromatiques.

Pour les espèces plus lourdes, le processus de formation des HAP s'effectue principalement par le mécanisme HACA, jusqu'à la production des particules de suie. Ces dernières sont, en effet, formées par les réactions de croissance de ces HAP qui produisent des petites particules sphériques (nucléation). Celles-ci augmentent leur volume par coagulation, croissance de surface (adsorption chimique de gaz), et agglomération jusqu'à atteindre la taille de quelques nanomètres (20 à 80 nm).

2.2.2.1 Mécanisme de formation des HAP à partir des radicaux C_5H_5

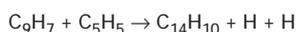
En étudiant les flammes riches prémélangées de **méthane**, d'**éthane** et d'**éthylène**, et en effectuant la modélisation de ces dernières, Marinov *et al.* [17] et Castaldi *et al.* [18] en ont déduit que le mécanisme HACA ne permettait pas de produire des composés HAP en concentrations aussi importantes que celles observées dans ces flammes. Ils ont donc proposé une autre voie de formation de ces espèces plus lourdes, à partir des radicaux cyclopentadiényles.

Ils ont suggéré que la recombinaison des radicaux C_5H_5 et le réarrangement de ces derniers permettaient la production du naphthalène ($C_{10}H_8$) :



Après l'analyse, également satisfaisante, de cette réaction dans les flammes riches prémélangées de *n*-butane, Marinov *et al.* [19] en ont conclu que les radicaux cyclopentadiényles jouaient donc un rôle important dans la formation des composés aromatiques. En effet, le radical cyclopentadiényle étant généralement formé à partir de l'oxydation du benzène, la réaction de recombinaison de ces radicaux devient alors, très majoritairement, la principale voie de formation du naphthalène dans la flamme riche prémélangée de benzène.

De même, ce type de réaction pourrait s'étendre à la formation de composés plus lourds, comme le phénanthrène ($C_{14}H_{10}$), où le radical indényle (C_9H_7) réagit avec C_5H_5 :



La figure 12 présente les principaux chemins réactionnels de formation des composés aromatiques polycycliques, à partir du benzène jusqu'au phénanthrène. Le principe de ce processus est basé sur l'oxydation du composé aromatique qui, par réarrangement, forme un cycle à cinq carbones et produit le monoxyde de carbone.

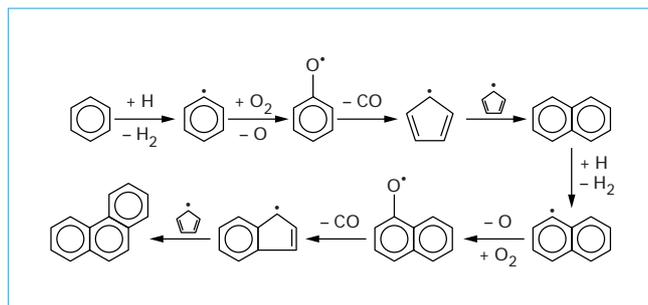


Figure 12 - Schéma réactionnel de formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques à partir du radical cyclopentadiényle

2.2.2.2 Mécanisme « HACA »

Le terme « HACA » a été introduit par Frenklach et Wang [20] pour nommer le processus de formation des composés aromatiques polycycliques, par l'abstraction de l'hydrogène atomique et l'addition d'acétylène. Ce processus de formation est constitué d'une séquence réactionnelle répétitive composée de deux parties :

- 1. l'abstraction de l'hydrogène atomique du composé aromatique (A_j), pour produire son radical respectif et la molécule d'hydrogène : $A_j + H \rightarrow A_{j-1} + H_2$;
- 2. l'addition de l'acétylène sur le radical formé (A_{j-1}) : $A_{j-1} + C_2H_2 \rightarrow$ produit.

En 1984, Frenklach *et al.* [21] ont présenté les chemins réactionnels pour la formation des composés aromatiques polycycliques avec ce mécanisme HACA, à partir du radical phényle, que nous avons schématisé (figure 13).

Une troisième voie de formation des composés polycycliques a été proposée par Frenklach *et al.* [22]. En effet, les espèces composées d'un cycle aromatique (benzène et radical phényle) réagissent entre elles afin d'initier la production des composés polycycliques qui, ensuite, peuvent interagir avec l'acétylène en suivant le processus HACA (figure 14) ou même s'additionner avec un autre composé aromatique suivant ce processus.

Récemment, Böhm *et al.* [23] [24] ont analysé ces différentes voies de formation des HAP dans la combustion d'hydrocarbures tels que le **méthane**, l'**acétylène** et le **benzène**. Leurs résultats expérimentaux et la modélisation de ces derniers par un mécanisme contenant ces trois processus de production (addition du C_5H_5 , mécanisme HACA et réaction entre deux cycles aromatiques) démontrent que le chemin réactionnel dominant dépend des conditions expérimentales dans lesquelles la combustion se déroule.

En effet, le radical cyclopentadiényle étant généralement formé à partir de l'oxydation du benzène, si le milieu est très riche en combustible, ce composé cyclique à cinq carbones ne sera pas produit en grande concentration et ne permettra donc pas de contribuer significativement à la formation des HAP (par la voie en

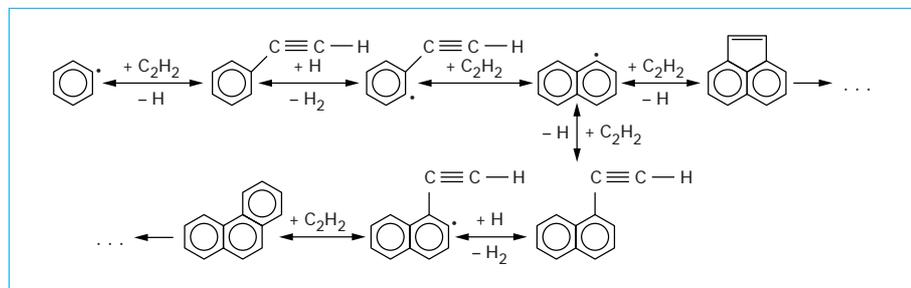


Figure 13 - Schéma réactionnel pour la formation des composés aromatiques polycycliques, avec le mécanisme HACA (d'après [21])

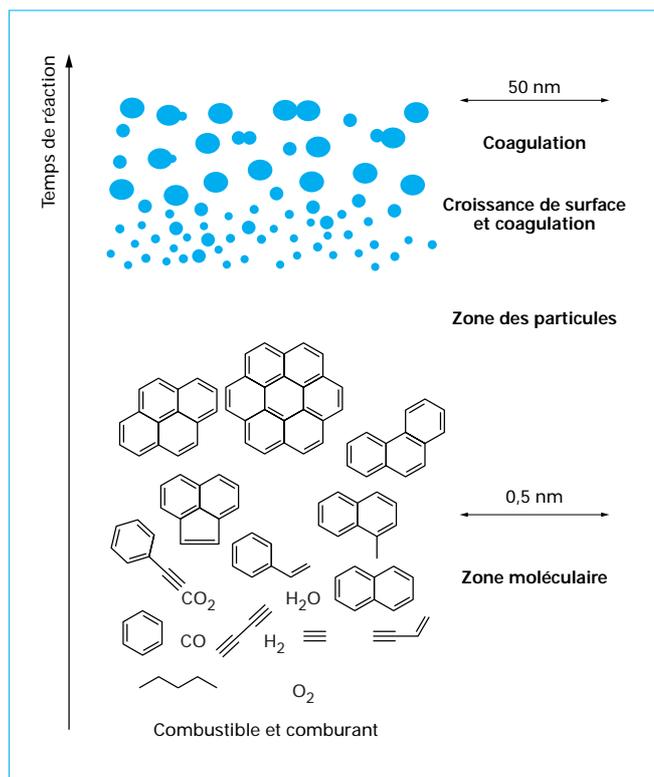


Figure 16 – Représentation de la formation de la suie à partir d'un mélange combustible-comburant

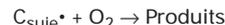
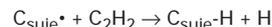
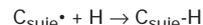
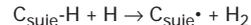
■ Une fois le premier cycle aromatique produit, les réactions de formation des HAP sont réalisées par les trois processus cités précédemment : addition des cycles aromatiques, mécanisme HACA et réactions avec les radicaux cyclopentadiényles (voie en C_5).

■ Cette croissance des HAP permet d'atteindre des composés très lourds qui réagissent entre eux et forment de petites particules (à l'état solide), par nucléation. Cette étape de transition entre la phase gazeuse et la phase solide est le processus le moins connu dans la formation de la suie. Frenklach et Wang [20] [26] ont défini le modèle de nucléation comme suit : le composé HAP ayant atteint une certaine taille, celui-ci commence à se fixer à un autre HAP par collision, pour former un HAP-dimère. Ce HAP-dimère se fixe à un HAP-molécule pour former un HAP-trimère ou HAP-tétramère, et ainsi de suite. Par ce processus chimique, les HAP-groupés évoluent en augmentant leur volume et en atteignant la phase solide. Cette nucléation est donc représentée par une croissance des HAP gazeux et, simultanément, par une accumulation de ces composés jusqu'à atteindre l'état solide.

■ Ces particules solides se condensent entre elles, par réaction de coagulation permettant ainsi d'augmenter le diamètre de la particule produite. Notons que la symétrie sphérique est conservée. Ce phénomène de coagulation est régi par la taille des particules et la pression. À basse pression, ce processus est dit en régime moléculaire tandis que, à plus haute pression, il est dit en régime continuum [20] [26].

■ De plus, les réactions de croissance de surface adsorbent les gaz sur la petite particule de suie (notamment par le mécanisme

HACA). Le diamètre de celle-ci augmente, ainsi que sa fraction volumique :



avec $C_{\text{suie}} \cdot$ radical correspondant à la particule de suie,
 $C_{\text{suie-H}}$ hydrogène fixé sur la surface de la particule.

Par coagulation et croissance de surface, la particule augmente donc de volume et peut atteindre un diamètre de 70 à 120 nm. La contribution de ces deux processus varie en fonction des conditions expérimentales [26].

■ Une dernière étape permet également une croissance rapide de la suie par l'agglomération de ces particules et par la condensation des HAP qui augmentent la taille de ces dernières considérablement, en passant de quelques nanomètres à quelques millimètres (similaire à un chapelet de perles), contenant 10^3 à 10^5 atomes de carbone [26]. Notons que, dans un agglomérat, les tailles des particules sont différentes.

Rappelons que ce processus de formation de suie ne se réalise qu'en milieu riche en combustible et à haute température ($T > 1400$ K). De plus, à chaque étape de croissance des molécules, des réactions d'oxydation interviennent avec les coréactifs OH et O_2 , comme nous l'avons présenté ci-dessus.

3. Perspectives

Actuellement, de nombreuses recherches en combustion sont basées sur la formation du premier cycle aromatique (C_6H_6 et C_6H_5) et des composés plus lourds tels que les HAP et la suie. Les techniques utilisées (réacteurs, systèmes à compression, brûleurs) permettent d'analyser les hydrocarbures dans des conditions expérimentales différentes et complémentaires.

Il apparaît que la formation du premier cycle aromatique joue un rôle essentiel dans la production des composés aromatiques polycycliques. Beaucoup de travaux ont été effectués afin d'établir le processus de formation du benzène et du radical phényle, mais ce dernier reste encore incertain. Cependant, deux voies réactionnelles sont principalement proposées : la voie en $C_4 + C_2$ et la voie en $C_3 + C_3$. La contribution de chacune de ces voies dépend du combustible initial mais, également, des conditions expérimentales : concentration du combustible, pression et température du milieu.

De plus, on a vu que le benzène et le radical phényle permettent la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et trois schémas réactionnels sont alors proposés à partir des résultats expérimentaux et de la modélisation (cf. figure 15) : par des réactions d'addition entre deux composés aromatiques, par le mécanisme « HACA », et par des réactions avec le radical cyclopentadiényle (C_5H_5) et un cycle aromatique.

La croissance de ces HAP aboutit à la formation de la suie dont le processus peut s'avérer légèrement différent selon les conditions expérimentales. Les différentes étapes de la production de suie sont néanmoins encore mal connues.

■ Les composés hydrocarbonés, comme les HAP et la suie, sont produits notamment lors de la **combustion de dérivés du pétrole en régime diffusif** (moteur Diesel, chaudière à hydrocarbure liquide...). Pour réduire la formation de ces composés, des

recherches sont en cours pour la mise au point de **carburants « plus propres »** pour les moteurs.

- Le **gaz de pétrole liquéfié** (GPL) est composé principalement de propane (C_3H_8) et de butane (C_4H_{10}) avec des proportions variables selon la saison. Il est moins polluant que l'essence et le gazole. Il produit moins de dioxyde de carbone et se mélange mieux avec l'air. Cependant, le GPL a un pouvoir calorifique volumique inférieur aux carburants liquides, ce qui entraîne une surconsommation (environ 20 % de plus que l'essence).

- Le **gaz naturel véhicule** (GNV) est composé de 90 % de méthane (CH_4), 8 % d'éthane (C_2H_6) et moins de 2 % de propane (C_3H_8). Il est moins polluant que l'essence et a une très bonne résistance au cliquetis. Cependant, son stockage pose des problèmes de sécurité. Ce carburant est plutôt réservé aux flottes captives (services municipaux, EDF/GDF, poids lourds et bus).

- Les **carburants d'origine végétale** ne perturbent pas le cycle du carbone et évitent ainsi l'effet de serre. Les plus courants sont les éthers ou les alcools pour le moteur à allumage commandé, l'éthylterbutyléther (ETBE) et le méthanol. Pour le moteur Diesel, il s'agit des esters d'huiles végétales, notamment les esters d'huile de colza.

- L'**hydrogène**, que nous avons déjà présenté précédemment, est un des combustibles du futur puisqu'il ne produit pas de CO_2 et ne contribue pas à l'effet de serre. De plus, il peut être obtenu à partir de l'eau sans perturber son cycle. Le seul polluant formé au cours de sa combustion est le monoxyde d'azote (NO). Son efficacité est de 15 à 25 % supérieure à celle de l'essence. L'inconvénient majeur de ce carburant reste son stockage puisqu'il est explosif.

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

- Le **moteur électrique** a le désavantage d'avoir des batteries de poids élevé. De plus, son autonomie est assez faible (100 km) et le temps de recharge est long (8 h) [29] [30].

- Le **moteur à double motorisation** combine le moteur électrique utilisé à basse vitesse et le moteur thermique à grande vitesse. Ce compromis permet d'utiliser le moteur électrique en milieu urbain, ce qui contribue à réduire la pollution.

- Le **moteur hybride** est un moteur électrique qui produit de l'électricité par turbine à gaz. La vitesse est constante, il fournit un bon rendement et il est moins polluant que l'essence.

- Les **piles à combustible** permettent la production électrochimique d'électricité à partir d'un combustible sans émission de polluants. Actuellement, de nombreuses recherches s'effectuent sur les piles à hydrogène, à méthanol ou à essence [31].

- Afin de réduire la pollution engendrée par les énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel), d'autres sources d'énergie sont utilisées.

- Les **énergies renouvelables** telles que la biomasse, l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, l'énergie solaire, l'énergie géothermale, l'énergie des déchets. Pour de plus amples informations sur ces énergies, consultez la fiche « Pour en savoir plus » en [Doc. AF 6 210].

- L'**énergie nucléaire** représente en France près de 30 % de la production totale d'énergie, dont 70 % pour l'électricité. Le problème majeur de cette énergie reste les déchets nucléaires qui sont regroupés et stockés selon leur classe de toxicité.



L'expertise technique et scientifique de référence

Techniques de l'Ingénieur vous apporte une information précise et fiable pour l'étude et la réalisation de vos projets. Actualisées en permanence, les **ressources documentaires** profitent aujourd'hui à plus de **300 000 utilisateurs** et sont la référence pour tout ingénieur, bureau d'études, direction technique et centre de documentation.

Depuis près de 70 ans, **3 500 experts** contribuent quotidiennement à développer, enrichir et mettre à jour cette documentation professionnelle unique en son genre.

L'intégralité de ces ressources représente plus de **9 000 articles**, répartis dans plus de **430 bases documentaires**, accessibles sur internet, en téléchargement PDF, et sur tablette.

4 BONNES RAISONS DE CHOISIR TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

- Une **actualisation permanente** du fonds documentaire
- Un **comité d'experts** scientifiques et techniques reconnus
- Une **collection scientifique et technique incontournable** sur le marché francophone
- L'espace actualité pour suivre les **tendances et innovations** de vos secteurs



DES SERVICES ASSOCIÉS À CHAQUE ABONNEMENT

- **Service de questions-réponses** ⁽¹⁾⁽²⁾ : interrogez les plus grands spécialistes des domaines couverts par vos bases documentaires. Votre abonnement vous permet en effet de poser des questions techniques ou scientifiques.
- **Les articles Découverte** : un article vous intéresse, mais ne fait pas partie de votre abonnement ? Techniques de l'Ingénieur vous offre la possibilité de l'ajouter.
- **Le Dictionnaire technique multilingue** : 45 000 termes scientifiques et techniques – avec illustrations et légendes – en français, anglais, espagnol, allemand.
- **Les Archives** : vos bases documentaires s'enrichissent et sont mises à jour en ligne en permanence. Les Archives conservent la mémoire de ces évolutions et vous permettent d'accéder aux versions antérieures de vos articles, ainsi qu'à ceux qui traitent des technologies plus anciennes.

Profitez également de l'impression à la demande ⁽¹⁾, pour commander une ou plusieurs éditions papier supplémentaires de vos bases documentaires (sur devis).

(1) Disponible pour la France, le Luxembourg, la Belgique, la Suisse et Monaco.

(2) Non disponible pour les établissements scolaires, écoles, universités et autres organismes de formation.

ILS NOUS FONT CONFIANCE :





Pour disposer d'un panorama complet sur une thématique
DÉCOUVREZ
 les offres de packs !

LES + DES OFFRES PACK

- Un large choix de **+ de 60 thématiques** pour des besoins de contenu plus larges
- Des **tarifs préférentiels sur mesure** adaptés à vos besoins

LES UNIVERS DOCUMENTAIRES

- Plus de 430 bases documentaires et plus de 9 000 articles en 14 univers

-  Sciences fondamentales
-  Environnement - Sécurité
-  Énergies
-  Technologies de l'information
-  Mécanique
-  Innovations
-  Génie industriel
-  Biomédical - Pharma
-  Procédés Chimie -Bio - Agro
-  Matériaux
-  Mesures - Analyses
-  Électronique - automatique
-  Construction
-  Transports



POUR EN SAVOIR PLUS SUR LES OFFRES DE PACKS...

... contactez le service Relation Clientèle
 qui se chargera de vous rediriger vers un chargé d'affaires :

Tél : +33 (0)1 53 35 20 20

Email : infos.clients@teching.com
www.techniques-ingenieur.fr

LES AVANTAGES **TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR**

Le droit d'accès, annuel ou pluriannuel, permet une consultation illimitée des ressources documentaires sélectionnées, ainsi que le téléchargement des versions PDF des articles de référence ou fiches pratiques inclus dans ces ressources. Les droits d'accès sont proposés en monoposte ou multiposte.

▪ ACTUALISATION PERMANENTE

Mises à jour permanentes, publication de **nouveaux articles** de références et fiches pratique : un contenu complet sur le sujet qui vous intéresse, des alertes par email.

▪ DES SERVICES INCLUS

En plus de l'accès aux ressources documentaires, chaque souscription offre un **accès privilégié** à un **ensemble de services**.

▪ MOBILITÉ



Votre abonnement étant **100 % web**, vous pouvez le consulter à tout moment, sur n'importe quel ordinateur ou sur nos versions **iPad et Android**.



Pour accompagner vos équipes et projets,
CHOISISSEZ
les offres de formation et conseil

MONTEZ EN COMPETENCE

- Des formations personnalisées, réalisées au sein de votre établissement et à vos dates
- Un accompagnement à la mise en conformité réglementaire
- Des missions d'audit et de recommandations techniques

LES ENGAGEMENTS **TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR**

- Un réseau d'experts reconnus pour vous conseiller
- Une veille scientifique et technique pour mieux décider
- Les dernières obligations HSE pour être en règle
- Les clés en management des hommes et des projets pour gagner en efficacité

Consultez l'intégralité
des programmes sur le site
de Techniques de l'Ingénieur,
espaces **FORMATION** et **CONSEIL**
www.techniques-ingenieur.fr



RESSOURCES
DOCUMENTAIRES



FORMATION



CONSEIL