



HAL
open science

Étude de la formation de polluants lors de la combustion de carburants oxygénés

Luc Sy Tran

► **To cite this version:**

Luc Sy Tran. Étude de la formation de polluants lors de la combustion de carburants oxygénés. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0171 . tel-01750461

HAL Id: tel-01750461

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750461>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE
ECOLE DOCTORALE RP2E
LRGP - ENSIC - NANCY

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

présentée par

Luc Sy TRAN

Sujet

**ETUDE DE LA FORMATION DE POLLUANTS
LORS DE LA COMBUSTION DE CARBURANTS
OXYGENES**

Soutenue publiquement le 10 décembre 2013

Présidente :

Mme P. DOMINGO

D.R. au CORIA, CNRS, Rouen

Rapporteurs :

M. J.F. PAUWELS

Professeur à l'Université de Lille 1

M. M. ROSSI

Chercheur à Paul Scherrer Institute, Villigen, Suisse

Examineurs :

Mme V. DIAS

Chercheuse qualifiée à l'Université catholique de
Louvain, Belgique

M. E. FAVRE

Professeur à l'Université de Lorraine

Mme F. BATTIN-LECLERC

D.R. au LRGP, CNRS, Nancy

M. P.A. GLAUDE

D.R. au LRGP, CNRS, Nancy

Avant-propos

Cette thèse a été effectuée au sein de l'équipe KinCom du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)-CNRS-Nancy. Ce travail de thèse a fait partie d'un projet européen intitulé CLEAN-ICE, soutenu par le Conseil Européen de la Recherche.

Mes premiers remerciements vont à mes encadrants de thèse : Frédérique BATTIN-LECLERC, Directrice de Recherche au CNRS, et Pierre-Alexandre GLAUDE, Directeur de Recherche au CNRS pour leur soutien, leur aide, leurs précieux conseils, leur disponibilité, leur sympathie et leur confiance qu'ils ont su me donner tout au long de cette thèse.

J'envoie un grand merci à René FOURNET, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), Baptiste SIRJEAN, Chargé de Recherche au CNRS, pour leur collaboration sympathique dans la modélisation des flammes de carburants furaniques ainsi que des flammes d'autres carburants. Je remercie également Valérie WARTH, Roda BOUNACEUR, Olivier HERBINET, Hervé LEGALL et l'ensemble du personnel de l'équipe KinCom pour leur aide et leurs conseils dans la résolution des problèmes d'informatique et de techniques d'analyse. Je remercie Marco VERDICCHIO, post-doctorant dans notre équipe, pour sa collaboration dans la modélisation des flammes de tétrahydrofurane.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Katharina KOHSE-HÖINGHAUS de l'Université de Bielefeld (Allemagne), et à tous les membres de son groupe Physical Chemistry 1, pour leur soutien, leur aide et leurs précieux conseils scientifique durant l'étude sur la structure de flammes de carburants de la famille du furane en utilisant la spectrométrie de masse avec ionisation électronique couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire réalisée à Bielefeld.

J'adresse mes remerciements à Madame Pascale DOMINGO, Directrice de Recherche au CORIA-CNRS, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Jean-François PAUWELS, Professeur à l'Université de Lille 1, à Monsieur Michel ROSSI, chercheur au Paul Scherrer Institute-Villigen (Suisse), pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Madame Véronique DIAS, chercheuse qualifiée à l'Université catholique de Louvain (Belgique), et à Monsieur Eric FAVRE, professeur à l'Université de Lorraine, qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Je remercie Messieurs WILD et FALK pour l'accueil qu'ils m'ont fait en tant que Directeurs du LRGP. Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel du LRGP et de l'ENSIC, qui ont contribué par leur aide et leur disponibilité à la réalisation de cette thèse.

Pour terminer, je remercie du fond du cœur mes parents et les membres de ma famille pour leur soutien tout au long de ma vie et de mes études. Ma reconnaissance va surtout à mon épouse et à notre fils pour tous les sacrifices qu'ils ont acceptés en me rejoignant en France, pour leur aide et leurs encouragements.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1. Chimie de la combustion des composés oxygénés — Etat de l'art.....	9
1.1. Ethanol.....	10
1.1.1. Introduction	10
1.1.2. Résultats dans la littérature sur les réactions en phase gazeuse de l'éthanol	10
1.2. Éthers cycliques.....	18
1.2.1. Le furane et ses dérivés	18
1.2.2. Le tétrahydrofurane et ses dérivés	26
1.2.3. Tétrahydropyrane.....	31
Chapitre 2. Dispositif expérimental de flamme plate de pré-mélange	33
2.1. Description globale du dispositif expérimental (au LRGP)	34
2.2. Le dispositif de mélange des gaz et l'alimentation du brûleur	38
2.3. Le brûleur, la flamme plate à basse pression et son enceinte	39
2.4. Système de prélèvement et d'analyse	42
2.4.1. Système de prélèvement par sonde en quartz et compression.....	42
2.4.2. Analyse par chromatographie en phase gazeuse	45
2.4.3. Spectrométrie de masse avec ionisation électronique couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (EI-MBMS) (au PC1-Bielefeld)	51
2.5. Mesure de la température	54
2.5.1. Mesure de la température au LRGP-Nancy.....	54
2.5.2. Mesure de la température au PC1-Bielefeld.....	57
2.6. Choix des conditions opératoires.....	58
Chapitre 3. Etude de la combustion de l'éthanol en flamme laminaire pré-mélangée	60
3.1. Conditions opératoires.....	61
3.2. Résultats expérimentaux.....	62
3.2.1. Bilan de matière.....	62
3.2.2. Profils de température et d'espèces.....	64
3.3. Description du mécanisme proposé.....	73
3.3.1. Base de réactions C ₀ -C ₄	73
3.3.2. Sous-mécanisme proposé pour l'oxydation de l'éthanol.....	74

3.4. Validation du mécanisme proposé.....	82
3.4.1. Simulation de nos flammes pré-mélangées éthanol/méthane/O ₂ /Ar	82
3.4.2. Simulation de la flamme d'éthanol de Xu et al. (2011)	84
3.4.3. Simulation des vitesses de flamme	86
3.4.4. Comparaison avec les mécanismes publiés dans la littérature	88
3.4.5. Rôle de la réaction C ₂ H ₅ OH+OH dans la combustion de l'éthanol.....	89
3.5. Analyses des voies de réactions.....	92
3.6. Conclusion.....	95
Chapitre 4. Etude de la combustion des furanes en flamme laminaire pré-mélangée.....	96
4.1. Conditions opératoires et bilan de matière	98
4.2. Brève description du mécanisme utilisé pour l'oxydation des trois furanes	99
4.3. Oxydation du 2,5-diméthylfurane (DMF) en flamme plate pré-mélangée.....	104
4.3.1. Résultats expérimentaux.....	104
4.3.2. Comparaison simulation-expérience	111
4.3.3. Analyse des voies de réactions du DMF	115
4.4. Oxydation du 2-méthylfurane (MF) en flamme plate pré-mélangée.....	118
4.4.1. Résultats expérimentaux.....	118
4.4.2. Comparaison simulation-expérience	125
4.4.3. Analyse des voies de réactions du MF	127
4.5. Oxydation du furane en flamme plate pré-mélangée.....	131
4.5.1. Résultats expérimentaux.....	131
4.5.2. Comparaison simulation-expérience	136
4.5.3. Analyse des voies de réactions du furane.....	140
4.6. Potentiel de formation des polluants à partir des trois composés furaniques.....	142
4.7. Conclusion.....	149
Chapitre 5. Etude de la combustion des éthers cycliques saturés (THF, MTHF et THP) en flamme laminaire pré-mélangée	151
5.1. Conditions opératoires et bilan de matière	152
5.2. Oxydation du THF en flamme plate pré-mélangée	154
5.2.1. Résultats expérimentaux.....	154
5.2.2. Résultats de simulation.....	163

5.2.3. Analyse des voies de réactions du THF.....	165
5.3. Oxydation des éthers cycliques C ₅ H ₁₀ O (MTHF et THP) en flamme plate pré-mélangée	168
5.4. Conclusion.....	181
Conclusion générale et perspectives.....	182
Liste des publications et communications issues de cette thèse.....	189
Références bibliographiques.....	193
Annexes	208
Annexe A : Chromatographe n°1 (Agilent 7890 A).....	209
Annexe B : Chromatographe n°2 (HP 5890 Series II)	213
Annexe C : GC-MS	214
Annexe D : Evaluation des données expérimentales d’EI-MBMS	215
Annexe E : Comparaison entre nos résultats et ceux obtenus par Leplat et al. (2011).	221
Annexe F : Figures supplémentaires pour les flammes éthanol/méthane/O ₂ /Ar	222
Annexe G : Figures et données supplémentaires pour les flammes de carburants furaniques.....	224
Annexe H : Profils de fraction molaire des espèces mesurés dans les flammes de MTHF et de THP à $\phi=1,3$	233
Annexe I : Profils de fraction molaire des espèces mesurés dans la flamme de MTHF à $\phi=0,7$	238

Introduction

Plus de 90% de l'énergie primaire consommée dans le monde est issue de la combustion (Tissot, 2003). La demande en énergie mondiale est croissante et très largement dépendante des sources d'énergie fossiles. Les carburants pétroliers, un type de combustibles fossiles, sont actuellement utilisés en quantité importante dans le secteur du transport. Les deux gros problèmes connus liés à l'utilisation des combustibles fossiles sont : (i) l'épuisement de leurs réserves car ils ne sont pas une source d'énergie renouvelable ; (ii) l'augmentation de la concentration du gaz carbonique (CO_2 ; un gaz à effet de serre important) dans l'atmosphère due à leur combustion. Cette augmentation provoque progressivement une modification du climat à la surface de la planète. La fréquence des phénomènes climatiques extrêmes, tels que les typhons, les sécheresses, les inondations, les tempêtes, etc. s'en trouverait renforcée (Alain, 2008).

Les biocarburants apparaissent alors comme un des moyens permettant à la fois une diminution de la dépendance au pétrole et une réduction de l'impact néfaste sur l'environnement. Les biocarburants sont considérés comme de l'énergie renouvelable et peuvent être produits à partir de la biomasse alimentaire ou non-alimentaire. L'utilisation des biocarburants comme source énergétique ne devrait pas conduire à une augmentation de la concentration totale de CO_2 dans l'atmosphère car la biomasse utilise le carbone contenu dans le CO_2 pour sa croissance grâce au processus de la photosynthèse (Figure 1). Cela conduit à un bilan en CO_2 nul lors de l'utilisation des biocarburants, bien sûr à condition que les processus intermédiaires (la culture, le transport, la transformation, etc.) utilisent également des sources d'énergie renouvelables.

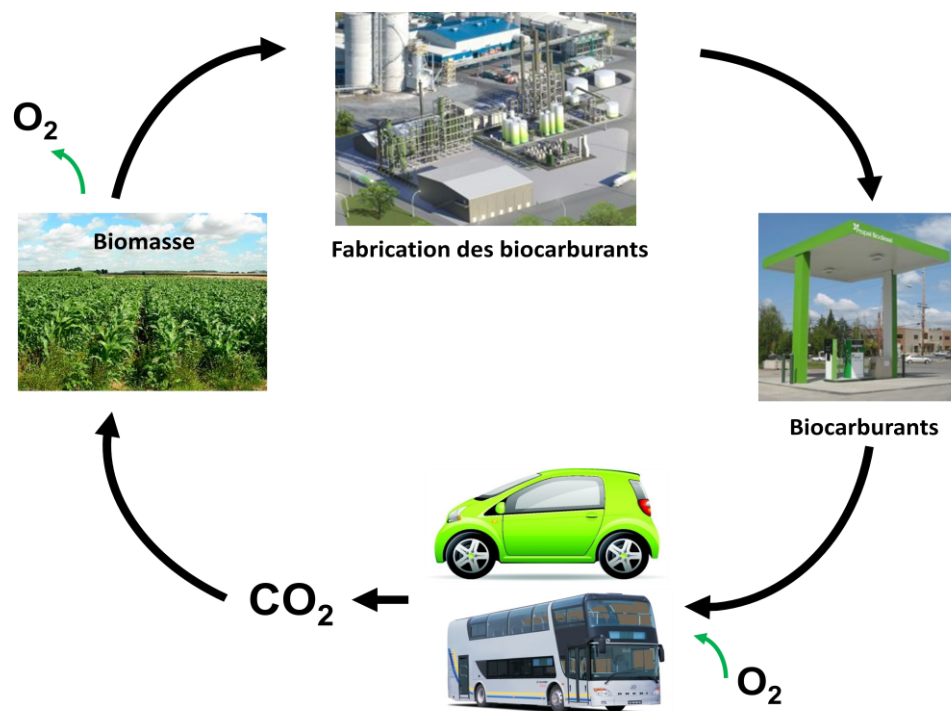


Figure 1. La biomasse : un bilan en CO_2 nul [adapté de Ballerini (2007)].

L'histoire des biocarburants a souvent été ponctuée par les crises énergétiques telles que les chocs pétroliers ou des pénuries de carburants fossiles. Les biocarburants sont utilisés depuis longtemps. Dès la fin du 19^e siècle, l'utilisation de l'alcool dénaturé était déjà envisagée en France. Avant la Première Guerre mondiale (1914), des autobus parisiens étaient alimentés avec un mélange contenant de l'alcool dénaturé. A partir de 1920 et jusque dans les années 1950, l'emploi d'éthanol comme carburant est significatif. Puis dans les années 1960, l'éthanol disparaît du marché due à une offre abondante de produits pétroliers (Ballerini, 2006). A partir des années 1970, les chocs pétroliers (1973 et 1979) ainsi que la lutte contre les gaz à effet de serre (notamment CO₂) ont provoqué la renaissance de l'intérêt pour les biocarburants. Deux pays, le Brésil et les Etats-Unis, ont très tôt relancé des programmes de production et d'utilisation d'éthanol. Dès les années 1970, des mélanges essences/éthanol sont commercialisés au Brésil et soutenus par des incitations fiscales. Un peu plus tard, de la fin des années 1970 jusqu'aux années 1990, en France et en Europe, des programmes de recherche et de développement sur les biocarburants ont aussi été lancés avec un allègement de la fiscalité sur l'utilisation des biocarburants. Dès le début des années 1990, l'institut français du pétrole (IFP) s'est impliqué dans la mise au point et le développement d'un procédé de production d'éthyltertiobutyléther (ETBE - utilisable en mélange avec les essences). Les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV - utilisables en mélange avec les gazoles) obtenus par réactions des huiles de colza ou de tournesol avec le méthanol ont aussi été développés en France dans ces années 1990 (Ballerini, 2006).




















La directive européenne n° 2003/30/CE du 8 mai 2003 cite la liste de dix produits considérés comme biocarburants : le bioéthanol, le biodiesel, le biogaz, le biométhane, le biodiméthyléther (DME), le bioéthyltertiobutyléther (ETBE), le biométhyltertiobutyléther (MTBE), les biocarburants synthétiques (issus de la biomasse), le biohydrogène et l'huile végétale pure (Poitrat, 2009).

Récemment, plusieurs études ont démontré le potentiel prometteur comme biocarburants d'autres composés dérivés de la biomasse (Ballerini, 2006), (Huber et al., 2006), (Wang et al., 2013), (Keskin et al., 2013), (Campos-Fernandez et al., 2013), tels que :

- les bioalcools plus lourds que l'éthanol : le propanol, le butanol, le pentanol, l'hexanol ;
- le diméthyl carbonate ;
- d'autres éthers acycliques : diméthoxy méthane, méthyl-ter-amyl-éther ;
- les éthers cycliques de la famille du furane : le 2,5-diméthylfurane, le 2-méthylfurane ; de la famille du tétrahydrofurane : le 2-méthyltétrahydrofurane, le 2,5-diméthyltétrahydrofurane ; ou de la famille du tétrahydropyrane.

Les propriétés et la structure d'un certain nombre de ces biocarburants sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Propriétés de certains biocarburants et des carburants conventionnels*.

	Structure	MM ^a (g/mol)	Densité (kg/l)	T _{éb.} ^a (K)	PCI ^a		T _{ai.} ^a (K)	RON/MON ^a	CN ^a
					(MJ/kg)	(MJ/l)			
Alcools									
Méthanol C ₂ H ₅ OH		32,04	0,796	337,9	20,0	15,9	783	126/96	0-3
Ethanol C ₂ H ₅ OH		46,07	0,794	351,6	26,8	21,3	763	120/99	5-8
<i>n</i> -Propanol C ₃ H ₇ OH		60,10	0,804	355,4	30,9	24,8	753	112/-	-
<i>n</i> -Butanol C ₄ H ₉ OH		74,12	0,810	355,9	33,1	26,8	703	96/78	-
<i>n</i> -Pentanol C ₅ H ₁₁ OH		88,15	0,811	393,0	34,8	28,2	573	-	-
Ethers acycliques									
DME ^a C ₂ H ₆ O		46,07	0,66 ^b	248,3	28,6	18,9	623	--	>55
MTBE ^a C ₅ H ₁₂ O		88,15	0,74	328,5	35,2	26,0	733	118/101	<0
ETBE ^a C ₆ H ₁₄ O		102,17	0,75	346,0	35,9	26,9	-	117/101	<0
TAME ^a C ₆ H ₁₄ O		102,17	0,75	359,5	36,5	27,4	703	114/100	<0
DIPE ^a C ₆ H ₁₄ O		102,17	0,72	342,2	-	-	716	-	-
DMM ^a C ₃ H ₈ O ₂		76,09	0,86	315,2	22,4	19,3	510	-	25-30
DEE ^a C ₄ H ₁₀ O		74,12	0,71	307,6	33,9	24,1	433	-	>125
Esters méthyliques									
DMC ^a C ₃ H ₆ O ₃		90,08	1,07	363,2	15,8	16,9	-	-	35,5
Biodiesel ^c	C ₁₂ -C ₂₂ FAME ^a	~300	0,88	455-611	37,2	32,7	589	-	48-65
Ethers cyclique									
THF ^{a,d} C ₄ H ₈ O		72,11	0,89	339,2	-	-	594	-	-
MTHF ^a C ₅ H ₁₀ O		86,13	0,85	353,4	33,5	28,5	-	86/72	~15
DMTHF ^a C ₆ H ₁₂ O		100,16	0,83	364,1	35,5	29,5	-	82 /-	-
Furane ^d C ₄ H ₄ O		68,07	0,94	305,2	-	-	663	-	-
MF ^a C ₅ H ₆ O		82,10	0,91	336,0	30,4	27,7	-	131 /-	-
DMF ^a C ₆ H ₈ O		96,13	0,89	366,5	33,7	30,0	559	119 /-	-
Carburants conventionnels									
Essences ^c	C ₄ -C ₁₄ HC	~102	0,74	303-473	42,7	31,6	~723	95/85	-
Gazoles ^c	C ₈ -C ₂₅ HC	~200	0,84	443-633	43,0	36,1	~533	-	40-55

* Ce tableau a été construit en utilisant plusieurs sources de bibliographiques comme citées dans notre article Tran et al. (2012). En outre, le PCI du DMTHF vient de l'article de Simmie (2012).

^a MM-Masse molaire ; T_{éb.}-Température d'ébullition ; PCI-Pouvoir Calorifique Inférieur ; T_{ai.}-Température d'auto-inflammation ; RON-Indice d'Octane Recherche (Research Octane Number, en anglais) ; MON-Indice d'Octane Moteur (Motor Octane Number, en anglais) ; CN-Indice de Cétane (Cetane Number, en anglais) ; DME-Diméthyléther ; MTBE-Méthyltertiobutyléther ; ETBE-Ethyltertiobutyléther ; TAME-Tertamylméthyléther ; DIPE-Di-isopropyléther ; DMM-Diméthoxyméthane ; DEE-Diéthyléther ; DMC-Carbonate diméthylique ; C₁₂-C₂₂ FAME - Esters méthyliques des acides gras en C₁₂ à C₂₂ ; THF-Tétrahydrofurane ; MTHF-2-Méthyltétrahydrofurane ; DMTHF-2,5-Diméthyltétrahydrofurane ; MF-2-Méthylfuran ; DMF-2,5-Diméthylfuran.

^b Densité à 1 atm et 298 K.

^c Carburant standard.

^d Pas directement considéré comme un biocarburant, mais des membres de sa famille sont de possibles biocarburants.

En se basant sur l'indice d'octane et l'indice de cétane, ces biocarburants peuvent être classés en deux catégories en fonction des deux principaux types de moteur à combustion interne (le moteur à allumage commandé et le moteur à allumage par compression, plus communément appelés respectivement « moteur à essence » et « moteur Diesel »). La première catégorie comprend les carburants qui ont un indice d'octane élevé, tels que les alcools, le MTBE, l'ETBE, le TAME, le DIPE et les éthers cycliques, qui peuvent être employés purs ou en mélange dans les essences. La deuxième catégorie comprend les carburants qui ont un indice de cétane élevé, tels que le DME, le DMM, le DEE, le DMC et le biodiesel, qui peuvent être utilisés purs ou en mélange dans le gazole.

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est aussi une des caractéristiques importantes d'un carburant. Le Tableau 1 montre que le PCI augmente généralement avec une augmentation du nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène dans la molécule, mais il diminue avec une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène. Lors de la fabrication de carburants à partir de la biomasse, on souhaite donc obtenir des composants contenant le moins possible d'atomes d'oxygène.

La Figure 2 présente les voies principales d'obtention des composants de carburants issus de la biomasse. Les biocarburants peuvent être produits :

- à partir de l'amidon (continu dans le maïs, le blé, les pommes de terre...), des sucres (présents dans la canne à sucre, la betterave ...) par fermentation pour fabriquer des alcools ou par l'utilisation d'enzymes avec catalyse acide pour produire des éthers cycliques ; à partir des lipides des huiles végétales ou des graisses animales par transestérification pour produire des esters méthyliques ou éthyliques d'acides gras (biodiesel). Les biocarburants issus de ces ressources sont dits de "première génération". Actuellement, les huiles végétales brutes, l'éthanol et les esters d'huiles végétales sont déjà plus ou moins disponibles sur le marché et les techniques de production ont atteint un niveau de maturité technologique. Cependant, les matières premières utilisées pour produire ce type de biocarburants peuvent aussi être utilisées dans les chaînes alimentaires animales ou humaines. Par conséquent ils entrent en concurrence directe avec celles-ci (Ballerini, 2006), (Ballerini, 2007), (Broust et al., 2013).

- à partir de la biomasse ligno-cellulosique (résidus agricoles et forestiers, déchets municipaux, cultures dédiées ...) par (i) voie thermochimique (gazéification) pour produire du gaz de synthèse (plusieurs carburants peuvent être synthétisés à partir du gaz de synthèse, tels que le méthanol, l'éthanol, le DME et des hydrocarbures) ; ou (ii) par voie biochimique pour produire l'éthanol ou des éthers cycliques. Les biocarburants issus de ces ressources sont dits de "deuxième génération". L'avantage de ces biocarburants est que leur production est réalisée à partir d'une variété importante de cultures non-alimentaires. Les technologies de conversion mises en œuvre sont encore au stade soit de la recherche, soit du pilote industriel (Broust et al., 2013).

• à partir des acides gras des micro-algues par transestérification ou hydrogénation pour produire du biodiesel, ou à partir des sucres contenus dans les micro-algues par fermentation pour fabriquer l'éthanol. Les biocarburants issus de ces ressources sont dits de "troisième génération". Les micro-algues peuvent accumuler des acides gras jusqu'à 80% de leur poids sec (Chisti, 2007). Le CO₂ capté dans les fumées de centrales thermiques ou d'incinérateurs peut être utilisés pour alimenter les micro-algues. Le rendement de production peut atteindre 20 à 40 TEP/ha/an (Sylvain, 2009). L'inconvénient de cette troisième génération est que la mise en œuvre industrielle de la production de biocarburant à partir des micro-algues reste à démontrer (Sylvain, 2009).

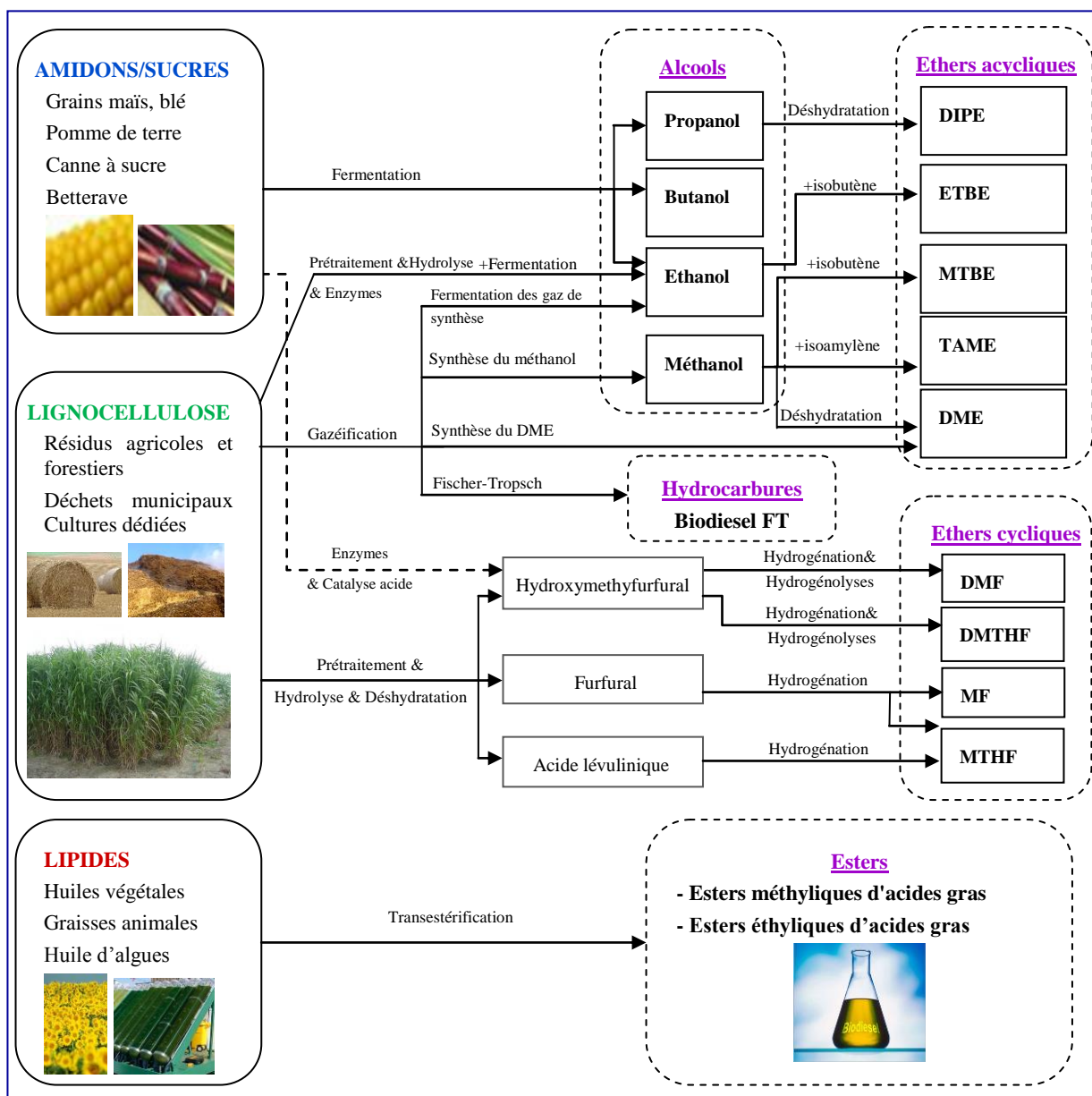


Figure 2. Voies d'obtention des composants de carburant issus de la biomasse (Tran et al., 2012).

La plupart des biocarburants contient un ou deux voire trois atomes d'oxygène dans la molécule. La Figure 3 montre que la présence de l'atome d'oxygène provoque tout d'abord une différence dans les énergies de la liaison par rapport à ce qui est observé dans les molécules d'hydrocarbures correspondantes, donc la chimie de la combustion de ces deux classes (composés oxygénés et hydrocarbures) peut posséder les différences.

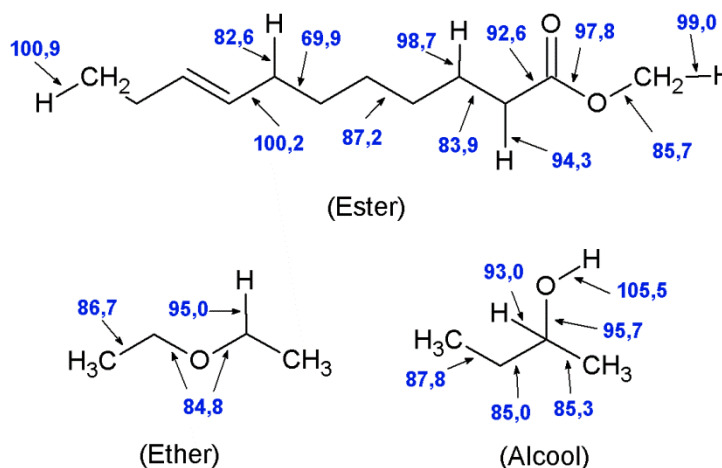


Figure 3. Exemples des énergies de la liaison (en kcal/mol) dans les molécules d'ester, d'éther et d'alcool (Tran et al., 2012).

La chimie de la combustion des composés oxygénés présents dans les biocarburants a fait l'objet de nombreux travaux au cours des dernières années. Les études récentes ont montré que l'ajout des composés oxygénés dans les carburants traditionnels peut conduire à une réduction de la formation des suies dans les moteurs (Miyamoto et al., 1998), (Westbrook et al., 2006), (Zhang et al., 2013). Mais, par contre, cet ajout favorise la formation de certains polluants oxygénés toxiques, tels que les aldéhydes (Bünger et al., 2000), (Jacobson, 2007), (Battin-Leclerc, 2009). Tandis que l'étude de la chimie de la combustion des hydrocarbures et de certains composés oxygénés acycliques est bien avancée avec un grand nombre de travaux publiés, celle des composés oxygénés cycliques tels que les dérivés du tétrahydrofurane, du furane et du tétrahydropyrane est encore à ses débuts.

Objectif général de cette thèse

Ce travail de thèse fait partie d'un projet européen intitulé CLEAN-ICE (Detailed chemical kinetic models for CLEANer Internal Combustion Engines), soutenu par le Conseil Européen de la Recherche (ERC). Le principal objectif du projet CLEAN-ICE est de promouvoir les technologies de combustion plus propres et plus efficaces grâce à l'élaboration des mécanismes cinétiques chimiques plus précis. Le projet CLEAN-ICE vise à approfondir la compréhension des mécanismes réactionnels associés à la combustion d'une large gamme de carburants (hydrocarbures et composés oxygénés) ainsi qu'à élucider la formation d'un

grand nombre de polluants mineurs. Le cœur de ce projet vise à décrire à un niveau fondamental la chimie réactionnelle de la formation des polluants mineurs grâce à des mécanismes détaillés largement validés non seulement pour les carburants traditionnels, mais aussi pour les molécules modèles (*surrogate*, en anglais) présentes dans les biocarburants.

Dans le cadre de ce projet, ma thèse a un objectif général défini autour des principaux points suivants :

(1) obtenir des données expérimentales fiables sur la combustion à haute température des composés oxygénés de biocarburants, tels que l'éthanol, le furane, le 2-méthylfurane, le 2,5-diméthylfurane, le tétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane et le tétrahydropyrane. Il s'agit d'identifier et quantifier précisément le plus grand nombre d'espèces intermédiaires, dont les polluants, formées dans une flamme plate pré-mélangée de ces composés. Les profils de température de flammes, indispensables pour la simulation numérique, sont aussi mesurés.

(2) établir et valider des mécanismes cinétiques détaillés pour la combustion de ces composés. La validation des mécanismes cinétiques est faite à l'aide de simulations des résultats expérimentaux précédemment obtenus, ainsi que de certains résultats disponibles dans la littérature.

(3) comprendre et analyser les voies de consommation des réactifs et de formation des produits, surtout pour les composés toxiques.

Ce rapport de thèse comprend 5 principaux chapitres et une conclusion générale avec des perspectives. Le premier chapitre de ce rapport présentera un état de l'art de la combustion/pyrolyse de l'éthanol et des éthers cycliques. Dans le second chapitre de ce rapport, le dispositif expérimental de la flamme plate de pré-mélange sera décrit avec les techniques d'analyse utilisées, en détaillant en particulier les nouveaux développements. Enfin les chapitres 3, 4 et 5 présenteront successivement l'étude expérimentale et numérique de la chimie de la combustion de l'éthanol, des furanes (furane, 2-méthylfurane et 2,5-diméthylfurane) et des éthers cycliques saturés (tétrahydrofurane, 2-méthyltétrahydrofurane et tétrahydropyrane).

Chapitre 1. Chimie de la combustion des composés oxygénés — Etat de l'art

L'étude de la chimie de la combustion des hydrocarbures est bien avancée, avec un grand nombre de travaux publiés, mais celle des composés oxygénés cycliques est encore à ses débuts. Ce chapitre présente une revue bibliographique des principaux travaux réalisés sur la combustion/oxydation/pyrolyse de l'éthanol et des éthers cycliques.

1.1. Ethanol

1.1.1. Introduction

L'éthanol, dont la structure présentée sur la Figure 1.1, est aujourd'hui l'un des biocarburants les plus répandus et abondants (Kohse-Höinghaus et al., 2010). La majeure partie de l'éthanol est actuellement fabriquée par fermentation des sucres contenus dans les matières premières d'origine végétale (plantes sucrières et céréalières) (Agarwal, 2007). La production de l'éthanol à partir de la biomasse lignocellulosique (résidus agricoles et forestiers, déchets du bois, ou cultures de taillis à croissance rapide : le peuplier, le saule, l'eucalyptus) (He et Zhang, 2011) ou à partir de certaines algues contenant des sucres (John et al., 2011), a également été proposée (voir plus d'informations sur la Figure 2 de la section "Introduction").

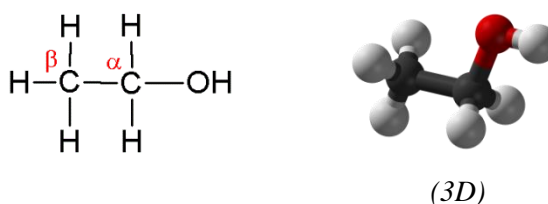


Figure 1.1. La structure de l'éthanol.

Avec un indice d'octane élevé (RON/MON=120/99), l'éthanol peut être utilisé sous forme pure ou en mélange dans les essences (Ballerini, 2006). Une petite proportion d'éthanol peut aussi être ajoutée dans le gazole, donnant alors un gazole oxygéné. En outre, l'éthanol est aussi un des intermédiaires formés lors de la combustion des carburants fossiles et des biocarburants. Les réactions ultérieures de l'éthanol peuvent ensuite influencer le mécanisme cinétique de ces carburants. Par conséquent, une meilleure compréhension du mécanisme de combustion/oxydation de l'éthanol est nécessaire.

1.1.2. Résultats dans la littérature sur les réactions en phase gazeuse de l'éthanol

Un grand nombre d'études a déjà été réalisé pour comprendre la combustion de l'éthanol. La compréhension de la chimie de la combustion de l'éthanol atteint donc un niveau assez avancé. Nous présentons ci-dessous seulement les principales études, surtout les études sur la combustion de l'éthanol pur. Les études sur les mélanges hydrocarbures/éthanol seront moins détaillées.

On peut commencer par citer ici le travail en tube à onde de choc publié en 1971 par Cooke et al. (1971). Ils ont étudié les délais d'auto-inflammation des mélanges

méthanol/O₂/95%Ar et éthanol/O₂/95%Ar. Les mesures ont été réalisées sur la gamme de températures de 1570-1870 K et de pressions de 26,7 à 40 kPa.

En 1981, Natarajan et Bhaskaran (1981) ont proposé un premier mécanisme d'oxydation de l'éthanol comprenant 56 réactions. Ce mécanisme a été testé grâce à leurs résultats expérimentaux pour les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc dans une gamme de températures de 1300 à 1700 K, de pressions de 101 à 203 kPa, et de richesses de 0,5 à 2,0.

En 1991, Dunphy et al. (1991) ont proposé un mécanisme cinétique détaillé comprenant 30 espèces et 97 réactions pour l'oxydation de l'éthanol. Ce mécanisme a été validé par comparaison avec des délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc dans une gamme de températures de 1080 à 1660 K, de pressions de 182 à 466 kPa et de richesses de 0,25 à 2,0. Ces données expérimentales avaient été publiées précédemment par ce même groupe (Dunphy et Simmie, 1991).

Toujours en 1991, Norton et Dryer (1991) ont étudié expérimentalement l'oxydation des alcools en C₁-C₄ (méthanol, éthanol, *n*- et *iso*-propanol, *tert*-butyl alcool) et du méthyltertiobutyléther (MTBE) en utilisant un réacteur à écoulement dans une gamme de températures de 1020 à 1120 K, à la pression atmosphérique. En comparaison avec les alcanes, ces auteurs ont constaté que les composés oxygénés ont un mécanisme d'oxydation plus complexe. L'oxydation d'un composé oxygéné implique directement la production de deux types d'intermédiaires : oxygénés et non oxygénés. Ces auteurs ont aussi constaté que les alcools primaires (R-CH₂-OH) sont plus sensibles à la déshydrogénation qu'à la déshydratation car les liaisons C-H en position α (c'est-à-dire l'atome de carbone relié à l'atome d'oxygène, voir Figure 1.1) sont plus fragiles. La production directe d'aldéhydes à partir des alcools primaires fait que ces carburants ont des temps de réaction beaucoup plus courts que ceux des alcanes correspondants. Par contre, les alcools tertiaires sont sensibles à la déshydratation unimoléculaire, les intermédiaires dominants étant alors les alcènes. Donc, la chimie de la combustion des alcools tertiaires ressemble à celle des hydrocarbures. Les alcools secondaires réagissent à la fois par déshydratation donnant les alcènes et par déshydrogénation donnant les cétones.

Un an plus tard, en 1992, cette même équipe de Dryer (Norton et Dryer, 1992) a proposé un mécanisme cinétique détaillé (32 espèces, 278 réactions) pour l'oxydation de l'éthanol. Ce mécanisme a été validé par modélisation des profils de concentration des espèces obtenus expérimentalement en réacteur à écoulement à une température de 1100 K, à la pression atmosphérique, dans une gamme de richesses de 0,61 à 1,24.

En cette même année 1992, l'équipe de Dagaut (Dagaut et al., 1992) a publié un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation et de pyrolyse de l'éthanol (61 espèces, 432 réactions). Ce mécanisme a été validé par simulation des résultats expérimentaux obtenus en réacteur parfaitement agité (T=1000 K, P=101 kPa, $\phi=0,2-2$) (Aboussi, 1991), en réacteur à

écoulement ($T=1050-1275$ K, $P=101$ kPa, pyrolyse) (Rotzoll, 1985), en tube à onde de choc (Natarajan et Bhaskaran, 1981), (Dunphy et Simmie, 1991), et en bombe à volume constant ($T=298$ K, $P=101$ kPa, $\phi=0,7-1,4$) (Gülde, 1982).

Sept ans plus tard, Marinov (1999) a développé un nouveau mécanisme cinétique détaillé (56 espèces, 351 réactions) pour l'oxydation de l'éthanol. Ce mécanisme a été validé dans une large gamme de conditions opératoires ($T=1000-1700$ K, $P=100-800$ kPa, $\phi=0,2-2$), par comparaison avec un grand nombre de données expérimentales disponibles dans la littérature provenant de différents systèmes expérimentaux, tels que le réacteur parfaitement agité (Aboussi, 1991), le réacteur à écoulement (Norton et Dryer, 1992), le tube à onde de choc (Natarajan et Bhaskaran, 1981), la bombe sphérique à volume constant (Gülde, 1982) et la flamme à contre courant (Egolfopoulos et al., 1992).

En 2007, l'équipe de Bielefeld (Kasper et al., 2007) a utilisé la spectrométrie de masse couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (MBMS) pour étudier expérimentalement la structure de flammes plates pré-mélangées d'éthanol ($P=5$ kPa, $\phi=1-2,57$). Les effets de l'ajout d'éthanol sur la formation de benzène dans une flamme de propène ont aussi été étudiés pour différentes proportions éthanol/propène (0-100%) avec le rapport $C/O=0,6-0,773$. Les auteurs ont constaté que la concentration du benzène et d'autres précurseurs de suie diminue avec l'augmentation de la proportion de l'éthanol dans la flamme de propène, tandis que l'évolution de la concentration de l'acétaldéhyde a une tendance inverse. Les études expérimentales de Kohse-Höinghaus et al. (2007) et de Wang et al. (2008) ainsi que celle numérique de Frassoldati et al. (2011), ont confirmé cette tendance. Plusieurs autres travaux sur l'oxydation de l'éthanol en mélange avec des hydrocarbures dans des dispositifs fondamentaux ont aussi été réalisés, par exemple : Song et al. (2008), Dagaut et Togbe (2008), Yao et al. (2009), Dagaut et Togbé (2010), Therrien et al. (2010), Korobeinichev et al. (2011), Maricq (2012), et Gerasimov et al. (2012).

Toujours en 2007, Saxena et Williams (2007) ont étudié expérimentalement et numériquement la combustion de l'éthanol en flamme partiellement pré-mélangée et en flamme de diffusion à la pression atmosphérique (101 kPa). La chromatographie en phase gazeuse (GC) a été utilisée pour mesurer les profils de fraction molaire des espèces. A la suite de cette étude expérimentale, ces auteurs ont publié un mécanisme cinétique détaillé pour l'oxydation de l'éthanol (36 espèces, 192 réactions). Le sous-mécanisme de la combustion de l'éthanol utilisé est celui développé dans le travail de thèse de Li (2004) avec des mises à jour. Le mécanisme complet a été testé par simulations des données expérimentales obtenues en flammes à contre courant lors de leur étude pour les profils de fraction molaire des espèces. Ce mécanisme a également été testé à partir des résultats obtenus par Egolfopoulos et al. (1992) pour des vitesses de flamme laminaire, par Seiser et Seshadri (2002) pour l'extinction de flamme, et enfin par Natarajan et Bhaskaran (1981), Dunphy et Simmie (1991) pour des délais d'auto-inflammation.

En cette même année 2007, l'équipe de Dryer (Li et al., 2007) a réalisé des études expérimentales et numériques de l'oxydation de l'éthanol dans un réacteur à écoulement ($T=800-950$ K, $P=304-1216$ kPa, $\phi=0,3-1,4$). A partir des mécanismes proposés par Marinov (1999) et par Saxena et Williams (2007), ces auteurs ont développé d'une manière hiérarchique un mécanisme cinétique détaillé (39 espèces, 238 réactions) pour la combustion de l'éthanol. Ce mécanisme a été testé en simulant les profils de fraction molaire des espèces obtenues en réacteur à écoulement lors de leur étude. Ce mécanisme a également été validé grâce aux données disponibles dans la littérature en tube à onde de choc (Natarajan et Bhaskaran, 1981), (Dunphy et Simmie, 1991), en bombe à volume constant (Gülde, 1982), et en flammes à contre courant (Egolfopoulos et al., 1992), (Saxena et Williams, 2007). Deux ans plus tard, cette même équipe a mis à jour ce mécanisme (Haas et al., 2009) et l'a été testé en utilisant des résultats expérimentaux sur la pyrolyse et sur l'oxydation de l'éthanol dans un réacteur à écoulement ($T=498-903$ K, $1266,6$ kPa, $\phi < 1$). Les résultats ont montré que l'éthanol pur ne présente pas de zone du coefficient négatif de température¹ dans les conditions testées.

En 2008, Leplat et al. (2008) ont étudié expérimentalement la structure d'une flamme plate pré-mélangée éthanol/oxygène/argon ($P=5$ kPa, $\phi=1$) en utilisant la MBMS. Ils ont fait une comparaison entre ces résultats expérimentaux et les résultats numériques de 4 mécanismes cinétiques détaillés publiés précédemment dans la littérature (Dunphy et al., 1991), (Norton et Dryer, 1992), (Dagaut et al., 1992), (Marinov, 1999). A partir de cette comparaison, ces auteurs ont constaté qu'aucun mécanisme n'était en mesure de simuler correctement la structure de cette flamme d'éthanol. En effet, ils n'ont observé un bon accord entre l'expérience et la simulation que pour les profils de fraction molaire des espèces principales, mais que ce n'était pas le cas pour les espèces minoritaires.

En 2010, Esarte et al. (2010) ont analysé l'effet de l'ajout d'éthanol et de diméthyléther (DME) sur la formation des produits gazeux et des suies lors de la pyrolyse et l'oxydation de l'acétylène, en utilisant un réacteur à écoulement ($T=975-1475$ K, $P=101$ kPa). Toutes les mesures ont été réalisées avec une concentration totale de 50000 ppm pour les carburants à l'entrée. Le nombre de mole de carbone est constant, mais la source de carbone est variable. Ces auteurs ont constaté que la structure moléculaire des composés oxygénés, l'origine du carbone et l'origine de l'oxygène influencent la formation de la suie. En effet, la quantité de suie formée lors de la pyrolyse d'un mélange d'acétylène avec un composé oxygéné (DME ou éthanol) est plus faible que celle obtenue lors de l'oxydation de l'acétylène pur (au même rapport de C/O).

Toujours en 2010, Cancino et al. (2010) ont proposé un mécanisme cinétique détaillé pour l'oxydation de l'éthanol. Ce mécanisme a été établi en basant sur le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures proposé par Konnov (2009), puis, le sous-mécanisme

¹ Zone où l'on observe une diminution de réactivité des carburants alors que la température augmente.

d'éthanol de Marinov (1999) a été ajouté avec des mises à jour pour certaines réactions. Ce mécanisme complet contient 136 espèces et 1136 réactions. Il a ensuite été validé par comparaison avec des délais d'auto-inflammation mesurés en tube à onde de choc lors de leur étude ($T=750-1200$ K, $P=1000-5000$ kPa, $\phi=0,3-1$) et de l'étude de Dunphy et Simmie (1991).

En 2011, les équipes de Louvain-la-Neuve et d'Orléans (Leplat et al., 2011) a de nouveau étudié expérimentalement et numériquement l'oxydation de l'éthanol. Ils ont proposé un mécanisme cinétique détaillé pour l'oxydation de l'éthanol (36 espèces, 252 réactions). Le sous-mécanisme primaire de l'éthanol a été mis à jour à partir du mécanisme de Marinov (1999). Le mécanisme complet a été validé grâce aux données obtenues lors de leur travail en flamme laminaire pré-mélangée ($P=5$ kPa, $\phi=0,75-1,25$) et en réacteur parfaitement agité ($P=101$ kPa, $T=890-1250$ K, $\phi=0,25-2$). Ce mécanisme a aussi été testé à l'aide de quelques résultats expérimentaux disponibles dans la littérature en tube à onde de choc (Natarajan et Bhaskaran, 1981), (Dunphy et Simmie, 1991), en flamme à contre courant (Saxena et Williams, 2007), ainsi qu'en bombe à volume constant (Liao et al., 2007), (Bradley et al., 2009).

Toujours en 2011, Xu et al. (2011) ont publié une étude sur la structure de flammes laminaires pré-mélangées d'éthanol et de DME ($P=4$ kPa, $\phi=1$) en utilisant la MBMS. Ces auteurs ont mis à jour le mécanisme cinétique d'oxydation éthanol/DME de l'équipe de Dryer (Zhao et al., 2008), pour simuler la structure de ces flammes. L'éthèneol (alcool vinylique, C_2H_3OH), acétone et éthylméthyléther (EME) ont été détectés dans leur étude. Les réactions de ces espèces ont ensuite été ajoutées dans le mécanisme. Notons que seule l'addition des radicaux OH sur C_2H_4 a été considérée comme voie de formation de l'éthèneol. Ce mécanisme a été validé à l'aide des résultats obtenues dans leur travail, mais également par des données publiées dans la littérature (Kasper et al., 2007). Le mécanisme reproduit raisonnablement le profil de concentration de l'éthèneol dans la flamme de DME, cependant il sous-estime significativement celui-ci dans la flamme d'éthanol. Cela suggère qu'il y a d'autres voies de formation de l'alcool insaturé lors de la combustion de l'éthanol.

Très récemment, en 2012, Lee et al. (2012) ont étudié l'oxydation de l'éthanol en tube à onde de choc ($T=775-1300$ K, $P=8000$ kPa, $\phi=1$) et en machine à compression rapide ($T=705-900$ K, $P=4000$ kPa, $\phi=1$). Des délais d'auto-inflammation pour l'éthanol ont été mesurés. Une simulation a aussi été réalisée en utilisant un mécanisme cinétique détaillé mis à jour à partir du mécanisme de l'équipe de Dryer (Li et al., 2007), (Haas et al., 2009). La validation de ce mécanisme a été étendue par comparaison avec les profils d'espèces en flamme plate pré-mélangé à basse pression (Kasper et al., 2007), (Wang et al., 2008).

Il existe plusieurs études sur les émissions polluantes et les performances du moteur à combustion interne alimenté par l'éthanol (He et al., 2003), (Al-Hasan, 2003), (Ceviz et Yuksel, 2005), (Lapuerta et al., 2008), (Cooney et al., 2009). Un grand nombre d'études

concernant les vitesses de flamme de l'éthanol a également été publié durant les trente dernières années (Gülde, 1982), (Egolfopoulos et al., 1992), (Liao et al., 2007), (Bradley et al., 2009), (Velloo et al., 2010), (Marshall et al., 2011), (Konnov et al., 2011), (Eisazadeh-Far et al., 2011), (Broustail et al., 2011), (van Lipzig et al., 2011), (Vancoillie et al., 2012), (Broustail et al., 2013), (Varea et al., 2013), (Dirrenberger et al., 2014), etc.

Le Tableau 1.1 représente un récapitulatif des principaux mécanismes cinétiques détaillés publiés dans la littérature pour la combustion ou l'oxydation de l'éthanol.

Tableau 1.1. Récapitulatif des principaux mécanismes cinétiques détaillés pour la combustion ou l'oxydation de l'éthanol.

Références des mécanismes	Nombre d'espèces	Nombre de réactions	Conditions de la validation
Natarajan et Bhaskaran 1981	56	-	-Délais d'auto-inflammation en TC (T=1300-1700 K, P=101-203 kPa, $\phi=0,5-2,0$) (Natarajan et Bhaskaran, 1981).
Dunphy et al. 1991	30	97	-Délais d'auto-inflammation en TC (T=1080-1660 K, P=182-466 kPa, $\phi=0,25-2,0$) (Dunphy et Simmie, 1991).
Norton et Dryer 1992	32	278	-Profils d'espèces [#] en RE (T=1100 K, P=101kPa, $\phi=0,61-1,24$) (Norton et Dryer, 1992).
Dagaut et al. 1992	61	432	-Profils d'espèces [#] en RPA (T=1000 K, P=101 kPa, $\phi=0,2-2$) (Aboussi, 1991). -Profils d'espèces [#] en RE (T=1050-1275 K, P=101 kPa, pyrolyse) (Rotzoll, 1985). -Délais d'auto-inflammation en TC (Natarajan et Bhaskaran, 1981)*, (Dunphy et Simmie, 1991)*. -Vitesses de flamme laminaire en BVC (T=298 K, P=101 kPa, $\phi=0,7-1,4$) (Gülde, 1982).
Marinov 1999	56	351	-Délais d'auto-inflammation en TC (Natarajan et Bhaskaran, 1981)*, (Dunphy et Simmie, 1991)*. -Profils d'espèces [#] en RE (Norton et Dryer, 1992)*. -Vitesses de flamme laminaire en BVC (T=298-500 K, P=100-800 kPa, $\phi=0,7-1,4$) (Gülde, 1982) et en FCC (T=298-453 K, P=101 kPa, $\phi=0,55-1,8$) (Egolfopoulos et al., 1992). -Profils d'espèces [#] en RPA (T=1000-1200 K, P=101 kPa, $\phi=0,2-2,0$) (Aboussi, 1991).
Saxena et Williams 2007	36	192	-Délais d'auto-inflammation en TC (Natarajan et Bhaskaran, 1981)*, (Dunphy et Simmie, 1991)*. -Vitesses de flamme laminaire en FCC (Egolfopoulos et al., 1992)*. -Profils d'espèces [#] en FCC (P=101 kPa) (Saxena et Williams, 2007). -L'extinction en FCC (P=101 kPa) (Seiser et Seshadri, 2002).
Li et al. 2007	39	238	-Délais d'auto-inflammation en TC (Natarajan et Bhaskaran, 1981)*, (Dunphy et Simmie, 1991)*. -Vitesses de flamme laminaire en BVC (Gülde, 1982)* et en FCC (Egolfopoulos et al., 1992)*. -Profils d'espèces [#] en FCC (Saxena et Williams, 2007)*. -Profils d'espèces [#] en RE (T=800-950 K, P=304-1216 kPa, $\phi=0,3-1,4$) (Li et al., 2007).
Cancino et al. 2010 ^a	136	1136	-Délais d'auto-inflammation en TC (Dunphy et Simmie, 1991)* et (T=750-1220K, P=1000-5000 kPa, $\phi=0,3-1,0$) (Cancino et al., 2010).
Leplat et al. 2011 ^a	36	252	-Délais d'auto-inflammation en TC (Natarajan et Bhaskaran, 1981)*, (Dunphy et Simmie, 1991)*. -Profils d'espèces [#] en FCC (Saxena et Williams, 2007)*. -Profils d'espèces [#] en RPA (T=890-1250 K, P=101 kPa, $\phi=0,25-2,0$) (Leplat et al., 2011). -Profils d'espèces [#] en FP (P=5 kPa, $\phi=0,75-1,25$) (Leplat et al., 2011). -Vitesses de flamme laminaire en BVC (T=298-453 K, P=100-1000 kPa, $\phi=0,7-1,4$) (Liao et al., 2007), (Bradley et al., 2009).
Xu et al. 2011 ^b	-	-	-Profils d'espèces [#] en FP (P=4 kPa, $\phi=1$) (H. Xu et al., 2011). -Profils d'espèces [#] en FP (P=5 kPa, $\phi=1$) (Kasper et al., 2007).
Lee et al. 2012 ^b	44	279	-Délais d'auto-inflammation en TC (T=775-1300 K, P=8000 kPa, $\phi=1$) (Lee et al., 2012). -Délais d'auto-inflammation en MCR (T=705-900 K, P=4000 kPa, $\phi=1$) (Lee et al., 2012). -Profils d'espèces [#] en FP (P=4-5 kPa, $\phi=1-2$) (Kasper et al., 2007), (Wang et al., 2008).

TC-Tube à onde de choc ; RE-Réacteur à écoulement ; RPA-Réacteur parfaitement agité ; FCC-Flamme à contre courant ; BVC-Bombe à volume constant ; FP-Flamme plate laminaire pré-mélangée ; MCR-Machine à compression rapide ; ϕ -Richeur ; T-Température ; P-Pression ;

* Conditions présentées ci-dessus ; [#] Profils de fraction molaire des espèces ; ^a Sous-mécanisme primaire d'éthanol développé à partir du mécanisme de Marinov ; ^b Sous-mécanisme primaire d'éthanol révisé à partir du mécanisme de l'équipe de Dryer.

Cette étude bibliographique montre qu'il existe un grand nombre d'études expérimentales ainsi que numériques pour la combustion/oxydation de l'éthanol. Les connaissances sur l'oxydation de l'éthanol à haute température atteignent un niveau assez avancé. Les voies réactionnelles principales dans la consommation de l'éthanol lors de leur oxydation à haute température décrites par la plupart des mécanismes sont globalisées, résumées et présentées sur la Figure 1.2.

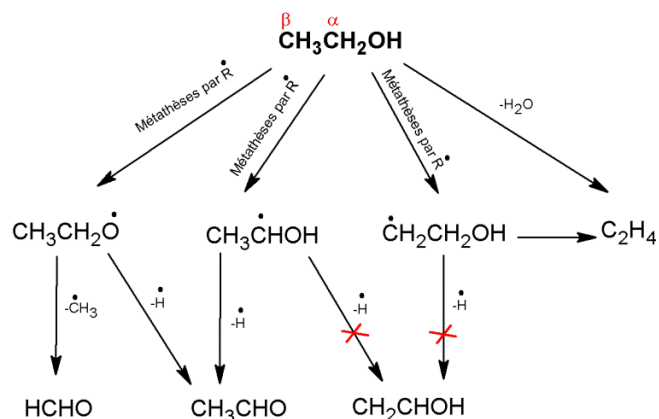


Figure 1.2. Voies réactionnelles principales dans la consommation de l'éthanol lors de leur combustion à haute température. Les voies avec (X) qui donnent l'éthène ont été négligées dans la plupart des mécanismes actuels. Les radicaux présentés sur la figure possèdent un point radicalaire, cependant dans le texte les points radicalaires seront éliminés.

Les voies les plus importantes sont les arrachages d'un atome d'hydrogène (métathèses) sur les positions α et β (voir Figure 1.2) pour donner respectivement les radicaux CH_3CHOH et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Les autres voies de réaction sont moins importantes. A la suite des métathèses, le radical CH_3CHOH réagit par β -scission, par oxydation (arrachage d'un atome d'hydrogène par O_2) ou par autres types de réaction pour former l'acétaldéhyde, tandis que le radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ réagit principalement par β -scission pour donner l'éthylène (C_2H_4) et le radical OH. Les voies donnant l'éthène ont été négligées dans la plupart des mécanismes actuels, tandis que les calculs théoriques récents de Xu et al. (2009) et de Da Silva et al. (2009) ont montré que l'éthène peut être formé à partir des radicaux CH_3CHOH et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Les études expérimentales récentes en utilisant la spectrométrie de masse avec photo-ionisation couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (PI-MBMS) ont également détecté l'éthène comme un intermédiaire dans la flamme d'éthanol (Taatjes et al., 2006), (Xu et al., 2011). La formation de l'éthène sera discutée plus en détails dans le chapitre 3. Certains calculs théoriques intéressants publiés dans la littérature concernant les réactions de l'éthanol seront aussi présentés dans le chapitre 3. En outre, la formation d'espèces en C_3 oxygénées et non oxygénées lors de la combustion de l'éthanol pur a rarement été détectée et discutée dans la littérature.

Une partie de ce travail de thèse a l'objectif de contribuer à améliorer la compréhension de la chimie de la combustion/oxydation de l'éthanol grâce à une étude expérimentale et numérique. Le résultat de cette étude sera présenté dans le chapitre 3.

1.2. Éthers cycliques

Une revue bibliographique des principaux travaux réalisés sur les réactions des éthers cycliques des familles du furane, du tétrahydrofurane et du tétrahydropyrane est présentée dans cette section.

1.2.1. Le furane et ses dérivés

Le furane et ses dérivés tels que le 2-méthylfurane (MF), le 2,5-diméthylfurane (DMF) existent sous forme liquide aux conditions de pression et de température standard. La structure de ces molécules est présentée sur la Figure 1.3.

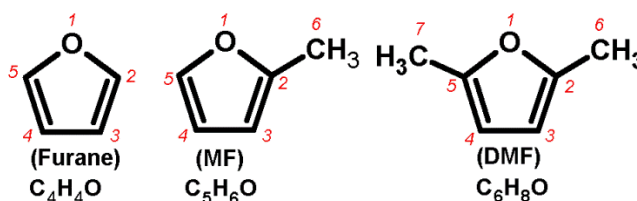


Figure 1.3. Structure du furane, du MF et du DMF.

Le MF et le DMF sont considérés depuis peu comme les biocarburants potentiels (Thewes et al., 2011), (Wang et al., 2013), (Zhang et al., 2013). Ils sont les biocarburants de deuxième génération et peuvent être produits à partir de la biomasse cellulosique non-alimentaire (Román-Leshkov et al., 2007), (Lange et al., 2012) (voir plus d'informations sur la Figure 2 de la section "Introduction"). Le MF et le DMF ont plusieurs avantages par rapport aux petits alcools (par exemple l'éthanol). En effet, ils ont un PCI plus élevé (~27,7-30 MJ/l) par rapport à celui de l'éthanol (~21 MJ/l), et proche de celui des essences (~32 MJ/l). Ils sont par ailleurs moins solubles dans l'eau par rapport à l'éthanol. Avant qu'un biocarburant potentiel soit réellement utilisé dans la pratique, il est conseillé d'étudier attentivement les produits formés lors de sa combustion, y compris la nature et la quantité de produits indésirables et potentiellement dangereux. Ainsi, l'amélioration de la compréhension de la chimie de la combustion des furanes est actuellement une cible d'étude pour plusieurs équipes de recherche.

1.2.1.1. Résultats dans la littérature sur les réactions en phase gazeuse du furane

Plusieurs études expérimentales sur la décomposition thermique du furane ont été réalisées. On peut commencer par citer le travail de Grela et al. (1985), qui ont étudié la pyrolyse du furane, du MF et du DMF à très basse pression en réacteur à écoulement ($T=1050-1270$ K, $P=1,3 \times 10^{-3}$ kPa) couplé avec la spectrométrie de masse. A partir des résultats obtenus, ces auteurs ont proposé une constante de vitesse globale pour la décomposition du furane sous la forme de l'expression d'Arrhenius suivante : $k_{\text{total, furane}} = 10^{15,6} \exp(-73,5 \times 10^3 / RT) s^{-1}$.

Plus tard, l'équipe de Lifshitz a réalisé une série d'études sur la décomposition de trois furanes : le furane (Lifshitz et al., 1986a), le MF (Lifshitz et al., 1997) et le DMF (Lifshitz et al., 1998) en utilisant un tube à onde de choc couplé avec un chromatographe avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS). Lors de la décomposition thermique du furane ($T=1050-1460$ K, $P\sim 260-364$ kPa) (Lifshitz et al., 1986a), CO, pC_3H_4 , C_2H_2 et CH_2CO ont été identifiés comme les produits majoritaires, alors que CH_4 , aC_3H_4 , C_2H_4 , C_4H_2 , C_4H_4 , $1,3-C_4H_6$ et C_6H_6 ont été détectés comme les produits minoritaires. Ces auteurs ont proposé deux voies principales pour la décomposition du furane :

(i) furane \rightarrow CO + propyne (pC_3H_4) avec $k=10^{15,25\pm 0,25} \exp(-(77,5\pm 2,5)\times 10^3/RT) s^{-1}$

et (ii) furane \rightarrow C_2H_2 + cétène (CH_2CO) avec $k=10^{14,7\pm 0,5} \exp(-(77,5\pm 2,5)\times 10^3/RT) s^{-1}$,

la première voie étant plus importante. Ces deux voies principales ont été confirmées plus tard par une étude de la pyrolyse du furane en tube à onde de choc ($T=1300-3000$ K, $P=13,3-80$ kPa) (Fulle et al., 1998) et récemment en réacteur à écoulement ($T=300-1700$ K, $P=101-203$ kPa) (Vasiliou et al., 2009). Mais il faut noter que Vasiliou et al. (2009) ont constaté que le furane pouvait aussi se décomposer en radical propargyle (C_3H_3) et radical formyle (CHO) aux températures supérieures à 1550 K. Dans le travail de Lifshitz et al. (1986a), la constante de vitesse globale de décomposition du furane dans une gamme de températures allant de 1060 à 1260 K a été déterminé : $k_{total, furane}=10^{15,43\pm 0,45} \exp(-(78,3\pm 2)\times 10^3/RT) s^{-1}$, et est plus faible que celle estimée par Grela et al. (1985).

En 1991, Organ et Mackie (1991) ont aussi utilisé un tube à onde de choc ($T=1100-1700$ K, $P=2026,5$ kPa) pour étudier la pyrolyse du furane. Ils ont aussi identifié CO, C_3H_4 , C_2H_2 et CH_2CO comme les produits majoritaires. La constante de vitesse globale de décomposition du furane, $k_{total, furane}=10^{15,3\pm 0,3} \exp(-(77,9 \pm 1,9) \text{ kcal mol}^{-1}/RT) s^{-1}$, a aussi été déterminée. Cette constante de vitesse est en bon accord avec celle déterminée par Lifshitz et al. (1986a). Organ et Mackie ont développé un mécanisme cinétique détaillé pour la pyrolyse du furane.

Des calculs théoriques ont également été utilisés pour étudier la décomposition thermique de furane.

On peut citer ici les travaux de l'équipe de Liu (Liu et al., 1998), (Liu et al., 2000). Ils ont étudié la décomposition unimoléculaire du furane en utilisant la méthode B3LYP pour optimiser les géométries et QCISD(T) pour estimer les énergies. Ils ont proposé un diagramme d'énergie des voies de décomposition thermique du furane mais n'ont pas donné d'information sur les coefficients cinétiques.

En 2000, Sendt et al. (2000) ont obtenu les paramètres thermochimiques et cinétiques de plusieurs réactions importantes de la décomposition du furane au niveau CASSCF, CASPT2 et G2(MP2). Ils ont proposé un mécanisme cinétique détaillé pour la pyrolyse du furane. Ce mécanisme a été validé par comparaison avec des données obtenues en pyrolyse

(Organ et Mackie, 1991). Sendt et al. (2000) ont constaté qu'un transfert d'un atome d'hydrogène entre les positions C2 et C3 du furane joue un rôle important dans la décomposition du furane donnant finalement CO+propyne (voie majoritaire) et C₂H₂+cétène (voie minoritaire). Cette observation a été confirmée expérimentalement par Hore et Russell (2004). Sendt et al. (2000) n'ont constaté aucune preuve indiquant la participation significative d'une troisième voie de décomposition du furane qui produirait CHO+C₃H₃.

De nombreuses études sur la décomposition thermique du furane ont été réalisées mais il n'y a que deux travaux récents sur sa combustion/oxydation comme cité ci-dessous.

En 2011, Tian et al. (2011) ont étudié expérimentalement et numériquement la combustion du furane en flamme plate laminaire à basse pression (P=4,7 kPa, φ=1,4-2,2). La spectrométrie de masse avec photo-ionisation couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (PI-MBMS) a été utilisée pour déterminer les profils de fraction molaire d'espèces. Ils ont proposé un mécanisme cinétique détaillé comprenant 206 espèces et 1368 réactions. Ce mécanisme a été validé par comparaison avec leurs résultats obtenus en flamme plate et avec des résultats de pyrolyse obtenus en tube à onde de choc (T=1100-1700 K, P=2017 kPa) (Organ et Mackie, 1991) et (T=1533 K, P=26 kPa) (Fulle et al., 1998). Un accord raisonnable a été obtenu entre les expériences et les prédictions, cependant il est encore nécessaire d'améliorer ce mécanisme de la combustion du furane. En particulier, ce mécanisme n'était pas destiné à représenter la chimie de la combustion des furanes substitués, tels que le MF et le DMF.

Récemment, en 2012, Wei et al. (2012) ont mesuré les délais d'auto-inflammation du furane en utilisant un tube à onde de choc (T=1320-1880 K, P=121,6-1053,8 kPa, φ=0,5-2). Ces auteurs ont modifié le mécanisme cinétique de Tian et al. (2011) pour reproduire leurs résultats expérimentaux. Ils ont conclu que la voie la plus importante de la consommation du furane dans leurs conditions expérimentales est l'amorçage unimoléculaire donnant le 1,2-butadiène (CH₂CCHCHO) qui est ensuite décomposé en CO+propyne et en CHO+C₃H₃.

1.2.1.2. Résultats dans la littérature sur les réactions en phase gazeuse du MF

Les premières études ont concerné la pyrolyse du MF. En 1985, Grela et al. (1985) ont étudié la pyrolyse du furane, du MF et du DMF en utilisant un réacteur à écoulement (T=1050-1270 K) à très basse pression (P=1,3×10⁻³ kPa), couplé avec la spectrométrie de masse. En 1997, Lifshitz et al. (1997) ont publié des résultats expérimentaux et numériques sur la décomposition thermique du MF en tube à onde de choc (T=1100-1400 K). Les produits stables identifiés sont CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, C₃H₆, aC₃H₄, pC₃H₄, C₄H₂, C₄H₄, le 1,3-butadiène, le 1,2-butadiène, le 1-butyne, le 2-butyne, le benzène, le cétène et le furane. Ces auteurs ont proposé une constante de vitesse globale pour la décomposition du MF : $k_{\text{total, MF}} = 10^{14,78} \exp(-71,8 \times 10^3 / RT) \text{ s}^{-1}$, qui est un peu plus élevée que celle proposée par cette

même équipe pour le furane (Lifshitz et al., 1986a). Ces auteurs ont établi un mécanisme cinétique impliquant 36 espèces et 100 réactions pour la pyrolyse du MF. Ce mécanisme a été validé par comparaison avec leurs résultats expérimentaux en tube à onde de choc.

La décomposition thermique du MF a également été étudiée théoriquement. L'équipe de Simmie (Simmie et Curran, 2009), (Feller et Simmie, 2012) a utilisé des méthodes de chimie quantique pour déterminer les enthalpies de formation des furanes et les énergies de liaisons correspondantes.

Très peu d'études sur la combustion du MF ont été réalisées. Il y a actuellement que deux travaux à citer.

En 2012, Wei et al. (2012) ont utilisé la spectrométrie de masse avec photo-ionisation couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (PI-MBMS) pour identifier les espèces formées dans des flammes laminaires pré-mélangées de MF à basse pression (4 kPa) et à des richesses de 0,8-1,5. Plusieurs espèces ont été détectées, puis, leurs possibles voies de réaction ont été discutées. Cependant, les profils de fraction molaire de ces espèces n'ont pas été présentés. Les auteurs n'ont pas observé la formation du furane dans leurs flammes de MF. Par conséquent, ils ont conclu que l'ipso-addition de l'atome d'hydrogène sur le MF, formant le furane et le radical méthyle (CH_3), n'est pas une voie importante dans les réactions du MF. Notons que le furane a été détecté lors de la pyrolyse du MF en tube à onde de choc dans le travail de Lifshitz et al. (1997).

Très récemment, en 2013, les équipes de Galway et de Nancy (Somers et al., 2013a) ont publié des résultats pour les délais d'auto-inflammation du MF en tube à onde de choc ($T=1200-1800$ K, $P=101$ kPa, $\phi=0,5-2,0$) et des résultats pour les vitesses de flamme laminaire de MF en brûleur ($T_{\text{initiale}}=298-398$ K, $P=101$ kPa, $\phi=0,55-1,65$). Ces auteurs ont proposé un mécanisme cinétique détaillé se composant de 391 espèces et 2059 réactions. Ce mécanisme a été validé par comparaison avec leurs résultats expérimentaux. Ces auteurs ont constaté que l'arrachage d'un atome d'hydrogène du groupe méthyle du MF est la voie la plus importante dans l'oxydation du MF. L'ipso-addition de l'atome d'hydrogène sur le MF conduisant à la formation du furane et du radical méthyle est une autre voie importante parmi les réactions du MF.

1.2.1.3. Résultats dans la littérature sur les réactions en phase gazeuse du DMF

On peut commencer par citer les travaux sur la décomposition thermique du DMF. En 1985, Grela et al. (1985) ont étudié la pyrolyse du furane, du MF et du DMF en réacteur à écoulement ($T=1050-1270$ K) à très basse pression ($P=1,3 \times 10^{-3}$ kPa), couplé avec la spectrométrie de masse. Ces auteurs ont proposé une constante de vitesse globale de la décomposition des trois furanes.

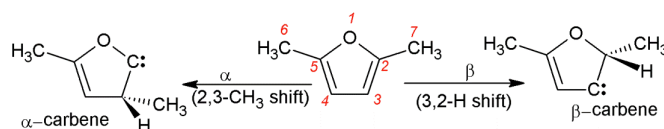
En 1998, Lifshitz et al. (1998) ont étudié expérimentalement et numériquement la décomposition thermique du DMF en utilisant un tube à onde de choc dans une gamme de températures de 1070 à 1370K, et de pressions de ~200 à ~370 kPa. Les profils d'un grand nombre de produits ont été mesurés. La constante de vitesse globale de la décomposition du DMF a aussi été déterminée : $k_{\text{total,DMF}}=10^{16,22}\exp(-77,5\times 10^3/RT) s^{-1}$. Cette constante de vitesse ($k_{\text{total,DMF}}$) est plus élevée que celle du MF ($k_{\text{total,MF}}$) et que celle du furane ($k_{\text{total,furane}}$) déterminées par cette même équipe (Lifshitz et al., 1986a),(Lifshitz et al., 1997). Ces auteurs ont proposé un mécanisme cinétique détaillé (50 espèces, 181 réactions) pour simuler leurs résultats expérimentaux.

Récemment, en 2013, la décomposition du DMF ont été étudié par Djokic et al. (2013) en réacteur à écoulement (T=873-1098 K, P=170 kPa). Ces auteurs ont constaté que la décomposition du DMF a une forte tendance à former des précurseurs de suie (1,3-cyclopentadiène, phénol et plusieurs autres composés aromatiques).

Les méthodes de calculs théoriques ont aussi été employées pour étudier la décomposition du DMF et pour calculer les grandeurs thermodynamiques et cinétiques correspondantes.

En 2009, l'équipe de Galway a utilisé les calculs de chimie quantique pour calculer les enthalpies de formation, les énergies de la liaison pour le DMF et pour les radicaux relatifs à la dissociation du DMF ainsi que d'autres furanes (Simmie et Curran, 2009). Ces auteurs ont montré que la liaison la plus fragile dans la molécule de DMF est la liaison C–H du groupe méthyle (85,5 kcal mol⁻¹). Par contre, les liaisons C–H dans le cycle (~120 kcal mol⁻¹) et les liaisons C–CH₃ (~115 kcal mol⁻¹) sont très fortes.

En 2011, cette même équipe de Galway a calculé les enthalpies de réaction et les coefficients cinétiques de plusieurs voies de décomposition unimoléculaire du DMF et des réactions des radicaux dérivés (Simmie et Metcalfe, 2011). Ces auteurs ont montré que la coupure de la liaison C–H du groupe méthyle (-CH₃) du DMF et les transferts de l'atome d'hydrogène de la position C3 à la position C2 (3,2-H shift) et du groupe CH₃ de la position C2 à la position C3 (2,3-CH₃ shift) conduisant respectivement à la formation des β- et α-carbènes, comme il est illustré sur le schéma ci-dessous, sont les voies d'amorçage importantes dans la décomposition du DMF.



La décomposition unimoléculaire du DMF a aussi été étudié récemment théoriquement par Sirjean et Fournet (2013a) en utilisant des calculs au niveau CBS-QB3. Une combinaison des calculs théoriques et de l'expérience a été employée récemment par Friese et al. (2013) pour étudier la cinétique de la réaction du DMF avec des atomes

d'hydrogène. L'expérience a été réalisée en tube à onde de choc dans une gamme de températures de 970 à 1240 K et de pressions de 160 à 480 kPa. La surface d'énergie potentielle (PES) de cette même réaction ($\text{DMF} + \text{H} \rightarrow \text{produits}$) et de la décomposition thermique du radical 5-méthyl-2-furanylméthyle ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}$) a été récemment étudiée théoriquement par Sirjean et Fournet (Sirjean et Fournet, 2013b), (Sirjean et Fournet, 2012). Ces études ont montré que l'ipso-addition de l'atome d'hydrogène est une voie de réaction importante du DMF, qui conduit à la formation du MF et du radical méthyle.

A partir de ces trois dernières années, des études sur la combustion du DMF ont commencé à être publiées.

La plupart de ces études ont abordé la détermination des vitesses de flamme laminaire en utilisant une bombe à volume constante, telles que Wu et al. (2009a) ($T_{\text{initiale}} = 393 \text{ K}$, $P = 101 \text{ kPa}$, $\varphi = 0,9-1,5$), Tian et al. (2010) ($T_{\text{initiale}} = 323-373 \text{ K}$, $P = 101 \text{ kPa}$, $\varphi = 0,6-2,0$), Wu et al. (2011a) ($T_{\text{initiale}} = 373-473 \text{ K}$, $P = 101 \text{ kPa}$, $\varphi = 0,7-1,5$), Wu et al. (2011b) ($T_{\text{initiale}} = 393 \text{ K}$, $P = 101-750 \text{ kPa}$, $\varphi = 0,8-1,5$), Wu et al. (2012) ($T_{\text{initiale}} = 393-473 \text{ K}$, $P = 101-500 \text{ kPa}$, $\varphi = 0,9-1,5$). Tian et al. (2010) ont montré que dans une gamme de richesses de 0,9 à 1,1, les vitesses de flamme laminaire du DMF sont similaires à celles des essences commerciales.

En 2009, Wu et al. (2009b) ont analysé une flamme riche de DMF/oxygène/argon à basse pression (4 kPa, $\varphi = 2$) en utilisant la spectrométrie de masse avec photo-ionisation couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (PI-MBMS). Leur travail a consisté en identification d'environ 70 espèces formées dans la flamme de DMF. Le furane et le MF ont été détectés comme des intermédiaires importants. En se basant sur cette identification, ces auteurs ont proposé des possibles voies de réactions pour la consommation du furane, du MF et du DMF. Cependant, les profils de fraction molaire d'espèces n'ont pas été fournis.

Très récemment, Sirjean et al. (2013) ont publié un mécanisme cinétique détaillé pour la pyrolyse et l'oxydation du DMF (294 espèces, 1459 réactions). Ce mécanisme a été validé par comparaison avec leurs résultats expérimentaux pour les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc ($T = 1300-1831 \text{ K}$, $P = 100-400 \text{ kPa}$, $\varphi = 0,5-1,5$) et avec les profils de fraction molaire des espèces mesurés pour la pyrolyse du DMF en tube à onde de choc (Lifshitz et al., 1998).

Plus récemment, la pyrolyse et l'oxydation du DMF ont été étudiés dans une large gamme de conditions opératoires grâce à une collaboration entre plusieurs équipes : Galway, Nancy, Orléans, Yokosuka et Aachen (Somers et al., 2013b). La pyrolyse a été étudiée en utilisant un tube à onde de choc, dans une gamme de températures de 1200 à 1350 K et une gamme de pressions de 101 à 253 kPa. Des délais d'auto-inflammation ont été mesurés en utilisant ce même type de dispositif ($T = 820-1800 \text{ K}$, $P = 101-8106 \text{ kPa}$, $\varphi = 0,5-2$). Des profils de fraction molaire d'espèces formées lors de l'oxydation du DMF ont été obtenus en réacteur parfaitement agité à une pression de 1013 kPa, pour une gamme de températures de 770 à

1220 K et de richesses de 0,5 à 2. Des mesures des vitesses de flamme ont été effectuées en utilisant un brûleur à flamme plate adiabatique ($T_{\text{initiale}}=298-358$ K, $P=101$ kPa, $\phi=0,6-1,6$). Les auteurs ont proposé un mécanisme cinétique détaillé pour la pyrolyse et la combustion du DMF (545 espèces, 2768 réactions). Ce mécanisme a été validé en simulant les données expérimentales obtenues lors de leur travail et certains résultats disponibles dans la littérature (Lifshitz et al., 1998), (Sirjean et al., 2013), (Djokic et al., 2013), (Wu et al., 2009a), (Wu et al., 2011a), (Wu et al., 2011b), (Tian et al., 2010).

Les Tableaux 1.2 et 1.3 présentent respectivement un récapitulatif des principales études expérimentales et des principaux mécanismes cinétiques détaillés publiés dans la littérature sur la pyrolyse et la combustion des furanes.

Tableau 1.2. Récapitulatif des principales études expérimentales publiées dans la littérature sur la pyrolyse et la combustion des furanes.

Composé étudié	Réacteur utilisé	Conditions opératoires			Références
		T (K)	P (kPa)	ϕ	
Furane	RE	1050-1270	$1,3 \times 10^{-3}$	pyrolyse	(Grela et al., 1985)
	TC	1050-1460	~260-364	pyrolyse	(Lifshitz et al., 1986a)
	TC	1300-3000	13,3-80	pyrolyse	(Fulle et al., 1998)
	TC	1100-1700	2026,5	pyrolyse	(Organ et Mackie, 1991)
	RE	300-1700	101-203	pyrolyse	(Vasiliou et al., 2009)
	FP	~600-1888	4,7	1,4-2,2	(Tian et al., 2011)
	TC	1320-1880	121,6-1053,8	0,5-2	(Wei et al., 2012)
MF	RE	1050-1270	$1,3 \times 10^{-3}$	pyrolyse	(Grela et al., 1985)
	TC	1100-1400	~170~290	pyrolyse	(Lifshitz et al., 1997)
	FP ^a	-	4	0,8-1,5	(Wei et al., 2012)
	TC	1200-1800	101	0,5-2 et	(Somers et al., 2013a)
	FP ^c	298-398 ^b	101	0,55-1,65	
DMF	RE	1050-1270	$1,3 \times 10^{-3}$	pyrolyse	(Grela et al., 1985)
	TC	1070-1370	~200~370	pyrolyse	(Lifshitz et al., 1998)
	RE	873-1098	170	pyrolyse	(Djokic et al., 2013)
	TC	970-1240	160-480	- ^d	(Friese et al., 2013)
	BVC	393 ^b	101	0,9-1,5	(Wu et al., 2009a)
	BVC	323-373 ^b	101	0,6-2,0	(Tian et al., 2010)
	BVC	373-473 ^b	101	0,7-1,5	(Wu et al., 2011a)
	BVC	393 ^b	101-750	0,8-1,5	(Wu et al., 2011b)
	BVC	393-473 ^b	101-500	0,9-1,5	(Wu et al., 2012)
	FP ^a	-	4	2	(Wu et al., 2009b)
	TC	1300-1831	100-400	0,5-1,5	(Sirjean et al., 2013)
	TC	1200-1350	101-253	pyrolyse	(Somers et al., 2013b)
	TC	820-1800	101-8106	0,5-2	
	RPA	770-1220	1013	0,5-2	
FP ^c	298-358 ^b	101	0,6-1,6		

RE-Réacteur à écoulement ; TC-Tube à onde de choc ; FP-Flamme plate laminaire pré-mélangée ; BVC-Bombe à volume constant (pour les vitesses de flamme) ; RPA-Réacteur parfaitement agité ; ϕ -Richesse ; T-Température ; P-Pression ; ^aPas de quantification ; ^bTempérature initiale ; ^cPour les vitesses de flamme ; ^dEtude de la cinétique de la réaction DMF+H \rightarrow Produits.

Tableau 1.3. Récapitulatif des principaux mécanismes cinétiques détaillés pour la pyrolyse et la combustion des furanes.

Composé étudié	Références des mécanismes	Nombre d'espèces	Nombre de réaction	Conditions de la validation
Furane	(Organ et Mackie, 1991) ^a	-	-	-Pyrolyse en TC (T=1100-1700 K, P=2026,5 kPa) (Organ et Mackie, 1991).
	(Sendt et al., 2000) ^a	-	-	-Pyrolyse en TC*(Organ et Mackie, 1991).
	(Tian et al., 2011)	206	1368	-Profils d'espèces [#] en FP (P=4,7 kPa, φ=1,4-2,2) (Tian et al., 2011). -Profils d'espèces [#] de la pyrolyse en TC* (Organ et Mackie, 1991). -Profils d'espèces [#] de la pyrolyse en TC (T=1533 K, P=26 kPa) (Fulle et al., 1998).
MF	(Lifshitz et al., 1997) ^a	36	100	-Profils d'espèces [#] de la pyrolyse en TC (T=1100-1400 K, P~170-290 kPa) (Lifshitz et al., 1997).
	(Somers et al., 2013a)	391	2059	-Délais d'auto-inflammation en TC (T=1200-1800 K, P=101 kPa, φ=0,5-2) (Somers et al., 2013a). -Vitesses de flamme laminaire en FP (T _{initiale} =298-398 K, P=101 kPa, φ=0,55-1,65) (Somers et al., 2013a).
DMF	(Lifshitz et al., 1998) ^a	50	181	-Profils d'espèces [#] de la pyrolyse en TC (T=1070-1370 K, P~200-370 kPa) (Lifshitz et al., 1998).
	(Sirjean et al., 2013)	294	1459	-Délais d'auto-inflammation en TC (T=1300-1831 K, P=100-400 kPa, φ=0,5-1,5) (Sirjean et al., 2013). -Profils d'espèces [#] en TC* (Lifshitz et al., 1998).
	(Somers et al., 2013b)	545	2768	-Profils d'espèces [#] de la pyrolyse en TC (T=1200-1350 K, P=101-253) (Somers et al., 2013b), et (Lifshitz et al., 1998)*. -Délais d'auto-inflammation en TC (T=820-1800 K, P=101-8106 kPa, φ=0,5-2) (Somers et al., 2013b), et (Sirjean et al., 2013)*. -Profils d'espèces [#] en RPA (T=770-1220 K, P=1013, φ=0,5-2) (Somers et al., 2013b). -Profils d'espèces [#] de la pyrolyse en RE (T=873-1098 K, P=170 kPa) (Djokic et al., 2013). -Vitesses de flamme laminaire en FP (T _{initiale} =298-358 K, P=101 kPa, φ=0,6-1,6) (Somers et al., 2013b), et en BVC (T=323-473 K, P=101-750 kPa, φ=0,6-1,6) (Tian et al., 2010), (Wu et al., 2009a, 2011a, 2011b).

TC-Tube à onde de choc ; FP-Flamme plate laminaire pré-mélangée ; RPA-Réacteur parfaitement agité ; RE-Réacteur à écoulement ; BVC-Bombe à volume constant (pour les vitesses de flamme) ; φ-Richesse ; T-Température ; P-Pression ; ^aMécanisme pour la pyrolyse ; * Conditions présentées ci-dessus ; [#] Profils de fraction molaire des espèces.

Cette étude bibliographique montre qu'il y a très peu d'études sur la combustion des furanes, surtout sur la quantification des espèces formées en flamme.

Une partie de ce travail de thèse vise à améliorer la compréhension de la chimie de la combustion du furane et de ses dérivés (MF et DMF) par une série d'études en flamme plate laminaire pré-mélangée mesurées dans des conditions similaires. Les résultats de cette série d'études seront présentés dans le chapitre 4.

1.2.2. Le tétrahydrofurane et ses dérivés

Le tétrahydrofurane (THF) et ses dérivés (2-méthyltétrahydrofurane et 2,5-diméthyltétrahydrofurane) sont des éthers cycliques liquides à température et pression standard. La structure de ces molécules est présentée sur la Figure 1.4.

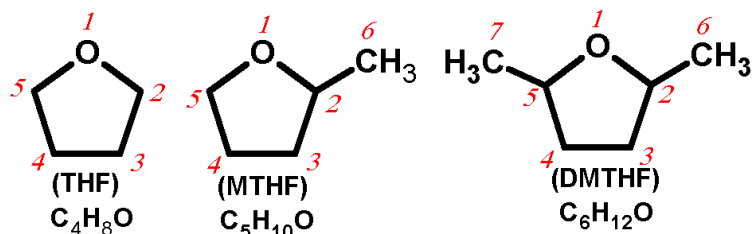


Figure 1.4. Structure du tétrahydrofurane, du MTHF et du DMTHF.

Le 2-méthyltétrahydrofurane (MTHF) et le 2,5-diméthyltétrahydrofurane (DMTHF) ont le potentiel de devenir des biocarburants prometteurs pour les moteurs à combustion interne. En effet, ces carburants ont un PCI élevé ($\sim 28,5$ - $29,5$ MJ/L), très similaire à celui des carburants furaniques ($\sim 27,7$ - 30 MJ/L) et à celui des essences (~ 32 MJ/L). Les carburants de la famille de THF sont des biocarburants de deuxième génération et peuvent être produits à partir de la biomasse cellulosique (Huber et al., 2006), (Yang et Sen, 2010), (Geilen et al., 2010), (Lange et al., 2012). Certains tests pour l'utilisation du MTHF en moteur ont été rapportés relativement tôt. En 1988, Rudolph et Thomas (1988) ont analysé comparativement les émissions de polluants d'un moteur à allumage commandé roulant avec des mélanges d'essences avec 10% de biocarburants liquides (méthanol, éthanol, MTBE et MTHF). Les résultats ont montré que le mélange contenant 10% du MTHF possède une puissance et des émissions de CO, de NOx et d'hydrocarbures non-brûlés quasiment similaires à celles des essences. Le MTHF a été approuvé, par USDOE², comme un composant du carburant "P-series" pour les moteurs à allumage commandé. Ce type de carburant a été développé par le Dr. Stephen Paul de l'Université de Princeton et a reçu le brevet N°5697987 par "United States Patent" et "Trademark Office" le 16 Décembre 1997. Le carburant "P-series" est un mélange d'éthanol (25-40% par vol.), de MTHF (20-35%), et d'hydrocarbures en $C_{\geq 5}$ (25-40%), avec l'ajout de butane (0-10%) pour le cas de démarrage froid du moteur (Paul, 1997) (Paul, 1998), (DOE, 1999).

En outre, le THF, ses dérivés et d'autres éthers cycliques saturés ont également été détectés comme des intermédiaires formés à partir des radicaux hydroperoxyalkyles lors de la combustion et l'auto-inflammation des alcanes et des alcènes (Leppard, 1987), (Leppard, 1989), (Herbignet et al., 2011a), (Herbignet et al., 2011b). Des études de Leppard (1987 et 1989) ont montré que la chimie de l'auto-inflammation des alcanes passe par l'isomérisation de radicaux peroxyalkyles qui forment des concentrations élevées d'éthers cycliques (oxiranes,

² United States Department of Energy

oxetanes, tétrahydrofuranes et tétrahydropyranes). Parmi ces éthers cycliques, les THF substitués sont prédominants. Les réactions ultérieures de ces éthers cycliques peuvent influencer le mécanisme cinétique des alcanes et des alcènes. Le THF est également utilisé comme un co-solvant dans la production de biodiesel à partir des huiles végétales (Caglar, 2007), (Lam et Lee, 2013).

Pour tous les raisons décrites ci-avant, une meilleure compréhension du mécanisme de combustion des carburants de la famille du THF est nécessaire. Le THF est bien adapté comme molécule modèle pour étudier la chimie de la combustion des éthers cycliques saturés.

1.2.2.1. Résultats dans la littérature sur les réactions en phase gazeuse du THF

Des études de pyrolyse ont été réalisées relativement tôt. On peut commencer par citer le travail de Klute et Walters (1946). En 1946, ils ont étudié la pyrolyse du THF en utilisant un réacteur fermé dans une gamme de températures de 802 à 842 K et de pressions de 6,7 à 40 kPa. L'éthylène et le monoxyde de carbone ont été détectés avec de grandes concentrations. L'acétaldéhyde et le formaldéhyde ont été identifiés comme des intermédiaires qui jouent des rôles importants dans la décomposition du THF. Ces auteurs ont suggéré deux principales voies de décomposition du THF :



et (ii) $\text{THF} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6$, la première voie étant plus importante.

Cinq ans plus tard, en 1951, l'effet de l'ajout de N_2 , de H_2 , de CO , de CH_4 , de C_2H_4 , de propène, d'allène, de *iso*-butène, de cyclopentadiène, de 1,5-hexadiène et de benzène sur la décomposition thermique du THF a été étudié par cette même équipe de Walters (McDonald et al., 1951) en utilisant un réacteur fermé ($T=819$ K, $P=13-33,5$ kPa). Les auteurs ont constaté que la présence de N_2 , de H_2 , de CO , de CH_4 n'augmente pas significativement la vitesse de décomposition du THF, tandis que celle d'éthylène, de propène et d'autres hydrocarbures insaturés l'augmente fortement.

En 1986, l'équipe de Lifshitz a étudié la décomposition thermique du THF en utilisant un tube à onde de choc ($T=1070-1530$ K, $P=178-1018$ kPa) (Lifshitz et al., 1986b). Les techniques d'analyse mises en œuvre sont la chromatographie en phase gazeuse avec la détection par spectrométrie de masse. Les profils d'environ une douzaine de produits ont été présentés. Les auteurs ont suggéré deux voies possibles pour la décomposition du THF : (i) $\text{THF} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + (\text{CH}_2)_2\text{O}$ ($k=3,30 \times 10^{16} \exp(-83 \times 10^3/RT) \text{ s}^{-1}$) et (ii) $\text{THF} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6$ ($k=8,25 \times 10^{15} \exp(-83 \times 10^3/RT) \text{ s}^{-1}$), la première voie étant quatre fois plus rapide que la deuxième voie. En regardant les produits, la première voie est différente de celle de Klute et Walters (1946). Lifshitz et al. (1986b) ont constaté qu'il n'y a pas d'isomérisation entre le biradical $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ et l'acétaldéhyde, mais le biradical $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ se décompose en radicaux CHO et CH_3 .

Quelques études sur la combustion du THF ont aussi été réalisées. En 1988, Molera et al. (1988) ont étudié l'oxydation du THF à basse température (493 K) et à basse pression (21 kPa) en mélange riche ($\phi=2,75$) en utilisant un réacteur fermé. De nombreuses espèces ont été quantifiées, telles que l'eau, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le méthane, l'hydrogène, le formaldéhyde, l'acide acétique, l'acide formique, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, le cyclopropane, le propylène, l'acétaldéhyde, l'oxyde de propylène, le méthanol, l'éthanol, le formate d'éthyle, le formate de méthyle, le furane, l'acroléine, le peroxyde d'hydrogène, l'hydroperoxyde, l'acide succinique et la γ -butyrolactone.

En 1991, Leppard (1991) a étudié la chimie de l'auto-inflammation des éthers acycliques (MTBE, ETBE, TAME) et des éthers cycliques (THF, MTHF, THP) en utilisant un moteur à piston. Les mesures pour le THF et le MTHF ont été réalisées pour des richesses de 0,95 à 1, à une température de 400 K et une pression de 80 kPa au collecteur d'admission (correspondant à $T_{\text{maximale}}=827$ K et $P_{\text{maximale}}=1200$ kPa dans le cylindre à un taux de compression de 8,7). Les produits formés lors de l'auto-inflammation de ces éthers ont principalement été mesurés par GC. Les réactions chimiques qui sont responsables de l'auto-inflammation de ces deux classes d'éthers (acyclique et cyclique) sont détaillées, comparées et utilisées pour expliquer les différences dans l'indice d'octane de ces éthers. Les auteurs ont expliqué qu'en raison d'une prédominance de radicaux alkoxy-carbonyle, qui sont très réactifs et produits à basse température dans l'auto-inflammation des éthers cycliques, l'indice d'octane des éthers cycliques est plus faible que celui des éthers acycliques.

En 1998, l'équipe d'Orléans a étudié expérimentalement et numériquement les délais d'auto-inflammation et l'oxydation du THF en utilisant respectivement un tube à onde de choc ($T=1000-1800$ K, $P=200-500$ kPa, $\phi=0,5-2$) et un réacteur parfaitement agité ($T=800-1100$ K, $P=1000$ kPa, $\phi=0,5-1$) (Dagaut et al., 1998). Les espèces mesurées lors de l'oxydation du THF sont H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le propanal. Les 2,3-et 2,5-dihydrofuranes ont été détectés seulement à l'état de trace. Les auteurs ont proposé un mécanisme cinétique détaillé (71 espèces, 484 réactions) pour l'oxydation du THF. Ce mécanisme a été validé à l'aide de leurs résultats expérimentaux.

Très récemment, l'équipe de Bielefeld a publié un travail sur l'identification et la quantification des produits formés lors de la combustion du THF en flamme plate pré-mélangée à basse pression ($P=2-3,3$ kPa, $\phi=1-1,75$) en utilisant la spectrométrie de masse avec photo-ionisation ou avec ionisation électronique couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (respectivement PI-MBMS ou EI-MBMS) (Kasper et al., 2011). Environ 60 intermédiaires ont été détectés. En se basant sur l'analyse des produits, les voies de consommation du THF ont également été discutées.

Plus récemment, les calculs théoriques ont aussi été utilisés pour calculer les grandeurs thermodynamiques et cinétiques des réactions de la décomposition des THFs (Simmie, 2012).

A partir des énergies de la liaison calculées dans cette étude et du travail précédent sur les furanes (Simmie et Curran, 2009), nous présentons sur la Figure 1.5 la structure du THF, du MTHF et du DMTHF comparée avec celle du furane, du MF et du DMF.

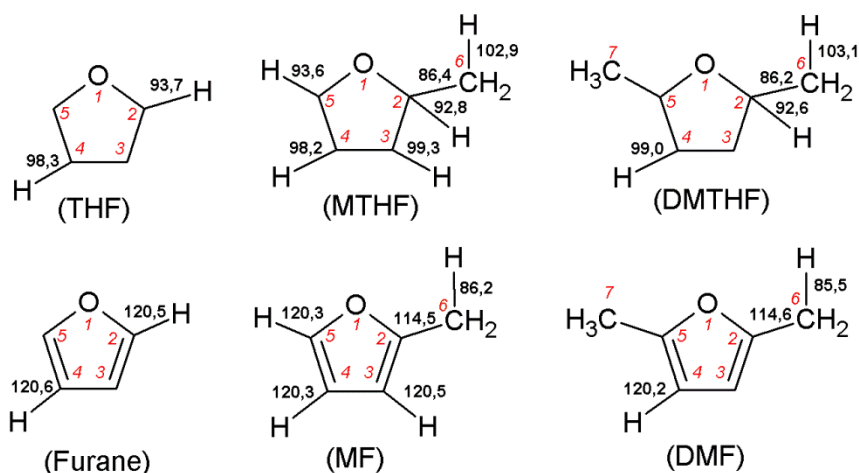


Figure 1.5. Structure du THF, du MTHF et du DMTHF comparée avec celle du furane, du MF et du DMF. Numéro italique près de l'atome : position de l'atome ; caractères gras : énergie de la liaison (en kcal mol⁻¹) (Simmie, 2012), (Simmie et Curran, 2009).

Cette figure montre que les liaisons C–H du cycle et la liaison C2–C6 dans les molécules de la famille du THF sont beaucoup plus faibles que celles des molécules de la famille du furane, tandis que les liaisons C6–H (du groupe méthyle CH₃) ont une tendance inverse. Dans les molécules de MTHF et de DMTHF, la liaison C2–C6 a l'énergie de la liaison la plus faible. Dans les éthers cycliques saturés (THFs), la présence du groupe méthyle affaiblit légèrement la liaison C2–H, et l'éloignement par rapport à l'atome d'oxygène renforce les liaisons C–H du cycle, alors qu'elles ne sont pas affectées de façon significative dans les éthers cycliques insaturés.

1.2.2.2. Résultats dans la littérature sur les réactions en phase gazeuse du MTHF et du DMTHF

Il y a très peu d'études concernant les réactions en phase gazeuse du MTHF et du DMTHF. Une étude expérimentale de l'auto-inflammation du MTHF (et d'autres éthers) a été réalisée en 1991 en utilisant un moteur à piston (Leppard, 1991). Les calculs théoriques pour déterminer les grandeurs thermodynamiques et cinétiques de certaines réactions de la décomposition des THFs ont été réalisés (Simmie, 2012). Ces deux études sont présentées dans la section 1.2.2.1.

Très récemment, en 2013, une étude expérimentale et numérique a été publiée sur la combustion du MTHF en flamme plate pré-mélangée à basse pression ($P=4$ kPa, $\phi=1,7$) (Moshhammer et al., 2013). La structure de flamme a été mesurée par la spectrométrie de masse avec photo-ionisation ou avec ionisation électronique couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (respectivement PI-MBMS ou EI-MBMS). Les auteurs ont proposé un

mécanisme cinétique détaillé comprenant 185 espèces et 1412 réactions. Cette étude a indiqué que le MTHF est principalement consommé par des métathèses et que la voie la plus importante est l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur la position C5 (voir la définition des positions sur la Figure 1.5).

Les Tableaux 1.4 et 1.5 présentent respectivement un récapitulatif des principales études expérimentales et des principaux mécanismes cinétiques détaillés publiés dans la littérature sur la pyrolyse et la combustion des THFs.

Tableau 1.4. Récapitulatif des principales études expérimentales publiées dans la littérature sur la pyrolyse et la combustion des THFs.

Composé étudié	Réacteur utilisé	Conditions opératoires			Références
		T (K)	P (kPa)	ϕ	
THF	RF	802-842	6,7-40	pyrolyse	(Klute et Walters, 1946)
	RF	819	13-13,5	pyrolyse	(McDonald et al., 1951)
	TC	1070-1530	~178-~1018	pyrolyse	(Lifshitz et al., 1986b)
	RF	493	21	2,75	(Molera et al., 1988)
	MP	400 ^a ; 827 ^b	80 ^a ; 1200 ^b	0,95-1	(Leppard, 1991)
	TC	1000-1800	200-500	0,5-2	(Dagaut et al., 1998)
	RPA	800-1100	1000	0,5-1	
	FP	~500-~2300	2-3,3	1-1,75	(Kasper et al., 2011)
MTHF	MP	400 ^a ; 827 ^b	80 ^a ; 1200 ^b	0,95-1	(Leppard, 1991)
	FP	~400-~2100	4	1,7	(Moshhammer et al., 2013)

RF-Réacteur fermé ; TC-Tube à onde de choc ; MP-Moteur à piston ; RPA-Réacteur parfaitement agité ; FP-Flamme plate laminaire pré-mélangée ; ϕ -Richesse ; T-Température ; P-Pression ;

^aDans le collecteur d'admission ; ^bValeur maximale dans le cylindre à un taux de compression de 8,7.

Tableau 1.5. Récapitulatif des principaux mécanismes cinétiques détaillés pour la combustion des THFs.

Composé étudié	Références des mécanismes	Nombre d'espèces	Nombre de réactions	Conditions de la validation
THF	(Dagaut et al., 1998)	71	484	-Délais d'auto-inflammation en TC (T=1000-1800 K, P=200-500 kPa, ϕ =0,5-2) (Dagaut et al., 1998). -Profils d'espèces [#] en RPA (T=800-1100 K, P=1000 kPa, ϕ =0,5-1) (Dagaut et al., 1998).
MTHF	(Moshhammer et al., 2013)	185	1412	-Profils d'espèces [#] en FP (P=4 kPa, ϕ =1,7) (Moshhammer et al., 2013).

TC-Tube à onde de choc ; RPA-Réacteur parfaitement agité ; FP-Flamme plate laminaire pré-mélangée ; ϕ -Richesse ; T-Température ; P-Pression ; [#]Profils de fraction molaire des espèces.

Cette étude bibliographique montre qu'il y a très peu d'études sur la combustion des composés de la famille du THF.

Dans le cadre d'un effort continu pour enrichir les données expérimentales et améliorer les connaissances sur la chimie de la combustion de ces éthers cycliques, une partie de ce travail de thèse vise à réaliser des études de la combustion du THF et du MTHF en flamme laminaire de pré-mélange à basse pression. Les résultats de cette série d'études seront présentés dans le chapitre 5.

1.2.3. Tétrahydropyrane

Le tétrahydropyrane (THP) est un éther cyclique liquide à température et pression standard. Sa structure est présentée sur la Figure 1.6. Cet éther est la structure fondamentale de plusieurs sucres et polysaccharides, y compris le glucose qui est une matière première commune pour la production des biocarburants (Osmont et al., 2010). En outre, le THP et ses dérivés ont également été trouvés comme les intermédiaires lors de la combustion des alcanes (Dagaut et al., 1994), (Herbinet et al., 2011b). Les réactions ultérieures de cet éther cyclique peuvent influencer le mécanisme cinétique de ces alcanes.



Figure 1.6. Structure du tétrahydropyrane (THP).

1.2.3.1. Résultats dans la littérature sur les réactions en phase gazeuse du THP

Très peu d'études ont été réalisées pour la pyrolyse/combustion/oxydation du THP. Il n'y a que trois études à citer.

Tout d'abord, en 1991, la chimie de l'auto-inflammation des éthers acycliques (MTBE, ETBE, TAME) et des éthers cycliques (THF, MTHF, THP) a été étudiée en utilisant un moteur à piston (Leppard, 1991). Cette étude est déjà décrite dans la section 1.2.2.1. Cependant, les mesures pour le THP ont été réalisées dans des conditions opératoires qui sont différentes de celles utilisées pour le THF et le MTHF. L'auto-inflammation du THP a été étudiée aussi pour des richesses de 0,95 à 1, mais à une température de 358 K et une pression de 60 kPa au collecteur d'admission.

En 1997, l'équipe d'Orléans a étudié expérimentalement et numériquement les délais d'auto-inflammation et l'oxydation du THP en utilisant respectivement un tube à onde de choc ($T=1000-1700$ K, $P=200-500$ kPa, $\phi=0,5-2$) et un réacteur parfaitement agité ($T=800-1100$ K, $P=1000$ kPa, $\phi=0,5-2$) (Dagaut et al., 1997). Les espèces formées lors de l'oxydation du THP ont été mesurées par GC. Les auteurs ont constaté que l'acétaldéhyde et le propanal sont présents en quantités équivalentes. Les dihydropyranes ont été détectés seulement à l'état de trace. Les auteurs ont proposé un mécanisme cinétique détaillé (72 espèces, 507 réactions) pour l'oxydation du THP. Ce mécanisme a été validé grâce à leurs résultats expérimentaux.

Très récemment, en 2013, l'équipe de Westmoreland a publié des résultats pour la structure d'une flamme plate pré-mélangée à basse pression ($P=2,66$ kPa, $\phi=1,75$) (Labbe et al., 2013). La technique d'analyse mise en œuvre est la spectrométrie de masse avec photo-ionisation couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (PI-MBMS) pour identifier et quantifier les produits formés. Les auteurs ont établi un mécanisme cinétique détaillé pour

l'oxydation du THP (125 espèces, 1046 réactions) en faisant une analogie avec celui du cyclohexane avec des modifications pour les réactions importantes. Ce mécanisme a été validé par comparaison avec leurs résultats expérimentaux.

Les Tableaux 1.6 et 1.7 présentent respectivement un récapitulatif des études expérimentales et des mécanismes cinétiques détaillés publiés dans la littérature sur la combustion du THP.

Tableau 1.6. Récapitulatif des principales études expérimentales publiées dans la littérature sur la combustion du THP.

Composé étudié	Réacteur utilisé	Conditions opératoires			Références
		T (K)	P (kPa)	ϕ	
THP	MP	358 ^a	60 ^a	0,95-1	(Leppard, 1991)
	TC et RPA	1000-1700 et 800-1100	200-500 et 1000	0,5-2 et 0,5-2	(Dagaut et al., 1997)
	FP	~500~2250	2,66	1,75	(Labbe et al., 2013)

MP-Moteur à piston ; TC-Tube à onde de choc ; RPA-Réacteur parfaitement agité ; FP-Flamme plate laminaire pré-mélangée ; ϕ -Richesse ; T-Température ; P-Pression ;

^aDans le collecteur d'admission.

Tableau 1.7. Récapitulatif des principaux mécanismes cinétiques détaillés pour la combustion du THP.

Composé étudié	Références des mécanismes	Nombre d'espèces	Nombre de réactions	Conditions de la validation
THP	(Dagaut et al., 1997)	72	507	-Délais d'auto-inflammation en TC (T=1000-1700 K, P=200-500 kPa, ϕ =0,5-2) (Dagaut et al., 1997). -Profils d'espèces [#] en RPA (T=800-1100 K, P=1000 kPa, ϕ =0,5-2) (Dagaut et al., 1997).
	(Labbe et al., 2013)	125	1046	-Profils d'espèces [#] en FP (P=2,66, ϕ =1,75) (Labbe et al., 2013).

TC-Tube à onde de choc ; RPA-Réacteur parfaitement agité ; FP-Flamme plate laminaire pré-mélangée ; ϕ -Richesse ; T-Température ; P-Pression ; [#] Profils de fraction molaire des espèces.

Cette étude bibliographique montre qu'il y a très peu d'études sur la combustion des composés de la famille du THP.

Une partie de travail de cette thèse a le but d'améliorer les connaissances sur la chimie de la combustion du THP en réalisant des études expérimentales et numériques en flamme laminaire de pré-mélange à basse pression. Les résultats de cette étude seront présentés dans le chapitre 5.

Chapitre 2. Dispositif expérimental de flamme plate de pré-mélange

Afin d'étudier expérimentalement la chimie de la combustion des composés oxygénés présents dans les biocarburants à haute température, nous avons principalement utilisé la technique du brûleur à flamme plate laminaire de pré-mélange au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP).

Pendant cette thèse, grâce à une collaboration entre l'Equipe KinCom - LRGP et le Groupe "Physical Chemistry 1" (PC1) du Pr. Kohse-Höinghaus à l'Université de Bielefeld en Allemagne, nous avons eu l'occasion de participer à l'étude de la structure de flammes de carburants de la famille du furane en utilisant la spectrométrie de masse avec ionisation électronique couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (EI-MBMS) à l'université de Bielefeld. Cette méthode EI-MBMS a été utilisée en parallèle avec la chromatographie en phase gazeuse (GC) au LRGP-Nancy pour l'identification des isomères. La technique EI-MBMS du groupe de Bielefeld sera décrite dans la section 2.4.3.

2.1. Description globale du dispositif expérimental (au LRGP)

Ce dispositif expérimental a été développé pour l'étude de la combustion des carburants aussi bien gazeux que liquides, et amélioré durant chaque étude. Tout d'abord, il a été mise en œuvre durant le travail de thèse de G. Dayma (Dayma, 2003) pour étudier la combustion des combustibles gazeux. Puis H.-A. Gueniche (Gueniche, 2007) a adapté ce dispositif à l'étude des hydrocarbures liquides à faible température d'ébullition. Ensuite, ce montage a été adapté aux hydrocarbures liquides plus lourds (*n*-butylbenzène, *n*-propylcyclohexane et indane) par E. Pousse (Pousse, 2009). Au cours de mon travail de thèse, le dispositif a été amélioré pour certaines parties :

- Pour le dispositif de mélange des gaz et d'alimentation du brûleur :
 - + en modernisant les régulateurs de débit massique (RDM) gaz pour avoir une meilleure précision du système d'alimentation ;
 - + en utilisant un débitmètre massique et un régulateur de débit massique à effet Coriolis de Bronkhorst Cori-Tech pour les carburants liquides, qui nous permet d'avoir une mesure directe du débit massique et indépendante de la nature du combustible.
- Pour le système de prélèvement et d'analyse :
 - + en installant tous les chromatographes en phase gazeuse en ligne pour analyser directement à la fois des composés légers et lourds ;
 - + en utilisant un détecteur à ionisation de flamme (FID) couplé avec un méthaniseur qui permet de mesurer CO, CO₂ et le formaldéhyde en étant plus sensible que par un détecteur à catharomètre (TCD) (un facteur de ~100).
 - + en installant un chromatographe en phase gazeuse couplé avec un spectromètre de masse (GC-MS) en ligne pour identifier directement les espèces dans les échantillons gazeux. Notons que cette installation d'un GC-MS en ligne est une grande amélioration

dans l'identification des espèces pour la flamme de basse pression, par rapport à la technique de piégeage. En effet, une analyse par spectrométrie de masse en utilisant les échantillons piégés dans un piège à azote liquide rencontre des difficultés en raison de la très faible quantité de matière dans les échantillons à basse pression.

Le montage expérimental se compose de cinq parties principales (voir Figure 2.1) :

- 1) le dispositif de mélange des gaz et d'alimentation du brûleur (détaillé dans la section 2.2) ;
- 2) le brûleur et son enceinte (détaillé dans la section 2.3) ;
- 3) le système de prélèvement par sonde, d'analyse par GC et d'identification par GC-MS (détaillé en section 2.4) ;
- 4) le système de mesure de température (détaillé en section 2.5) ;
- 5) le système d'évacuation des gaz brûlés.

La Figure 2.1 présente en détail le schéma du dispositif expérimental de la flamme plate de pré-mélangé du LRGP.

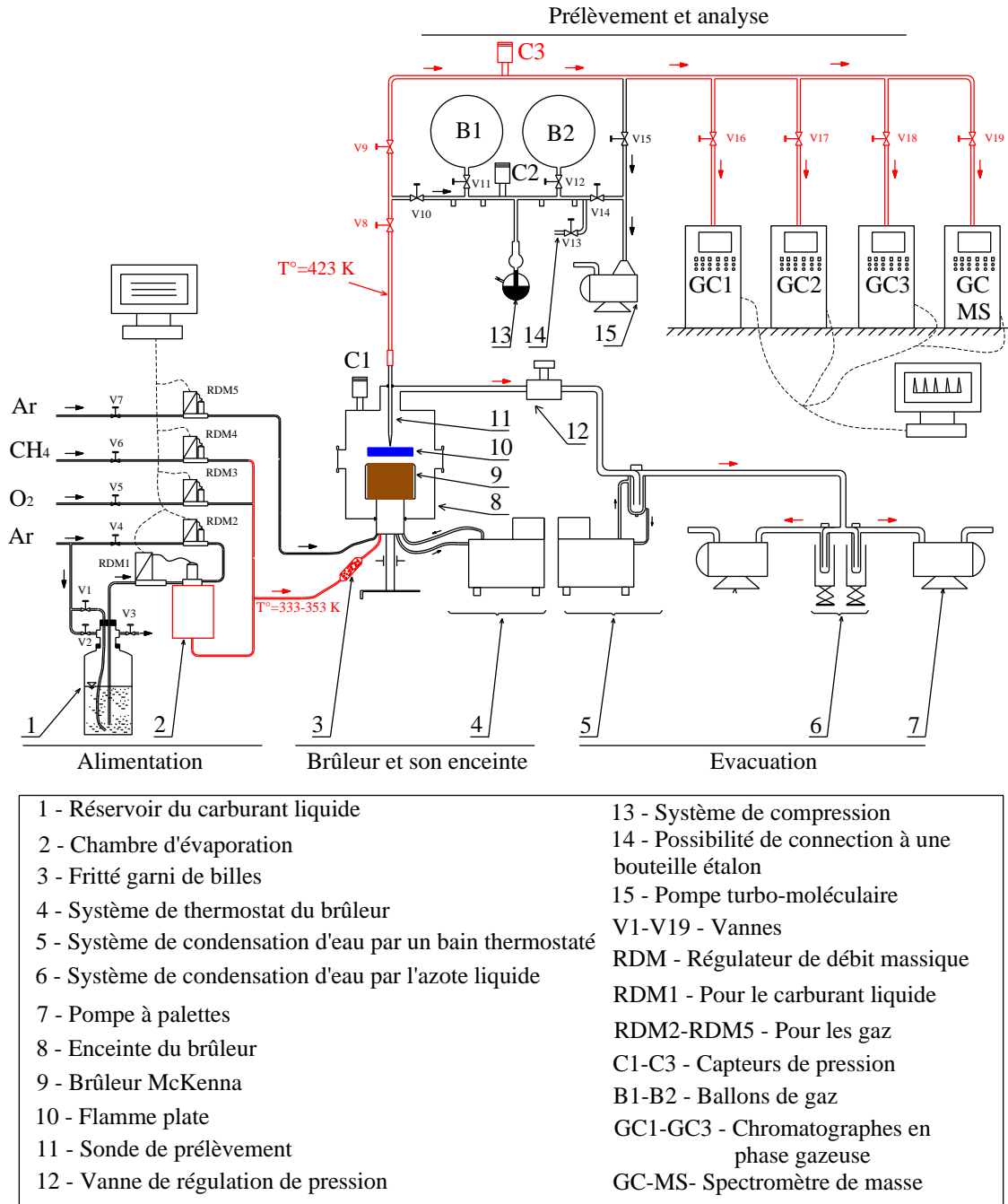


Figure 2.1. Schéma du dispositif expérimental de flamme plate de pré-mélangé au LRGP.

Le principe de fonctionnement global du dispositif peut être décrit comme suit :

L'alimentation du carburant liquide et des gaz (Ar, O₂, CH₄) est assurée par un système de mélange des gaz et d'alimentation du brûleur, comprenant principalement les régulateurs de débit massique liquide (RDM1) et gaz (RDM2, RDM3 et RDM4), ainsi que la chambre d'évaporation (2). Ce système sera détaillé dans la section 2.2.

Avant l'entrée du brûleur (9), le mélange gaz/carburant liquide vaporisé est homogénéisé par un fritté garni de billes (3). Notons que ce fritté garni de billes sert surtout à éviter un éventuel retour de flamme. Au travers du brûleur de type poreux (9), le champ de vitesses axiales des gaz frais est uniforme, ce qui permet l'obtention d'un front de flamme plat (10) parallèle au brûleur. La flamme, allumée par un arc électrique se formant entre une tige métallique et le brûleur, est stabilisée au dessus du brûleur à basse pression dans une enceinte en acier inoxydable (8). La pression dans l'enceinte est réglée grâce à une vanne d'équerre à soufflet (12) et est mesurée au moyen d'un capteur de pression MKS (C1) de type Baratron (gamme 0-100 Torr). Le brûleur et son enceinte sera détaillé en section 2.3.

Les gaz issus de la combustion (principalement de la vapeur d'eau et CO_2) traversent un premier circuit de refroidissement maintenu à moins de -15°C par un bain thermostaté (5). Ils passent ensuite à travers un système de condensation d'eau par l'azote liquide (6) afin d'éliminer le maximum d'eau possible avant l'entrée des pompes à palettes (7).

Les espèces chimiques formées en flamme sont analysées en utilisant la technique de prélèvement par sonde en quartz (11) couplée avec les chromatographes en phase gazeuse (GC1, GC2 et GC3) et le GC-MS. Le système de prélèvement et d'analyse sera détaillé dans la section 2.4.

Le régulateur RDM5 (Figure 2.1) peut être utilisé pour alimenter en gaz inerte d'appoint un anneau qui entoure le brûleur pour limiter l'effet de bord, donc assurer une meilleure stabilité de la flamme. En effet, lors que la vitesse du gaz inerte sortant de cet anneau est similaire à celle des gaz sortant du brûleur, l'effet aérodynamique de bord diminue.

La température de flamme est mesurée à l'aide d'un thermocouple, et la méthode utilisée sera détaillée dans la section 2.5.

La Figure 2.2 présente une vue réelle du dispositif de la flamme plate laminaire au LRGP.



Figure 2.2. Vue réelle du dispositif de la flamme plate laminaire au LRGP.

2.2. Le dispositif de mélange des gaz et l'alimentation du brûleur

Ce système a la tâche d'assurer une alimentation du brûleur en gaz ainsi qu'en carburants liquides. Par rapport aux précédentes thèses, durant ce travail, une modernisation des régulateurs de débit massique (RDM) gaz a été réalisée ; un régulateur de débit massique à effet Coriolis de Bronkhorst Cori-Tech pour liquides, permettant une mesure indépendante de la nature du combustible (masse volumique, viscosité, chaleur massique...), a été utilisé.

L'argon a été utilisé comme diluant et l'oxygène comme comburant. L'alimentation de ces deux gaz et du méthane est assurée par trois RDMs Bronkhorst (RDM2, RDM3 et RDM4 sur la Figure 2.1) avec une incertitude de mesure typique de $\sim 0,5-1\%$ de la pleine échelle. Sur chacune des lignes d'alimentation, un filtre et une vanne d'arrêt (V4-V7) sont placés avant chaque RDM. Le carburant liquide est préalablement stocké dans un réservoir en métal (No. 1 sur la Figure 2.1). Ensuite, un dégazage du liquide est effectué par introduction d'un gaz inerte (Ar dans ce travail) à travers la vanne V1. Les gaz et l'air dans le réservoir dégagés par cette opération sont alors aspirés par une pompe à palettes à travers la vanne V3. Il est à noter que cette opération est effectuée systématiquement à chaque remplissage du réservoir ou lors d'une mise à l'air. Une fois les gaz aspirés dans le réservoir et la mise sous vide effectuée, un débit d'argon provenant de la vanne V2 est envoyé dans la partie vide du réservoir jusqu'à une pression de 6 bars. Ensuite, sous l'effet

de la poussée provoquée par la pression d'argon provenant de cette vanne V2, le carburant liquide monte et passe à travers le régulateur de débit massique à effet Coriolis de Bronkhorst Cori-Tech (RDM1), puis est mélangé avec l'argon provenant du RDM2. Ce mélange argon/carburant liquide est dirigé vers la chambre d'évaporation CEM (Contrôle de l'Evaporation et du Mélange, développé par la société Bronkhorst) (No. 2 sur la Figure 2.1), chauffée à températures de 397-393 K (la température varie en fonction du point d'ébullition de chaque carburant). Le mélange de carburant liquide vaporisé/argon traverse dans une ligne chauffée à 333-353 K (afin d'éviter tout risque de condensation du carburant liquide vaporisé), et il est mélangé avec l'oxygène provenant du RDM3 (et éventuellement avec le méthane provenant du RDM4).

Le fonctionnement du RDM Coriolis se base sur le principe de l'effet Coriolis³. Ce RDM se compose d'un tube en U sans obstacle (Figure 2.3). Un dispositif met ce tube U en vibration à une fréquence donnée, lorsqu'un fluide circule dans ce tube vibrant, celui-ci lui communique sa quantité de mouvement verticale (effet Coriolis), le degré de torsion (déphasage) est ainsi directement proportionnel au débit massique au travers du tube, donnant en plus la densité du fluide en sortie secondaire.

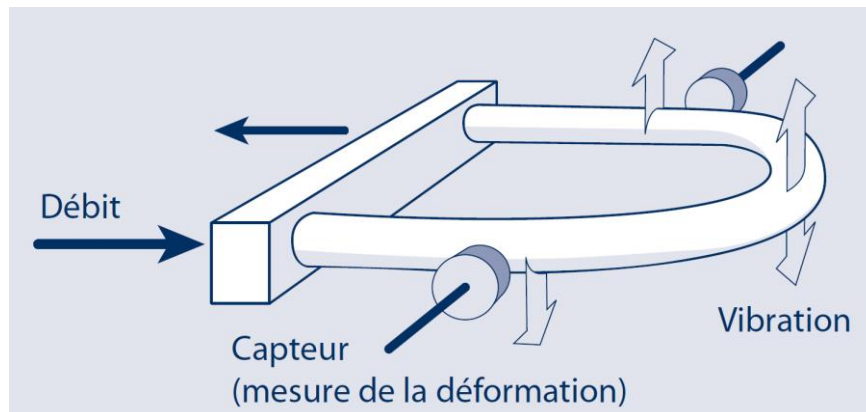


Figure 2.3. Schéma de principe d'un capteur Coriolis [Bronkhorst Cori-Tech].

2.3. Le brûleur, la flamme plate à basse pression et son enceinte

Le brûleur utilisé au LRGP est de type McKenna. Son schéma et une vue réelle de son enceinte sont présentés sur la Figure 2.4. Ce brûleur se compose de trois parties principales :

- (i) Tout d'abord, le centre est un disque poreux en bronze de 60 mm de diamètre thermostaté par un circuit d'eau maintenu à une température de 333 K ;

³ En 1835 Gaspard-Gustave Coriolis, un scientifique français, décrivait le phénomène qui porte son nom désormais (l'effet Coriolis) : un objet en mouvement est dévié de sa trajectoire linéaire lorsqu'il est observé depuis un référentiel en rotation.

- (ii) Un anneau poreux entoure le disque central, qui permet d'introduire un gaz inerte d'appoint (Ar) pour limiter l'effet de bord et donc assurer une meilleure stabilité de la flamme ;
- (iii) Enfin, ces poreux sont logés dans un corps en inox de 120 mm de diamètre, permettant les connections des différents gaz et de l'eau thermostatée. Le refroidissement du brûleur est assuré par un système de recirculation d'eau thermostatée à 333 K assurant une meilleure stabilité à la flamme. Le brûleur est placé dans une enceinte en acier inoxydable à basse pression.

Le brûleur est mobile en translation selon un axe vertical. Une vis moletée permet d'ajuster sa position par rapport à la sonde de prélèvement. Son déplacement est repéré grâce à une lunette de visée (cathétomètre, précision de 0,01 mm).

L'accès optique, pour l'étude visuelle et les mesures de la position de la flamme, se fait par quatre hublots disposés de façon symétrique autour de l'enceinte. L'emplacement permettant l'introduction du thermocouple pour les mesures de température est situé dans le même plan que les hublots. Les parois extérieures de l'enceinte sont refroidies à l'eau.

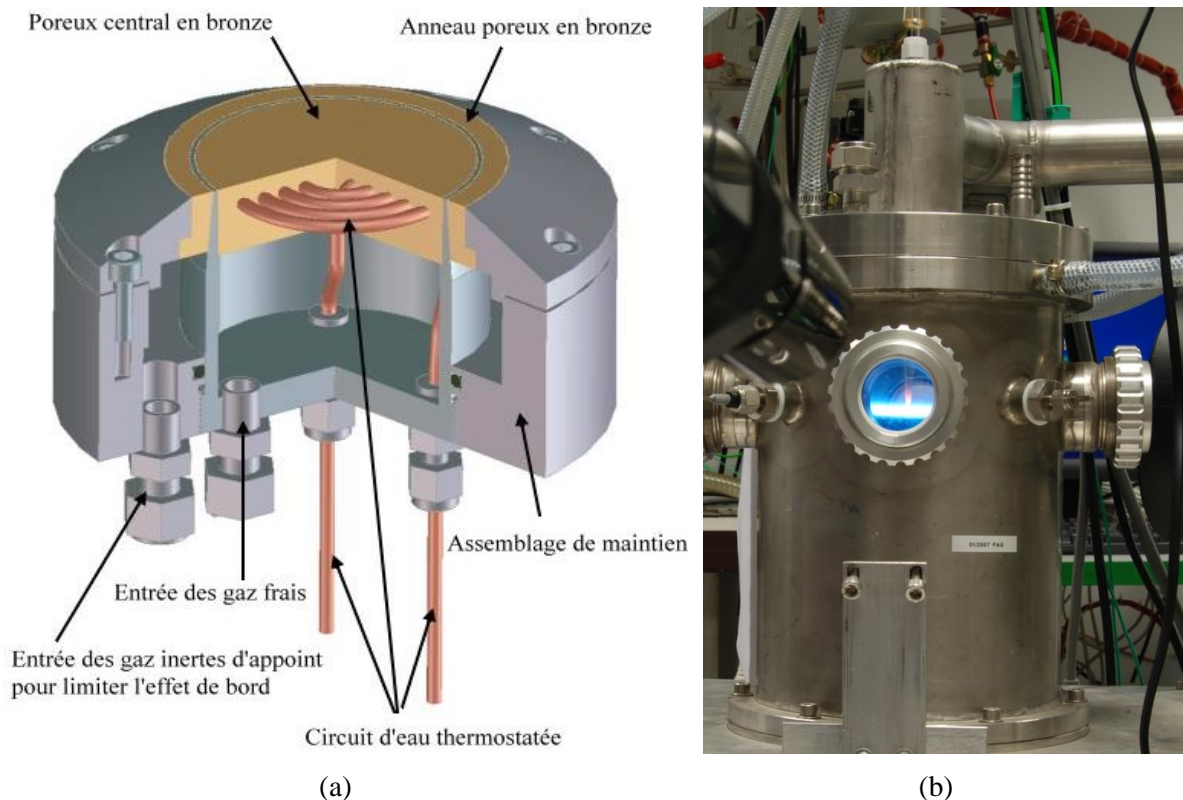


Figure 2.4. Schéma d'une coupe du brûleur McKenna (a) et une vue réelle de son enceinte (b).

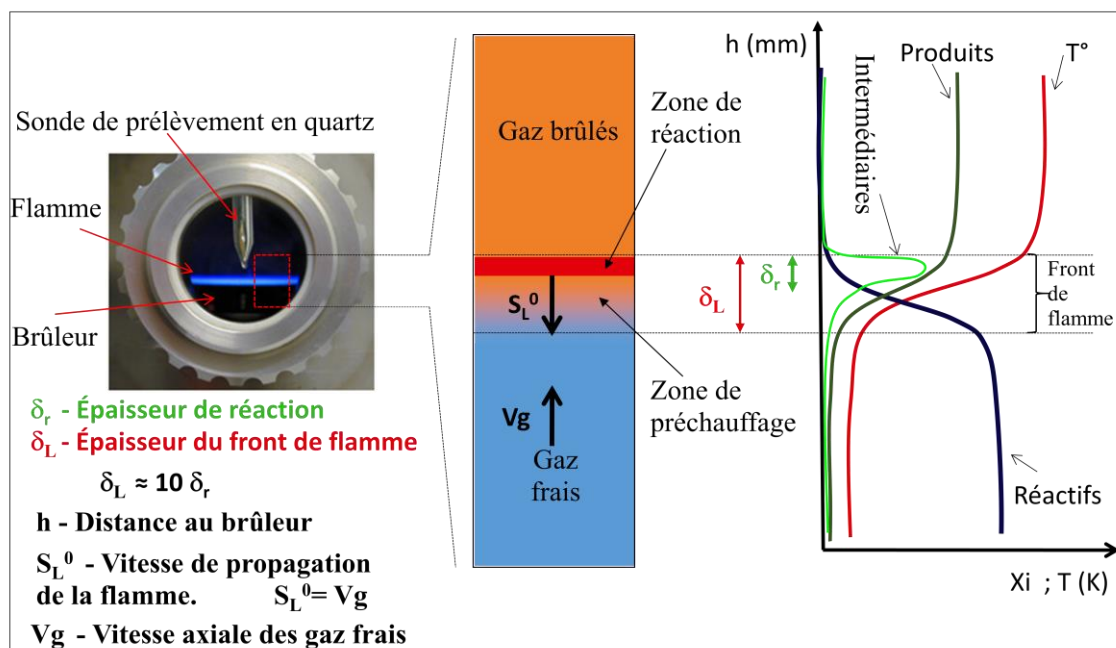


Figure 2.5. Structure spatiale d'une flamme plate de pré-mélangé.

La pression dans l'enceinte est réglée à 30 Torr (~ 4 kPa) pour les flammes de furanes (furane, MF et DMF) et à 50 Torr ($\sim 6,7$ kPa) pour les autres flammes (éthanol, THF, MTHF et THP). L'intérêt de l'étude de la combustion d'une flamme à une telle basse pression est de dilater la zone réactionnelle de la flamme, ce qui permet de disposer d'une meilleure résolution spatiale et donc de mesurer plus facilement les espèces réactives présentes dans cette zone. Ce type de brûleur McKenna permet d'avoir une flamme plate laminaire de pré-mélangé⁴ dont la structure générale est présentée sur la Figure 2.5. La flamme est un milieu très réactif avec une épaisseur finie δ_L appelée front de flamme, qui sépare une zone dite de gaz frais (mélange carburant/comburant/diluant n'ayant pas réagi) d'une zone dite de gaz brûlés (produits de combustion issus du processus réactionnel). Le front de flamme se compose de deux zones : une zone de préchauffage (où les phénomènes convectifs et les phénomènes de diffusion de matière et de chaleur sont prépondérants) et une zone de réaction (où se déroulent la majeure partie des réactions chimiques). Une flamme est donc le résultat d'un fort couplage entre un processus chimique produisant rapidement de la chaleur et des espèces réactives et un processus physique de transport de matière par diffusion et de chaleur par convection.

La Figure 2.5 montre que dans la flamme, la température augmente d'abord dans une zone de préchauffage et atteint à son maximum dans les gaz brûlés. Les réactifs sont progressivement consommés ; des espèces intermédiaires sont formées puis consommées tandis que les produits finaux apparaissent. La partie visible de la flamme est localisée

⁴ Les flammes dont le mélange combustible-oxydant est réalisé avant la combustion sont appelées flammes de pré-mélangé (ou pré-mixées).

dans la zone de réaction ; elle est due à l'émission à haute température de radicaux excités tels que CH^* (violet bleu), C_2^* (vert), CHO^* , etc., qui retournent à leur état fondamental.

La flamme plate laminaire de pré-mélangé est un bon choix comme support expérimental pour le développement et la mise au point de mécanismes chimiques complexes de combustion. En effet ces conditions expérimentales permettent :

- de travailler sur un milieu mono-dimensionnel, ce qui facilite le suivi expérimental de l'évolution de la fraction molaire des espèces avant, dans, et après le front de flamme,
- de découpler des interactions entre les processus chimiques impliqués et tout l'aspect aérodynamique du fait du régime laminaire, et donc d'appréhender directement la cinétique de combustion et de dégradation d'un composé chimique spécifique.

2.4. Système de prélèvement et d'analyse

Les espèces formées en flamme sont analysées directement en ligne en utilisant la technique de prélèvements gazeux par sonde en quartz couplée avec des chromatographes en phase gazeuse pour analyse quantitative et avec un GC-MS pour l'identification.

2.4.1. Système de prélèvement par sonde en quartz et compression

La sonde de prélèvement est placée perpendiculairement à la surface du brûleur. Elle est fixe par rapport à l'enceinte. L'intrusion d'une sonde de prélèvement dans la flamme peut provoquer les perturbations essentielles suivantes (Gasnot, 2000) :

- (i) des perturbations thermiques par le refroidissement dû à la présence de la sonde (création d'un puits de chaleur) ;
- (ii) des modifications des propriétés aérodynamiques de la flamme ;
- (iii) des modifications dans la composition chimique du gaz prélevé liées à un trempage non performant, ou à des réactions de recombinaison ou de rupture des espèces chimiques prélevées à la paroi intérieure de la sonde ;
- (iv) des perturbations dans la diffusion des espèces réactives depuis les gaz brûlés vers les gaz frais.

Pour minimiser ces perturbations, la sonde utilisée dans les mesures durant de cette thèse a certaines caractéristiques spécifiques. Tout d'abord au niveau du matériau de la sonde, elle est en quartz, ce qui satisfait à plusieurs conditions : sa faible conductivité thermique réduit les pertes thermiques ; son très faible coefficient de dilatation permet à la sonde de conserver la même géométrie en tout point de la flamme ; elle est inerte chimiquement vis à vis de l'échantillon gazeux prélevé. La Figure 2.6 présente le schéma et une vue réelle de la sonde installée au dessus du brûleur.

Au niveau des dimensions de la sonde et de la pression de prélèvement, le diamètre d'entrée de la sonde est d'environ 100 μm , le diamètre supérieur est de ~ 6 mm et le divergent entre les deux est réalisé avec un angle de $\sim 42^\circ$. Alors que la pression de la flamme est de 4,0-6,7 kPa (30-50 Torr), la pression dans la sonde est de l'ordre du 0,08 kPa (0,6 Torr) au début du prélèvement pour atteindre environ 1,3-2,0 kPa (10-15 Torr) à la fin de celui-ci. L'effet principal de cette détente est qu'elle gèle les réactions de combustion et fige la composition du gaz.

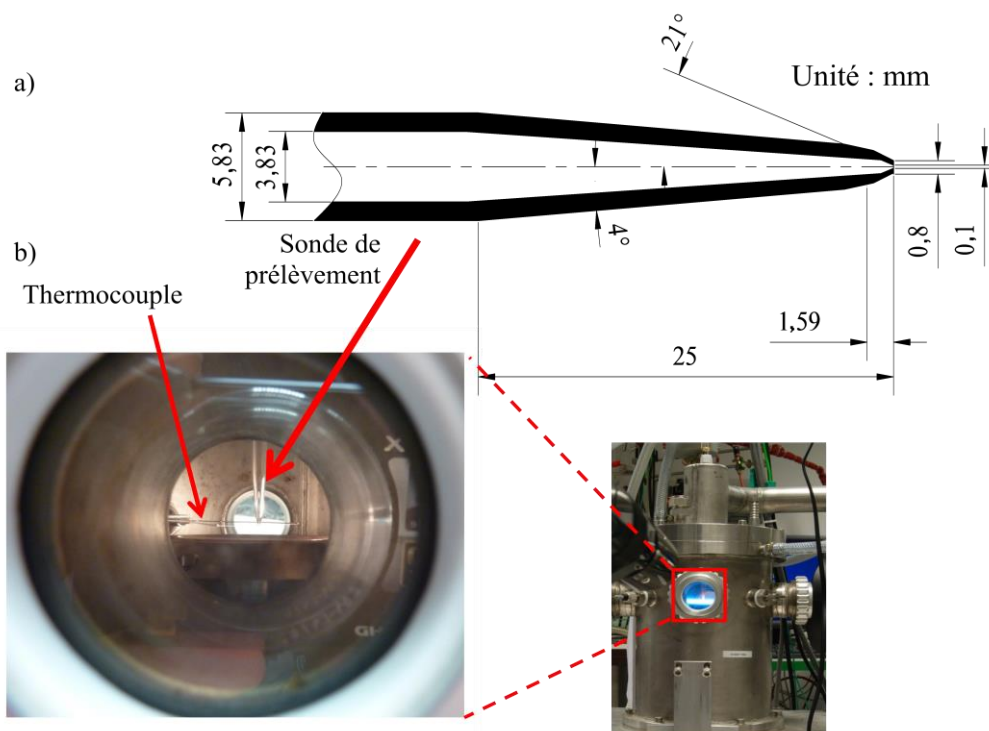


Figure 2.6. Le schéma (a) et une vue réelle (b) de la sonde installée au dessus du brûleur.

La sonde est connectée à un tube (1/4 pouce de diamètre) en cuivre traité qui conduit directement l'échantillon gazeux à la boucle d'échantillonnage des chromatographes en phases gazeuse et du GC-MS en ligne et à la station de vide. Pour limiter les phénomènes d'adsorption des molécules lourdes sur les parois, ce tube est chauffé à 423 K à l'aide d'un ruban chauffant et est isolé avec une gaine isolante à base de laine de verre. Un capteur de pression MKS d'une gamme de 0-100 Torr (C3 sur la Figure 2.1) régulé aussi à la température de 423 K permet la mesure de la pression dans la ligne de prélèvement (ligne d'analyse). Le pompage de la ligne et de la boucle d'échantillonnage est assuré par une pompe turbo-moléculaire Alcatel (ATP80 ; No. 15 sur la Figure 2.1).

Une des difficultés de l'analyse à basse pression est que l'échantillon gazeux contient une très faible quantité de matière, ce qui provoque une difficulté dans la quantification des espèces. Pour résoudre ce problème, le système de prélèvement est connecté à une station de vide qui est reliée à un système de compression par une colonne

à mercure (No.13 sur la Figure 2.1). Ce système de compression permet de comprimer l'ensemble des échantillons gazeux dans la ligne d'analyse d'un facteur 4 à 5. La station de vide comprend en outre 2 ballons (B1 et B2 sur la Figure 2.1) de stockage des gaz à analyser. Dans cette thèse, ces deux ballons ont été utilisés seulement pour stocker les gaz d'étalonnage des chromatographes en phases gazeuse. La station de vide est équipée de 2 capteurs de pression MKS type Baratron (0-10 Torr et 0-100 Torr) et d'une jauge Alcatel (FA111) de type Penning (10^{-2} - 10^{-7} mbar). Le pompage de la station est assuré par la même pompe turbo-moléculaire Alcatel (ATP80) que celle utilisée pour la ligne d'analyse.

La procédure d'un prélèvement/analyse peut être décrite comme suit : avant chaque prise d'échantillon, un vide de 10^{-2} - 10^{-3} Torr est effectué dans tout l'ensemble de la ligne d'analyse, de la boucle d'échantillonnage et de la station de vide. Une fois la hauteur du brûleur réglée par rapport à la sonde, un balayage par l'échantillon est réalisé pendant quelques minutes (5-10 minutes), puis l'accès à la pompe turbo-moléculaire est fermé. L'échantillon gazeux s'accumule alors dans la station de vide, la ligne et les boucles des chromatographes et du GC-MS jusqu'à environ 10-15 Torr (1,3-2,0 kPa) pour respectivement les flammes de 30-50 Torr. Ensuite, l'échantillon gazeux est comprimé par le système de compression jusqu'à environ 40-50 Torr pour être ensuite injectés dans les chromatographes et le GC-MS pour analyse. L'analyse par GC et GC-MS sera détaillée dans la section 2.4.2.

La Figure 2.7 présente une vue réelle de la station de vide et des lignes chaudes d'analyse.

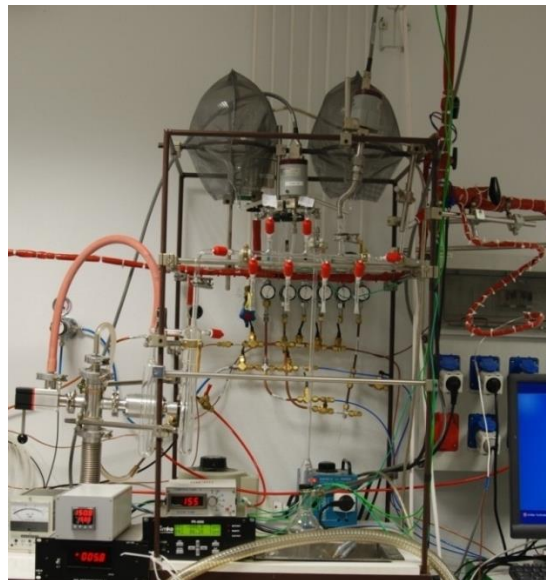


Figure 2.7. Vue réelle de la station de vide et de la ligne chaude d'analyse.

2.4.2. Analyse par chromatographie en phase gazeuse

Durant le travail de cette thèse, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) a été effectuée totalement en ligne et utilisée uniquement pour la détection des espèces stables.

2.4.2.1. Chromatographes utilisés

Nous avons utilisé trois chromatographes en phases gazeuse (Agilent 7890 A, HP 5890 Series II et Agilent 6850) et quatre colonnes (une Carbosphère, une HP-Molesieve et deux HP-Plot Q), couplés à un détecteur à catharomètre (TCD), à un détecteur à ionisation de flamme (FID) avec un méthaniseur, ou à un spectromètre de masse (MS).

L'installation d'un GC-MS en ligne permet d'identifier directement les espèces présentes dans les échantillons gazeux avec un grand avantage par rapport à la technique de piégeage par azote, surtout à basse pression. Les composés sont pour la plupart identifiés par GC-MS puis par vérification des temps de rétention avec des produits purs ou grâce à des bouteilles d'étalonnage quand cela est possible.

Les caractéristiques des chromatographes en phases gazeuse utilisés sont présentées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1. Caractéristiques des chromatographes en phases gazeuse utilisés.

Chromatographe	Colonne	Gaz vecteur	Détecteur	Composés analysés
Agilent 7890 A (n°1)	Double colonnes -HP-PlotQ -HP-Molesieve	Hélium - $Q_v = 6$ ml/min - $Q_v = 12$ ml/min	TCD et FID couplé à un méthaniseur	-H ₂ O, CO ₂ , C ₁ →C ₈ -CO, CH ₄ , Ar+O ₂
HP 5890 Series II (n°2)	Carbosphère	Argon $Q_v = 6,6$ ml/min	TCD	H ₂ , O ₂
Agilent 6850 (n°3)	HP-PlotQ	Hélium $Q_v = 0,7$ ml/min	MS	Identification d'HC _≥ C ₃ et de composés oxygénés

Les conditions d'analyse, les coefficients d'étalonnage et les temps de rétention des espèces sont présentés dans les annexes A, B et C.

Grâce à l'installation d'un méthaniseur avant le FID du chromatographe Agilent 7890 A, CO et CO₂, ainsi que le formaldéhyde sont convertis en méthane et peuvent ensuite être détectés par le FID.

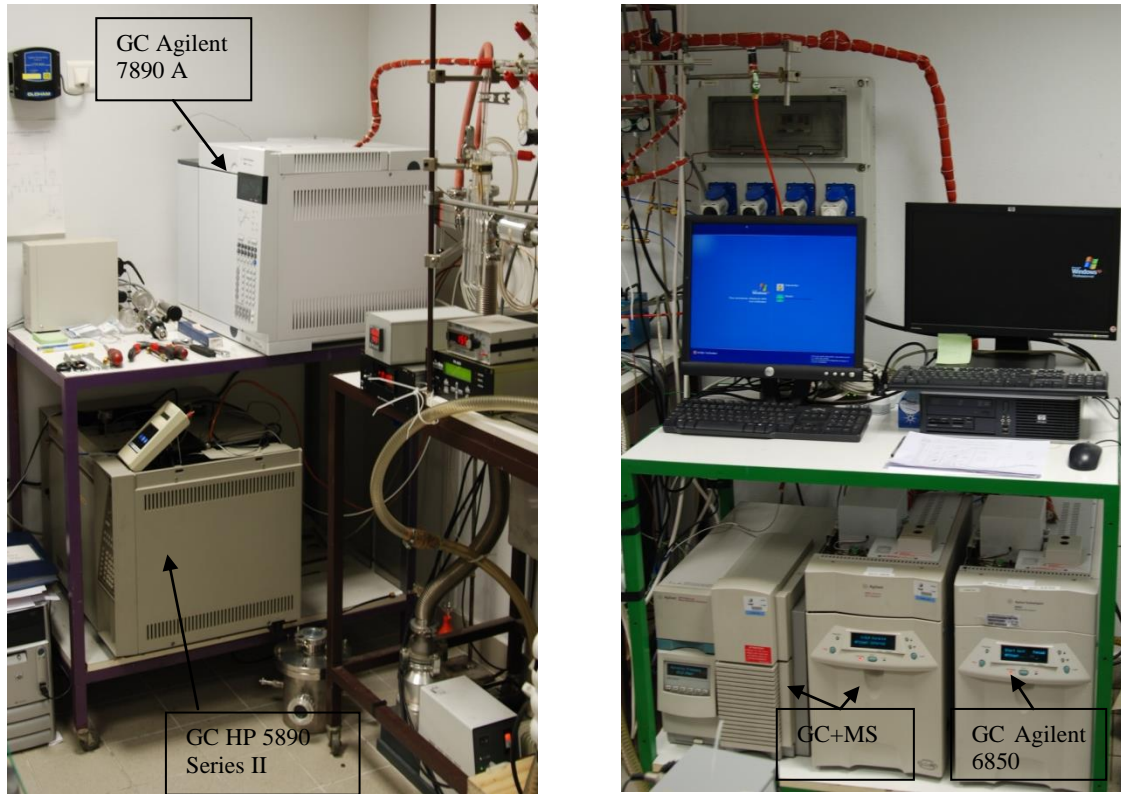


Figure 2.8. Vue réelle des chromatographes en phases gazeuse utilisés.

2.4.2.2. Etalonnage des chromatographes

Il s'agit d'une détermination du coefficient d'étalonnage (α) qui relie la pression partielle $P_{p,i}$ de chaque composé i dans la boucle en ligne du chromatographe à la surface du pic de celui-ci S_i sur le chromatogramme. La courbe d'étalonnage de CH_4 sur le GC Agilent 7890 A est présentée sur la Figure 2.9 comme exemple. Cette figure montre que le coefficient d'étalonnage de CH_4 est $\alpha_{\text{CH}_4} = 7885,6$.

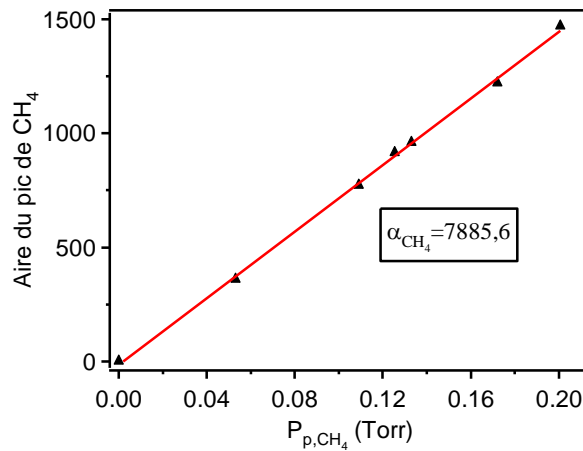


Figure 2.9. Exemple d'un coefficient d'étalonnage de CH_4 .

Le coefficient d'étalonnage d'un composé i (α_i) nous permettra de déduire la fraction molaire (x_i) de celle-ci dans l'échantillon prélevé de la flamme à partir de l'aire de son pic sur le chromatogramme, selon les équations suivantes :

$$x_i = \frac{P_{p,i}}{P_T} \quad (\text{eq.2.1})$$

A partir de l'étalonnage, on a :

$$S_i = \alpha_i \cdot P_{p,i} \rightarrow P_{p,i} = \frac{S_i}{\alpha_i} \quad (\text{eq.2.2})$$

alors :

$$x_i = \frac{P_{p,i}}{P_T} = \frac{S_i}{\alpha_i \cdot P_T} \quad (\text{eq.2.3})$$

Ici :

x_i : fraction molaire du composé i

$P_{p,i}$: pression partielle du composé i

P_T : pression totale de l'échantillon gazeux (dans la ligne d'analyse, donc dans la boucle d'échantillonnage du chromatographe au moment d'injection)

S_i : aire du pic du composé i

α_i : coefficient d'étalonnage du composé i

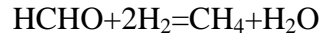
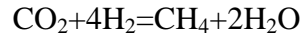
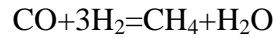
Lorsque l'on connaît S_i (à partir du chromatogramme), P_T (à partir d'un capteur de pression sur la ligne d'analyse) et α_i (grâce à l'étalonnage), on peut déduire facilement la fraction molaire du composé i selon l'équation (eq.2.3).

Pour déterminer le coefficient d'étalonnage (α), deux principales méthodes sont utilisées : la première dite « méthode directe » et la deuxième dite « méthode indirecte ».

a) Méthode d'étalonnage direct : les produits purs (en phase gazeuse) ou en mélange dans une bouteille d'étalonnage sont utilisés. H_2 et O_2 analysés sur le GC HP 5890 Series II (n°2) ont été étalonnés au moyen des produits purs. Sur le GC Agilent 7890 A (n°1) la plupart des composés ont été étalonnés directement (voir Tableau 2.2).

b) Méthode d'étalonnage indirect : certains produits détectés ne permettent pas un étalonnage direct. Nous avons recours aux méthodes indirectes. La méthode du méthaniseur a été envisagée. Grâce à l'installation d'un méthaniseur (un four catalytique) en couplage avec le FID du GC Agilent 7890 A, les coefficients d'étalonnage peuvent être

déterminés plus facilement (voir une description ci-dessous). Lors d'un passage dans le méthaniseur, CO, CO₂ et HCHO sont convertis en CH₄ selon les réactions ci-dessous, puis peuvent être détectés par le FID :



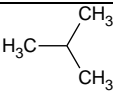
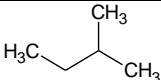

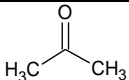
Pour les autres composés, l'interaction entre eux et le méthaniseur est théoriquement mal connue. Cependant, par expérience, nous avons constaté que le méthaniseur n'influence pas significativement la réponse du FID (donc le coefficient d'étalonnage) des hydrocarbures saturés et des composés cycliques. Pour les hydrocarbures insaturés et les composés oxygénés, nous avons fait deux suppositions : lors du passage dans le méthaniseur, ils seraient convertis (i) en CH₄ ou (ii) en alcane correspondant. Dans le premier cas, le coefficient d'un composé *i* (α_i) est égal à celui de CH₄ multiplié par nombre de carbone de ce composé *i* (n_{C_i}) : $\alpha_i = \alpha_{CH_4} \times n_{C_i}$. Ici, α_{CH_4} est déterminé par la mesure directe. Dans le deuxième cas, le coefficient d'un composé *i* (α_i) est égal à celui de l'alcane correspondant (n_{alcane}) : $\alpha_i = n_{alcane}$. Ici, n_{alcane} doit être déterminé par la mesure directe.

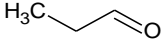
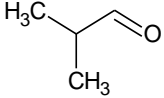




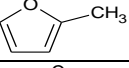
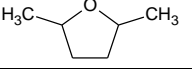

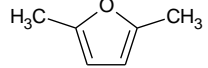
Pour vérifier nos suppositions, nous avons comparé le coefficient des composés déterminés par les mesures directes et par le méthaniseur, comme présenté dans le Tableau 2.2. Ce tableau montre que les deux suppositions sont conformes avec l'étalonnage direct, avec un écart assez faible.

L'incertitude sur la fraction molaire est d'environ 5% pour les produits majoritaires, et d'environ 10% pour les produits minoritaires (<100 ppm). Le seuil de détection du FID est d'environ 1 ppm, alors que celle du TCD est d'environ 50 ppm pour H₂O, H₂ et O₂.

Pour tester la présente méthode expérimentale, nous avons réalisé des mesures de profils de fraction molaire d'espèces dans une flamme pauvre méthane/oxygène/argon dans des conditions opératoires similaires à celles utilisées par E. Pousse (Pousse, 2009). ($\phi=0,385$, dilution=60%, P=50 Torr). Un bon accord entre les résultats obtenus dans ce travail et ceux obtenus précédemment a été observé.

Tableau 2.2. Comparaison entre le coefficient d'étalonnage déterminé par l'étalonnage direct et par le méthaneur (GC Agilent 7890 A).

Molécule	Formule développé	Etalonnage direct	Méthaneur				
		$\alpha_{(\text{direct})}^*$	nC_i^*	α_{CH_4, nC_i}^*	Ecart (%) [*]	α_{alcane}^*	Ecart (%) [*]
Monoxyde de carbone (CO)	$/C=O$	7841,3	1	7885,6	0,6		
Dioxyde de carbone (CO ₂)	O=C=O	7910,0	1	7885,6	0,3		
Méthane (CH ₄)	-	7885,6	1				
Acétylène (C ₂ H ₂)	HC≡CH	14399,0	2	15771,2	9,5	15731,0	9,3
Ethylène (C ₂ H ₄)	H ₂ C=CH ₂	15635,0	2	15771,2	0,9	15731,0	0,6
Ethane (C ₂ H ₆)	H ₃ C—CH ₃	15731,0	2	15771,2	0,3		
Allene (aC ₃ H ₄)	H ₂ C=C=CH ₂	21189,0	3	23656,8	11,6	23589,0	11,3
Propyne (pC ₃ H ₄)	HC≡C—CH ₃	23304,2	3	23656,8	1,5	23589,0	1,2
Propène (C ₃ H ₆)	H ₃ C—CH=CH ₂	23501,0	3	23656,8	0,7	23589,0	0,4
Propane (C ₃ H ₈)	H ₃ C—CH ₂ —CH ₃	23589,0	3	23656,8	0,3		
1,3-butadiène (1,3-C ₄ H ₆)	H ₂ C=CH=CH ₂	32401,0	4	31542,4	2,7	31700,0	2,2
2-Butyne (2-C ₄ H ₆)	H ₃ C—C≡C—CH ₃	33401,0	4	31542,4	5,6	31700,0	
1-Butène (1-C ₄ H ₈)	H ₃ C—CH=CH ₂	30301,0	4	31542,4	4,1	31700,0	4,6
<i>Iso</i> -Butane (iC ₄ H ₁₀)		30211,0	4	31542,4	4,4	31700,0	4,9
<i>n</i> -Butane (nC ₄ H ₁₀)	H ₃ C—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	31700,0	4	31542,4	0,5		
1-Pentène (1-C ₅ H ₁₀)	H ₂ C=CH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	40802,7	5	39427,9	3,4		
<i>Iso</i> -Pentane (iC ₅ H ₁₀)		40827,3	5	39427,9	3,4		
1,5-Hexadiène (1,5-C ₆ H ₁₀)	H ₂ C=CH—CH ₂ —CH ₂ —CH=CH ₂	50427,5	6	47313,5	6,2		
Benzène (C ₆ H ₆)		48255,2	6	47313,5	2,0		
Composés oxygénés							
Méthanol (CH ₃ OH)	H ₃ C—OH	7805,0	1	7885,6	1,0	7885,6	1,0
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	H ₃ C—CH ₂ —OH	15551,0	2	15771,2	1,4	15731,0	1,2
Acétaldéhyde (CH ₃ CHO)	H ₃ C—CHO	15598,0	2	15771,2	1,1	15731,0	0,9
Acroléine (C ₂ H ₃ CHO)	H ₂ C=CH—CHO	22347,1	3	23656,8	5,9	23589,0	5,6
Acétone (C ₂ H ₆ CO)		23919,0	3	23656,8	1,1	23589,0	1,4

Propanal (C ₂ H ₅ CHO)		23459,1	3	23656,8	0,8	23589,0	0,6
2-Méthyl- propanal (C ₄ H ₈ O)		31208,8	4	31542,4	1,1	31700,0	1,6
Ethers cycliques							
THF* (C ₄ H ₈ O)		32505,0	4	31542,4	3,0	31700,0	2,5
2,3-DHF* (C ₄ H ₆ O)		32087,3	4	31542,4	1,7	31700,0	1,2
2,5-DHF* (C ₄ H ₆ O)		30741,2	4	31542,4	2,6	31700,0	3,1
Furane (C ₄ H ₄ O)		32807,4	4	31542,4	3,9	31700,0	3,4
MF* (C ₅ H ₆ O)		40689,0	5	39427,9	3,1		
MTHF* (C ₅ H ₁₀ O)		40201,0	5	39427,9	1,9		
THP* (C ₅ H ₁₀ O)		39909,0	5	39427,9	1,2		
DMF* (C ₆ H ₈ O)		47241,0	6	47313,5	0,2		

* $\alpha_{(\text{direct})}$ -coefficient d'étalonnage mesuré directement ; écart (%)—écart par rapport au coefficient d'étalonnage mesuré directement ; nC_i-nombre de carbone dans la molécule ; THF-Tétrahydrofurane ; 2,3-DHF-2,3-Dihydrofurane ; 2,5-DHF-2,5-Dihydrofurane ; MF-2-Méthylfurane ; MTHF-2-Méthyltétrahydrofurane ; THP-Tétrahydropyrane ; DMF-2,5-Diméthylfurane.

2.4.3. Spectrométrie de masse avec ionisation électronique couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (EI-MBMS) (au PC1-Bielefeld)

Dans ce document nous présenterons seulement une brève description de ce dispositif expérimental de spectrométrie de masse avec ionisation électronique couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (EI-MBMS) situé au PC1-Bielefeld. Une description détaillée de ce dispositif est disponible dans le rapport de thèse de Patrick Osswald (Oßwald, 2009). Une vue réelle de ce dispositif EI-MBMS, d'une flamme plate laminaire et du cône (sonde) de prélèvement utilisé est présentée sur la Figure 2.10.

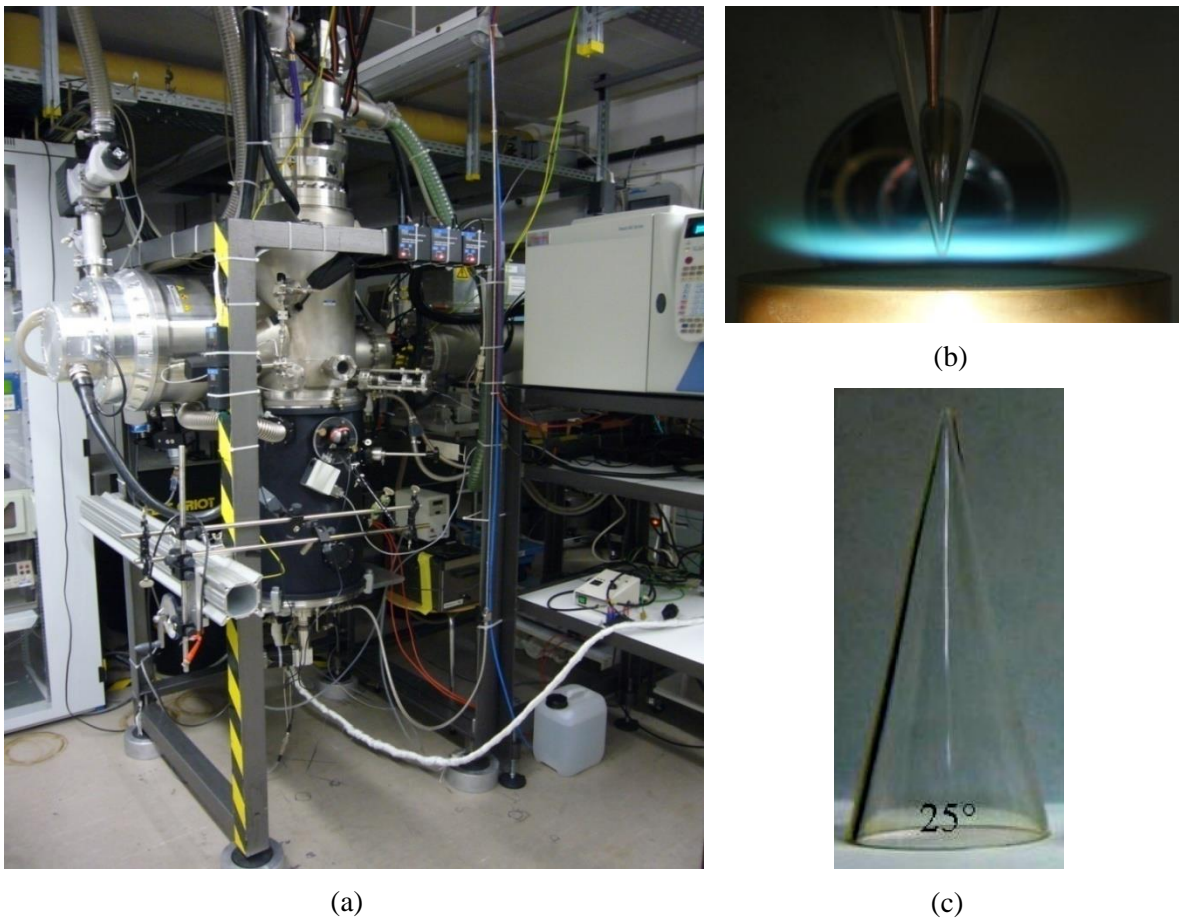
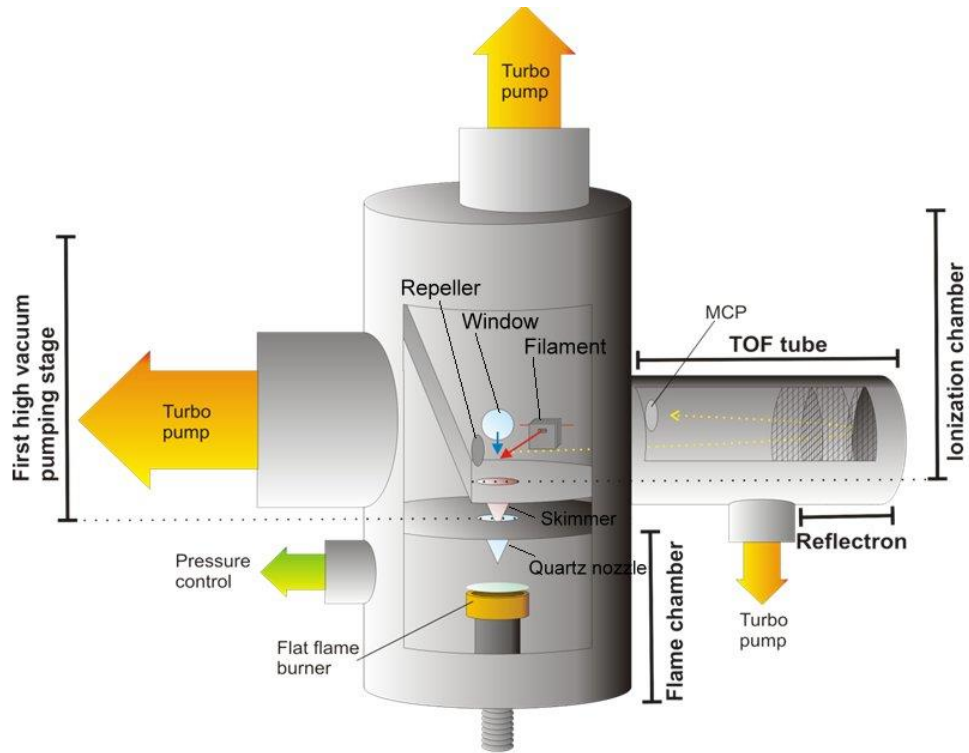
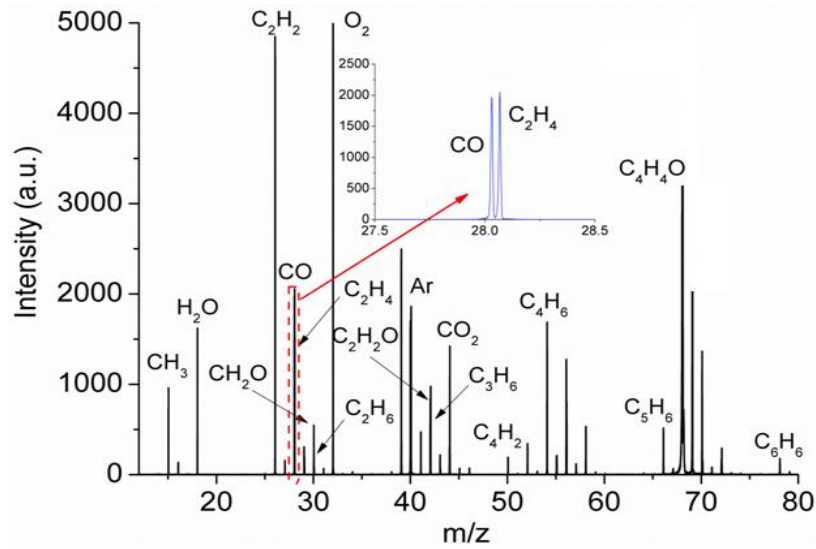


Figure 2.10. Une vue réelle du dispositif EI-MBMS (a), d'une flamme plate laminaire (b) et du cône (sonde) de prélèvement (c) au PC1-Bielefeld.

Un schéma du dispositif MBMS et un exemple des signaux mesurés dans une flamme de furane sont respectivement représentés sur la Figure 2.11a et la Figure 2.11b.



(a)



(b)

Figure 2.11. Schéma du dispositif typique de MBMS (Oßwald, 2009) (a) et un exemple des signaux mesurés dans une flamme de furane (b).

Le dispositif EI-MBMS permet de détecter non seulement les espèces stables mais aussi les espèces très réactives (énols, cétène ...) et les radicaux, qui sont importants pour le développement et la validation d'un mécanisme réactionnel. Cependant, il faut noter que l'EI-MBMS n'a pas la capacité à séparer les isomères, par conséquent il était nécessaire d'étudier aussi les mêmes flammes en utilisant la chromatographie en phase gazeuse à Nancy.

Le dispositif EI-MBMS à Bielefeld se compose d'une source d'ions Wiley-McLaren de deux étages combinée avec un tube à temps de vol (time-of-flight ; TOF) équipé d'un réflecteur électrique. Ce tube à TOF a une haute résolution en masse ($m/\Delta m=4000$). Grâce à cette haute résolution, cette EI-MBMS permet une détection sans ambiguïté des espèces qui ont des masses proches, par exemple CO ($M=28,0101$) et C_2H_4 ($M=28,0532$) (comme illustré sur la Figure 2.11b), ainsi qu'une séparation des isotopes ^{13}C - et ^{18}O -.

Les échantillons sont prélevés par un cône (sonde) en quartz avec un diamètre d'entrée de $\sim 320 \mu m$ et un angle de $\sim 25^\circ$ (voir Figure 2.10c). Notons que cette sonde est plus grosse par rapport à celle utilisée pour notre dispositif GC au LRGP-Nancy. C'est-à-dire que la flamme est plus perturbée dans l'expérience EI-MBMS à Bielefeld que dans l'expérience GC à Nancy. En effet, les perturbations thermiques et hydrodynamiques sont plus importantes quand la taille de la sonde augmente. Ces perturbations éloignent la flamme du brûleur. Une comparaison des flammes obtenues avec ces deux dispositifs sera présentée dans le chapitre 4. Dans ce travail, cinq énergies nominales différentes (10,5 ; 11,25 ; 12 ; 16,5 et 17 eV) ont été utilisées pour ioniser l'échantillon et pour minimiser la fragmentation. Les ions formés dans la source sont extraits et accélérés par un champ électrique dans le tube à temps de vol. La vitesse des ions (donc le temps de vol) dépend du rapport masse/charge. Une plaque à canaux multiples (multichannel plate ; MCP) sert comme une unité de détection, avec un écaillier multicanaux (multichannel scaler) pour l'enregistrement des données.

La procédure expérimentale se compose :

(i) tout d'abord d'un test des conditions opératoires (pour la flamme et pour le dispositif EI-MBMS). Cette étape nécessite environ une journée ;

(ii) ensuite des mesures de la structures de la flamme. Cette étape nécessite environ une ou deux journées pour deux richesses ;

(iii) enfin d'une évaluation des données expérimentales. Une description de ce processus est présentée dans l'annexe D. Elle comprend : un étalonnage des masses par rapport au temps de vol ; un « fitting » et extrait des signaux en utilisant un logiciel nommé «FlameFit » ; une correction des signaux en prenant en compte les fragments et les isotopes ^{13}C - et ^{18}O - ; la détermination de la fraction molaire des réactifs et des principaux produits ; la détermination des coefficients d'étalonnage des intermédiaires, pour ensuite

déduire la fraction molaire des intermédiaires en utilisant ces coefficients d'étalonnage. Cette étape nécessite environ 1-3 mois.

2.5. Mesure de la température

Le profil de température est indispensable dans la simulation de la structure de flamme. La mesure de la température de la flamme est une étape relativement difficile. Actuellement, plusieurs méthodes sont proposées pour mesurer la température en milieu réactif comme les méthodes intrusives et in-situ, et les mesures par laser non-intrusives.

2.5.1. Mesure de la température au LRGP-Nancy

Dans ce travail, la mesure par un thermocouple a été utilisée. Le thermocouple est d'un type B en platine rhodié (6%) et platine rhodié (30%) (PtRh6%-PtRh30%). Il peut être utilisé jusqu'à 2123 K pour des mesures ponctuelles et à 1673 K pour des mesures continues. Notons que le platine (Pt) et le rhodium (Rh) ont des excellentes propriétés thermiques ($T_{\text{fusion}} = 2045 \text{ K}$ et 2233 K , respectivement).

Ce thermocouple se compose d'une fourche qui a la forme d'un demi-cercle au bout duquel est tendu le filament. L'extrémité de chaque dent de la fourche sont à ~20 mm de la jonction, distance suffisante pour ne trop perturber l'écoulement gazeux au point de mesure. Les branches de 500 μm de diamètre, et le filament de 100 μm de diamètre, traversent la flamme dans un plan horizontal de manière à éviter les pertes par conduction thermique (voir une vue réelle d'un thermocouple installé au dessus de brûleur sur la Figure 2.6b).

Les effets catalytiques du platine peuvent augmenter la température sur la surface du filament de thermocouple par combinaison des radicaux. Cela provoque une grande incertitude dans la mesure de la température. Pour éviter ce problème, une méthode de recouvrement du fil de thermocouple par un matériau réfractaire proposée par Kent en 1970 (Kent, 1970) a été utilisée dans ce travail. Cette technique consiste à déposer sur le fil du thermocouple une couche de matériau céramique $\text{BeO-Y}_2\text{O}_3$ afin d'isoler l'effet chimique du platine. La couche est réalisée à partir d'une solution d'acide chlorhydrique 37% (chauffée à 353-373 K) dans laquelle est dilué un mélange de cristaux de $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ (93% massique) et BeO (7% massique). Le fil est ensuite séché en utilisant un bec Meker.

Dans une flamme où la température est assez élevée, le fil du thermocouple émet un rayonnement thermique vers l'environnement, provoquant une perte de chaleur. Ces pertes de chaleur par radiation ne peuvent être évitées et deviennent très importantes à haute température ($T > 1000 \text{ K}$). En conséquence, la température du thermocouple devient alors inférieure à la température réelle de la flamme. Pour compenser ces pertes, une correction a

été réalisée. Cette correction est effectuée en utilisant la méthode de compensation thermique par effet Joule proposée par (Bonne et al., 1960). L'idée de cette correction est d'utiliser l'effet Joule (à l'aide d'un courant électrique qui traverse le thermocouple) pour compenser exactement les pertes radiatives afin d'accéder à la température réelle des gaz de la flamme.

Lors de l'équilibre thermique, le bilan de transfert de chaleur au niveau du thermocouple **dans la flamme** avec la compensation électrique peut être écrit par l'équation suivante :

$$h \times (T_g - T_t) + RI^2 = \varepsilon \times \sigma \times (T_t^4 - T_0^4) \quad (\text{eq.2.4})$$

\swarrow
 Energie reçue par
convection

\downarrow
 Energie reçue par
effet Joule

\downarrow
 Energie perdue
par radiation

Avec :

h : Coefficient d'échange de chaleur par convection ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

R : Résistance électrique du thermocouple (Ω)

I : Intensité du courant électrique qui parcourt le thermocouple (A)

T_g : Température des gaz de la flamme (K)

T_t : Température du thermocouple (K)

ε : Coefficient d'émission du thermocouple

σ : Constante de Stephan-Boltzmann ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$)

T_0 : Température de la paroi qui absorbe l'énergie rayonnée (K)

Il s'avère donc nécessaire de calibrer sous vide le thermocouple pour éliminer le terme de convection. Lorsque le thermocouple est placé **sous vide pour l'étalonnage**, l'apport extérieur d'énergie par le gaz (convection) est nul, l'équation (eq.2.4) devient :

$$RI^2 = \varepsilon \times \sigma \times (T_t^4 - T_0^4) \quad (\text{eq.2.5})$$

On peut alors tracer la courbe de l'énergie électrique en fonction de la perte de chaleur par radiation. La Figure 2.12 illustre la courbe de compensation électrique sous vide (étalonnage sous vide) et en flamme (à différentes hauteurs) du thermocouple utilisé pour la flamme de 2-méthyltétrahydrofurane (MTHF).

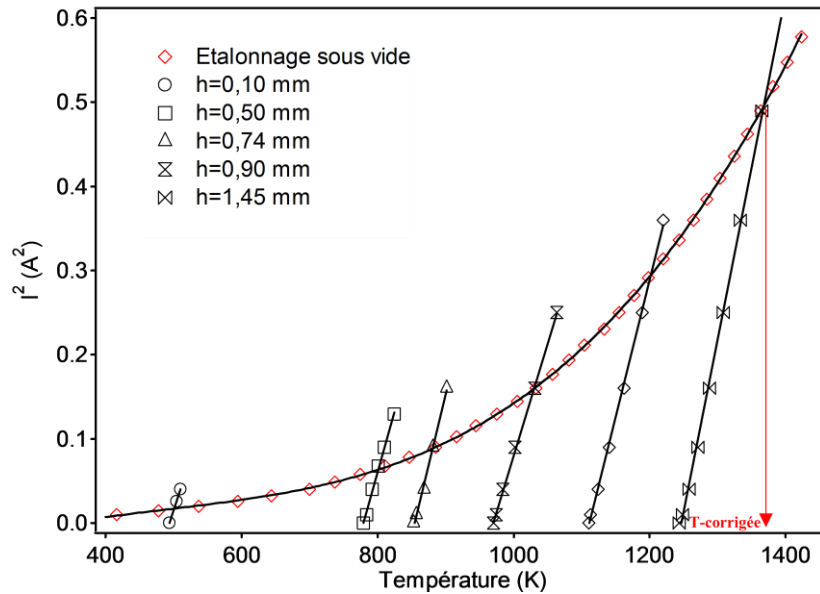


Figure 2.12. Courbes d'étalonnage sous vide et de compensation électrique à différentes positions dans la flamme MTHF/O₂/Ar ($\phi=1$).

Lorsque l'énergie apportée par effet Joule compense exactement l'énergie perdue par radiation, on a $T_t = T_g$, ce qui correspond au point d'intersection des deux courbes tracées (compensation électrique sous vide et en flamme). La température réelle de la flamme est déterminée en reportant l'abscisse du point d'intersection des courbes $I^2 = f(T_t)$.

Malgré une température de fusion élevée, le filament de thermocouple ne peut pas supporter une température supérieure à ~ 1900 - 2000 K. Il pourrait être cassé lors d'une exposition prolongée à haute température. En conséquence, dans la zone chaude de la flamme ($T \geq 1700$ K), le courant d'électricité de compensation est arrêté. A partir de ce moment-là, la température réelle de flamme ne peut plus être déterminée directement par l'intersection des courbes de compensation électrique. Cependant, pour déterminer la température réelle de cette zone-là, nous pouvons utiliser une corrélation entre la température non corrigée ($T_{\text{non corrigée}}$) et la température corrigée ($T_{\text{corrigée}}$) du thermocouple. Il est possible d'effectuer une régression linéaire basée sur les températures plus basses de la flamme que l'on extrapole aux températures plus élevées : $T_{\text{corrigée}} = a \times T_{\text{non corrigée}} + b$, où a , b sont les constantes déterminées expérimentalement. La Figure 2.13 illustre cette régression de température dans la flamme de MTHF.

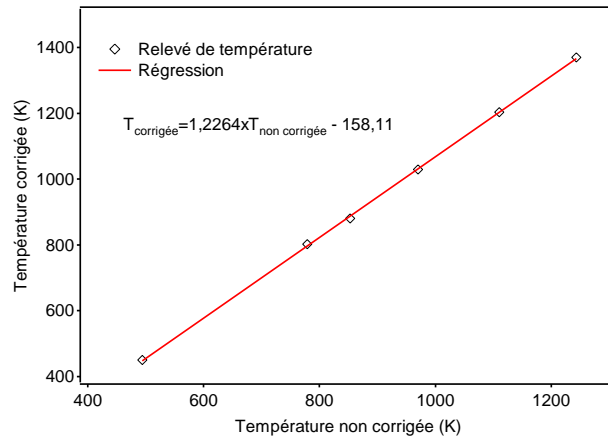


Figure 2.13. Droite de régression de la température corrigée en fonction de la température non corrigée pour la flamme MTHF/O₂/Ar (φ=1).

Les profils de température corrigée et non corrigée des pertes par radiation en absence de sonde pour la flamme MTHF/O₂/Ar (φ=1) sont présentés sur la Figure 2.14 comme exemple.

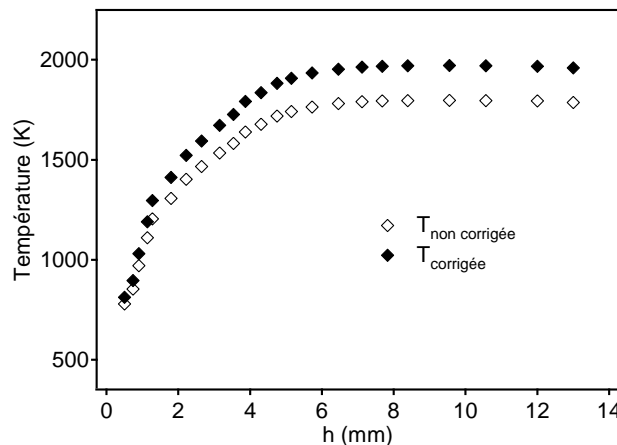


Figure 2.14. Profils de température non corrigée et corrigée des pertes de chaleur par radiation dans une flamme MTHF/O₂/Ar (φ=1) sans sonde de prélèvement.

L'incertitude sur la mesure de la température est d'environ ±100 K dans les gaz brûlés. Dans la zone des gaz frais, il y a une incertitude de ±0,05 mm sur la position du profil de température dans la direction perpendiculaire à la surface du brûleur.

2.5.2. Mesure de la température au PC1-Bielefeld

Comme nous présentons dans ce mémoire des profils de température obtenus à Bielefeld, nous donnons ici une brève description de la méthode utilisée. Cette méthode a été détaillée dans les études précédentes de l'équipe de Bielefeld (Oßwald, 2009), (Lucassen, 2011), (Schenk et al., 2013a).

Les profils de température ont été calculés en se basant sur la variation du débit des gaz prélevés avec leurs températures (T). En supposant que la vitesse de pompage est

constante, le débit des gaz à travers l'orifice de la sonde de prélèvement est proportionnel à la pression de la première chambre de prélèvement (p_{1st}) qui peut être exprimée par :

$$p_{1st} = C \sqrt{\frac{\gamma}{MT}} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^Z \quad (\text{eq.2.6})$$

$$\text{avec : } Z = \frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}$$

Ici :

\overline{M} est la masse molaire moyenne des gaz prélevés. Elle est calculée à partir de la masse molaire des espèces majoritaires (carburant, O₂, Ar, CO₂, H₂O, H₂ et CO). Notons que la fraction molaire de ces espèces a été déterminée précédemment par la procédure décrite dans la section 2.4.3 et l'annexe D.

γ est le coefficient adiabatique, défini comme le rapport des capacités thermiques à pression constante et volume constant (C_p/C_v). Ce coefficient est proche de l'unité et donc a été mis égal à 1 lors de ce travail.

p_{1st} est mesurée à chaque prélèvement grâce à un capteur de pression.

C est une constante spécifique de l'appareil. Cette constante a été déterminée par la résolution de l'équation (eq.2.6) à l'aide d'une température mesurée dans la zone des gaz brûlés (à 25 mm au dessus du brûleur dans ce travail). Cette mesure a été effectuée par la technique laser, sans sonde de prélèvement. Notons que nous n'avons pas participé à cette mesure à Bielefeld. Par conséquent cette technique n'est pas décrite dans ce mémoire.

Une fois que la constante C est connue, avec \overline{M} et p_{1st} étant déterminés à chaque hauteur au dessus du brûleur, la température peut facilement être calculée grâce à l'équation (eq.2.6). L'incertitude sur la mesure de la température est d'environ 5%.

2.6. Choix des conditions opératoires

Les conditions opératoires doivent satisfaire à certains éléments suivants :

- La richesse et la dilution des flammes ne sont pas trop loin de la zone de fonctionnement des moteurs.
- La flamme doit être stable.
- Le front de flamme est suffisamment éloigné de la surface du brûleur pour avoir une bonne résolution spatiale dans la mesure par la sonde de prélèvement.
- Entre les différents carburants et entre les différentes richesses, les conditions opératoires sont choisies les plus similaires possibles pour faciliter une comparaison.

Les conditions opératoires des flammes étudiées dans ce travail sont récapitulées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3. Récapitulation des conditions opératoires des flammes étudiées dans ce travail.

	φ^1	$D_{\text{brûleur}}^2$ (mm)	Débits gazeux (NL/min)			P (Torr)	Rapport C/O	Dilution ³	Vitesse des gaz au brûleur ⁴ (cm s ⁻¹)
			Carburant	O ₂	Ar				
Flamme de méthane									
Nancy	1,0	60	0,583	1,17	4,13	50	0,25	78%	64
Flamme de méthane/éthanol									
Nancy	1,0	60	0,406 ⁶ 0,122 ⁶	1,18	4,17	50	0,26	78%	64
Flamme d'éthanol									
Nancy	0,7	60	0,287	1,23	4,36	50	0,21	78%	64
	1,0	60	0,402	1,20	4,27	50	0,29	78%	64
	1,3	60	0,512	1,18	4,19	50	0,36	78%	64
Flamme de THF									
Nancy	0,7	60	0,166	1,30	4,62	50	0,24	78%	67
	1,0	60	0,234	1,29	4,56	50	0,33	78%	67
	1,3	60	0,301	1,27	4,51	50	0,42	78%	67
Flamme de MTHF									
Nancy	0,7	60	0,155	1,55	4,42	50	0,24	74%	67
	1,0	60	0,187	1,31	4,64	50	0,33	78%	67
	1,3	60	0,272	1,47	4,40	50	0,42	75%	67
Flamme de THP									
Nancy	1,0	60	0,187	1,31	4,64	50	0,33	78%	67
	1,3	60	0,241	1,30	4,60	50	0,42	78%	67
Flamme de furane									
Bielefeld ⁵	1,0	64	0,415	1,87	2,28	15	0,40	50%	146
	1,7	64	0,625	1,65	2,28	30	0,64	50%	73
Nancy	1,7	60	0,549	1,45	2,00	30	0,64	50%	73
Flamme de MF									
Bielefeld ⁵	1,0	64	0,326	1,95	2,28	15	0,39	50%	146
	1,7	64	0,503	1,78	2,28	30	0,62	50%	73
Nancy	1,7	60	0,442	1,56	2,00	30	0,62	50%	73
Flamme de DMF									
Bielefeld ⁵	1,0	64	0,268	2,01	2,28	15	0,38	50%	146
	1,7	64	0,421	1,86	2,28	30	0,61	50%	73
Nancy	1,7	60	0,370	1,63	2,00	30	0,61	50%	73

¹ Richesse=[(%carburant/%oxygène)_{expérimental}]/[(%carburant/%oxygène)_{stoechiométrique}].

² Diamètre du brûleur.

³ Dilution=Ar/(Ar+O₂); cependant pour les flammes de furane, de MF et de DMF la dilution est calculée comme suit:
Dilution=Ar/(Ar+O₂+Carburant).

⁴ A température de 333 K et pression de la chambre de combustion.

⁵ Les flammes de furane et de DMF ont été mesurées respectivement par le Dr. Dong Liu et par le Dr. Casimir Togbé en utilisant l'EI-MBMS à Bielefeld, tandis que je me suis occupé des mesures pour les flammes de MF en utilisant cette même technique EI-MBMS. Les flammes de MF sont groupées en même projet "furanés" avec les flammes de furane et de DMF. En outre, les flammes riches ont été étudiées en utilisant les deux dispositifs (EI-MBMS à Bielefeld et GC à Nancy). Par conséquent, nous présentons dans ce tableau les conditions opératoires de toutes les flammes étudiées à Bielefeld pour que nous ayons une vue globale sur ce projet "furanés". Mais, il est à noter que seuls les résultats des flammes riches de furane et de DMF ($\varphi=1,7$) seront présentés dans ce rapport (chapitre 4).

⁶ Méthane=0,406 ; éthanol=0,122.

Chapitre 3. Etude de la combustion de l'éthanol en flamme laminaire pré-mélangée

L'éthanol (C_2H_5OH) est actuellement l'un des biocarburants les plus utilisés dans les moteurs à combustion interne. Dans le but de mieux comprendre la chimie de la combustion de l'éthanol, l'oxydation de ce composé a été étudiée en flamme à basse pression. Ce chapitre exposera préalablement les conditions opératoires et les résultats expérimentaux obtenus en flamme plate de pré-mélange d'éthanol pur ou en mélange avec le méthane. Les résultats expérimentaux se composent des profils de fraction molaire de 20 espèces mesurées, par les chromatographes en ligne, en fonction de la hauteur (h) au dessus du brûleur. Le développement et la validation d'un nouveau mécanisme d'oxydation à haute température de l'éthanol seront ensuite présentés et discutés.

Les travaux de ce chapitre ont fait l'objet de deux publications dans les journaux *Combustion, Explosion, and Shock Waves* (49, 11-18, 2013) et *Energy & Fuels* (27, 2226-2245, 2013).

3.1. Conditions opératoires

Cinq flammes plates laminaires pré-mélangées, comprenant une flamme de méthane pur ($\phi=1$), une flamme de mélange éthanol/méthane ($\phi=1$) et trois flammes d'éthanol pur ($\phi=0,7$; 1 ; $1,3$), ont été étudiées. La dilution (78%), la pression (50 Torr (6,7 kPa)) et la vitesse des gaz ($\sim 64 \text{ cm s}^{-1}$) sont similaires pour les cinq flammes. Pour la flamme de mélange, le rapport éthanol/méthane choisi est de 30%. Les flammes ont été stabilisées sur un brûleur McKenna maintenu à 333 K. La température de l'évaporateur et de la ligne d'alimentation ont été fixées respectivement à 373 K et 333 K. Le dispositif expérimental et les techniques d'analyse associées ont été décrits dans le chapitre 2.

Le méthane (pureté de 99,95%) a été fourni par Alphagaz-Air Liquide, le dioxygène et l'argon ont été fournis par Messer avec une pureté de 99,995% et 99,999% respectivement. L'éthanol liquide a été fourni par Sigma-Aldrich avec une pureté supérieure à 99,5%.

Les conditions opératoires sont récapitulées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Conditions opératoires utilisées pour l'étude des flammes éthanol/méthane/oxygène/argon.

Type de flamme	ϕ	Débits gazeux (NL/min)				P (Torr)	Rapport C/O	Dilution ¹	Vitesse des gaz au brûleur ² (cm s^{-1})
		C_2H_5OH	CH_4	O_2	Ar				
Flamme de méthane	1,0	0,0	0,583	1,17	4,13	50	0,25	78%	64
Flamme dopée	1,0	0,122*	0,406*	1,18	4,17	50	0,26	78%	64
Flamme d'éthanol	1,0	0,402	0,0	1,20	4,27	50	0,29	78%	64
	1,3	0,512	0,0	1,18	4,19	50	0,36	78%	64
	0,7	0,287	0,0	1,23	4,36	50	0,21	78%	64

¹ Dilution= $Ar/(Ar+O_2)$.

² A une température de 333 K et une pression de la chambre de combustion de 50 Torr ($\sim 6,7 \text{ kPa}$).

* Rapport éthanol/méthane=30%.

3.2. Résultats expérimentaux

La vérification des bilans de matière a été réalisée pour toutes les flammes. Les profils de température ont été mesurés en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement. Les profils de fraction molaire en fonction de la hauteur au dessus du brûleur (h) ont été obtenus pour 20 espèces stables identifiées de C_0 à C_3 (hydrocarbonées et oxygénées).

3.2.1. Bilan de matière

Afin d'apprécier la fiabilité des résultats expérimentaux obtenus, nous avons vérifié le bilan de matière en atomes de carbone (C), d'oxygène (O) et d'hydrogène (H) aussi bien dans le front de flamme que dans la zone des gaz brûlés. Notons que dans ce travail les profils de fraction molaire de l'argon et de l'eau ont pu être déterminés expérimentalement par GC. Pour cette vérification du bilan de matière, une comparaison entre les flux d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène entrant ($F_{i-entrée}$, avec $i=C, H, O$) et les flux d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène aux différentes hauteurs dans la flamme ($F_{i-sortie}$) a été réalisée. La fraction molaire de l'argon mesurée (X_{Ar}) permet de prendre en compte la variation du flux molaire total en fonction de la distance au brûleur.

Les flux d'atomes de carbone ($F_{C-entrée}$), d'oxygène ($F_{O-entrée}$) et d'hydrogène ($F_{H-entrée}$) entrant sont respectivement égaux à la somme des flux molaires des espèces carbonées, oxygénées et hydrogénées entrant dans le brûleur, pondérés respectivement par le nombre d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène contenus dans chaque espèce. Nous présentons ci-dessous un exemple des calculs des $F_{C-entrée}$, $F_{O-entrée}$ et $F_{H-entrée}$, pour le cas de la flamme de mélange éthanol/méthane :

$$F_{C-entrée} = F_{CH_4} + 2 \times F_{C_2H_5OH} \quad (\text{eq.3.1})$$

$$F_{O-entrée} = 2 \times F_{O_2} + F_{C_2H_5OH} \quad (\text{eq.3.2})$$

$$F_{H-entrée} = 4 \times F_{CH_4} + 6 \times F_{C_2H_5OH} \quad (\text{eq.3.3})$$

Les flux d'atome de carbone ($F_{C-sortie}$), d'oxygène ($F_{O-sortie}$) et d'hydrogène ($F_{H-sortie}$) aux différentes hauteurs dans la flamme sont respectivement égaux à la somme des flux molaires des espèces carbonées, oxygénées et hydrogénées formées dans la flamme, pondérés respectivement par le nombre d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène contenus dans chaque espèce. Nous présentons ci-dessous un exemple des calculs des $F_{C-sortie}$, $F_{O-sortie}$ et $F_{H-sortie}$ dans la zone des gaz brûlés où les produits sont CO_2 , H_2O , CO , H_2 et éventuellement O_2 . Les $F_{C-sortie}$, $F_{O-sortie}$ et $F_{H-sortie}$ peuvent être calculés selon les équations (eq.3.4), (eq.3.5), (eq.3.6), respectivement :

$$F_{C-sortie} = F_{CO_2} + F_{CO} \quad (\text{eq.3.4})$$

$$F_{O\text{-sortie}} = 2 \times F_{CO_2} + F_{CO} + F_{H_2O} + 2 \times F_{O_2} \quad (\text{eq.3.5})$$

$$F_{H\text{-sortie}} = 2 \times F_{H_2O} + 2 \times F_{H_2} \quad (\text{eq.3.6})$$

Le Tableau 3.2 présente les bilans de matière réalisés dans la zone de réaction et dans la zone des gaz brûlés pour les cinq flammes étudiées. Dans ce tableau, $[F_{i\text{-sortie}}/X_{Ar}] / [F_{i\text{-entrée}}/X_{Ar}]_0$ est le rapport entre les flux d'atomes de carbone, d'oxygène ou d'hydrogène sortant divisé par la fraction molaire de l'argon (X_{Ar}) à la hauteur h et les flux d'atomes de carbone, d'oxygène ou d'hydrogène entrant divisé par la fraction molaire de l'argon à l'entrée.

Tableau 3.2. Vérification des bilans de carbone, d'oxygène et d'hydrogène pour les flammes éthanol/méthane/oxygène/argon.

Flamme	Bilan de	$[F_{i\text{-sortie}}/X_{Ar}] / [F_{i\text{-entrée}}/X_{Ar}]_0$ (Zone de réaction, $h \sim 1\text{-}2$ mm)	$[F_{i\text{-sortie}}/X_{Ar}] / [F_{i\text{-entrée}}/X_{Ar}]_0$ (Zone des gaz brûlés, $h \sim 8\text{-}8,2$ mm)
Flamme de méthane ($\varphi=1$)	C	0,95	1,01
	O	0,89	0,93
	H	0,94	0,93
Flamme dopée ($\varphi=1$)	C	0,94	1,05
	O	0,92	1,10
	H	0,89	0,95
Flamme d'éthanol ($\varphi=0,7\text{-}1,3$)	C	1,02 ($\varphi=0,7$) ; 1,06 ($\varphi=1$) ; 1,02 ($\varphi=1,3$)	1,04 ($\varphi=0,7$) ; 1,06 ($\varphi=1$) ; 1,05 ($\varphi=1,3$)
	O	0,87 ($\varphi=0,7$) ; 0,93 ($\varphi=1$) ; 0,91 ($\varphi=1,3$)	0,96 ($\varphi=0,7$) ; 1,05 ($\varphi=1$) ; 1,06 ($\varphi=1,3$)
	H	1,06 ($\varphi=0,7$) ; 1,15 ($\varphi=1$) ; 1,12 ($\varphi=1,3$)	0,91 ($\varphi=0,7$) ; 0,99 ($\varphi=1$) ; 1,06 ($\varphi=1,3$)

Le Tableau 3.2 montre que les bilans de matière bouclent correctement en particulier pour le bilan de carbone. L'écart entre le flux à l'entrée et aux différentes hauteurs dans la flamme est de $\sim 1\text{-}6\%$ pour le carbone, de $\sim 5\text{-}11\%$ pour l'oxygène et de $\sim 6\text{-}15\%$ pour l'hydrogène. Ces écarts sont essentiellement liés à l'incertitude des chromatographes et de tous les éléments associés dans le dispositif expérimental (RDMs, capteurs de pression, méthodes d'étalonnage, etc.). A cause d'une incertitude plus élevée sur la mesure de la fraction molaire d'eau, de dihydrogène et de dioxygène, les écarts sur le bilan d'oxygène et d'hydrogène sont un peu plus élevés que celui sur le bilan de carbone.

Dans le but de tester notre méthode expérimentale, nous avons également réalisé des mesures dans une flamme stoechiométrique d'éthanol dans des conditions opératoires similaires à celles utilisées par Leplat et al. (2011) ($\varphi=1$, dilution=78%, $P=37,5$ Torr). Notons que dans l'expérience de Leplat et al. (2011), l'EI-MBMS couplée avec un cône de prélèvement a été utilisée comme technique d'analyse. Un accord global correct entre les profils de fraction molaire des espèces obtenues dans les deux études est observé dans les limites d'incertitudes des mesures par PI-MBMS, même si la flamme dans notre expérience est plus proche du brûleur que celle dans l'expérience de Leplat et al. (2011) (voir les figures présentées dans l'annexe E). La différence dans la position de la flamme est causée

par une différence de la taille de la sonde de prélèvement entre les deux expériences. Ce même phénomène est discuté dans les sections 2.4.3 et 4.3.1.

3.2.2. Profils de température et d'espèces

La Figure 3.1 présente les profils de température mesurés en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement pour les cinq flammes étudiées. Cette figure montre que la présence de la sonde provoque une diminution de la température. En absence de sonde, les plus faibles températures mesurées sont de $\sim 500-700$ K au plus près du brûleur ($h \sim 0,3-0,4$ mm). A cause de la taille du thermocouple utilisé, il n'a pas été possible de mesurer des températures plus près du brûleur. Les températures maximales mesurées sont assez similaires pour les cinq flammes et sont de l'ordre de 2100 K dans la zone des gaz brûlés ($h > 6$ mm).

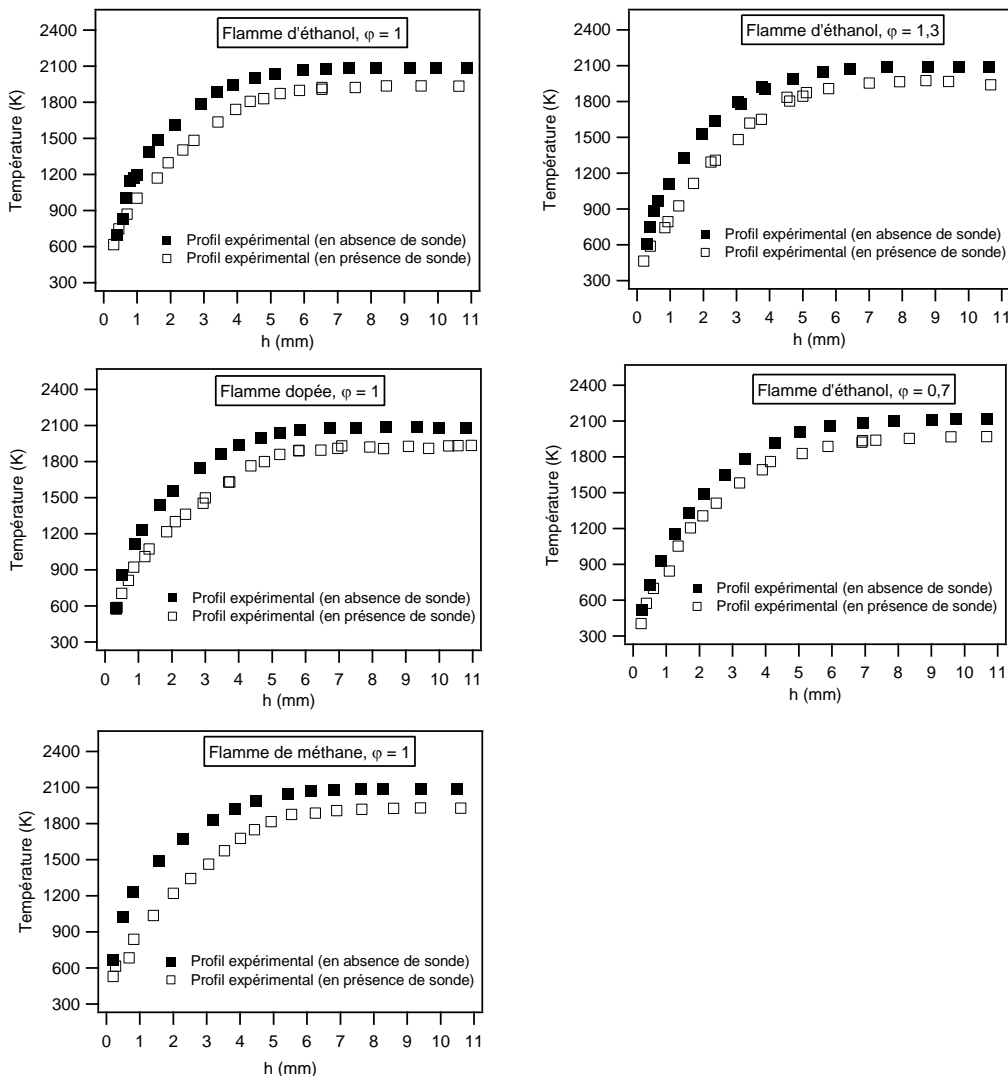


Figure 3.1. Profils de température mesurés dans les flammes éthanol/méthane/oxygène/argon, sans et avec la sonde de prélèvement.

Les Figures 3.2 à 3.12 présentent l'évolution de la fraction molaire des espèces en C_0-C_3 en fonction de la distance au brûleur (h) pour les cinq flammes. Les symboles représentent les résultats expérimentaux et les lignes représentent les résultats de simulation. Seuls les résultats expérimentaux sont décrits dans cette section, les résultats de simulation seront présentés dans la section 3.4. L'ensemble des figures montre que les profils de fraction molaire de la plupart des intermédiaires atteignent leur maximum à $h \sim 1-3$ mm.

Les Figures 3.2 et 3.3 présentent la consommation des deux combustibles (éthanol et méthane) et du comburant (dioxygène), et l'évolution de la fraction molaire du diluant (argon). La Figure 3.2 montre que la consommation de l'éthanol est rapide, sa présence n'est plus détectable à $h \sim 2,5-2,8$ mm, tandis que le méthane reste détectable jusqu'à $h \sim 3,5$ mm. Leurs concentrations au départ différentes, leurs réactivités différentes et leurs vitesses de flamme différentes ($36,3$ et $41,2$ cm s^{-1} respectivement pour le méthane et l'éthanol à $\phi=1$, $T=298$ K et $P=101$ kPa (Dirrenberger et al., 2011), (Dirrenberger et al., 2014)), sont la raison de cette différence dans leurs profils de consommation (Figure 3.2).

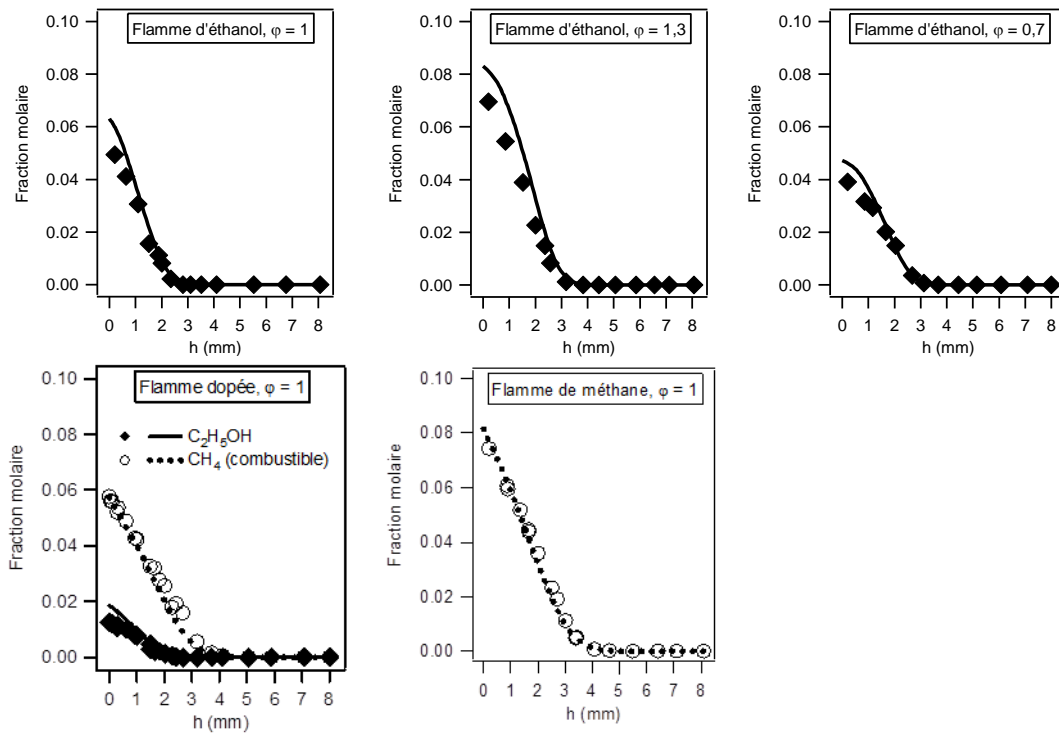


Figure 3.2. Profils de fraction molaire des combustibles (éthanol et méthane). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

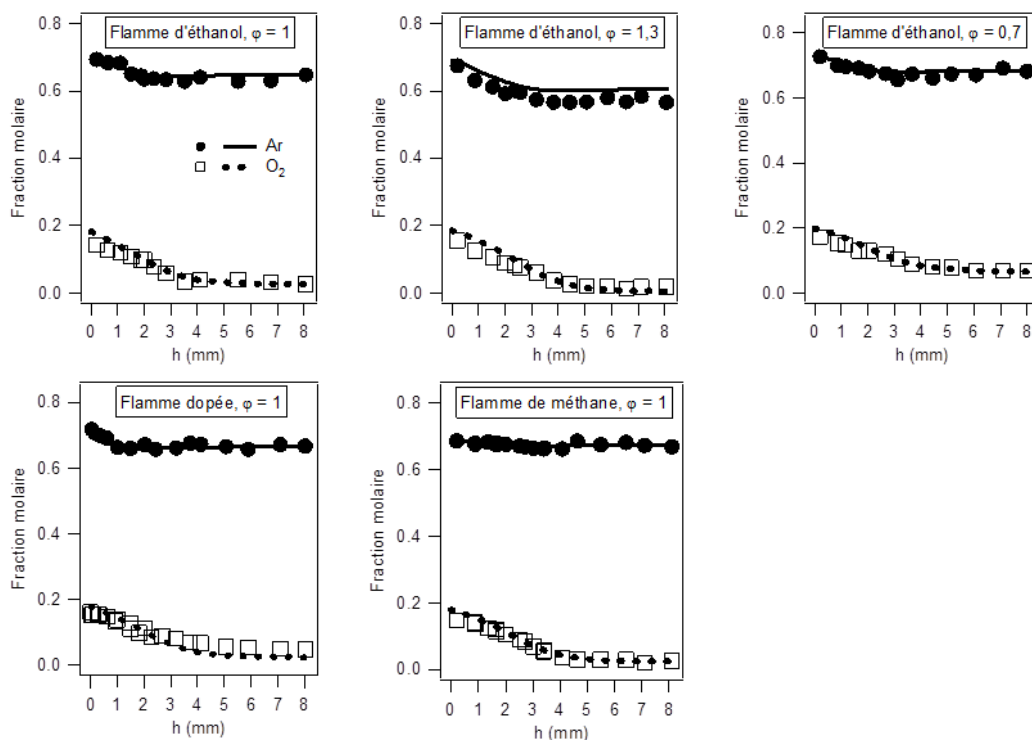


Figure 3.3. Profils de fraction molaire du dioxygène (O₂) et de l'argon (Ar). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

Alors que le nombre de moles d'argon ne change pas (car l'argon est inerte), sa fraction molaire diminue avec l'augmentation de la distance au brûleur (Figure 3.3) car le nombre de moles total augmente. La Figure 3.3 montre que dans les flammes stœchiométriques et pauvres il y a une fraction molaire résiduelle notable de dioxygène restant dans les gaz brûlés, mais ce n'est pas le cas pour la flamme riche.

Les Figures 3.4 et 3.5 présentent les profils de fraction molaire des principaux produits finaux, comprenant le dioxyde de carbone (CO₂), l'eau (H₂O), le dihydrogène (H₂) et le monoxyde de carbone (CO). Entre les cinq flammes, la fraction molaire maximale de CO₂ dans la flamme stœchiométrique d'éthanol est la plus élevée (~0,087 à $h=8,0$ mm) (Figure 3.4). H₂ et CO sont deux des principaux produits finaux, mais leur comportement ressemble à celui des espèces intermédiaires de la combustion. En effet, les profils d'H₂ (Figure 3.5) présentent un maximum marqué à $h=2,5$ mm dans la flamme l'éthanol stœchiométrique, et à $h=3,0$ mm dans les autres flammes. La fraction molaire d'H₂ dans la flamme riche est la plus élevée (~0,073 à $h=3,0$ mm) par rapport à celle dans les autres flammes. Les profils de CO (Figure 3.5) atteignent leur maximum à 2,8 mm dans la flamme stœchiométrique d'éthanol et à 3,5 mm dans les autres flammes. La fraction molaire maximale de CO dans la flamme riche est la plus élevée (~0,105 à $h=3,5$ mm) en comparaison avec celle dans les autres flammes. Il y a une importante fraction molaire de CO et d'H₂ restant dans les gaz brûlés.

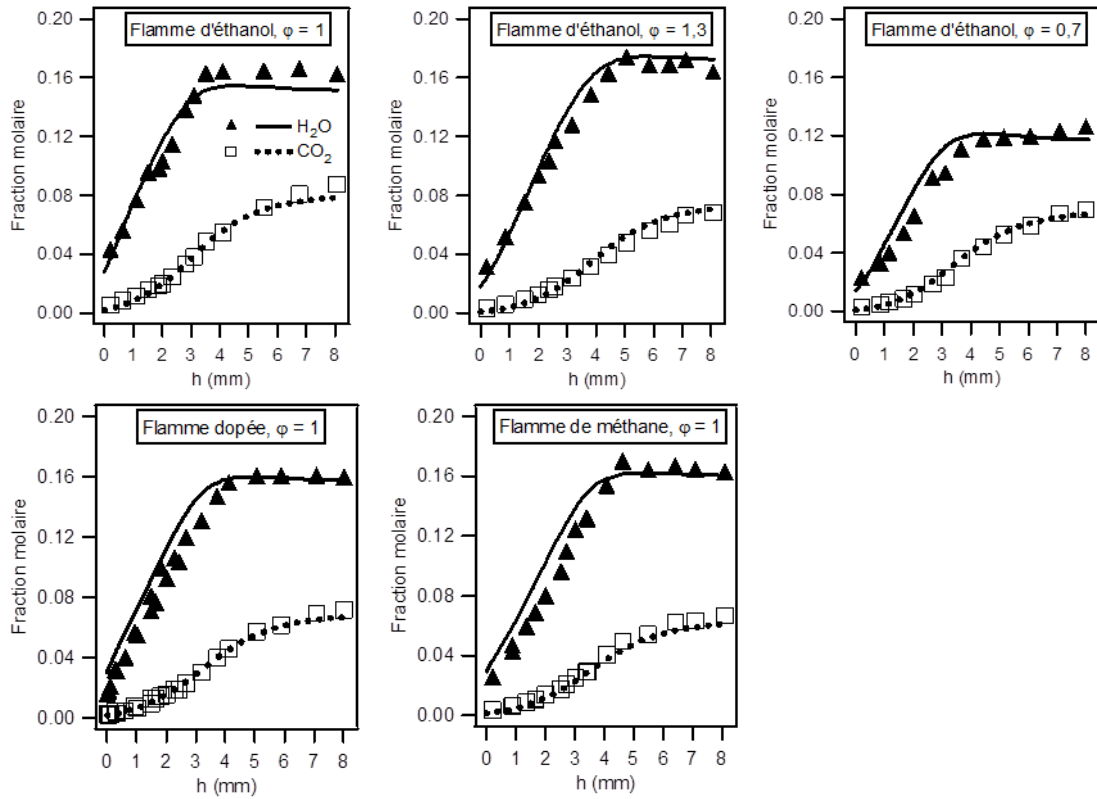


Figure 3.4. Profils de fraction molaire du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

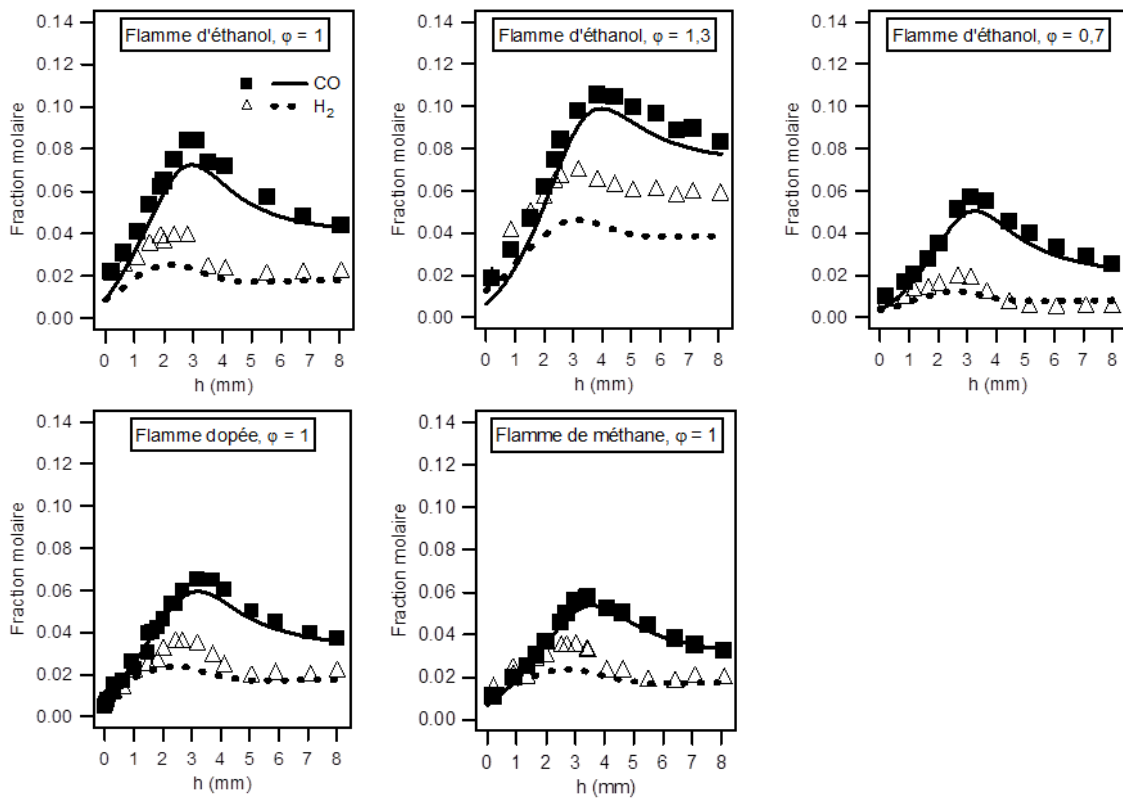


Figure 3.5. Profils de fraction molaire du monoxyde de carbone (CO) et du dihydrogène (H_2). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

Les profils de fraction molaire de CH_4 (intermédiaire) sont présentés sur la Figure 3.6. Dans la flamme stœchiométrique d'éthanol, le profil de CH_4 affiche un maximum marqué à 2,0 mm, et ceux dans les flammes d'éthanol riche et pauvre atteignent leur maximum à 2,5 mm. La fraction molaire de CH_4 dans la flamme riche est la plus élevée (4200 ppm à 2,5 mm), suivie par celles dans la flamme stœchiométrique d'éthanol (2670 ppm à 2,0 mm) et celle dans la flamme pauvre d'éthanol (1560 ppm à 2,5 mm).

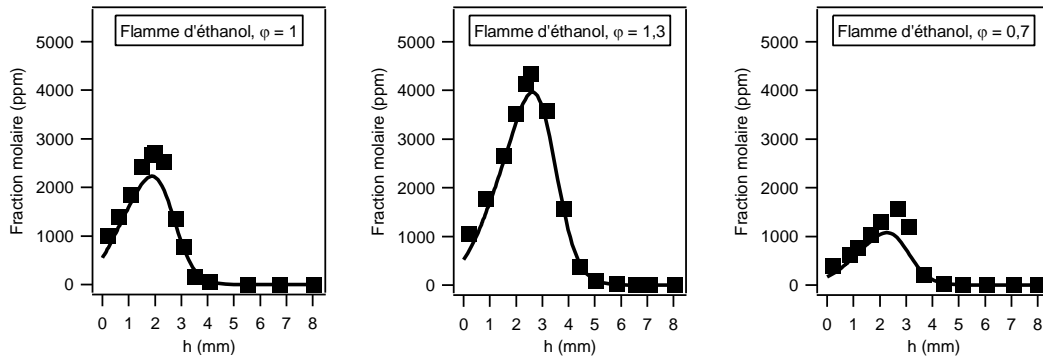


Figure 3.6. Profils de fraction molaire du méthane (CH_4) (intermédiaire). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

Les profils de fraction molaire des intermédiaires en C_2 (non oxygénés), c'est-à-dire l'éthane (C_2H_6), l'éthylène (C_2H_4) et l'acétylène (C_2H_2) sont présentés sur la Figure 3.7. La fraction molaire de ces espèces augmente avec l'augmentation de la richesse. Entre les trois flammes stœchiométriques, la fraction molaire maximale de C_2H_6 dans la flamme d'éthanol (1044 ppm) et dans la flamme de méthane (~1000 ppm) est très similaire, tandis que la formation de cette espèce est légèrement renforcée dans la flamme dopée (1206 ppm). C_2H_4 est l'intermédiaire en C_2 le plus important dans les flammes d'éthanol pur, avec une fraction molaire atteignant un maximum de 7500 ppm (à $h=2,5$ mm), de 5070 ppm (à $h=2$ mm), et de 3200 ppm (à $h=2,5$ mm) pour les conditions riche, stœchiométrique et pauvre respectivement. Dans la flamme de méthane pur, C_2H_6 est l'intermédiaire en C_2 le plus abondant et se forme en premier. La fraction molaire maximale de C_2H_2 est considérablement augmentée dans la flamme dopée (450 ppm à 2,5 mm) par rapport à celle mesurée dans la flamme de méthane pur (185 ppm à 2,8 mm), cette espèce atteint un niveau encore plus élevé dans les flammes d'éthanol pur. Notons que C_2H_2 est considéré comme un précurseur de suie très important dans une variété de flammes d'hydrocarbures, car il conduit à la formation de benzène et de composés aromatiques, ce qui est la première étape vers la production de la suie (Xu et al., 1998).

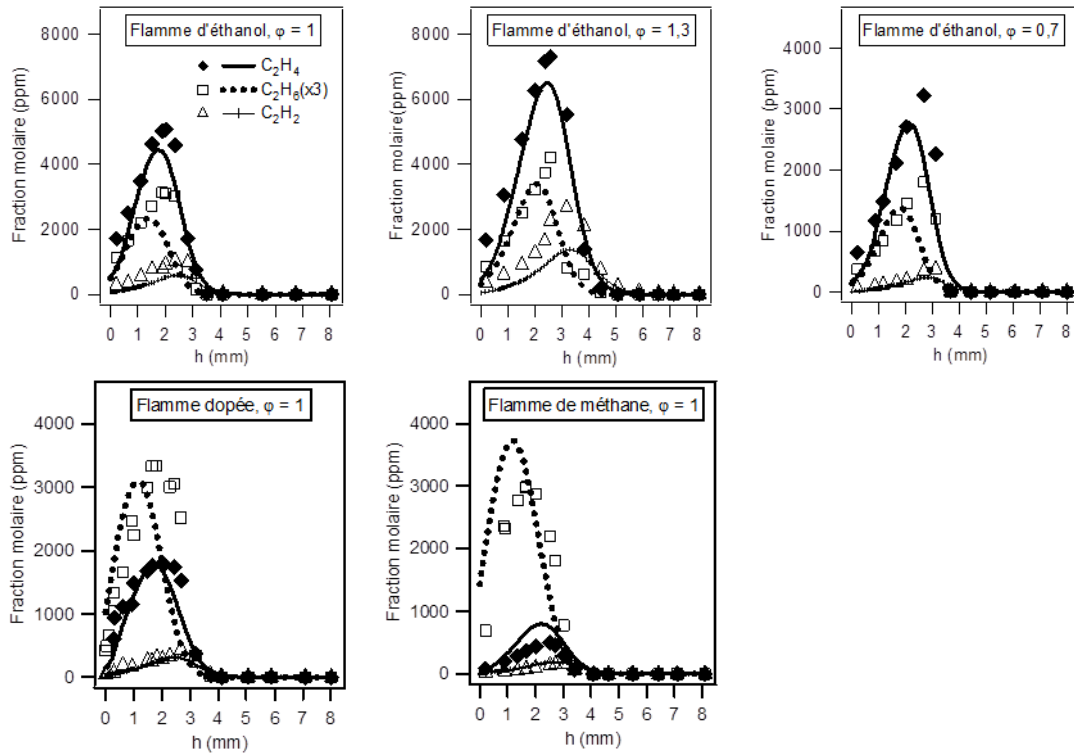


Figure 3.7. Profils de fraction molaire de l'éthane (C_2H_6), de l'éthylène (C_2H_4) et de l'acétylène (C_2H_2). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

Les Figures 3.8 et 3.9 présentent les profils de fraction molaire des intermédiaires en C_3 non oxygénés : le propane (C_3H_8), le propène (C_3H_6), le propyne (pC_3H_4) et l'allène (aC_3H_4). Ces figures montrent que les espèces en C_3 sont détectées avec des fractions molaires plus faibles par rapport aux espèces en C_2 . La fraction molaire de ces espèces en C_3 mesurées dans la flamme riche est la plus élevée (73 ppm à 2,5 mm pour C_3H_8 , 155 ppm à 2,5 mm pour C_3H_6 , 17 ppm pour pC_3H_4 et 8 ppm pour aC_3H_4). La concentration de propyne et d'allène dans la flamme de méthane pur est inférieure à la limite de détection du chromatographe.

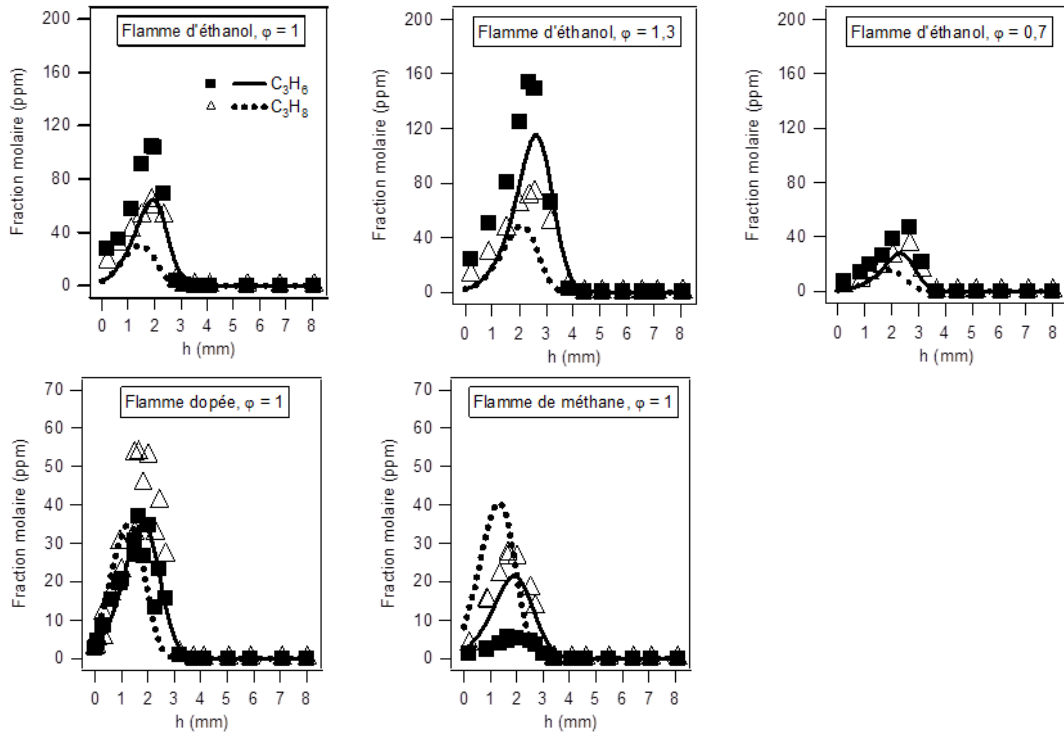


Figure 3.8. Profils de fraction molaire du propane (C_3H_8) et du propène (C_3H_6). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

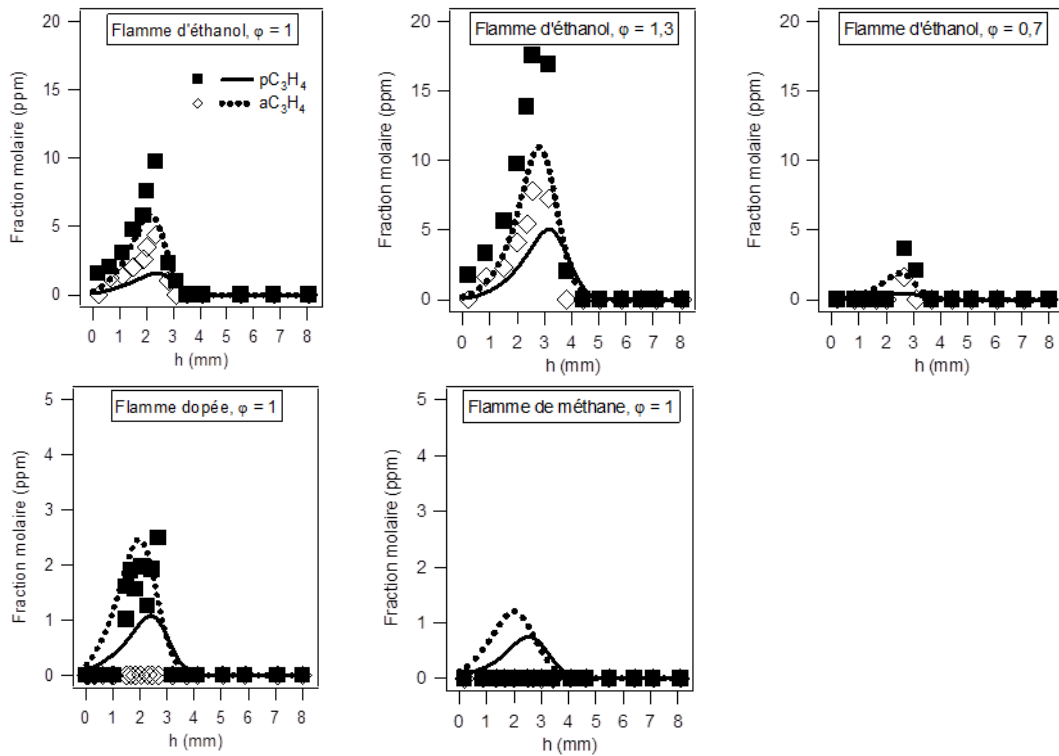


Figure 3.9. Profils de fraction molaire de l'allène (aC_3H_4) et du propyne (pC_3H_4). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

Les profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés sont présentés sur les Figures 3.10-3.12. Le formaldéhyde (HCHO) et l'acétaldéhyde (CH_3CHO) (Figure 3.10) ont été quantifiés avec des fractions molaires élevées dans les flammes d'éthanol (1500-3000 ppm pour HCHO et 2000-6000 ppm pour CH_3CHO). Les profils de CH_3CHO atteignent leur maximum près du brûleur, autour de 1,0-1,8 mm au dessus du brûleur. La fraction molaire du diméthyléther (CH_3OCH_3) (Figure 3.11) dans la flamme stœchiométrique d'éthanol est la plus élevée (30 ppm à $h=1,1$ mm) par rapport à celle dans les autres flammes. Les espèces oxygénées en C_3 ont également été mesurées : l'acétone (CH_3COCH_3) et le propanal ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) (Figure 3.12), avec des fractions molaires de 30-50 ppm pour CH_3COCH_3 et de 10-30 ppm pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$. L'acétaldéhyde, l'acétone et le propanal n'ont pas été détectés dans la flamme de méthane pur. Dans la littérature, l'éthanol (alcool vinylique, $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$) a pu être détectée dans la flamme d'éthanol en utilisant la spectrométrie de masse avec photo-ionisation couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (PI-MBMS) (Xu et al., 2011), (Taatjes et al., 2006). Cette espèce n'a pas pu être mesurée par GC dans ce travail car elle est très réactive.

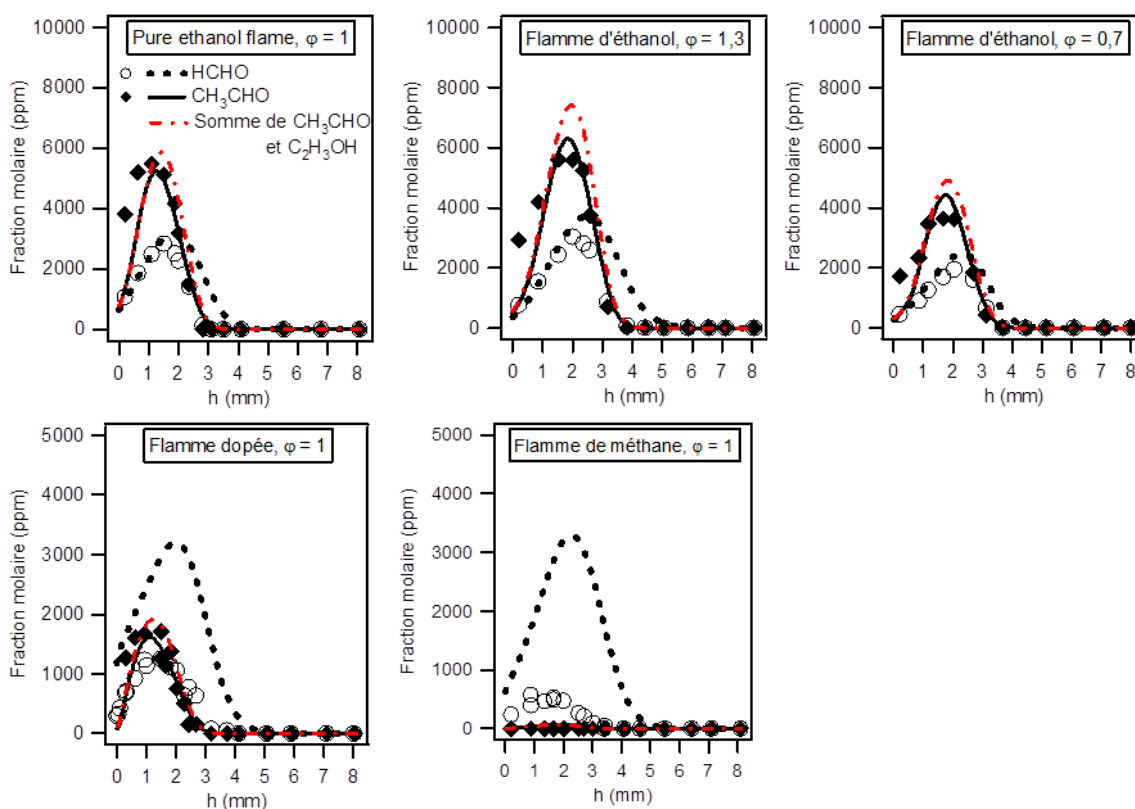


Figure 3.10. Profils de fraction molaire du formaldéhyde (HCHO) et de l'acétaldéhyde (CH_3CHO). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

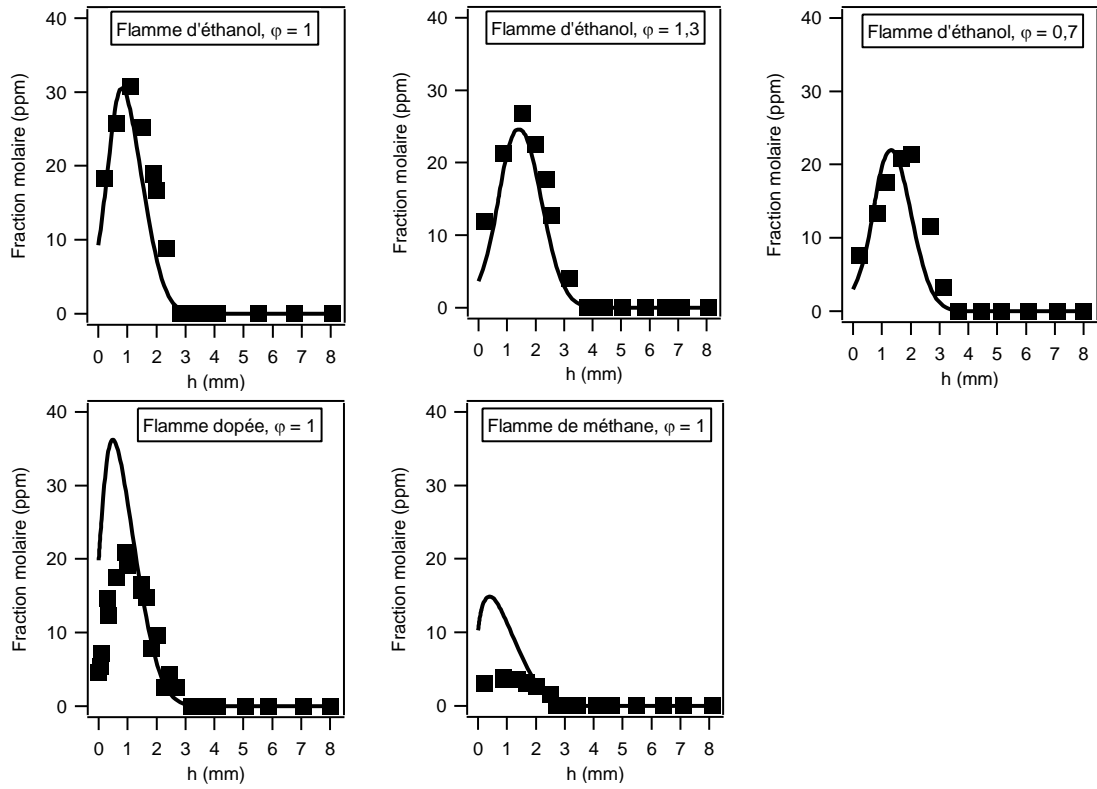


Figure 3.11. Profils de fraction molaire du diméthyléther (DME, CH_3OCH_3). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

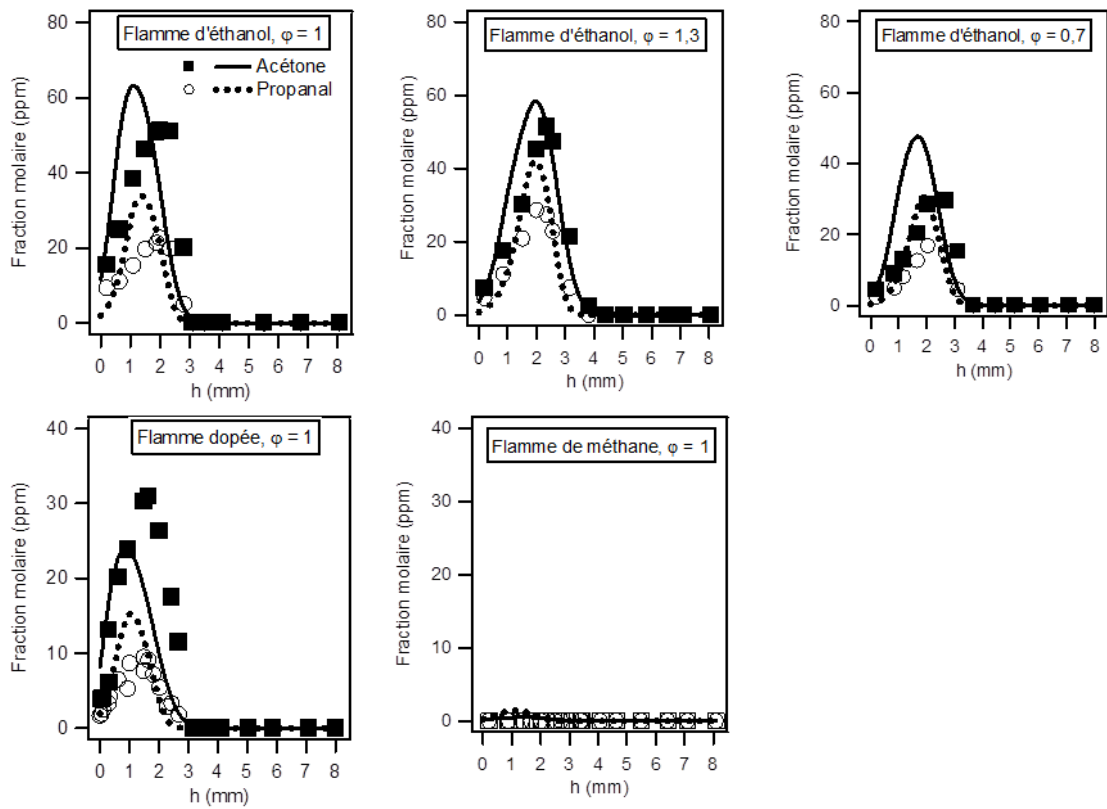


Figure 3.12. Profils de fraction molaire des composés oxygénés en C_3 : l'acétone (CH_3COCH_3) et le propanal ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

3.3. Description du mécanisme proposé

Un mécanisme cinétique détaillé a été écrit et puis validé en simulant des données expérimentales relatives à la combustion de l'éthanol. Le mécanisme d'oxydation de l'éthanol proposé se compose de deux parties : (i) la base de réactions des composés en C₀-C₄ du LRGP (Fournet et al., 1999), (Belmekki et al., 2002), (Gueniche et al., 2009) et (ii) un nouveau mécanisme d'oxydation de l'éthanol développé dans ce travail de thèse. La version complète de ce mécanisme se compose de 87 espèces et 760 réactions.

3.3.1. Base de réactions C₀-C₄

La base de réactions C₀-C₄ a été décrite en détails dans des travaux précédents de notre équipe (Gueniche, 2007), (Pousse, 2009). Cette base de réactions comprend une base de réactions des composés en C₀-C₂ et les réactions des composés insaturés en C₃-C₄. Cette base de réactions a été régulièrement actualisée, durant chaque étude, à partir des données cinétiques publiées dans la littérature. Pour les réactions dont la constante de vitesse dépend de la pression (phénomène de "fall-off"), le formalisme de Troe (1974) a été utilisé pour mieux tenir compte des effets de pression, et les coefficients d'efficacité des différents gaz ont également été ajoutés.

Au cours de ce travail de thèse, les réactions du diméthyléther (DME, CH₃OCH₃) ont été ajoutées dans la base de réactions afin de pouvoir prendre en compte la formation et la consommation de cette espèce détectée en flamme d'éthanol et de méthane. Le Tableau 3.3 présente les constantes cinétiques des réactions du DME ajoutées dans la base C₀-C₄. Le DME provient des combinaisons des radicaux méthyles (CH₃) et CH₃O (réaction D1). La constante cinétique de cette réaction provient de Zhao et al. (2008) à 10,1 kPa (76 Torr). Seulement les métathèses avec OH, H et O suivies de β-scission de liaison C–O (réactions D2-D4) ont été considérées comme principales voies de consommation du DME. Les constantes cinétiques utilisées pour ces métathèses proviennent de De Vries et al. (2011).

Tableau 3.3. Réactions du diméthyléther (DME, CH₃OCH₃). Les constantes cinétiques sont données sous la forme : $k=AT^n \exp(-E_a/RT)$ en cm³, mol, s, cal.

Réactions	A	n	E _a	Références/Notes	N°
CH ₃ OCH ₃ =CH ₃ O+CH ₃	9,44×10 ⁴⁷	-9,92	9,32×10 ⁴	(Zhao et al., 2008) ^a	(D1)
CH ₃ OCH ₃ +OH=>CH ₃ +HCHO+H ₂ O	6,32×10 ⁶	2,00	-0,65×10 ³	(De Vries et al., 2011)	(D2)
CH ₃ OCH ₃ +H=>CH ₃ +HCHO+H ₂	7,72×10 ⁶	2,09	3,38×10 ³	(De Vries et al., 2011)	(D3)
CH ₃ OCH ₃ +O=>CH ₃ +HCHO+OH	7,75×10 ⁸	1,36	2,25×10 ³	(De Vries et al., 2011)	(D4)

^a Constante cinétique provenant de Zhao et al. (2008) à 10,1 kPa. Pour les autres pressions (10⁻⁷-10⁴ kPa), les constantes cinétiques de la réaction D1 sont également données dans la version complète du mécanisme.

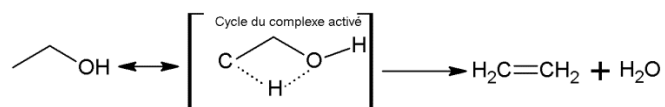
3.3.2. Sous-mécanisme proposé pour l'oxydation de l'éthanol

En se basant sur les études récentes sur les possibles voies réactionnelles mises en jeu lors de l'oxydation de l'éthanol, un mécanisme d'oxydation à haute température de l'éthanol a été développé durant ce travail de thèse. Le Tableau 3.4 présente les réactions de l'éthanol et des espèces qui en dérivent. Le sous-mécanisme de l'éthanol comprend des mécanismes primaire et secondaire développés en utilisant des données cinétiques provenant principalement de la littérature. Certaines constantes cinétiques ont été estimées par analogie ou en utilisant des corrélations. D'autre part, des calculs de chimie quantique ont aussi été mis en œuvre pour déterminer les données cinétiques de la réaction de tautomérisation acétaldéhyde/éthanol (calculs réalisés par le Pr. René Fournet).

3.3.2.1. Mécanisme primaire

Le mécanisme primaire contient les réactions de l'éthanol (C_2H_5OH) et des radicaux qui en dérivent directement (réactions 1-52). Quatre types de réactions élémentaires impliquant l'éthanol, les réactions moléculaires, les réactions amorçages unimoléculaires, les amorçages bimoléculaires et les métathèses, sont considérés :

La réaction moléculaire de l'éthanol (réaction 1) passe par la formation d'un complexe activé cyclique conduisant à l'éthylène grâce à une élimination de l'eau :



Les cinq réactions d'amorçage unimoléculaire considérées sont les réactions de décomposition de l'éthanol par rupture d'une liaison C-O, C-C, C-H ou O-H produisant respectivement (C_2H_5+OH), (CH_3+CH_2OH), (CH_2CH_2OH+H), ($CH_3CHOH+H$) ou (CH_3CH_2O+H) (réactions 2-6).

Les constantes de vitesse des réactions 1-6 dépendent fortement de la pression. Les constantes cinétiques proposées par Tsang (2004) sont utilisées pour les réactions 1-3. Les constantes cinétiques des réactions 4-6 proviennent des calculs théoriques de l'équipe de Lin (Xu et al., 2011).

Les amorçages bimoléculaires considérés sont les réactions d'arrachage d'un atome d'hydrogène par les molécules de dioxygène (réactions 7-9) conduisant à la formation du radical OOH et des trois radicaux C_2H_5O : le radical éthoxyle CH_3CH_2O , le radical α -hydroxyéthyle CH_3CHOH et le radical β -hydroxyéthyle CH_2CH_2OH . Les constantes cinétiques de ces réactions proviennent des corrélations proposées par Ingham et al. (1994).

Tableau 3.4. Mécanismes primaire et secondaire de l'éthanol (C₂H₅OH). Les constantes cinétiques sont données sous la forme : $k=A T^n \exp(-E_a/RT)$ en cm³, mol, s, cal.

Réactions	A	n	E _a	Références/Notes	N°	
Mécanisme primaire :						
Réactions de l'éthanol (C₂H₅OH)						
C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₄ +H ₂ O(+M)	k _∞	4,90×10 ⁹	1,4	6,58×10 ⁴	Tsang (2004)	(1)
	k ₀	2,40×10 ⁸⁰	-17,9	8,48×10 ⁴		
(Paramètres de TROE : 2,1260 0,13568×10 ⁵ 0,96900 0,16040×10 ³)						
C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₅ +OH(+M)	k _∞	2,95×10 ²²	-2,2	9,66×10 ⁴	Tsang (2004)	(2)
	k ₀	3,80×10 ⁸⁸	-19,7	1,15×10 ⁵		
(Paramètres de TROE : 2,0940 0,16539×10 ⁵ 1,1140 0,16136×10 ³)						
C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₃ +CH ₂ OH(+M)	k _∞	6,61×10 ²³	-2,2	8,80×10 ⁴	Tsang (2004)	(3)
	k ₀	1,99×10 ⁸⁵	-18,9	1,05×10 ⁵		
(Paramètres de TROE : 2,0580 0,16911×10 ⁵ 1,0710 0,13530×10 ³)						
C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₂ CH ₂ OH+H(+M)	k _∞	2,01×10 ¹⁷	-0,10	1,02×10 ⁵	Xu et al. (2011)	(4)
	k ₀	4,90×10 ⁹⁴	-21,65	1,23×10 ⁵		
C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₃ CHOH+H(+M)	k _∞	7,54×10 ¹⁶	-0,30	9,40×10 ⁴	Xu et al. (2011)	(5)
	k ₀	7,71×10 ⁹⁶	-22,47	1,17×10 ⁵		
C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₃ CH ₂ O+H(+M)	k _∞	2,70×10 ¹⁵	0,30	1,01×10 ⁵	Xu et al. (2011)	(6)
	k ₀	2,79×10 ⁸⁸	-19,76	1,21×10 ⁵		
C ₂ H ₅ OH+O ₂ =CH ₂ CH ₂ OH+OOH		2,10×10 ¹³	0,00	5,24×10 ⁴	Estimée ^a	(7)
C ₂ H ₅ OH+O ₂ =CH ₃ CHOH+OOH		1,40×10 ¹³	0,00	4,63×10 ⁴	Estimée ^a	(8)
C ₂ H ₅ OH+O ₂ =CH ₃ CH ₂ O+OOH		7,00×10 ¹²	0,00	5,57×10 ⁴	Estimée ^a	(9)
C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ CHOH+H ₂ O		2,40×10 ⁶	2,00	-2,10×10 ³	Estimée ^b	(10)
C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₂ CH ₂ OH+H ₂ O		3,60×10 ⁶	2,00	9,50×10 ²	Estimée ^b	(11)
C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ CH ₂ O+H ₂ O		2,81×10 ²	3,00	-5,80×10 ²	Xu et Lin (2007)	(12)
C ₂ H ₅ OH+O=CH ₂ CH ₂ OH+OH		9,69×10 ²	3,20	4,66×10 ³	Wu et al. (2007)	(13)
C ₂ H ₅ OH+O=CH ₃ CHOH+OH		1,45×10 ⁵	2,50	8,76×10 ²	Wu et al. (2007)	(14)
C ₂ H ₅ OH+O=CH ₃ CH ₂ O+OH		1,46×10 ⁻³	4,70	1,73×10 ³	Wu et al. (2007)	(15)
C ₂ H ₅ OH+H=CH ₂ CH ₂ OH+H ₂		1,88×10 ³	3,20	7,15×10 ³	Park et al. (2003)	(16)
C ₂ H ₅ OH+H=CH ₃ CHOH+H ₂		1,79×10 ⁵	2,50	3,42×10 ³	Park et al. (2003)	(17)
C ₂ H ₅ OH+H=CH ₃ CH ₂ O+H ₂		5,33×10 ⁻²³	10,60	-4,46×10 ³	Park et al. (2003)	(18)
C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =CH ₂ CH ₂ OH+CH ₄		3,30×10 ²	3,30	1,23×10 ⁴	Xu et al. (2004)	(19)
C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =CH ₃ CHOH+CH ₄		19,9	3,40	7,64×10 ³	Xu et al. (2004)	(20)
C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =CH ₃ CH ₂ O+CH ₄		2,04	3,60	7,72×10 ³	Xu et al. (2004)	(21)
C ₂ H ₅ OH+OOH=CH ₂ CH ₂ OH+H ₂ O ₂		4,20×10 ⁴	2,70	1,91×10 ⁴	Estimée ^b	(22)
C ₂ H ₅ OH+OOH=CH ₃ CHOH+H ₂ O ₂		2,80×10 ⁴	2,70	1,54×10 ⁴	Estimée ^b	(23)
C ₂ H ₅ OH+OOH=CH ₃ CH ₂ O+H ₂ O ₂		5,40×10 ⁴	2,00	1,50×10 ⁴	Grana et al. (2010)	(24)
C ₂ H ₅ OH+C ₂ H ₅ =CH ₂ CH ₂ OH+C ₂ H ₆		1,50×10 ¹²	0,00	1,17×10 ⁴	Konnov et al. (2005)	(25)
C ₂ H ₅ OH+C ₂ H ₅ =CH ₃ CHOH+C ₂ H ₆		4,00×10 ¹³	0,00	1,00×10 ⁴	Konnov et al. (2005)	(26)
C ₂ H ₅ OH+C ₂ H ₅ =CH ₃ CH ₂ O+C ₂ H ₆		2,30×10 ⁴	2,00	1,05×10 ⁴	Grana et al. (2010)	(27)
C ₂ H ₅ OH+CH ₂ OH=CH ₃ CHOH+CH ₃ OH		4,00×10 ¹¹	0,00	9,70×10 ³	Konnov et al. (2005)	(28)
C ₂ H ₅ OH+CH ₃ O=CH ₃ CHOH+CH ₃ OH		2,00×10 ¹¹	0,00	7,00×10 ³	Konnov et al. (2005)	(29)
C ₂ H ₅ OH+CH ₃ CH ₂ O=C ₂ H ₅ OH+CH ₃ CHOH		2,00×10 ¹¹	0,00	7,00×10 ³	Konnov et al. (2005)	(30)

Réactions du radical CH₂CH₂OH						
CH ₂ CH ₂ OH=C ₂ H ₄ +OH	3,52×10 ⁻³⁴	11,80	-1,87×10 ⁴	Xu et al. (2009)	(31)	
CH ₂ CH ₂ OH=H+C ₂ H ₃ OH	3,33×10 ²⁸	-5,30	3,56×10 ⁴	Xu et al. (2009)	(32)	
CH ₂ CH ₂ OH=CH ₃ CHOH	1,00×10 ¹¹	0,00	3,95×10 ⁴	Xu et al. (2009) ^c	(33)	
CH ₂ CH ₂ OH+O ₂ =C ₂ H ₃ OH+OOH	1,60×10 ¹²	0,00	5,00×10 ³	Estimée ^d	(34)	
Réactions du radical CH₃CHOH						
CH ₃ CHOH=CH ₃ CHO+H	8,34×10 ²⁷	-5,20	3,56×10 ⁴	Xu et al. (2009)	(35)	
CH ₃ CHOH=H+C ₂ H ₃ OH	2,00×10 ²⁸	-5,10	3,94×10 ⁴	Xu et al. (2009)	(36)	
CH ₃ CHOH=CH ₃ +HCHO	1,14×10 ²²	-3,60	3,47×10 ⁴	Xu et al. (2009)	(37)	
CH ₃ CHOH+O ₂ =CH ₃ CHO+OOH	5,26×10 ¹⁷	-1,60	8,38×10 ²	Da Silva et al. (2009)	(38)	
CH ₃ CHOH+O ₂ =C ₂ H ₃ OH+OOH	5,33×10 ²	2,50	-4,02×10 ²	Da Silva et al. (2009)	(39)	
CH ₃ CHOH+H=CH ₃ CHO+H ₂	1,36×10 ⁹	1,30	2,82×10 ³	Xu et al. (2011)	(40)	
CH ₃ CHOH+H=CH ₂ OH+CH ₃	8,67×10 ¹⁶	-0,90	2,90×10 ³	Xu et al. (2011)	(41)	
CH ₃ CHOH+H=C ₂ H ₃ OH+H ₂	4,90×10 ⁸	1,70	5,88×10 ²	Xu et al. (2011)	(42)	
CH ₃ CHOH+H(+M)=C ₂ H ₅ OH(+M)	k _∞ 3,61×10 ¹³	0,10	4,37×10 ²	Xu et al. (2011)	(43)	
	k ₀ 2,77×10 ⁵⁶	-15,72	1,07×10 ⁴			
CH ₃ CHOH+OH=CH ₃ CHO+H ₂ O	1,50×10 ¹³	0,00	0,00	Konnov et al. (2005)	(44)	
CH ₃ CHOH+O=CH ₃ CHO+OH	9,04×10 ¹³	0,00	0,00	Konnov et al. (2005)	(45)	
Réactions du radical CH₃CH₂O						
CH ₃ CH ₂ O=CH ₃ +HCHO	4,40×10 ⁻²⁹	10,70	-1,62×10 ⁴	Xu et al. (2009)	(46)	
CH ₃ CH ₂ O=H+CH ₃ CHO	4,25×10 ⁻³²	11,50	-1,65×10 ⁴	Xu et al. (2009)	(47)	
CH ₃ CH ₂ O+O ₂ =CH ₃ CHO+OOH	6,00×10 ¹⁰	0,00	1,70×10 ³	Baulch et al. (2005)	(48)	
CH ₃ CH ₂ O+OH=CH ₃ CHO+H ₂ O	1,00×10 ¹³	0,00	0,00	Marinov (1999)	(49)	
CH ₃ CH ₂ O+H=CH ₃ CHO+H ₂	7,47×10 ⁹	1,10	6,74×10 ²	Xu et al. (2011)	(50)	
CH ₃ CH ₂ O+H(+M)=C ₂ H ₅ OH(+M)	k _∞ 3,08×10 ¹¹	0,90	12,9	Xu et al. (2011)	(51)	
	k ₀ 3,77×10 ⁵¹	-15,55	1,11×10 ⁴			
CH ₃ CH ₂ O+O=CH ₃ CHO+OH	1,21×10 ¹⁴	0,00	0,00	Konnov et al. (2005)	(52)	
Mécanisme secondaire :						
Réactions de l'éthanol (C₂H₅OH)						
C ₂ H ₅ OH+O=CH ₂ CHO+OH	1,40×10 ¹³	0,00	2,30×10 ³	Estimée ^e	(53)	
C ₂ H ₅ OH+H=CH ₂ CHO+H ₂	1,31×10 ⁵	2,60	1,22×10 ³	Estimée ^e	(54)	
C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₂ CHO+H ₂ O	2,30×10 ¹⁰	0,73	-1,10×10 ³	Estimée ^e	(55)	
C ₂ H ₅ OH+OOH=CH ₂ CHO+H ₂ O ₂	1,00×10 ¹²	0,00	1,00×10 ⁴	Estimée ^e	(56)	
C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =CH ₂ CHO+CH ₄	2,00×10 ⁻⁶	5,60	2,50×10 ³	Estimée ^e	(57)	
C ₂ H ₅ OH+C ₂ H ₅ =CH ₂ CHO+C ₂ H ₆	1,30×10 ¹²	0,00	8,50×10 ³	Estimée ^e	(58)	
C ₂ H ₅ OH=CH ₃ CHO	4,50×10 ⁶	1,80	5,10×10 ⁴	Calculée ^f	(59)	
C ₂ H ₅ OH+H=CH ₃ CHO+H	1,00×10 ¹³	0,00	1,51×10 ³	Estimée ^g	(60)	
C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ +CO ₂ +H ₂	1,40×10 ¹²	0,00	-1,04×10 ³	Estimée ^h	(61)	
C ₂ H ₄ +OH=C ₂ H ₃ OH+H	4,00×10 ¹²	0,00	4,88×10 ³	Hippler et Viskolcz (2000)	(62)	
Réactions de l'acétaldéhyde (CH₃CHO)						
CH ₃ CHO+OH=CH ₃ CO+H ₂ O	2,30×10 ¹⁰	0,70	-1,10×10 ³	Konnov et al. (2005)	(63)	
CH ₃ CHO+OH=CH ₂ CHO+H ₂ O	3,37×10 ¹¹	0,0	-0,62×10 ³	San Diego (2011)	(64)	
CH ₃ CHO+H=H ₂ +CH ₃ CO	1,31×10 ⁵	2,60	1,22×10 ³	Sivaramakrishnan et al. (2010a)	(65)	

$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}=\text{CH}_2\text{CHO}+\text{H}_2$	$2,72\times 10^3$	3,1	$5,21\times 10^3$	Sivaramakrishnan et al. (2010a)	(66)
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_3=\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_4$	$2,00\times 10^{-6}$	5,60	$2,50\times 10^3$	Baulch et al. (2005)	(67)
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_3=\text{CH}_2\text{CHO}+\text{CH}_4$	24,5	3,15	$5,73\times 10^3$	Marinov (1999)	(68)
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{O}=\text{CH}_3\text{CO}+\text{OH}$	$1,40\times 10^{13}$	0,00	$2,30\times 10^3$	Cavanagh et al. (1990)	(69)
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{O}=\text{CH}_2\text{CHO}+\text{OH}$	$3,72\times 10^{13}$	-0,2	$3,56\times 10^3$	Marinov (1999)	(70)
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{C}_2\text{H}_3=\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3\text{CO}$	$8,10\times 10^{10}$	0,00	$3,70\times 10^3$	Scherzer et al. (1987)	(71)
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{C}_2\text{H}_5=\text{C}_2\text{H}_6+\text{CH}_3\text{CO}$	$1,30\times 10^{12}$	0,00	$8,50\times 10^3$	Hoehlein et Freeman (1970)	(72)
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_3\text{OH}$	$5,00\times 10^{12}$	0,00	0,00	Konnov et al. (2005)	(73)
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_2\text{CHO}=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_3\text{CO}$	$3,00\times 10^{12}$	0,00	$1,12\times 10^4$	Konnov et al. (2005)	(74)
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{OOH}=\text{CH}_3\text{CO}+\text{H}_2\text{O}_2$	$1,00\times 10^{12}$	0,00	$1,00\times 10^4$	Cavanagh et al. (1990)	(75)
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{O}_2=\text{CH}_3\text{CO}+\text{OOH}$	$5,00\times 10^{13}$	0,00	$3,64\times 10^4$	Cavanagh et al. (1990)	(76)
$\text{CHO}+\text{CH}_3=\text{CH}_3\text{CHO}$	$1,80\times 10^{13}$	0,00	0,00	Tsang et Hampson (1986)	(77)
Réactions du formaldéhyde (HCHO)	<i>Il n'y a pas de changement pour le sous-mécanisme de HCHO</i>				
Réactions de l'éthylène (C₂H₄)	<i>Il n'y a pas de changement pour le sous-mécanisme de C₂H₄</i>				

^a Constante cinétique estimée en utilisant la corrélation proposée par Ingham et al. (1994).

^b Constante cinétique estimée en utilisant la relation Evans-Polanyi proposée par Dean et Bozzelli (2000).

^c Le facteur pré-exponentiel provient du mécanisme de Konnov et al. (2005). L'énergie d'activation provient du calcul de l'équipe de Lin (Xu et al., 2009).

^d Constante cinétiques estimée en utilisant la corrélation proposée par Buda et al. (2005) pour les radicaux alkyles.

^e Constantes cinétiques estimées par analogie avec les valeurs proposées pour l'acétaldéhyde.

^f Constante cinétique calculée par la théorie quantique selon la méthode CBS-QB3 (Montgomery et al., 1999) du logiciel Gaussian 03 (Frisch et al., 2003) pour une gamme de températures de 700 à 2000 K et à haute pression.

^g Constante cinétique estimée par analogie avec la valeur proposée par Warnatz (1984) pour l'addition de l'atome d'hydrogène sur C₂H₄.

^h Constante cinétique estimée par analogie avec la valeur proposée par Wilk et al. (1989) pour l'addition des radicaux OH sur la double liaison du propène.

Les métathèses, réactions d'arrachage d'un atome d'hydrogène par un radical, sont les réactions importantes de propagation qui consomment le réactif. L'arrachage d'atomes d'hydrogène de l'éthanol produit trois radicaux CH₃CH₂O, CH₃CHOH et CH₂CH₂OH (réactions 10-30). Les constantes cinétiques des réactions 10, 11 (avec OH), 22 et 23 (avec OOH) sont déduites de la relation Evans-Polanyi proposée par Dean et Bozzelli (2000) avec l'éthane utilisé comme composé de référence. Une discussion de l'effet de la réaction C₂H₅OH+OH→Produits+H₂O (R_{EiOH+OH}), comprenant trois réactions 10, 11 et 12, sur les résultats de simulation sera présentée dans la section 3.4.5 «Rôle de la réaction C₂H₅OH+OH dans la combustion de l'éthanol». Les constantes cinétiques des réactions 12-21 proviennent des travaux expérimentaux et théoriques dans une gamme de températures de 200-3000 K de l'équipe de Lin (Xu et Lin, 2007), (Wu et al., 2007), (Park et al., 2003), (Xu et al., 2004). Les paramètres cinétiques des métathèses impliquant l'atome d'hydrogène hydroxyle (RO-H) proposés par Grana et al. (2010) sont utilisés pour les réactions 24 et 27. Les constantes cinétiques des métathèses avec les radicaux plus lourds (C₂H₅, CH₂OH, CH₃O, CH₃CH₂O) (réactions 25, 26, 28, 29 et 30) proviennent du mécanisme du Konnov et al. (2005).

Trois radicaux C_2H_5O (CH_3CH_2O , CH_3CHOH et CH_2CH_2OH) jouent un rôle clé dans la décomposition et la combustion de l'éthanol (Natarajan et Bhaskaran, 1981). Les réactions considérées pour ces trois radicaux sont : les décompositions par β -scission (réactions 31, 32, 35, 36, 46 et 47), l'isomérisation (réaction 33), l'isomérisation suivie d'une décomposition rapide conduisant au formaldéhyde (réaction 37), les oxydations (réactions 34, 38, 39 et 48), les dismutations des radicaux impliquant un transfert d'hydrogène entre deux radicaux conduisant à deux molécules (réactions 40, 42, 44, 45, 49, 50 et 52), les combinaisons avec l'atome d'hydrogène conduisant à l'éthanol (réactions 43 et 51) et une combinaison suivie d'une décomposition rapide (réaction 41). Les paramètres cinétiques utilisés pour la plupart de ces réactions sont ceux calculés récemment par l'équipe de Lin dans une gamme de températures de 200 à 3000 K (Xu et al., 2009), (Xu et al., 2011), sauf pour les réactions 33, 38, 39, 44, 45, 48, 49 et 52. Le facteur pré-exponentiel de la réaction d'isomérisation 33 provient du mécanisme de Konnov (Konnov et al., 2005), tandis que son énergie d'activation est déduite de la barrière énergétique calculée par l'équipe de Lin (Xu et al., 2009). Les constantes cinétiques provenant des calculs de Da Silva et al. (2009) à 10,1 kPa (76 Torr) sont utilisées pour les réactions d'oxydation 38 et 39. Les constantes cinétiques proposées dans le mécanisme de Konnov et al. (2005) sont utilisées pour les réactions 44, 45 et 52. Les paramètres cinétiques des réactions 48 et 49 proviennent respectivement de Baulch et al. (2005) et de Marinov (1999).

La formation d'énols a d'abord été postulée en 1880 par Erlenmeyer (1880), ces intermédiaires chimiques transitoires étant en équilibre avec la cétone ou l'aldéhyde à travers la tautomérie céto-énolique. L'éthénol (alcool vinylique, C_2H_3OH), l'énol le plus simple, a été détecté directement par Blank et Fischer (1973), et observé en phase gazeuse par la spectroscopie à micro-ondes par Saito (1976). Récemment, les énols ont été détectés comme des espèces intermédiaires dans des flammes d'hydrocarbures et de carburants oxygénés par la spectrométrie de masse avec photo-ionisation couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (PI-MBMS) (Cool et al., 2003), (Taatjes et al., 2005), (Taatjes et al., 2006), (Xu et al., 2011). En 2003, Cool et al. (2003) ont observé la formation de l'éthénol dans une flamme riche d'éthylène. Deux ans plus tard, l'éthénol, les propénols et les buténols ont été mesurés dans une vaste gamme de flammes pures ou de mélanges par Taatjes et al. (2005). Ces auteurs ont observé que, dans le cas de l'éthénol, la concentration était beaucoup trop élevée pour que sa formation soit expliquée par l'isomérisation de l'acétaldéhyde. Ces auteurs ont supposé qu'il y avait un mécanisme différent pour la formation de l'éthénol en plus de la tautomérisation de l'acétaldéhyde. En 2006, cette même équipe (Taatjes et al., 2006) a publié les profils de fraction molaire des énols dans des flammes d'éthylène, d'allène, de propène, de butylène, de cyclopentène et d'éthanol. Ils ont proposé la réaction des radicaux OH avec l'éthylène (C_2H_4) comme la principale

source d'éthènole dans de nombreuses flammes d'hydrocarbures, ainsi que dans les flammes d'éthanol. Pourtant, aucun résultat de simulation n'a été fourni pour le profil d'éthènole dans les flammes d'éthanol. Plus récemment, en 2011, Xu et al. (2011) ont quantifié l'éthènole dans une flamme stœchiométrique d'éthanol pur. La formation de l'éthènole au travers la réaction du radical OH avec C_2H_4 a été incluse dans leur mécanisme cinétique ; néanmoins ce mécanisme sous-estimait, d'un facteur presque 3, la formation de l'éthènole. En 2009, les études théoriques de Xu et al. (2009) et de Da Silva et al. (2009) ont montré que l'éthènole peut être formé à partir des radicaux CH_2CH_2OH et CH_3CHOH , directement dérivés de l'éthanol par des métathèses. Mais ces voies de formation de l'éthènole ne sont pas incluses dans la plupart des mécanismes publiés dans la littérature. Dans notre travail, la formation de l'éthènole à partir de ces deux radicaux a été ajoutée dans le mécanisme d'oxydation de l'éthanol. En effet, les décompositions des radicaux CH_2CH_2OH et CH_3CHOH par β -scission peuvent conduire à la formation de l'éthènole (réactions 32, 36) avec une barrière d'énergie d'environ $33,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ et $33,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivement (Xu et al., 2009). Les constantes cinétiques de ces deux réactions (32 et 36) proviennent des calculs théoriques de l'équipe de Lin (Xu et al., 2009) dans une gamme de températures de 300 à 3000 K. Les constantes de vitesse de ces deux réactions dépendent fortement de la pression, en particulier à des températures élevées (Xu et al., 2009). L'oxydation des radicaux CH_2CH_2OH et CH_3CHOH (arrachage d'un atome d'hydrogène par O_2) peut également conduire à la formation d'éthènole (réactions 34, 39). La constante cinétique de la réaction 34 est estimée en utilisant la corrélation proposée par Buda et al. (2005) pour les radicaux alkyles, tandis que celle de la réaction 39 provient du calcul théorique de Da Silva et al. (2009) dans une gamme de températures de 200 à 3000 K. La réaction du radical CH_3CHOH avec un atome d'hydrogène (réaction 42) peut également conduire à la formation de l'éthènole via un état de transition avec une barrière de $0,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. La constante cinétique calculée théoriquement par l'équipe de Lin (Xu et al., 2011) dans une gamme de températures de 100 à 2000 K est utilisée pour cette réaction.

3.3.2.2. Mécanisme secondaire

Les réactions mises en jeu dans le mécanisme primaire d'oxydation de l'éthanol conduisent à la formation des produits primaires : l'acétaldéhyde (CH_3CHO), le formaldéhyde ($HCHO$), l'éthènole (C_2H_3OH), et l'éthylène (C_2H_4). Le mécanisme secondaire comprend les réactions de ces produits primaires.

Les réactions du formaldéhyde et de l'éthylène incluses dans la base de réactions sont utilisées sans aucune modification dans ce travail. Par contre, les réactions de l'acétaldéhyde ont été mises à jour afin d'améliorer les profils simulés pour ce composé. Leurs paramètres cinétiques proviennent d'une revue de la littérature et sont présentées dans le Tableau 3.4 (réactions 63-77). Une nouvelle série de constantes cinétiques a été appliquée pour les réactions 63-66, 68, 70, 73 et 74. Dans ce travail, les réactions de

l'éthanol sont établies et ajoutées dans le mécanisme (réactions 53-62). Leurs constantes cinétiques seront discutées dans le paragraphe suivant.

Dans le mécanisme proposé par Xu et al. (2011), les paramètres cinétiques des métathèses impliquant l'atome d'hydrogène hydroxyle (RO-H) de l'éthanol ont été estimées par analogie avec celles du méthanol. La Figure 3.13 présente les énergies de la liaison (EdL) dans les molécules d'éthanol, d'acétaldéhyde, d'éthène et de méthanol. La liaison O-H dans le méthanol ($EdL=104 \text{ kcal mol}^{-1}$) est beaucoup plus forte que celle dans l'éthanol ($EdL=85,2 \text{ kcal mol}^{-1}$), tandis que l'énergie de la liaison C-H dans le groupe carbonyle (-CHO) de l'acétaldéhyde ($EdL=88,8 \text{ kcal mol}^{-1}$) est très proche de celle de la liaison O-H de l'éthanol. Puisqu'il y a très peu de données cinétiques pour les réactions de l'éthanol, les constantes cinétiques des métathèses impliquant l'atome d'hydrogène hydroxyle (RO-H) de l'éthanol (réactions 53-58) sont estimées par analogie avec celles des métathèses impliquant l'atome d'hydrogène du groupe carbonyle (-CHO) de l'acétaldéhyde. Puisque la liaison O-H est beaucoup plus faible par rapport aux autres liaisons de la molécule d'éthanol, seules les métathèses impliquant l'atome d'hydrogène hydroxyle sont considérées.

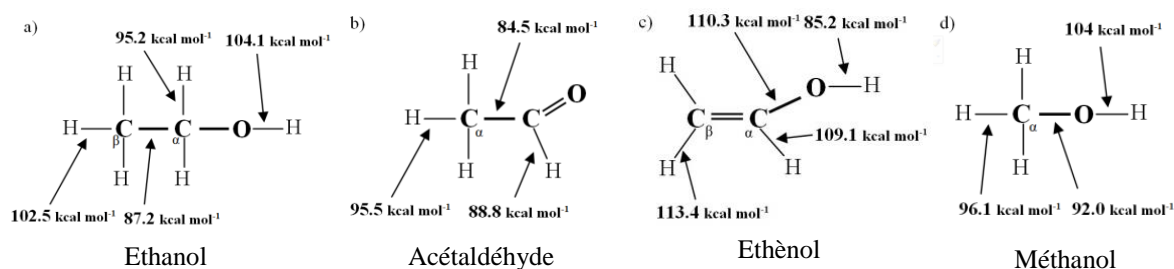


Figure 3.13. Energies de liaisons (EdL) dans les molécules d'éthanol, d'acétaldéhyde, d'éthène et de méthanol (Da Silva et al., 2009), (Da Silva et Bozzelli, 2006), (Da Silva et al., 2006).

La tautomérisation unimoléculaire éthanol-acétaldéhyde (réaction 59) est également considérée, avec des données cinétiques déterminées par le calcul théorique (voir le détail du calcul dans le paragraphe suivant). La voie d'isomérisation catalysée par l'atome d'hydrogène (réaction 60) est également considérée pour la tautomérisation éthanol-acétaldéhyde. La constante cinétique de la réaction 60 est estimée par analogie avec la valeur proposée par Warnatz (1984) pour l'addition de l'atome d'hydrogène sur C₂H₄, avec l'hypothèse supplémentaire proposée par Huynh et al. (2009) que l'arrachage de l'atome d'hydrogène hydroxyle est instantané. L'addition du radical OH sur la double liaison de l'éthène est aussi envisagée (réaction 61) en supposant que l'ajout de ce radical sur l'éthène conduit à la formation d'un adduit qui se décompose ensuite en CH₃, CO₂ et H₂.

La constante cinétique de cette réaction est estimée par analogie avec la valeur proposée par Wilk et al. (1989) pour l'addition du radical OH sur la double liaison du propène. La constante cinétique proposée par Hippler et Viskolcz (2000) est utilisée pour la réaction d'addition de l'atome d'hydrogène sur l'éthène (réaction 62).

Durant ce travail, la tautomérisation éthénol-acétaldéhyde (réaction 59) a été étudiée, en utilisant la théorie quantique selon la méthode CBS-QB3 (Montgomery et al., 1999) du logiciel Gaussian 03 (Frisch et al., 2003) dans une gamme de températures de 700 à 2000 K et à haute pression. Ces calculs ont été réalisés par le Pr. René Fournet. Cette méthode est couramment utilisée pour calculer précisément les données thermochimiques et les barrières d'énergie, avec une incertitude maximale de $\sim 1,5$ kcal.mol⁻¹ dans les calculs des énergies. La Figure 3.14 illustre le diagramme d'énergie potentielle à 0 K associé à la réaction d'isomérisation (tautomérisation) éthénol-acétaldéhyde. A 0 K, la réaction est exothermique de -12 kcal mol⁻¹ et la barrière d'énergie est estimée à environ 56 kcal mol⁻¹, ce qui est en accord avec la valeur (54,73 kcal mol⁻¹) calculée au niveau de MP4/6-31++G(d,p) par Teixeira-Dias et al. (2003).

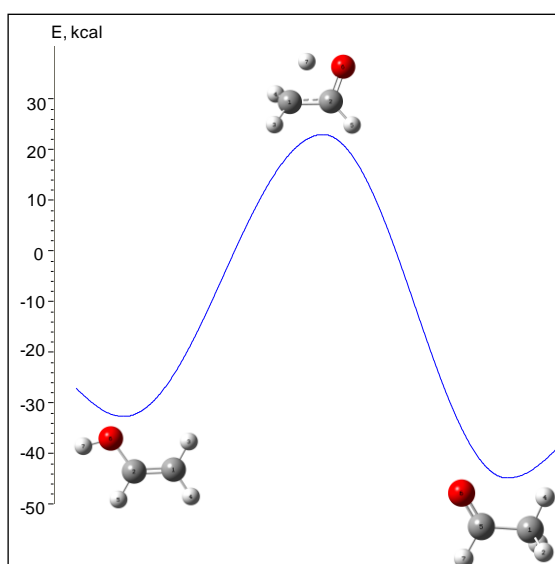


Figure 3.14. Diagramme d'énergie potentielle à 0K de l'isomérisation éthénol-acétaldéhyde calculée en utilisant la méthode CBS-QB3.

Grâce à la théorie de l'état de transition (TST), la constante cinétique a été calculée. Une expression d'Arrhenius à trois paramètres à haute pression est dérivée entre 700 et 2000 K:

$$k_{\infty} = 4,5 \times 10^6 T^{1,8} \exp\left(-\frac{51006}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (\text{eq.3.7})$$

avec : E_a en cal mol⁻¹, R en cal mol⁻¹ K⁻¹, et T en K.

Notre valeur calculée au niveau de calcul CBS-QB3 s'accorde bien avec celle calculée par Da Silva et al. (2006) au niveau CBS-APNO, avec un facteur environ 1,5 à 1200 K.

3.4. Validation du mécanisme proposé

Dans le but de valider notre mécanisme d'oxydation à haute température de l'éthanol, il a été testé en utilisant nos résultats de flamme (section 3.4.1) ainsi que les résultats de Xu et al. (2011) en flamme où l'éthanol a été détecté (section 3.4.2), et des mesures de vitesses de flamme issues de plusieurs travaux publiés dans la littérature (section 3.4.3). Une comparaison entre notre mécanisme et les autres mécanismes publiés dans la littérature sera aussi présentée (section 3.4.4). Enfin, le rôle de la réaction $C_2H_5OH+OH \rightarrow \text{Produits}+H_2O$ ($R_{EIOH+OH}$) dans la combustion de l'éthanol sera discuté (section 3.4.5)

3.4.1. Simulation de nos flammes pré-mélangées éthanol/méthane/O₂/Ar

Des simulations des flammes éthanol/méthane/O₂/Ar ont été réalisées à l'aide du sous-programme PREMIX de CHEMKIN II (Kee et al., 1993). La diffusion thermique a été prise en compte. Pour compenser la perturbation induite par la sonde de prélèvement et par le thermocouple, le profil de température utilisé pour la simulation est une moyenne entre les profils expérimentaux mesurés en présence et en absence de sonde. En outre, un décalage de 0-0,6 mm (qui varie selon les flammes) en direction des gaz brûlés a été appliqué pour obtenir un meilleur accord entre les positions des profils expérimentaux et numériques. Des discussions approfondies de l'effet de la sonde sur le profil de température et de concentration des espèces peuvent être trouvées dans les travaux de l'équipe du Pr. Kohse-Höinghaus (Hartlieb et al., 2000), (Struckmeier et al., 2009), ou dans l'étude de Bhargava et Westmoreland (1998). Un décalage de 4-5 fois le diamètre de l'orifice de la sonde a été proposé pour ce type de flamme pré-mélangée à basses pression.

Les Figures 3.2-3.7 montrent que le mécanisme reproduit de façon satisfaisante la consommation des réactifs (éthanol, méthane et dioxygène), la variation du profil du diluant (argon), la formation des principaux produits finaux (eau, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone) ainsi que des intermédiaires non oxygénés (méthane-intermédiaire, acétylène, éthylène et éthane). La formation de dihydrogène dans la zone des gaz brûlés de la plupart des flammes (Figure 3.5) est bien reproduite par le modèle. Néanmoins, la formation de cette espèce est sous-estimée d'un facteur ~1,2 dans la zone de réaction des cinq flammes, et d'un facteur ~1,5 dans les gaz brûlés de la flamme riche ($\phi=1,3$). Dans cette flamme riche, la formation de l'acétylène (Figure 3.7) est également sous-estimée d'un facteur ~1,5. Concernant le désaccord entre la simulation et l'expérience pour le dihydrogène, la forte diffusion de ce composé, qui est difficile à modéliser, et les réactions de recombinaison $H+H \rightarrow H_2$ susceptibles de se produire lors du prélèvement, pourraient expliquer cet écart.

Les Figures 3.8 et 3.9 présentent une comparaison entre l'expérience et la simulation pour les intermédiaires non oxygénés en C₃ (propane, propène, allène et propyne), qui sont les produits mineurs. La formation du propène (Figure 3.8) et de l'allène (Figure 3.9) est correctement reproduite par le modèle. Toutefois, la formation du propane (Figure 3.8) est légèrement sous-estimée dans les flammes d'éthanol. Le modèle sous-estime également le profil de fraction molaire du propyne (Figure 3.9).

Les Figures 3.10 à 3.12 présentent une comparaison entre les données expérimentales et simulées pour les intermédiaires oxygénés en C₁-C₃. Le modèle reproduit de façon satisfaisante la formation du formaldéhyde dans les flammes d'éthanol pur, de l'acétaldéhyde dans les cinq flammes (Figure 3.10), du DME dans les flammes d'éthanol pur (Figure 3.11) et du propanal et de l'acétone (Figure 3.12) dans les cinq flammes. Toutefois, la formation du formaldéhyde est surestimée d'un facteur ~2 dans la flamme dopée et d'un facteur ~4 dans la flamme de méthane pur. Dans la flamme dopée et de méthane pur, à cause de la présence de méthane comme réactif, le radical CH₃ est présent en forte concentration et contribue largement à la formation du formaldéhyde via la réaction $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{HCHO} + \text{H}$. Une analyse des voies de formation montre que la contribution de cette réaction à la formation du formaldéhyde est d'environ 60% dans la flamme de méthane pur, environ 43% dans la flamme dopée, mais seulement 10-18% dans les flammes d'éthanol pur. L'incertitude sur la constante cinétique de cette réaction $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{HCHO} + \text{H}$ ou la sous-estimation de certaines voies de réaction concurrentes du radical méthyle pourrait causer le désaccord observé entre la simulation et l'expérience pour la formation du formaldéhyde dans la flamme dopées ou de méthane pur. Le modèle reproduit correctement la formation du DME dans les flammes d'éthanol pur, mais surestime légèrement et d'un facteur ~2 la formation de cette espèce dans la flamme dopée et la flamme de méthane pur, respectivement (Figure 3.11). L'analyse des voies de production montre que le DME est entièrement formé par combinaison des radicaux CH₃ et CH₃O (réaction D1 : $\text{CH}_3\text{OCH}_3 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}$). Comme le formaldéhyde, la formation de DME dans la flamme dopée et la flamme de méthane pur dépend fortement du radical méthyle. Par conséquent, la sous-estimation de certaines voies de réaction concurrentes du radical méthyle pourrait aussi causer la surestimation du DME.

Récemment, Harper et al. (2011) ont considéré que les énols sortant du réacteur sont tautomérisés en aldéhydes lors de leur séjour dans les lignes de prélèvement avant d'atteindre les dispositifs analytiques. Selon cette supposition, le profil de fraction molaire expérimentale de l'acétaldéhyde pourrait alors être la somme de l'acétaldéhyde et de l'éthènol. Toutefois, jusqu'à présent, aucune preuve expérimentale ne soutient cette hypothèse. Notons qu'une conversion en phase gazeuse de l'éthènol en acétaldéhyde à basse température n'est pas compatible avec la constante cinétique calculée dans notre travail ou celle proposée par Da Silva et al. (2006). En effet, à la température de la ligne de

prélèvement de 423 K, la constante cinétique calculée par notre travail et par Da Silva et al. (2006) sont assez faibles ($1,07 \times 10^{-15}$ et $7,68 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivement). Par conséquent, la disparition de l'éthanol dans les échantillons pourrait être due à des réactions à la paroi. Dans ce dernier cas, d'autres réactions (rupture O–H par exemple) pourraient être envisagées et conduiraient à la formation de produits différents de l'acétaldéhyde. Néanmoins, la somme des profils simulés de l'acétaldéhyde et de l'éthanol est également présentée sur la Figure 3.10 (lignes tiret-point), avec la comparaison avec les profils expérimentaux de l'acétaldéhyde. Cette Figure 3.10 montre que la somme des profils simulés de fraction molaire de l'acétaldéhyde et de l'éthanol est légèrement plus élevée que celui simulé de l'acétaldéhyde, mais l'accord avec les résultats expérimentaux reste bon.

Les profils de simulation des atomes O et H ainsi que des radicaux OH et CH₃ dans les cinq flammes sont également présentés dans l'annexe F pour voir la tendance globale de l'évolution de la fraction molaire des radicaux légers importants dans la flamme. Les atomes O et H, et le radical OH se comportent comme des principaux produits finaux, leurs profils de fraction molaire atteignent un maximum dans la zone des gaz brûlés. Dans les flammes stœchiométrique et riche, le radical H est le plus abondant de ces radicaux, tandis que le radical OH est le plus abondant dans la flamme pauvre.

3.4.2. Simulation de la flamme d'éthanol de Xu et al. (2011)

Afin de tester notre mécanisme avec un autre taux de dilution et avec le profil de fraction molaire de l'éthanol, ainsi que les profils d'autres espèces réactives telles que le radical méthyle et le cétène, les résultats de Xu et al. (2011) ont été simulés. Ces résultats ont été obtenus dans une flamme laminaire pré-mélangée d'éthanol à une pression de 4,0 kPa (30 Torr) pour un mélange stœchiométrique ($\phi=1$) et à une dilution de 38,6%. La spectrométrie de masse avec photo-ionisation couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (PI-MBMS) a été utilisée pour mesurer les profils de fraction molaire des produits. L'incertitude sur la fraction molaire est d'environ 25% pour les espèces stables, d'au moins 40% pour les radicaux et pour les intermédiaires dont la section efficace d'ionisation est estimée. En outre, l'incertitude sur la fraction molaire de l'éthane est d'environ 50% car il n'a pas été mesuré directement. La Figure 3.15 présente une comparaison entre l'expérience et la simulation pour les profils de fraction molaire des réactifs, des principaux produits finaux (Figure 3.15a) et des intermédiaires (Figures 3.15b, c, d, e).

Cette figure montre qu'un accord global correct entre la simulation et l'expérience peut être observé. Les profils expérimentaux des réactifs et des produits principaux (Figure 3.15a) sont correctement reproduits par notre modèle, en particulier dans la zone des gaz brûlés. Notons qu'il y a un désaccord pour les profils du monoxyde de carbone, du

dihydrogène dans la zone de réaction, et pour la plupart des profils dans la zone proche de la surface du brûleur. Ce même désaccord a également été observé dans la simulation de Xu et al. (2011) mais aucune explication n'a été fournie. Ce désaccord est probablement causé par l'effet de la sonde de prélèvement sur la flamme dans la zone près de la surface du brûleur. Notons que cette sonde est un cône en quartz avec un diamètre d'entrée de $\sim 500 \mu\text{m}$, un angle de $\sim 40^\circ$ et une géométrie similaire à celle utilisée en dispositif EI-MBMS que nous avons présenté dans la section 2.4.3 du chapitre 2.

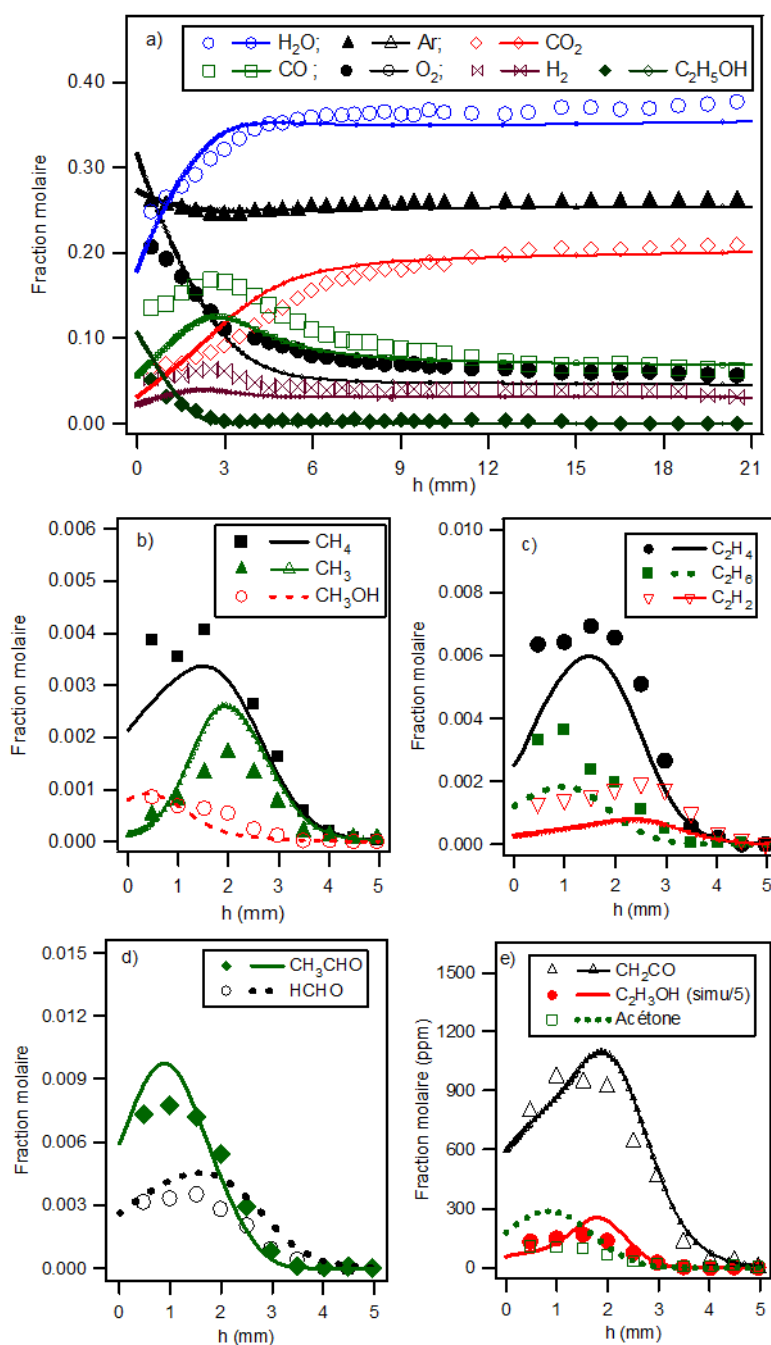


Figure 3.15. Simulation des profils de fraction molaire des espèces obtenus en flamme plate pré-mélangée ($\phi=1$, dilution=38,6%) par Xu et al. (2011) en utilisant la PI-MBMS. Symboles : résultats expérimentaux ; lignes ou lignes avec petits symboles : simulation.

Pour les intermédiaires en C_1 , les fractions molaires du méthanol (CH_3OH), du méthane (CH_4) (Figure 3.15b), du formaldéhyde ($HCHO$) (Figure 3.15d) sont bien reproduites par le modèle, tandis que celle du radical méthyle (CH_3) (Figure 3.15b) est légèrement surestimée mais dans les limites d'incertitudes des mesures.

Pour les intermédiaires en C_2 et C_3 , la formation de l'éthylène (C_2H_4) (Figure 3.15c), de l'acétaldéhyde (CH_3CHO) (Figure 3.15d) et du cétène (CH_2CO) (Figure 3.15e) est reproduite de manière satisfaisante par le modèle. Par contre, les profils de l'éthane (C_2H_6) et de l'acétylène (C_2H_2) (Figure 3.15c) sont, quant à eux, sous-estimés d'un facteur 1,5-2, et ceux de l'acétone et de l'éthèrol (C_2H_3OH) (Figure 3.15e) sont surestimés d'un facteur de 2 et 5 respectivement. La surestimation d'un facteur 5 pour le profil de fraction molaire de l'éthèrol résulte probablement simultanément de :

(i) l'incertitude sur la mesure de la fraction molaire de l'éthèrol qui est très réactif et, dont la section efficace de photoionisation ne peut pas être déterminée directement en spectrométrie de masse. Les données expérimentales disponibles dans ces conditions ne permettent pas de calculer individuellement l'incertitude sur la mesure de la fraction molaire de cette espèce.

(ii) des incertitudes sur les paramètres cinétiques calculés théoriquement pour les réactions 32, 36 et 42, qui sont les principales réactions de formation de l'éthèrol (Xu et al., 2009), (Xu et al., 2011). L'analyse de flux indique que l'éthèrol est principalement formé à partir du radical CH_3CHOH par β -scission d'une liaison C-H (réaction 36) (~63% du flux de formation), par réaction avec un atome d'hydrogène (réaction 42) (~20% du flux de formation), ou à partir du radical CH_2CH_2OH par β -scission d'une liaison C-H (réaction 32) (~16% du flux de formation). La limite d'incertitude des calculs théoriques n'a pas été donnée, et aucune évaluation expérimentale n'a déjà été faite pour ces réactions.

(iii) des incertitudes sur les constantes cinétiques des métathèses de l'éthèrol (réactions 53-58), qui ont été estimées par analogie avec les valeurs proposées pour l'acétaldéhyde.

3.4.3. Simulation des vitesses de flamme

Les simulations des vitesses de flamme du mélange éthanol-air à pression atmosphérique en utilisant notre modèle d'oxydation de l'éthanol ont été comparées avec les données expérimentales obtenues dans les études de Gülder (1982), de Egolfopoulos et al. (1992), de Liao et al. (2007), de Bradley et al. (2009), de Konnov et al. (2011) et de Dirrenberger et al. (2014) (Figure 3.16). Notons que les données obtenues en bombe à volume constant et en flamme à contre courant après 2000 sont plus fiables que celles mesurées avant puisque les auteurs ont utilisé une correction d'étirement non linéaire.

Les mesures de Gülder (1982) et de Bradley et al. (2009) ont été effectuées en utilisant une bombe à volume constant. En raison du peu de données expérimentales

disponibles pour 453 K, le résultat calculé en utilisant une relation empirique de Gülder (1982) à cette condition est également présenté pour comparaison sur la Figure 3.16. Egolfopoulos et al. (1992) ont mesuré des vitesses de flamme dans une gamme de températures initiales des gaz de 363 K à 453 K, à l'aide d'une flamme à contre courant. Ils ont proposé une relation linéaire entre la vitesse de flamme et la température et donc extrapolé leurs mesures jusqu'à 298 K. L'étude de Liao et al. (2007) comprend une corrélation empirique à partir de leurs données expérimentales mesurées dans une bombe à volume constant. Les vitesses de flamme de Liao et al. (2007) présentées sur la Figure 3.16 ont été calculées en utilisant la corrélation empirique proposée et validée sur leurs données expérimentales ainsi que sur les résultats de Gülder (1982) et de Egolfopoulos et al. (1992). Les mesures de Konnov et al. (2011) et de Dirrenberger et al. (2014) ont été effectuées en utilisant un brûleur à flamme plate adiabatique.

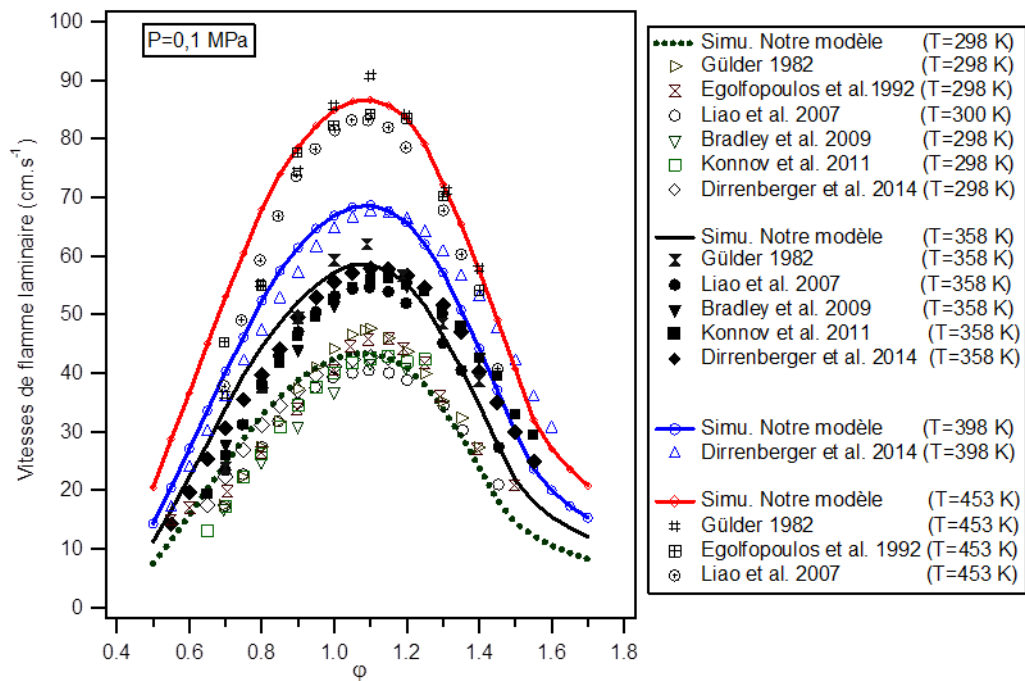


Figure 3.16. Vitesses de flamme éthanol/air à 0,1 MPa : comparaison entre les simulations (lignes ou lignes avec petits symboles) et les données provenant de la littérature (symboles).

La Figure 3.16 montre qu'il y a un large écart entre toutes les données expérimentales disponibles dans la littérature pour les vitesses de flamme. Un accord global correct peut être observé entre nos simulations et les données expérimentales (Figure 3.16). Le modèle reproduit de manière satisfaisante l'effet de la richesse et de la température initiale qui influencent considérablement les vitesses de flamme. Cependant, par comparaison avec les données expérimentales de Dirrenberger et al. (2014) et de Konnov et al. (2011) à 358 K et avec celles de Dirrenberger et al. (2014) à 398 K, les vitesses de flamme sont sous-estimées par notre modèle pour les richesses supérieures à 1,3. Cet écart augmente avec l'augmentation de la richesse. Mais sous ces mêmes

conditions ($\phi > 1,3$, $T = 358$ K), un très bon accord est observé entre nos simulations et les données de Liao et al. (2007) et de Gülder (1982). A une température initiale plus haute (453 K), le modèle surestime légèrement les données de la littérature (Gülder, 1982), (Egolfopoulos et al., 1992), (Liao et al., 2007) pour des richesses inférieures à 0,8.

3.4.4. Comparaison avec les mécanismes publiés dans la littérature

Afin de comparer notre nouveau mécanisme avec plusieurs mécanismes décrits dans la littérature, nous présentons sur la Figure 3.17 une comparaison entre nos données expérimentales pour certains produits primaires importants et les résultats calculés par notre mécanisme ainsi que par les mécanismes Konnov et al. (2005), Marinov (1999), De Vries et al. (2011) [ou NUIG (2011)], San Diego (2011).

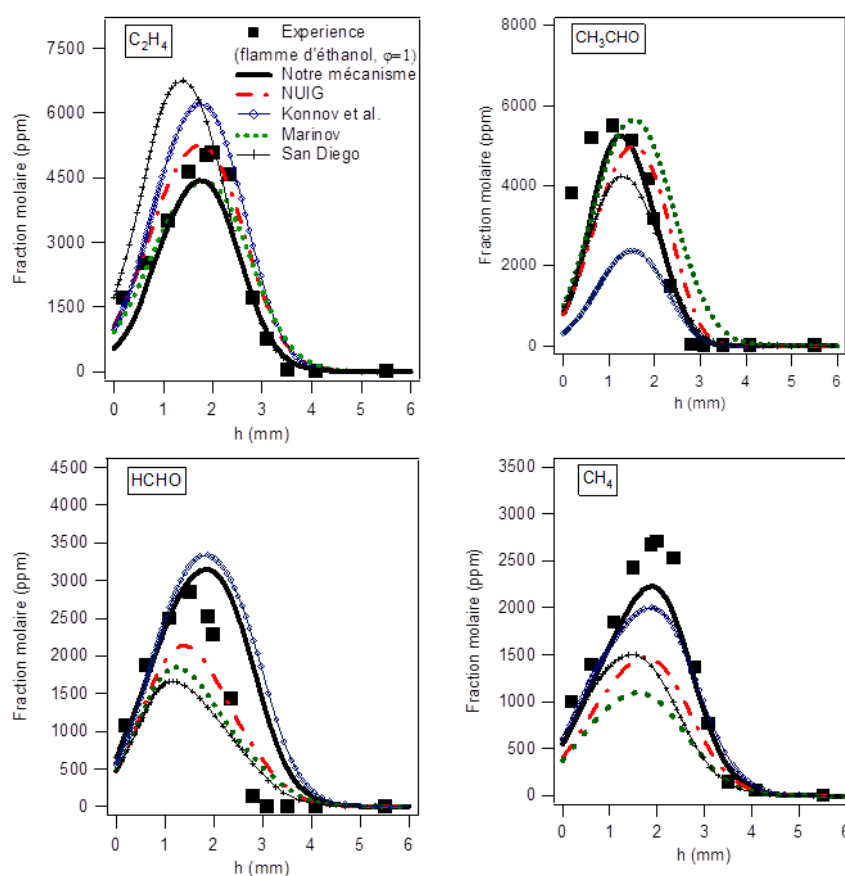


Figure 3.17. Comparaison avec les mécanismes publiés dans la littérature : profils simulés (lignes ou lignes avec petits symboles) en utilisant notre mécanisme et celui de Konnov et al. (2005), de Marinov (1999), de De Vries et al. (2011) (NUIG), et de San Diego (2011) ; expérience (symboles) (flamme d'éthanol pur, $\phi = 1$). Cette figure présente seulement les profils de fraction molaire des produits primaires (C_2H_4 , CH_3CHO , $HCHO$ et CH_4).

Pour les réactifs et les produits principaux, les résultats montrent que tous ces mécanismes reproduisent correctement les profils expérimentaux (ces résultats sont présentés dans l'annexe F). Pour les produits primaires, les résultats de la Figure 3.17 montrent que :

- (1) La formation de l'éthylène et de l'acétaldéhyde est reproduite de façon satisfaisante par notre modèle et par les modèles de Marinov (1999) et de NUIG (2011). La formation d'acétaldéhyde est sous-estimée par les modèles Konnov et al. (2005) et San Diego (2011) ; la formation d'éthylène est surestimée par ces derniers modèles.
- (2) Notre modèle et celui de Konnov et al. (2005) reproduisent assez correctement le profil de formaldéhyde, par contre, les modèles NUIG (2011), Marinov (1999) et San Diego (2011) le sous-estiment.
- (3) Notre modèle et celui de Konnov et al. (2005) reproduisent de façon satisfaisante la formation de méthane, tandis que les autres modèles la sous-estiment.

3.4.5. Rôle de la réaction C_2H_5OH+OH dans la combustion de l'éthanol

La réaction $C_2H_5OH+OH \rightarrow \text{Produits}+H_2O$ ($R_{EtOH+OH}$) comprend trois voies de métathèses en fonction des différents sites de la molécule d'éthanol (réactions 10, 11, 12 dans le Tableau 3.4). Ces voies de réaction sont importantes dans la consommation de l'éthanol. La détermination de leurs constantes cinétiques ont été la cible de nombreuses études (Meier et al., 1985), (Meier et al., 1987), (Wallington et Kurylo, 1987), (Hess et Tully, 1988), (Bott et Cohen, 1991), (Galano et al., 2002), (Jimenez et al., 2003), (Dillon et al., 2005), (Xu et Lin, 2007), (Sivaramakrishnan et al., 2010b), (Carr et al., 2011). La constante cinétique k_{total} de la réaction globale (somme de k_{10} , k_{11} , k_{12}) a été bien caractérisée (Sivaramakrishnan et al., 2010b), (Carr et al., 2011). Cependant, les rapports de branchement entre ces trois voies de réactions (α_{10} , α_{11} et α_{12}), qui jouent un rôle important dans la chimie de la combustion de l'éthanol et déterminent la nature des produits primaires, sont mal établis, surtout à haute température (Sivaramakrishnan et al., 2010b), (Carr et al., 2011). Parmi les études antérieures, seulement Bott et Cohen (1991), Xu et Lin (2007) et Sivaramakrishnan et al. (2010b) ont proposé des données cinétiques pour une gamme de températures supérieures à 1000 K (conditions les plus pertinentes pour la combustion). Le Tableau 3.5 montre qu'une grande variété de rapports de branchement à 1200 K pour la réaction $R_{EtOH + OH}$ a été utilisée dans les mécanisme d'oxydation de l'éthanol à haute température de Marinov (1999), de Konnov et al. (2005), de NUIG (2011) et de San Diego (2011). La tendance des rapports de branchement utilisés dans notre travail est similaire à ceux de l'étude théorique de Xu et Lin (2007) : $\alpha_{10} > \alpha_{11} > \alpha_{12}$. La constante cinétique globale (k_{total} , voir Tableau 3.5) utilisée dans notre étude est également très proche de celles proposées dans les études récentes de Sivaramakrishnan et

al. (2010b) et de Xu et Lin (2007) (avec une différence d'environ 20-25%, ce qui est dans les limites d'incertitude des calculs théoriques).

Tableau 3.5. Rapports de branchement entre les trois voies réactionnelles (α_{10} , α_{11} , α_{12}) et constante cinétique de la réaction globale Ethanol+OH→produits+H₂O ($R_{\text{EtOH+OH}}$) utilisés dans notre travail et dans certaines études de la littérature, à 1200 K.

	Ce travail ^a	Xu et Lin (2007)	Sivaramakrishnan et al. (2010b)	Marinov (1999)	Konnov et al. (2005)	NUIG (2011)	San Diego (2011)
α_{10}	67,7%	79,3%	92,0%	24,8%	32,8%	37,3%	29,2%
α_{11}	28,3%	15,3%	4,0%	16,9%	52,4%	37,8%	18,2%
α_{12}	4,1%	5,4%	4,0%	58,2%	14,9%	24,9%	52,6%
k_{total}^c	$1,23 \times 10^{13}$	$9,22 \times 10^{12}$	$9,82 \times 10^{12,b}$	$5,42 \times 10^{12}$	$7,52 \times 10^{12}$	$6,05 \times 10^{12}$	$4,29 \times 10^{12}$

^a Constantes cinétiques des réactions 10 et 11 estimées en utilisant la relation Evans-Polanyi proposée par Dean et Bozzelli (2000), celle de la réaction 12 provenant de Xu et Lin (2007) (voir la description détaillée dans la section 3.3.2).

^b Calculée à partir de leurs prédictions théoriques ajustées.

^c En $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Dans le but d'étudier l'influence des rapports de branchement de la réaction $R_{\text{EtOH+OH}}$ sur la combustion de l'éthanol, les résultats simulés à l'aide de nos trois voies de réaction (réactions 10, 11, 12) et celles proposées par Sivaramakrishnan et al. (2010b) et par Xu et Lin (2007) sont présentés sur la Figure 3.18.

La Figure 3.18 montre que le profil de fraction molaire de l'éthylène (Figure 3.18a) est bien reproduit par le modèle utilisant les valeurs proposées dans notre travail pour les réactions 10, 11, 12, tandis que la formation de cette espèce est sous-estimée lorsque les valeurs proposées par Xu et Lin (2007) ou par Sivaramakrishnan et al. (2010b) sont utilisées. Le profil simulé de l'acétaldéhyde (Figure 3.18b) n'est pas significativement affecté, on observe seulement une légère diminution lorsque les données cinétiques de Xu et Lin (2007) sont utilisées et une augmentation très limitée lors de l'utilisation des données cinétiques proposées par Sivaramakrishnan et al. (2010b). Les profils de fraction molaire des autres espèces primaires : le formaldéhyde (Figure 3.18c), l'éthanol (Figure 3.18d) et le méthane (qui n'est pas présenté sur la Figure 3.18), ainsi que les vitesses de flamme (Figure 3.18e) ne sont pas significativement influencés par ces changements.

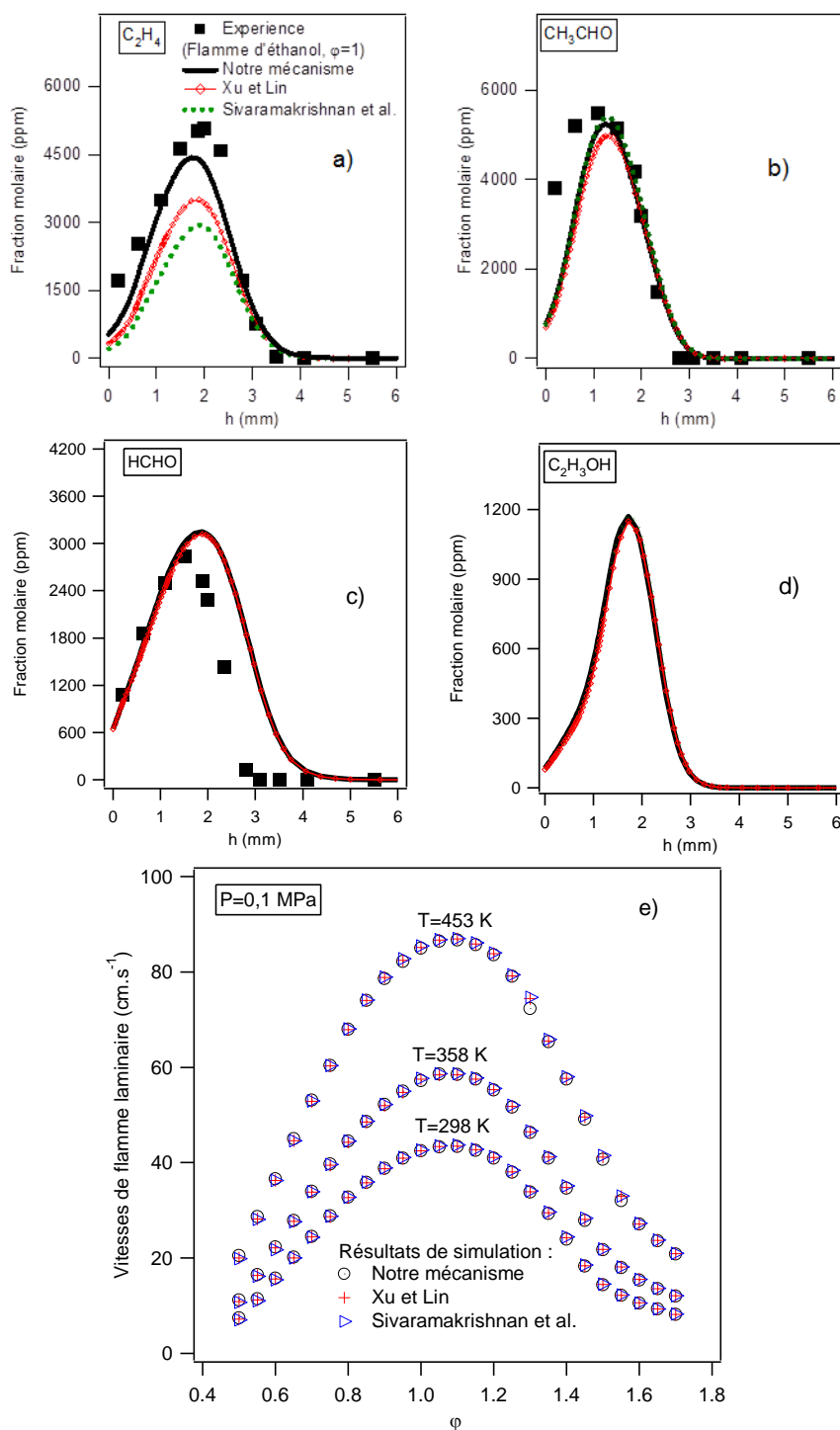


Figure 3.18. Effet de la cinétique de la réaction $C_2H_5OH + OH$ sur les profils de fraction molaire des produits primaires et sur les vitesses de flamme : a), b), c) et d) : expérience (symboles) (flamme d'éthanol, $\phi=1$) ; simulation (lignes ou lignes et petits symboles) en utilisant nos trois voies pour la réaction C_2H_5OH+OH , celles de Xu et Lin (2007) et celles de Sivaramakrishnan et al. (2010b) ; e) vitesses de flamme (résultats de simulation).

3.5. Analyses des voies de réactions

Nous discutons ici des principaux flux de consommation de l'éthanol en flamme et des voies de formation de produits observés, en utilisant les résultats provenant de la simulation. La Figure 3.19 présente une analyse de flux de l'oxydation de l'éthanol en flamme stœchiométrique d'éthanol pur, à $h=1,41$ mm au dessus du brûleur correspondant à une température de 1137 K et un taux de conversion de l'éthanol de 64%. Une conversion suffisamment élevée a été choisie de sorte que les principales voies de consommation des produits primaires puissent être observées.

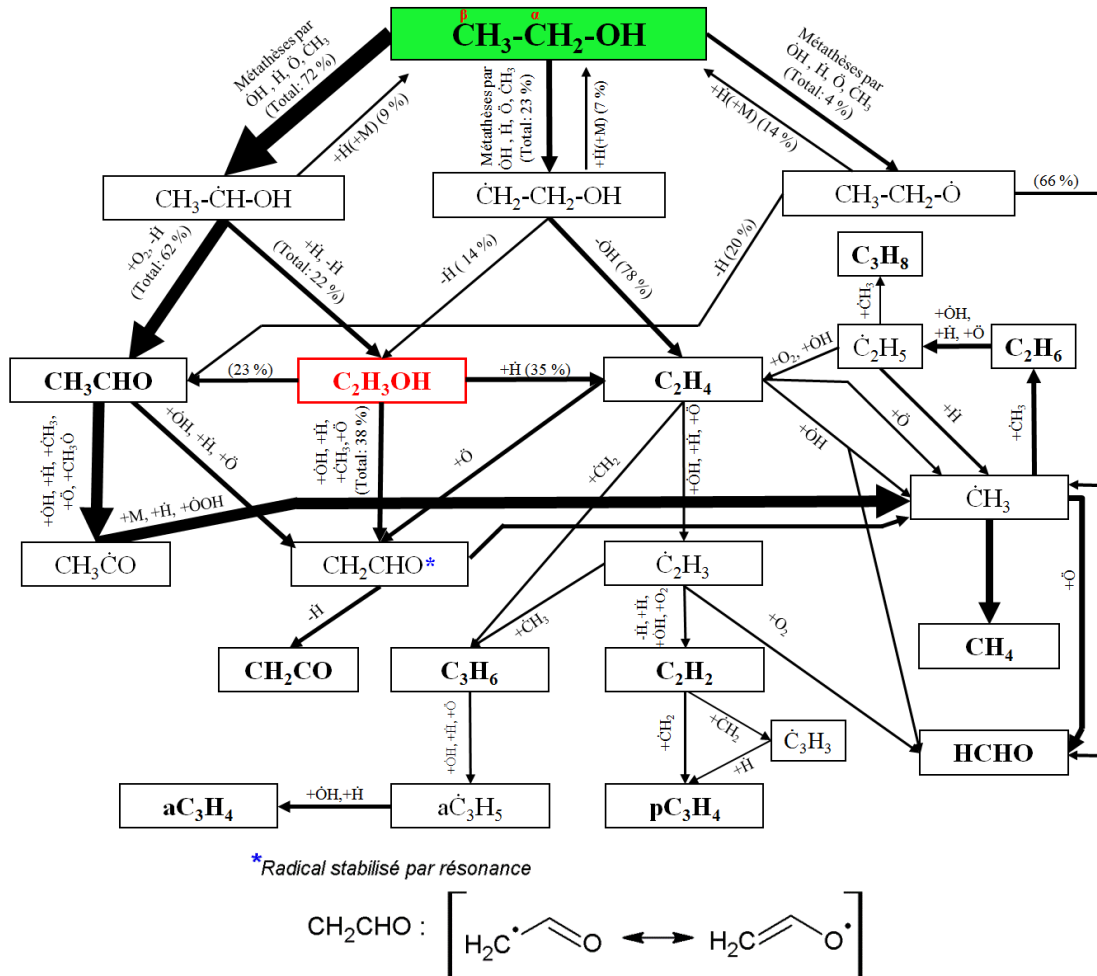


Figure 3.19. Analyse de flux de l'oxydation de l'éthanol en flamme stœchiométrique d'éthanol pur, à 1,41 mm du brûleur correspondant à une température de 1137 K et un taux de conversion de 64%. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à l'importance relative du flux. Afin de simplifier le schéma, les étapes d'oxydation finales produisant CO et CO₂ ne sont pas présentées.

Dans les conditions de l'analyse de flux, l'éthanol est principalement consommé par métathèses avec OH, H, O et CH₃ sur la position α pour donner le radical α -hydroxyéthyle CH₃CHOH (~72% du flux de consommation). Comme le montre la Figure 3.13, dans la molécule d'éthanol, l'énergie de la liaison C-H en position α (95,2 kcal mol⁻¹) est la plus

faible en comparaison avec celle de la liaison C–H en position β (102,5 kcal mol⁻¹) et avec celle de la liaison O–H (104,1 kcal mol⁻¹). Les autres voies de consommation de l'éthanol sont les métathèses sur la position β (~23% du flux de consommation) et les métathèses sur le groupe hydroxyle (-OH) (~4% du flux de consommation) pour donner les radicaux β -hydroxyéthyle CH₂CH₂OH et éthoxyle CH₃CH₂O, respectivement. La contribution de l'élimination d'eau (réaction 1) est très faible (<1% du flux de consommation).

Dans les conditions de l'analyse de flux, le radical α -hydroxyéthyle CH₃CHOH, à son tour, réagit principalement par oxydation et par β -scission de la liaison O–H pour donner l'acétaldéhyde (~62% du flux de consommation). L'acétaldéhyde réagit principalement par métathèses sur le groupe carbonyle (-CHO), en raison de la faiblesse de sa liaison C–H (voir Figure 3.13), conduisant au radical CH₃CO qui se décompose rapidement en CH₃ et CO. Environ 22% du flux de consommation du radical α -hydroxyéthyle CH₃CHOH conduit à la formation de l'éthénol par β -scission de la liaison C–H ou par réaction avec l'atome d'hydrogène. Le radical β -hydroxyéthyle réagit principalement par β -scission de la liaison C–O pour donner l'éthylène (~78% du flux de consommation), et environ 14% du flux de consommation de ce radical donne l'éthénol par β -scission de la liaison C–H. Le radical éthoxyle est, quant à lui, consommé par β -scission de la liaison C–H pour donner l'acétaldéhyde (~20% du flux de consommation), et par β -scission de la liaison C–C pour produire le formaldéhyde et le radical méthyle (~66% du flux de consommation). La combinaison avec un atome d'hydrogène pour redonner l'éthanol est une voie minoritaire de la consommation des radicaux α -hydroxyéthyle (~9% du flux de consommation), β -hydroxyéthyle (7% du flux de consommation) et éthoxyle (~14% du flux de consommation).

L'éthénol, étant formé à partir des radicaux α - et β -hydroxyéthyles, est consommé par tautomérisation unimoléculaire (~23% du flux de consommation) conduisant à l'acétaldéhyde, par réaction avec l'atome d'hydrogène (~35% du flux de consommation) pour donner l'éthylène ou par métathèses sur le groupe hydroxyle (-OH) (~38% du flux de consommation) pour donner le radical stabilisé par résonance CH₂CHO.

La formation des produits primaires étant discutée dans les paragraphes précédents, celle de quelques autres espèces mérite également une brève discussion. Le propène (C₃H₆) est formé à partir de l'éthylène (C₂H₄), directement ou par l'intermédiaire de la formation du radical C₂H₃. L'acétylène (C₂H₂) est également formé via la formation du radical C₂H₃. Le propyne (pC₃H₄) provient principalement de C₂H₂, directement ou par l'intermédiaire de la formation du radical propargyle (C₃H₃). L'allène (aC₃H₄) est le principal produit de la décomposition du propène via la formation d'un radical allyle stabilisé par résonance (C₃H₅). L'éthane (C₂H₆) est produit à partir d'une combinaison de deux radicaux CH₃. Le propane (C₃H₈) provient principalement de l'éthane via une combinaison des radicaux

C_2H_5 et CH_3 . Les voies réactionnelles qui suivent ne sont pas présentées sur la Figure 3.19. La source de l'acétone (CH_3COCH_3) est une combinaison des radicaux CH_3 et CH_3CO , ce dernier radical étant principalement produit par métathèse sur le groupe carbonyle ($-CHO$) de l'acétaldéhyde. Le DME (CH_3OCH_3) est formé à partir d'une combinaison des radicaux CH_3O et CH_3 . Le propanal (C_2H_5CHO) est principalement produit par une combinaison des radicaux CHO et C_2H_5 ou des radicaux CH_3 et CH_2CHO , et est principalement consommé par métathèse sur le groupe carbonyle ($-CHO$).

Pour les autres flammes (riche, pauvre et dopée), les mêmes voies réactionnelles sont observées dans la consommation de l'éthanol avec quelques différences dans leur importance respective. En effet, lorsque la richesse diminue, l'importance des réactions avec des espèces oxygénées tels que OH , O ou O_2 est légèrement renforcée, tandis que celle des réactions avec des espèces non oxygénées tels que H et CH_3 est réduite. Dans la flamme de mélange éthanol/méthane (voir son analyse de flux sur la Figure 3.20), le méthane joue un rôle en tant que réactif. Le méthane est principalement consommé par métathèses pour donner le radical méthyle (100% du flux de consommation). L'importance des réactions avec le radical méthyle est donc renforcée.

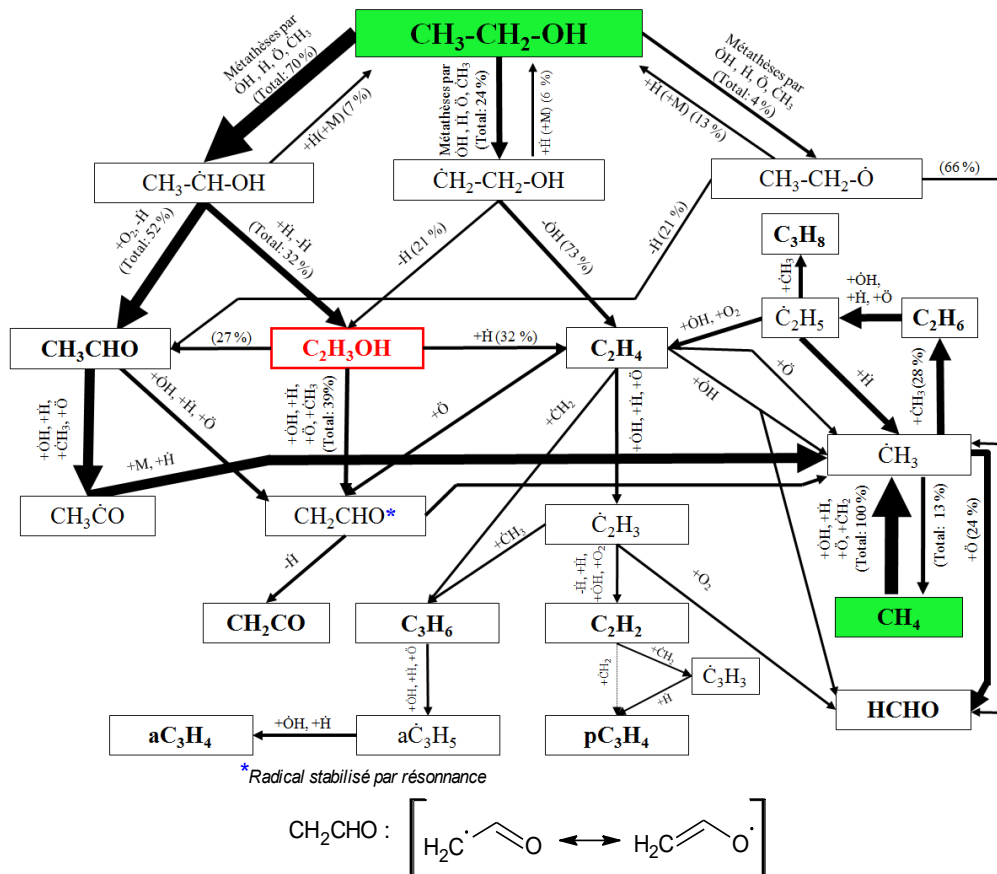


Figure 3.20. Analyse de flux de l'oxydation de l'éthanol et du méthane en flamme stœchiométrique de mélange éthanol/méthane, à 1,41 mm du brûleur correspondant à une température de 1221 K et un taux de conversion de l'éthanol de 70% et du méthane de 53%. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à l'importance relative du flux.

3.6. Conclusion

Cette étude présente de nouveaux résultats expérimentaux sur la structure de cinq flammes laminaires pré-mélangées : trois flammes d'éthanol pur ($\phi=0,7, 1$ et $1,3$), une flamme de méthane dopée par 30% de l'éthanol ($\phi=1$) et une flamme de méthane pur ($\phi=1$). Un nouveau mécanisme a été établi pour la combustion de l'éthanol, comprenant les réactions de formation et de consommation de l'alcool vinylique (éthènol) qui est un polluant détecté récemment dans la flamme d'éthanol. La conversion moléculaire de l'éthènol en acétaldéhyde a également été étudiée théoriquement.

Les profils de température et de fraction molaire de 20 espèces stables en C_0 - C_3 (dont 5 intermédiaires oxygénés) ont été mesurés. Ces résultats montrent que, pour les trois flammes d'éthanol pur, la formation des intermédiaires est renforcée avec l'augmentation de la richesse (sauf DME). Pour les trois flammes stœchiométriques, la fraction molaire de l'ensemble des intermédiaires (sauf C_2H_6) dans la flamme d'éthanol pur est plus élevée par rapport à ceux dans la flamme dopée et la flamme de méthane pur. Cela est particulièrement vrai pour les aldéhydes qui sont des produits toxiques. Bien que l'éthanol soit un composé oxygéné et que le rapport C/O dans les trois flammes stœchiométriques soit presque similaire, les flammes d'éthanol ou dopée produisent beaucoup plus d'hydrocarbures insaturés, qui sont des précurseurs de suie, que la flamme de méthane pur. Cette molécule contenant deux atomes de carbone favorise la formation de composés en C_2 et C_3 par rapport au méthane.

Un accord satisfaisant a été obtenu entre les résultats expérimentaux et les simulations pour la plupart des espèces, y compris pour les composés toxiques tels que les aldéhydes. Le mécanisme a également été utilisé avec succès pour simuler les résultats obtenus dans une flamme d'éthanol par Xu et al. (2011) où l'éthènol a été mesurée, ainsi que pour simuler les vitesses de flamme disponibles dans la littérature. L'effet des rapports de branchement de la réaction $C_2H_5OH+OH \rightarrow \text{Produits}+H_2O$ est également discuté. Ces rapports de branchement influencent fortement le profil simulé de l'éthylène qui est un produit primaire important de la combustion de l'éthanol.

En outre, cette étude présente une analyse détaillée des voies réactionnelles de l'éthanol en flamme. Les deux voies importantes de la consommation de l'éthanol sont les métathèses sur les positions α et β pour donner l'acétaldéhyde et l'éthylène via la formation des radicaux α - et β -hydroxyéthyles, respectivement. Cette étude montre que l'éthènol est principalement formé à partir des radicaux α - et β -hydroxyéthyles par β -scission de la liaison C-H ou par réaction avec l'atome d'hydrogène.

**Chapitre 4. Etude de la combustion des
furanes en flamme laminaire
pré-mélangée**

Des éthers cycliques de la famille du furane sont depuis peu considérés comme des biocarburants potentiels. L'amélioration de la compréhension de la chimie de la combustion des éthers de cette famille, tels que le furane, le 2-méthylfurane (MF) et le 2,5-diméthylfurane (DMF), est actuellement une cible d'étude pour plusieurs équipes de recherche à travers le monde. Dans le but de mieux comprendre la chimie de la combustion de ces composés, leur oxydation a été étudiée en flamme laminaire pré-mélangée à basse pression. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Groupe "Physical Chemistry 1" (PC1) du Pr. Kohse-Höinghaus à l'Université de Bielefeld en Allemagne. Ce chapitre exposera préalablement les conditions opératoires, une vérification des bilans de matière (section 4.1) et une brève description du modèle cinétique utilisé (section 4.2). Les résultats expérimentaux et de simulation seront ensuite présentés avec des analyses des voies de réactions des réactifs (sections 4.3-4.5). Les résultats expérimentaux se composent des profils de fraction molaire d'environ 50-60 espèces (dont 18-25 intermédiaires oxygénés) en fonction de la hauteur au dessus du brûleur. Les mesures ont été réalisées dans des flammes alimentées par les trois combustibles (furane, MF et DMF), par chromatographie en phase gazeuse (GC) en ligne à Nancy et par spectrométrie de masse avec ionisation électronique couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (EI-MBMS) à Bielefeld. Une comparaison entre ces trois combustibles sera aussi discutée dans ce chapitre (section 4.6).

Comme il est mentionné dans le chapitre 2, le dispositif EI-MBMS permet de détecter des espèces stables ainsi que des radicaux. Cependant, il ne peut pas séparer les isomères. En outre, des informations sur l'abondance relative des isomères sont nécessaires pour évaluer plus précisément les données mesurées par EI-MBMS. Cela est souvent réalisé en utilisant la section efficace d'ionisation de l'isomère le plus abondant. En revanche, la GC permet de séparer les isomères mais elle ne peut pas détecter les radicaux. Par conséquent, l'utilisation de ces deux techniques analytiques distinctes peut être une approche très précieuse pour détecter à la fois les espèces stables (isomères séparés inclus) et les radicaux.

Dans notre série d'études sur l'oxydation de ces carburants furaniques en flamme, des mesures pour les flammes de furane et de DMF en utilisant l'EI-MBMS à Bielefeld ont été réalisées respectivement par le Dr. Dong Liu et par le Dr. Casimir Togbé. Par conséquent, ce rapport de thèse présente principalement, pour ces deux flammes, les résultats obtenus par GC à Nancy. Des résultats obtenus par EI-MBMS seront présentés pour quelques espèces intéressantes. En outre, les fractions molaires maximales mesurées par EI-MBMS pour la flamme riche seront récapitulées dans un tableau et comparées avec celles mesurées par GC. Les résultats pour les flammes stœchiométriques de furane et de DMF ne seront pas présentés dans ce chapitre. Ils peuvent être trouvés dans nos publications (Liu et al., 2013), (Togbé et al., 2013).

Par contre, la partie centrale sur le MF est constituée par les résultats obtenus par EI-MBMS au cours de mon séjour à Bielefeld. Les fractions molaires maximales des isomères importants identifiés et quantifiés par GC seront récapitulées dans un tableau et comparées avec celles mesurées par EI-MBMS.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont contribué au contenu de notre série de trois publications dans le journal *Combustion and Flame* 2013 (Liu et al., 2013), (Tran et al., 2013), (Togbé et al., 2013).

4.1. Conditions opératoires et bilan de matière

La structure de flammes plates laminaires pré-mélangées de furane, de MF et de DMF a été étudiée à une dilution de 50%, à deux richesses de 1 et 1,7 respectivement pour deux pressions de 15 Torr (2 kPa) et 30 Torr (4 kPa). Les flammes riches ($\phi=1,7$) ont été étudiées en utilisant les deux dispositifs GC (à Nancy) et EI-MBMS (à Bielefeld), tandis que seule l'EI-MBMS a été utilisée pour les flammes stœchiométriques. Les flammes ont été stabilisées sur deux brûleurs de type Mc Kenna (un à Nancy et un à Bielfeld) maintenus à 333 K. A cause d'une différence de diamètre entre ces deux brûleurs, les débits gazeux ont été adaptés pour obtenir la même vitesse des gaz à la sortie du brûleur. Les dispositifs expérimentaux et les techniques d'analyse associées ont été décrits dans le chapitre 2.

Le furane, le MF et le DMF liquides ont été fournis par Sigma-Aldrich avec une pureté supérieure à 99%. La température de l'évaporateur est fixée à 373 K à Nancy et à Bielefeld.

Les conditions opératoires pour l'étude des flammes de furane, de MF et de DMF sont présentées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1. Conditions opératoires utilisées pour l'étude des flammes de furane, de MF et de DMF.

	ϕ	$D_{\text{brûleur}}^1$ (mm)	Débits gazeux (NL/min)			P (Torr)	Rapport C/O	Dilution ²	Vitesse des gaz au brûleur ³ (cm s ⁻¹)
			Combustible	O ₂	Ar				
Flamme de furane									
Bielefeld [#]	1,0*	64	0,415	1,87	2,28	15	0,40	50%	146
	1,7	64	0,625	1,65	2,28	30	0,64	50%	73
Nancy	1,7	60	0,549	1,45	2,00	30	0,64	50%	73
Flamme de MF									
Bielefeld	1,0	64	0,326	1,95	2,28	15	0,39	50%	146
	1,7	64	0,503	1,78	2,28	30	0,62	50%	73
Nancy	1,7	60	0,442	1,56	2,00	30	0,62	50%	73
Flamme de DMF									
Bielefeld [#]	1,0*	64	0,268	2,01	2,28	15	0,38	50%	146
	1,7	64	0,421	1,86	2,28	30	0,61	50%	73
Nancy	1,7	60	0,370	1,63	2,00	30	0,61	50%	73

¹ Diamètre du brûleur.

² Dilution=Ar/(Ar+O₂+carburant).

³ A une température de 333 K et une pression de la chambre de combustion (15 et 30 Torr).

[#] Les responsables des mesures pour les flammes de furane et de DMF en utilisant l'EI-MBMS à Bielefeld sont respectivement Dr. Dong Liu et Dr. Casimir Togbé.

* Les résultats pour les flammes stœchiométriques de furane et de DMF ne seront pas présentés dans ce chapitre. Les données complètes pour ces deux flammes ont été présentées dans nos publications (Togbé et al., 2013), (Liu et al., 2013).

Lors de l'expérience utilisant la GC à Nancy, afin d'apprécier la fiabilité des résultats expérimentaux obtenus, nous avons vérifié le bilan de matière en atomes de carbone (C), d'oxygène (O) et d'hydrogène (H) aussi bien dans le front de flamme que dans la zone des gaz brûlés. Notons que dans ce travail les profils de fraction molaire de l'argon et de l'eau ont pu être déterminés expérimentalement par GC. Pour cette vérification du bilan de matière, nous avons utilisé le même principe que dans le chapitre 3. Le résultat de cette vérification montre que les bilans de matière bouclent correctement en particulier pour le bilan en atome de carbone. L'écart entre les flux à l'entrée et aux différentes hauteurs dans la flamme est inférieur à 6% pour le carbone et inférieur à 10% pour l'oxygène et l'hydrogène.

4.2. Brève description du mécanisme utilisé pour l'oxydation des trois furanes

Un modèle unique est utilisé pour simuler la structure de flammes de furane, de MF et de DMF. Ce modèle est une amélioration du modèle du DMF récemment développé dans notre équipe (Sirjean et al., 2013). Ce modèle se compose de :

- (i) la base de réactions des composés en C₀-C₂ de l'Université de Galway, qui a été récemment mise à jour, et dont une version récente est donnée par Sarathy et al. (2012) ;
- (ii) la base de réactions des composés insaturés et aromatiques en C_{>2} du LRGP (Bounaceur et al., 2005), (Gueniche et al., 2007), (Husson et al., 2012) ;

- (iii) un sous-mécanisme d'oxydation du furane, développé dans notre équipe (Tian et al., 2011) ;
- (iv) un sous-mécanisme d'oxydation du MF, qui a été développé par analogie avec ceux du furane et du DMF ;
- (v) un sous-mécanisme de l'oxydation du DMF, développé en se basant sur des calculs théoriques récents de Sirjean et Fournet, (2012), Sirjean et Fournet (2013a), Sirjean et Fournet (2013b).

Ce modèle a été validé sur des délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc à l'Institut Polytechnique de Rensselaer aux Etats-Unis lors du travail de Sirjean et al. (2013) ainsi que sur des profils de fraction molaire des espèces mesurés par Lifshitz et al. (1998) pour la pyrolyse. Au cours de ce travail, en collaboration avec le Pr. René Fournet et le Dr. Baptiste Sirjean, les sous-mécanismes d'oxydation du furane et du MF sont améliorés en ajoutant des réactions manquantes (voir les paragraphes suivants). La version finale de ce modèle se compose de 305 espèces et 1472 réactions.

- Améliorations apportées au sous-mécanisme du furane :

Ce sous-mécanisme a été décrit dans le travail de Tian et al. (2011). En bref, ce sous-mécanisme comprend : les amorçages unimoléculaires par la rupture d'une liaison C–O ou C–H ; les amorçages bimoléculaires avec les molécules de dioxygène ; les métathèses ; les additions de l'atome d'hydrogène ou du radical hydroxyle sur les doubles liaisons du furane ; les décompositions ultérieures des produits formés.

Nous avons ajouté deux voies réactionnelles manquantes pour la consommation des radicaux dihydrofuryles (C_4H_5O-2 et C_4H_5O-3) qui sont produits directement du furane par addition de l'atome d'hydrogène sur les positions C2 et C3, respectivement (voir la définition des positions sur la Figure 1.5).

La Figure 4.1 montre que le radical $CHCHCH_2CHO$, produit à partir du radical C_4H_5O-2 par β -scission de la liaison C–O, peut conduire à la formation du radical CH_2CHCH_2CO par transfert d'un atome d'hydrogène entre les positions C1 et C4 (transfert 1,4-H) (réaction R231). L'énergie d'activation de cette réaction est de $6,19 \text{ kcal mol}^{-1}$ et est très inférieure à celle de la réaction $CHCHCH_2CHO = C_2H_2 + CH_2CHO$ ($24,0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Ainsi, cette voie de transfert 1,4-H, qui n'existait pas dans le mécanisme initial, a été considérée et ajoutée dans le sous-mécanisme d'oxydation du furane.

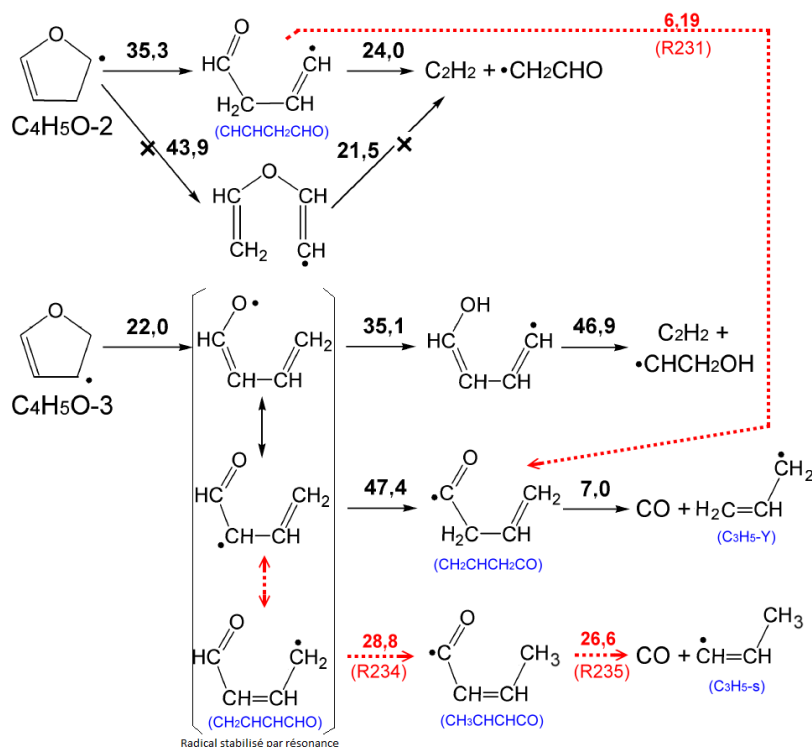


Figure 4.1. Décomposition unimoléculaire des radicaux dihydrofuryles (C_4H_5O-2 et C_4H_5O-3) : les voies réactionnelles considérées dans le mécanisme d'oxydation du furane de Tian et al. (2011) sont représentées en flèches continues, et celles ajoutées dans ce travail sont en pointillés ; les voies avec une croix ont été négligées. Les valeurs au-dessus des flèches correspondent aux énergies d'activation en kcal mol^{-1} .

La Figure 4.1 montre que parmi les trois voies de consommation du radical C_4H_5O-3 , par l'intermédiaire du radical stabilisé par résonance $CH_2CHCHCHO$, la voie de transfert 1,4-H (réaction R234) nécessite l'énergie d'activation la plus faible ($28,8 \text{ kcal mol}^{-1}$). Le transfert 1,4-H à partir du radical $CH_2CHCHCHO$ conduit au radical $CH_3CHCHCO$ (réaction R234) suivi d'une α -scission de la liaison C-C pour donner le monoxyde de carbone et le radical C_3H_5-s (réaction R235). Par conséquent, cette voie de décomposition a été également considérée et ajoutée dans le sous-mécanisme d'oxydation du furane.

Les constantes cinétiques des réactions R231, R234 et R235 sont présentées dans le Tableau 4.2. Elles ont été calculées, par le Pr. René Fournet, au moyen de la théorie de l'état de transition (TST) basée sur des calculs de chimie quantique selon la méthode CBS-QB3 (Montgomery et al., 1999) du logiciel Gaussian 09 (Frisch et al., 2009).

Tableau 4.2. Constantes cinétiques des réactions ajoutées dans le sous-mécanisme d'oxydation du furane, données sous la forme : $k=AT^n \exp(-E_a/RT)$ en $\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}, \text{cal}$.

Reactions	A	n	E_a	No.
$CHCHCH_2CHO=CO+C_3H_5-Y$	$1,40 \times 10^6$	1,326	$6,19 \times 10^3$	(R231)
$CH_2CHCHCHO=CH_3CHCHCO$	$1,81 \times 10^9$	0,985	$28,8 \times 10^3$	(R234)
$CH_3CHCHCO=CO+C_3H_5-s$	$1,43 \times 10^{15}$	0,115	$26,6 \times 10^3$	(R235)

- Améliorations apportées au sous-mécanisme du MF :

Le sous-mécanisme d'oxydation du MF a été établi par analogie avec ceux du furane et du DMF, et a été décrit dans le travail de Sirjean et al. (2013). En bref, ce sous-mécanisme comprend : les amorçages unimoléculaires ; les métathèses ; les additions de l'atome d'hydrogène sur les doubles liaisons du MF ; les décompositions ultérieures des produits formés.

Nous avons ajouté une voie réactionnelle manquante et réévalué les constantes cinétiques des réactions dans le processus d'addition de l'atome d'hydrogène sur la position C2 du MF (voir la définition des positions sur la Figure 4.2). Ce processus est présenté sur la Figure 4.2. Cette figure montre que l'addition de l'atome d'hydrogène sur la position C2 du MF conduit à la formation d'un radical stabilisé par résonance, le radical 2-méthyl-2,3-dihydrofuran-3-yle (MFH ou C₅H₇O) qui se décompose ensuite en : (i) furane et radical méthyle (R167), (ii) radical but-1-èn-1-yle (C₄H_{7-v}) et monoxyde de carbone (R168), et (iii) 1,3-butadiène (1,3-C₄H₆) et radical formyle CHO (R169). Les deux premières réactions (R167 et R168) étaient déjà considérées par Sirjean et al. (2013), tandis que la réaction R169 a été considérée dans ce travail et ajoutée dans le sous-mécanisme du MF. Durant ce travail, une nouvelle série de constantes cinétiques a été utilisée pour ces réactions d'addition (R167-R169) et est présentée dans le Tableau 4.3. Les constantes sont estimées par analogie avec les réactions du DMF à basse pression. En outre, les facteurs pré-exponentiels des réactions R168 et R169 sont estimés en utilisant la procédure suivante : la somme est prise égale au facteur pré-exponentiel de la réaction DMF+H=CH₃CO+1,3-C₄H₆, tandis que le rapport de branchement est considéré comme égal à celui proposé dans le mécanisme de Somers et al. (2013a), à basse pression et haute température.

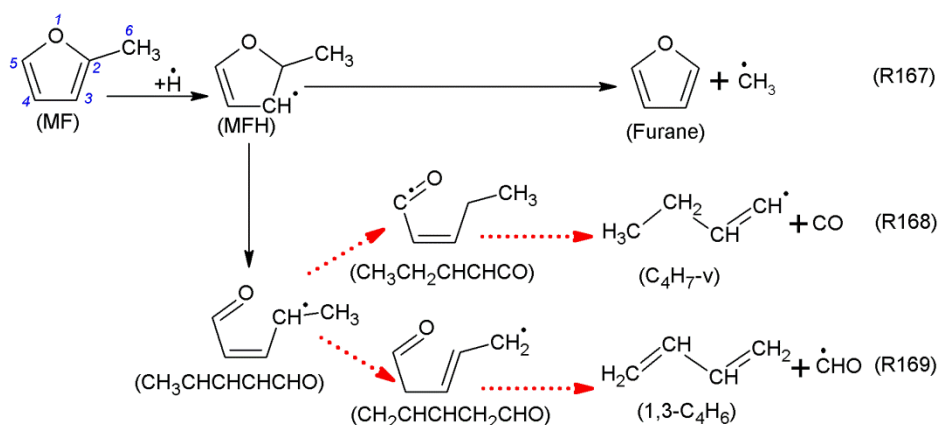


Figure 4.2. Processus d'addition de l'atome d'hydrogène sur la position C2 du MF : les voies réactionnelles R167 et R168 étaient considérées dans le mécanisme de Sirjean et al. (2013) ; les voies réactionnelles R168 et R169 ont été réévaluées ou ajoutées durant ce travail.

Tableau 4.3. Constantes cinétiques des réactions d'addition de l'atome d'hydrogène sur le MF, données sous la forme : $k=AT^n \exp(-E_a/RT)$ en $\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}, \text{cal}$.

Reactions	A	n	E_a	No.
MF+H=furane+CH ₃	$5,82 \times 10^{19}$	-1,61	$9,7 \times 10^3$	(R167)
MF+H=CO+C ₄ H _{7-v}	$1,19 \times 10^{32}$	-5,24	$17,0 \times 10^3$	(R168)
MF+H=CHO+1,3-C ₄ H ₆	$1,49 \times 10^{31}$	-5,24	$17,0 \times 10^3$	(R169)

- Brève description du sous-mécanisme d'oxydation du DMF :

Le sous-mécanisme d'oxydation du DMF a été développé dans notre équipe et est décrit en détail dans le travail de Sirjean et al. (2013). Ce sous-mécanisme a été établi en utilisant des calculs théoriques récents (Sirjean et Fournet, 2012), (Sirjean et Fournet, 2013a), (Sirjean et Fournet, 2013b). Durant notre travail, les constantes cinétiques qui dépendent de la pression ont été calculées pour la basse pression, mais sans aucune modification appliquée pour les voies de réactions dans le mécanisme primaire du DMF. Néanmoins, les modifications réalisées sur les sous-mécanismes du MF et du furane peuvent affecter le comportement global du mécanisme du DMF car le MF et le furane sont des intermédiaires importants de la combustion du DMF. Le sous-mécanisme du DMF comprend : (i) les amorçages unimoléculaires par la rupture d'une liaison C–C ou C–H des groupes méthyles latéraux, par transfert d'un atome d'hydrogène ou d'un groupe méthyle, et par ouverture du cycle par rupture de la liaison C–O ; (ii) les amorçages bimoléculaires avec les molécules de dioxygène ou entre deux molécules de DMF ; (iii) les métathèses ; (iv) les additions de l'atome d'hydrogène ou du radical hydroxyle sur les doubles liaisons du DMF ; (v) les décompositions ultérieures des produits formés.

4.3. Oxydation du 2,5-diméthylfurane (DMF) en flamme plate pré-mélangée

Les résultats obtenus par GC en ligne à Nancy sont présentés comme la partie centrale de ce sous-chapitre. Ceux obtenus par EI-MBMS à Bielefeld sont présentés pour certains intermédiaires intéressants et résumés par le Tableau 4.4. Trois sections seront présentées pour détailler les résultats expérimentaux (section 4.3.1), une comparaison entre l'expérience et la simulation (section 4.3.2), et enfin une analyse des flux de consommation du DMF (section 4.3.3).

4.3.1. Résultats expérimentaux

Bien que le travail de Wu et al. (2009b) soit considérée comme la première étude de la combustion du DMF en flamme laminaire pré-mélangée à basse pression, aucun profil de fraction molaire des espèces n'a été présenté. Notre travail peut donc être considéré comme la première étude complète de structure de flamme de DMF.

Les Figures 4.3 à 4.7 présentent les profils de température (mesurée avec un thermocouple) et de fraction molaire des espèces importantes en C_0 - C_8 (mesurées par GC) en fonction de la distance au brûleur (h) pour une flamme riche de DMF ($\varphi=1,7$). Pour l'ensemble de ces figures, les symboles représentent les résultats expérimentaux et les lignes représentent les résultats de simulation. Seuls les résultats expérimentaux sont discutés dans cette section, les résultats de simulation seront présentés dans la section suivante. Les intermédiaires stables identifiées dans la flamme de DMF sont également rassemblés dans le Tableau 4.4. Les fractions molaires de certains intermédiaires intéressants mesurées par EI-MBMS sont présentées sur les Figures 4.8 et 4.9. En outre, des fractions molaires maximales obtenues en EI-MBMS sont présentées dans le Tableau 4.4 pour comparaison avec celles mesurées par GC et avec les simulations. Pour l'ensemble, un degré d'accord satisfaisant est observé entre les mesures par GC et par EI-MBMS, dans les limites d'incertitudes des expériences.

La Figure 4.3 présente les profils de température mesurés avec un thermocouple (à Nancy) en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement, ainsi que l'évolution de la fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux) mesurées par GC. Le profil de température d'une flamme similaire à Bielefeld, déterminé en utilisant la méthode décrite dans la section 2.5.2, est également présenté pour comparaison. La Figure 4.3a montre que, pour les mesures à Nancy, en absence de sonde la plus faible température mesurée est de l'ordre de 700 K au plus près du brûleur ; la température maximale est de l'ordre de 2245 K dans la zone des gaz brûlés ($h > 7$ mm). En regardant les profils de température, il est intéressant de noter que, bien que les vitesses des gaz sortant du brûleur soient similaires, la flamme dans l'expérience à Nancy est plus proche du brûleur que celle dans l'expérience à Bielefeld. La différence de la taille de la

sonde de prélèvement (celle à Nancy est beaucoup plus petite que celle à Bielefeld, voir les Figures 2.6 et 2.10) pourrait expliquer pourquoi la flamme à Nancy est plus proche du brûleur que celle à Bielefeld, comme il a été discuté dans la section 2.4.3 du chapitre 2. De plus, le profil de température de la flamme à Bielefeld atteint un maximum plus élevé que celui de la flamme à Nancy. Ceci peut être dû d'une part à la différence de position de la flamme (la flamme à Bielefeld est plus loin du brûleur, induisant une diminution des transferts de chaleur entre la flamme et le brûleur), et d'autre part au fait que le profil de température à Bielefeld est calibré par un point de température dans les gaz brûlés ($h=25$ mm) mesuré en l'absence de sonde de prélèvement. Cette explication sera également applicable pour les flammes de MF et de furane dans les sections 4.4 et 4.5.

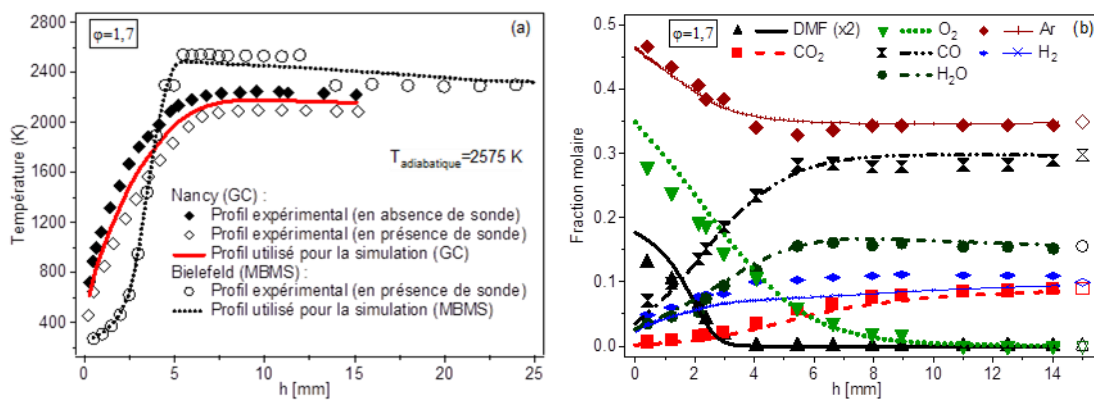


Figure 4.3. Profils de température (a) mesurés avec un thermocouple au LRGP-Nancy, comparés avec celui d'une flamme similaire étudiée au PC1-Bielefeld (Togbé et al., 2013), et profils de fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux) (b) mesurés par GC (Nancy) dans la flamme riche de DMF ($\phi=1,7$). Symboles pleins : résultats expérimentaux ; symboles vides : valeurs à l'équilibre ; lignes : simulation.

La Figure 4.3b montre que le DMF est totalement consommé à $h \sim 3,5$ mm, tandis que la consommation du dioxygène est plus lente, il reste présent jusqu'à $h \sim 9$ mm. Alors que le nombre de moles d'argon ne change pas (car l'argon est inerte), sa fraction molaire diminue avec l'augmentation de la distance au brûleur car le nombre de moles total augmente. Dans la zone des gaz brûlés, les fractions molaires des principaux produits finaux comprenant le dioxyde de carbone (CO_2), l'eau (H_2O), le dihydrogène (H_2) et le monoxyde de carbone (CO), sont très proches des valeurs à l'équilibre calculées par Gaseq (Morley, 1999). Pour cette flamme riche, le CO atteint une fraction molaire maximale ($\sim 0,3$) beaucoup plus élevée que celle de CO_2 ($\sim 0,09$).

La Figure 4.4 présente les profils de fraction molaire du méthane et des intermédiaires non oxygénés en C_2 (acétylène, éthylène et éthane), mesurés par GC. L'acétylène est la plus abondante des espèces intermédiaires. Sa fraction molaire maximale

($29,5 \times 10^{-3}$) est atteinte à environ 3,8 mm du brûleur. Un excellent accord entre les mesures par GC et par EI-MBMS peut être observé pour cette espèce (Tableau 4.4). Les profils de fraction molaire du méthane, de l'éthylène et de l'éthane atteignent leur maximum (de l'ordre de $11,3 \times 10^{-3}$, $10,2 \times 10^{-3}$ et $4,6 \times 10^{-3}$, respectivement) à une distance d'environ 2-3 mm.

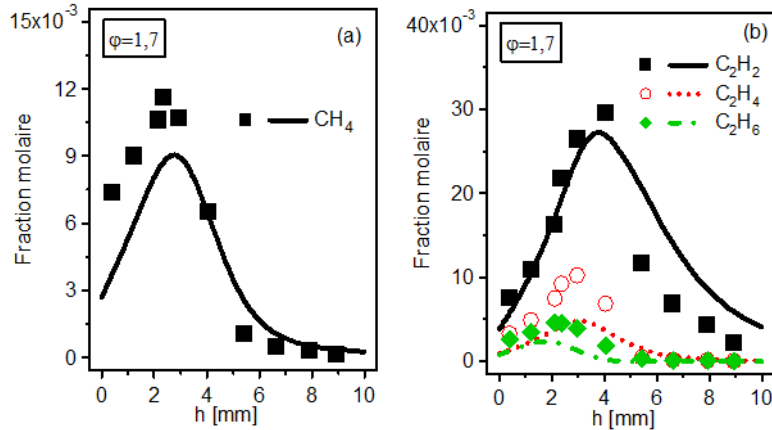


Figure 4.4. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₁-C₂ mesurés par GC (au LRGP-Nancy) dans la flamme riche de DMF. Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

La Figure 4.5 présente les profils de fraction molaire de certains intermédiaires non oxygénés en C₃-C₄, comprenant les deux isomères du C₃H₄ (allène et propyne), le propène (C₃H₆), le propane (C₃H₈), le diacétylène (C₄H₂), le vinylacétylène (C₄H₄) et trois isomères du C₄H₆ (1,3-butadiène, 1,2-butadiène et 2-butyne), obtenus par GC. Parmi les intermédiaires en C₃ (Figure 4.5a,b), la fraction molaire du propyne est la plus élevée et atteint son maximum de $14,8 \times 10^{-4}$ à $h \sim 2,6$ mm. En EI-MBMS, C₃H₄ a été assimilé au propyne. La fraction molaire mesurée par EI-MBMS est plus élevée (d'un facteur $\sim 1,7$) par rapport à celle mesurée par GC (Tableau 4.4). Le vinylacétylène et le 1,3-butadiène (Figure 4.5c,d) sont les produits en C₄ les plus abondants, avec des fractions molaires de 43×10^{-4} et $30,3 \times 10^{-4}$, respectivement. La section efficace d'ionisation du 1,3-butadiène a été utilisée pour évaluer les données obtenues par EI-MBMS pour C₄H₆, car il est le plus abondant des trois isomères. Un bon accord entre les mesures par GC et par EI-MBMS est observé pour C₄H₆ et C₄H₄, dans les limites d'incertitudes des expériences (Tableau 4.4). Deux isomères ont été détectés pour C₄H₈ : le 1-butène et le 2-butène, avec des pics de fraction molaire de 5×10^{-4} et $0,9 \times 10^{-4}$ respectivement (Figure 4.8).

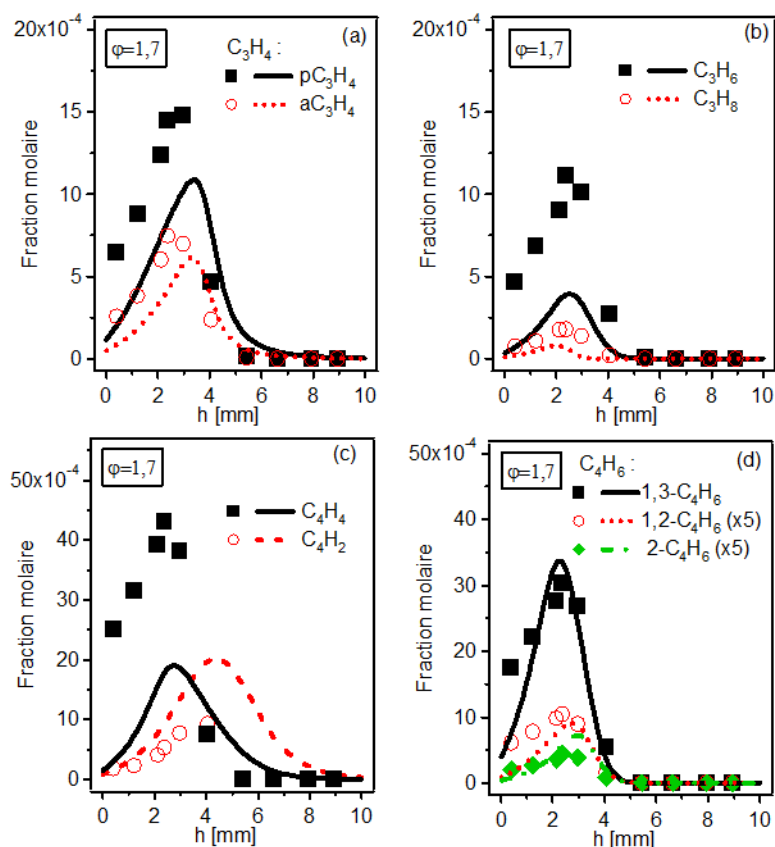


Figure 4.5. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₃-C₄ mesurés par GC (au LRGP-Nancy) dans la flamme riche de DMF. Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

La Figure 4.6 présente les profils de fraction molaire des intermédiaires importants non oxygénés en C₅-C₈. Le 1,3-cyclopentadiène (1,3-C₅H₆) (Figure 4.6a), qui est un précurseur de suie important, a été détecté avec une fraction molaire très importante ($50,2 \times 10^{-4}$ à $h \sim 2$ mm). Les données obtenues par EI-MBMS pour C₅H₆ ont été évaluées comme étant relatives aux 1,3-cyclopentadiène car ce composé est l'isomère le plus abondant parmi les deux isomères du C₅H₆ : le 1,3-cyclopentadiène et le 1-pentèn-3-yne. Le benzène C₆H₆ (Figure 4.6c), qui est aussi précurseur de suie important, est le second intermédiaire le plus abondant parmi les produits en C₅-C₈. Son profil de fraction molaire atteint un maximum de $12,5 \times 10^{-4}$ à $h \sim 3$ mm. Un bon accord entre la mesure par GC et par EI-MBMS est observé pour cette espèce. Les isomères du C₅H₈ (Figure 4.6b), le toluène (Figure 4.6d) et les isomères du C₅H₁₀ (Tableau 4.4) sont présents en plus faibles quantités. Deux autres composés aromatiques détectés par GC sont le styrène (C₈H₈) et l'éthylbenzène (C₈H₁₀), avec un pic de fraction molaire de l'ordre de 50 ppm.

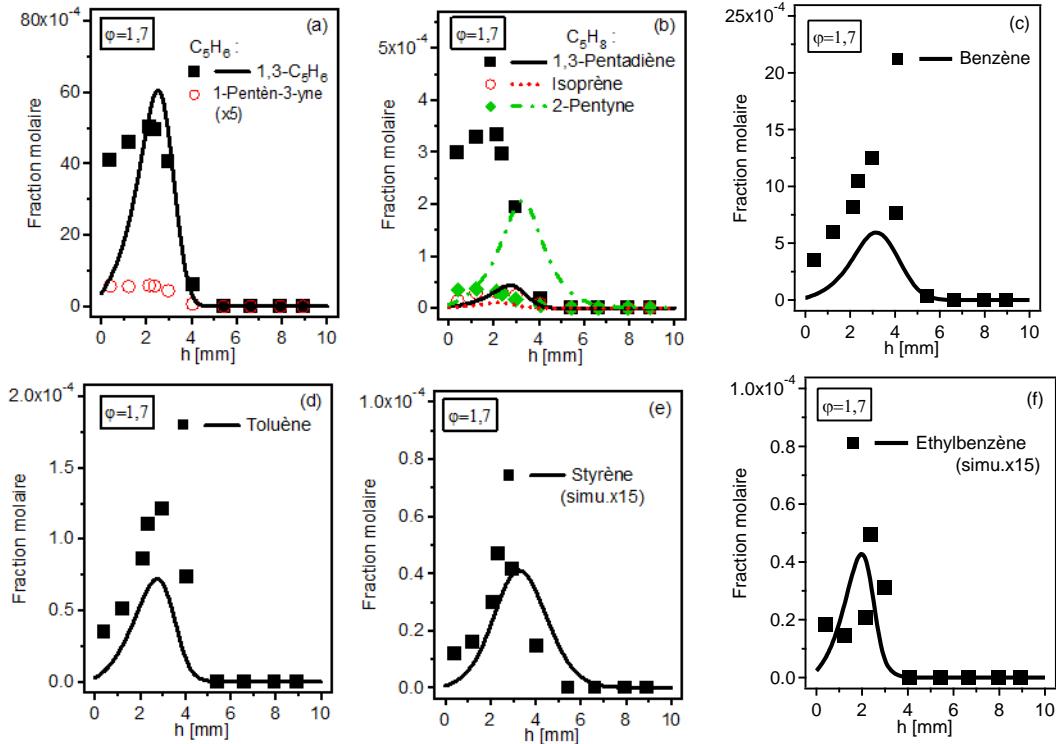


Figure 4.6. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₅-C₇ mesurés par GC (au LRGP-Nancy) dans la flamme riche de DMF. Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

Les profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés sont présentés sur la Figure 4.7. Les espèces les plus abondantes parmi les intermédiaires oxygénés sont le formaldéhyde (HCHO) (Figure 4.7a) et le 2-méthylfurane (2-MF ou MF) (Figure 4.7f). Les profils de fraction molaire de ces deux composés atteignent un maximum de $41,2 \times 10^{-4}$ à $h \sim 3$ mm (pour le formaldéhyde) et de $33,3 \times 10^{-4}$ à $h \sim 2$ mm (pour le MF). La seconde classe des intermédiaires oxygénés importants comprend l'acétaldéhyde (Figure 4.7b), le mélange acroléine-furane (Figure 4.7d, ces deux composés n'ayant pas été séparés), la 2-buténone (Figure 4.7e), le 2-éthyl-5-méthylfurane (Figure 4.7i), avec des fractions molaires maximales de $4,2 \times 10^{-4}$, $5,1 \times 10^{-4}$, $9,7 \times 10^{-4}$ et $6,9 \times 10^{-4}$, respectivement. Le phénol (C₆H₆O) a aussi été détecté par EI-MBMS, avec une fraction molaire importante de $9,1 \times 10^{-4}$ (Figure 4.9 et Tableau 4.4). Notons que le phénol (C₆H₆O) n'a pas pu être détecté par GC ni dans notre dispositif expérimental, ni dans celui de Lifshitz et al. (1998), même lors de l'injection du produit pur dans la ligne de prélèvement. Le phénol est perdu dans la ligne de transfert par condensation ou adsorption, car le point d'ébullition du phénol est élevé (653 K) et ce composé est facilement adsorbé sur les parois de la ligne de transfert. Dans les travaux antérieurs de Tian et al. (2011) sur des flammes de furane, de Wei et al. (2012) sur des flammes de MF, de Wu et al. (2009b) sur une flamme de DMF, de Djokic et al. (2013) sur la pyrolyse du DMF, C₆H₆O a été identifié comme le phénol. En outre, Djokic et al. (2013) ont constaté que le phénol est un produit important et peut être produit

directement lors de la décomposition du DMF. Cette observation est en accord avec les études théoriques (Sirjean et Fournet, 2012). Il est ainsi hors de doute que les données obtenues dans l'expérience EI-MBMS pour C_6H_6O peuvent être évaluées en utilisant la section efficace d'ionisation du phénol.

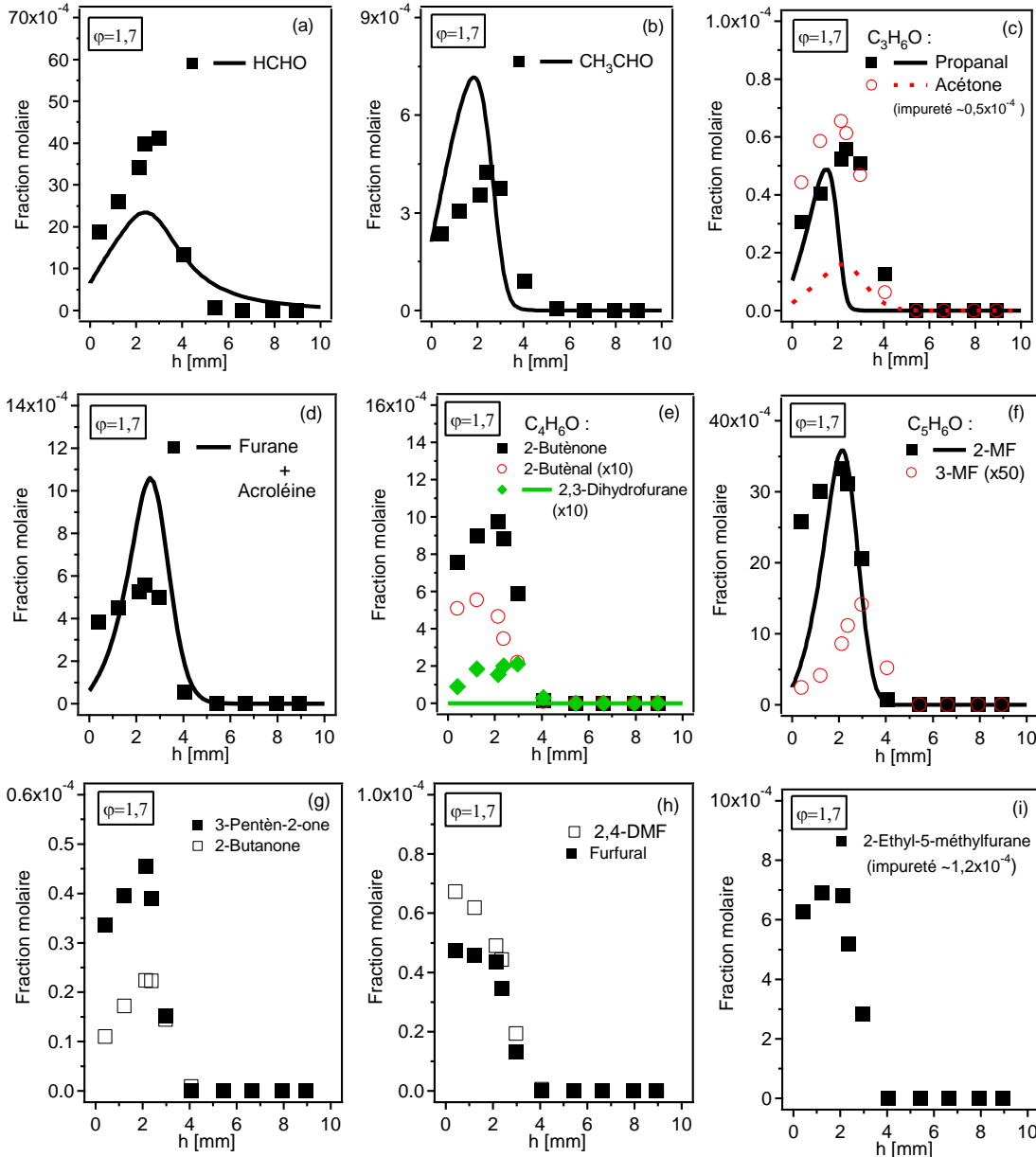


Figure 4.7. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés mesurés par GC (au LRGP-Nancy) dans la flamme riche de DMF. Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

La Figure 4.7 montre qu'il y a deux isomères détectés pour C_3H_6O (propanal et acétone) avec le propanal étant le plus abondant ($0,6 \times 10^{-4}$) (Figure 4.7c), trois isomères détectés pour C_4H_6O (2-buténone, 2-buténal et 2,3-dihydrofurane) avec la 2-buténone étant le plus abondant (Figure 4.7e), et deux isomères détectés pour C_5H_6O (2-MF et 3-MF) avec

le 2-MF étant le plus abondant (Figure 4.7f). Il y a encore quelques autres isomères détectés dans la flamme de DMF : C_4H_8O (2-butanone, Figure 4.7g), C_5H_8O (3-pentèn-2-one, Figure 4.7g), $C_5H_4O_2$ (furfural, Figure 4.7h) et C_6H_8O (2,4-DMF, Figure 4.7h), avec les pics de fraction molaire de l'ordre de 2×10^{-5} - 7×10^{-5} . Le furfural et le 2,4-diméthylfurane (2,4-DMF) pourraient sembler des impuretés dans le DMF si l'on regarde leurs profils de fraction molaire, mais une vérification en passant le produit pur en GC ne présente pas leurs pics sur le chromatogramme. Cela laisse penser que ces composés pourraient provenir de réactions hétérogènes possibles à la surface du brûleur.

Un exemple de profils de fraction molaire obtenus par EI-MBMS est présenté sur la Figure 4.8. Ces profils sont comparés avec ceux mesurés par GC. En EI-MBMS, C_4H_6 et C_4H_8 ont été évalués comme le 1,3-butadiène et le 1-butène, respectivement, car ces deux composés sont les isomères les plus abondants identifiés par GC. Un degré d'accord très satisfaisant entre la somme des isomères mesurés par GC et celle obtenue par EI-MBMS est observé (Figure 4.8), même si la flamme à Nancy est plus proche du brûleur que celle à Bielefeld.

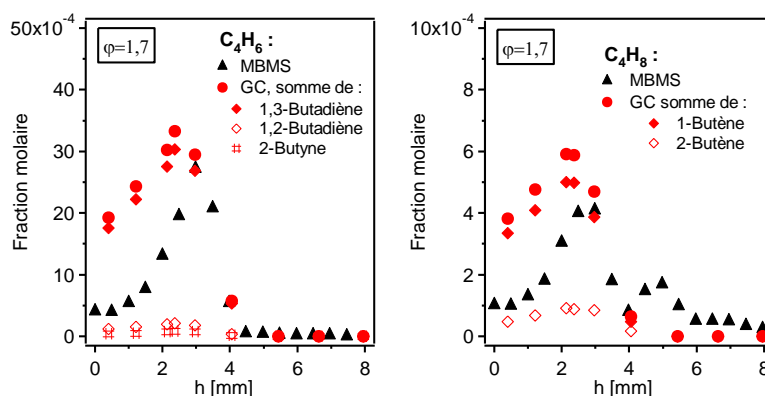


Figure 4.8. Comparaison entre les résultats mesurés par GC (au LRGP-Nancy) et par EI-MBMS (au PC1-Bielefeld) pour les profils de fraction molaire des isomères du C_4H_6 et du C_4H_8 .

En comparaison avec l'identification des isomères dans le travail de Wu et al. (2009b), certaines espèces ont similairement été identifiées par les deux études tels que le propyne (pC_3H_4), l'allène (C_3H_4), le vinylacétylène (C_4H_4), le 1,3-cyclopentadiène (1,3- C_5H_6), le benzène (C_6H_6), l'acétaldéhyde (C_2H_4O), le furane (C_4H_4O) et le 2-méthylfurane (C_5H_6O). Cependant, C_4H_8 (1-butène et 2-butène), C_5H_8 (1,3-pentadiène, isoprène et 2-pentyne), le DME (C_2H_6O), le 2,3-DMF (C_6H_8O), le 2-éthyl-5-méthylfurane (C_7H_8O) et le furfural ($C_5H_4O_2$) ont été détectés dans notre travail (Tableau 4.4), mais ils n'ont pas été observés dans l'expérience de Wu et al. (2009b). Par ailleurs, certaines identifications sont différentes, en particulier pour les intermédiaires oxygénées. Par exemple, la composition des isomères du C_4H_6O comprend la 2-buténone, le 2-buténal et le 2,3-dihydrofurane dans notre étude, alors que C_4H_6O a été identifié comme le 2,5-dihydrofurane et l'éthényl

oxirane dans le travail de Wu et al. (2009b). Par ailleurs, C_4H_8O est considéré comme la 2-butanone et l'*iso*-butanal dans ce travail, tandis qu'il a été identifié comme le tétrahydrofurane dans l'expérience de Wu et al. (2009b). De plus, C_5H_8O a été identifié ici comme le 3-pentène-2-one, mais dans le travail de Wu et al. (2009b), il a été considéré en tant que 2,5-dihydro-2-méthylfurane. Cela met en évidence l'avantage de l'utilisation de méthodes indépendantes pour l'identification des espèces, comme nous avons fait dans cette étude.

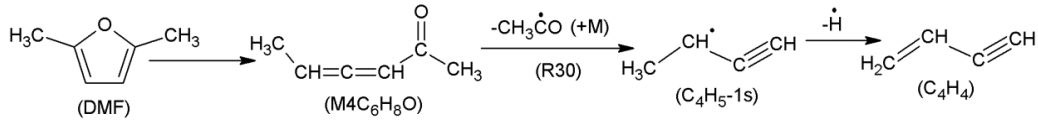
4.3.2. Comparaison simulation-expérience

Des simulations de la flamme DMF/O₂/Ar ont été réalisées à l'aide du sous-programme PREMIX de CHEMKIN II (Kee et al., 1993). La diffusion thermique a été prise en compte. Pour compenser la perturbation induite par la sonde de prélèvement et par le thermocouple, le profil de température utilisé pour la simulation des données obtenues par GC est une moyenne entre les profils expérimentaux mesurés en présence et en absence de sonde (Figure 4.3a). Notons qu'aucun décalage n'a été appliqué sur la distance au brûleur.

La Figure 4.3b montre que le mécanisme reproduit de façon satisfaisante la consommation des réactifs (DMF et dioxygène), la variation du profil de fraction molaire du diluant (argon), la formation des principaux produits finaux (eau, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone). Néanmoins, la formation du dihydrogène est sous-estimée d'un facteur ~1,3, mais le profil simulé est très proche à l'équilibre.

Les Figures 4.4 à 4.6 présentent une comparaison entre l'expérience et la simulation pour les intermédiaires non oxygénés en C₁-C₈. Un accord global correct est observé pour la plupart des intermédiaires importants de la combustion du DMF, en particulier pour le méthane, l'acétylène (Figure 4.4), le propyne, l'allène, le 1,3-butadiène, le 1,2-butadiène, le 2-butyne (Figure 4.5), le 1,3-cyclopentadiène, le benzène et le toluène (Figure 4.6). Par contre, le modèle sous-estime la formation de quelques intermédiaires, par exemple d'un facteur 2 à 2,7 pour l'éthylène (Figure 4.4), le propène et le vinylacétylène (Figure 4.5), et d'un facteur ~7 pour le 1,3-pentadiène (Figure 4.6). Notons que le même désaccord a été observé lors de la simulation des données obtenues par EI-MBMS pour ces espèces (voir Tableau 4.4). En outre, la formation du diacétylène (Figure 4.5) et du 2-pentyne (Figure 4.6) est surestimée par le modèle.

Le vinylacétylène est un produit important lors de la décomposition du DMF et donc la sous-estimation de sa fraction molaire par la simulation mérite ici une discussion. Un degré d'accord très satisfaisant entre les mesures par GC et par EI-MBMS est observé pour la fraction molaire maximale de ce composé. La sous-estimation de la formation de ce composé pourrait résulter de l'incertitude sur les paramètres cinétiques à basse pression de la réaction d'amorçage unimoléculaire (R30) dans la voie de réaction suivante :



Une analyse des voies de formation au pic de vinylacétylène montre que cette voie de réaction est la voie de décomposition principale menant à la formation de ce composé (~70% du flux de formation). Notons que, via cette même voie, la formation de ce composé a été bien reproduite par le modèle dans le travail de Sirjean et al. (2013) pour la pyrolyse du DMF à des pressions supérieures à 101 kPa (1 atm). Comme il est mentionné par Sirjean et Fournet (2013a), les constantes cinétiques de la réaction R30 dépendent fortement de la pression, en particulier à des pressions inférieures à 101 kPa, mais les paramètres de Troe ont été adaptés à partir des calculs de Klippenstein et al. (2007) pour la réaction toluène→phényle+CH₃. Pour des pressions inférieures à 101 kPa, l'incertitude sur ces paramètres de cette réaction a été estimée à au moins un facteur 3 (Sirjean et Fournet, 2013a), ce qui pourrait contribuer à la sous-estimation de la formation du vinylacétylène dans notre flamme à basse pression. Plus d'études théoriques et expérimentales seront nécessaires pour établir plus précisément ces paramètres cinétiques à basse pression. Par ailleurs, C₄H₄ peut être formé à partir de certains autres composés insaturés (par exemple C₂H₄ et pC₃H₄), mais la formation de ces espèces est sous-estimée.

La Figure 4.7 présente une comparaison entre les profils de fraction molaire simulés et les données expérimentales des intermédiaires oxygénés en C₁-C₅. Les composés oxygénés importants, tels que le formaldéhyde, le mélange furane-acroléine et le MF, sont relativement bien reproduits par le modèle avec une différence d'un facteur d'au maximum 1,7. Par contre, un désaccord est observé entre la simulation et l'expérience pour quelques produits tels que l'acétone et le 2,3-dihydrofurane. L'acétone est une impureté (fraction molaire de 0,5×10⁻⁴) dans le réactif, ce qui explique pourquoi le modèle sous-estime la formation de ce composé. L'acétaldéhyde est un produit primaire de la combustion du DMF, par conséquent l'imprécision sur sa prédiction mérite une discussion plus détaillée. La formation de ce composé est surestimée par le modèle, d'un facteur ~1,7 pour les données obtenues par GC et d'un facteur ~2,2 pour les données obtenues par EI-MBMS (Figure 4.7b et Tableau 4.4). Une analyse des voies de formation au pic du profil de fraction molaire de l'acétaldéhyde montre que ce composé est principalement (~95% du flux de formation) produit par addition du radical hydroxyle sur le DMF (DMF+OH→CH₃CHO+C₂H₂+CH₃CO). Comme on n'a pas trouvé de référence dans la littérature pour cette réaction élémentaire qui est assez complexe, on a supposé qu'elle conduit finalement à la formation de l'acétaldéhyde, de l'acétylène et du radical CH₃CO, comme proposé par Sirjean et al. (2013). La constante cinétique de cette réaction a été estimée par analogie avec celle de la réaction furane+H, qui a été mesurée par Atkinson (1986) à haute pression et basse température. L'incertitude sur cette constante cinétique

peut entraîner la surestimation de la formation de l'acétaldéhyde à basse pression et haute température.

Nous n'avons pas eu le temps d'écrire des réactions pour toutes les espèces détectées expérimentalement. Par conséquent, certains composés ne sont pas inclus dans le modèle, tels que les deux isomères du C_4H_6O (2-butènone, 2-buténal), la 2-butanone (C_4H_8O), le 3-méthylfurane (C_5H_6O), la 2-pentèn-2-one (C_5H_8O), le vinylfurane (C_6H_6O), le 2,4-DMF (C_6H_8O), le 2-éthyl-5-méthylfurane (C_7H_8O) et le furfural ($C_5H_4O_2$) (Figure 4.7 et Tableau 4.4). Cependant, il est possible de souligner que leurs identifications et quantifications précises seront très précieuses pour continuer à améliorer le modèle ou pour valider des futurs modèles. Plus d'études numériques seront nécessaires pour établir les réactions de ces composés.

Dans notre publication (Togbé et al., 2013), le présent modèle a été validé avec succès sur les données obtenues en flamme basse pression ($\varphi=1$ et 1,7) par EI-MBMS. Ici, sur la Figure 4.9, nous choisissons de présenter quelques intermédiaires intéressants détectés par EI-MBMS à $\varphi=1,7$: les radicaux (CH_3 et C_3H_5), les espèces stables (cétène C_2H_2O et phénol C_6H_6O), que nous n'avons pas pu mesurer en utilisant la GC. En outre, ces composés sont des espèces dérivées directement de la décomposition du DMF. La Figure 4.9 montre un bon accord entre la simulation et l'expérience pour ces composés, dans les limites d'incertitudes des expériences (jusqu'à un facteur 4 pour les radicaux), en particulier pour le cétène et le phénol.

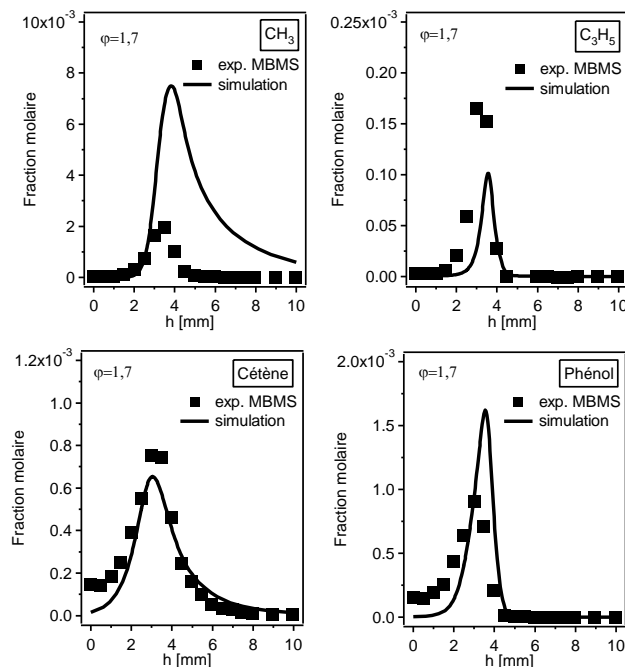


Figure 4.9. Comparaison entre la simulation et l'expérience réalisée par EI-MBMS (au PC1-Bielefeld) pour quelques espèces intéressantes.

Tableau 4.4. Intermédiaires stables mesurés par GC (au LRGP-Nancy) et par EI-MBMS (au PC1-Bielefeld) dans la flamme riche de DMF ($\varphi=1,7$) : comparaison entre GC, MBMS et modélisation.

Formule brute	Molécule	Fraction molaire maximale (x_{max})			
		Flamme à Nancy		Flamme à Bielefeld	
		GC	Simulation [£]	MBMS ^{*,#}	Simulation [£]
CH ₄	Méthane	11,3×10 ⁻³	9,1×10 ⁻³	4,4×10 ⁻³	5,4×10 ⁻³
C ₂ H ₂	Acétylène	29,5×10 ⁻³	27,3×10 ⁻³	30,8×10 ⁻³	30,2×10 ⁻³
C ₂ H ₄	Ethylène	10,2×10 ⁻³	4,8×10 ⁻³	7,1×10 ⁻³	4,7×10 ⁻³
C ₂ H ₆	Ethane	4,6×10 ⁻³	2,3×10 ⁻³	3,0×10 ⁻³	4,8×10 ⁻³
C ₃ H ₄	Propyne	14,8×10 ⁻⁴	10,9×10 ⁻⁴	37,9×10 ⁻⁴	10,1×10 ⁻⁴
	Allène	7,5×10 ⁻⁴	6,2×10 ⁻⁴		5,4×10 ⁻⁴
C ₃ H ₆	Propène	11,1×10 ⁻⁴	4,0×10 ⁻⁴	9,2×10 ⁻⁴	5,8×10 ⁻⁴
C ₃ H ₈	Propane	1,7×10 ⁻⁴	0,8×10 ⁻⁴	^a	1,8×10 ⁻⁴
C ₄ H ₂	Diacétylène	9,3×10 ⁻⁴	20,2×10 ⁻⁴	42,0×10 ⁻⁴	18,8×10 ⁻⁴
C ₄ H ₄	Vinylacétylène	43,0×10 ⁻⁴	19,0×10 ⁻⁴	35,9×10 ⁻⁴	11,1×10 ⁻⁴
C ₄ H ₆	1,3-Butadiène	30,3×10 ⁻⁴	33,8×10 ⁻⁴	27,2×10 ⁻⁴	33,5×10 ⁻⁴
	1,2-Butadiène	2,1×10 ⁻⁴	1,8×10 ⁻⁴		1,4×10 ⁻⁴
	2-Butyne	0,9×10 ⁻⁴	1,4×10 ⁻⁴		0,8×10 ⁻⁴
C ₄ H ₈	1-Butène	5,0×10 ⁻⁴	1,0×10 ⁻⁴	4,1×10 ⁻⁴	1,2×10 ⁻⁴
	2-Butène	0,9×10 ⁻⁴	3,1×10 ⁻⁶		1,5×10 ⁻⁴
C ₅ H ₆	1,3-Cyclopentadiène	50,2×10 ⁻⁴	60,6×10 ⁻⁴	25,0×10 ⁻⁴	23,4×10 ⁻⁴
	1-Pentèn-3-yne	1,2×10 ⁻⁴	^a		^a
C ₅ H ₈	1,3-Pentadiène trans	3,3×10 ⁻⁴	0,4×10 ⁻⁴	2,3×10 ⁻⁴	0,6×10 ⁻⁴
	Isoprène	0,3×10 ⁻⁴	0,1×10 ⁻⁴		0,2×10 ⁻⁴
	2-Pentyne	0,4×10 ⁻⁴	2,1×10 ⁻⁴		1,0×10 ⁻⁴
C ₅ H ₁₀	2-Pentène	2,9×10 ⁻⁴	9,5×10 ⁻⁶	0,7×10 ⁻⁴	2,4×10 ⁻⁴
	3-Méthyl-1-butène	0,6×10 ⁻⁴			^b
	1-Pentène	^b			0,1×10 ⁻⁶
C ₆ H ₆	Benzène	12,5×10 ⁻⁴	6,0×10 ⁻⁴	10,0×10 ⁻⁴	2,3×10 ⁻⁴
C ₇ H ₈	Toluène	1,2×10 ⁻⁴	0,7×10 ⁻⁴	0,5×10 ^{-4,e}	0,9×10 ⁻⁴
C ₈ H ₈	Styrène	47,0×10 ⁻⁶	2,7×10 ⁻⁶	^a	1,6×10 ⁻⁶
C ₈ H ₁₀	Éthylbenzène	49,4×10 ⁻⁶	2,9×10 ⁻⁶	^a	2,8×10 ⁻⁶
CH ₂ O	Formaldéhyde	41,2×10 ⁻⁴	23,4×10 ⁻⁴	29,1×10 ⁻⁴	21,8×10 ⁻⁴
C ₂ H ₄ O	Acétaldéhyde	4,2×10 ⁻⁴	7,2×10 ⁻⁴	6,7×10 ⁻⁴	14,6×10 ⁻⁴
	Oxyde d'éthylène	Trace	0,2×10 ⁻⁴		1,1×10 ⁻⁴
C ₂ H ₆ O	Diméthyléther	0,6×10 ⁻⁴	0,2×10 ⁻⁴	0,4×10 ⁻⁴	0,9×10 ⁻⁴
	Ethanol	^c	^a		^a
C ₃ H ₄ O	Acroléine	5,6×10 ^{-4,d}	0,6×10 ⁻⁴	8,5×10 ⁻⁴	0,8×10 ⁻⁴
C ₃ H ₆ O	Propanal	0,6×10 ⁻⁴	0,5×10 ⁻⁴	1,4×10 ⁻⁴	2,0×10 ⁻⁴
	Acétone (impureté ~0,5×10 ⁻⁴)	0,7×10 ⁻⁴	0,2×10 ⁻⁴		1,0×10 ⁻⁴
C ₄ H ₄ O	Furane	5,6×10 ^{-4,d}	10,0×10 ⁻⁴	4,7×10 ⁻⁴	12,3×10 ⁻⁴
C ₄ H ₆ O	2-Butènone	9,7×10 ⁻⁴	^a	2,4×10 ⁻⁴	^a
	2-Buténal	0,6×10 ⁻⁴	^a		^a
	2,3-Dihydrofurane	0,2×10 ⁻⁴	0,04×10 ⁻⁶		0,1×10 ⁻⁴
	Isobuténal	^c	^a		^a
C ₄ H ₈ O	2-Butanone	2,2×10 ⁻⁵	^a	1,2×10 ⁻⁵	^a
	Isobutanal	^c	^a		^a
C ₃ H ₆ O	2-Méthylfurane (MF ou 2-MF)	33,3×10 ⁻⁴	35,8×10 ⁻⁴	23,5×10 ⁻⁴	40,0×10 ⁻⁴
	3-Méthylfurane	0,3×10 ⁻⁴	^a		^a
C ₅ H ₈ O	3-Pentèn-2-one	4,5×10 ⁻⁵	^a	4,1×10 ⁻⁵	^a
C ₆ H ₆ O	Phénol	ⁱ	55,1×10 ⁻⁴	9,1×10 ⁻⁴	16,2×10 ⁻⁴
	Vinylfurane	4,6×10 ⁻⁶	^a		^a
C ₆ H ₈ O	2,5-DMF	<i>réactif</i>	<i>réactif</i>	<i>réactif</i>	<i>réactif</i>
	2,4-DMF	6,7×10 ⁻⁵	^a		^a
	2-Ethylfurane	^c	^a		^a
C ₇ H ₈ O	2-Éthyl-5-méthylfurane	6,9×10 ⁻⁴	^a	^a	^a
C ₅ H ₄ O ₂	Furfural	4,7×10 ⁻⁵	^a	^a	^a

^a non disponible ; ^b caché par le pic de 1,3-cyclopentadiène ; ^c non détecté ; ^d somme de l'acroléine et du furane ; ^e grande incertitude sur cette valeur car son profil de fraction molaire est déformé, ^f perdu totalement dans la ligne de prélèvement ; * Dr. Casimir Togbé est responsable de la mesure pour les flammes de DMF en utilisant la MBMS à Bielefeld, les données complètes ont été présentées dans notre publication (Togbé et al., 2013) ; # Les données de EI-MBMS ont été évaluées en utilisant la section efficace d'ionisation du composé le plus abondant identifié par GC donné dans l'analyse par GC ; [£] Voir les profils de température utilisés pour les simulations sur la Figure 4.3.

4.3.3. Analyse des voies de réactions du DMF

Nous discutons ici des principaux flux de consommation du DMF en flamme et des voies de formation des produits importants observés, en utilisant les résultats provenant de la simulation. La Figure 4.10 présente une analyse de flux de l'oxydation du DMF en flamme riche $\phi=1,7$ (Nancy), à $h \sim 2$ mm au dessus du brûleur correspondant à une température de ~ 1288 K et un taux de conversion du DMF de $\sim 60\%$.

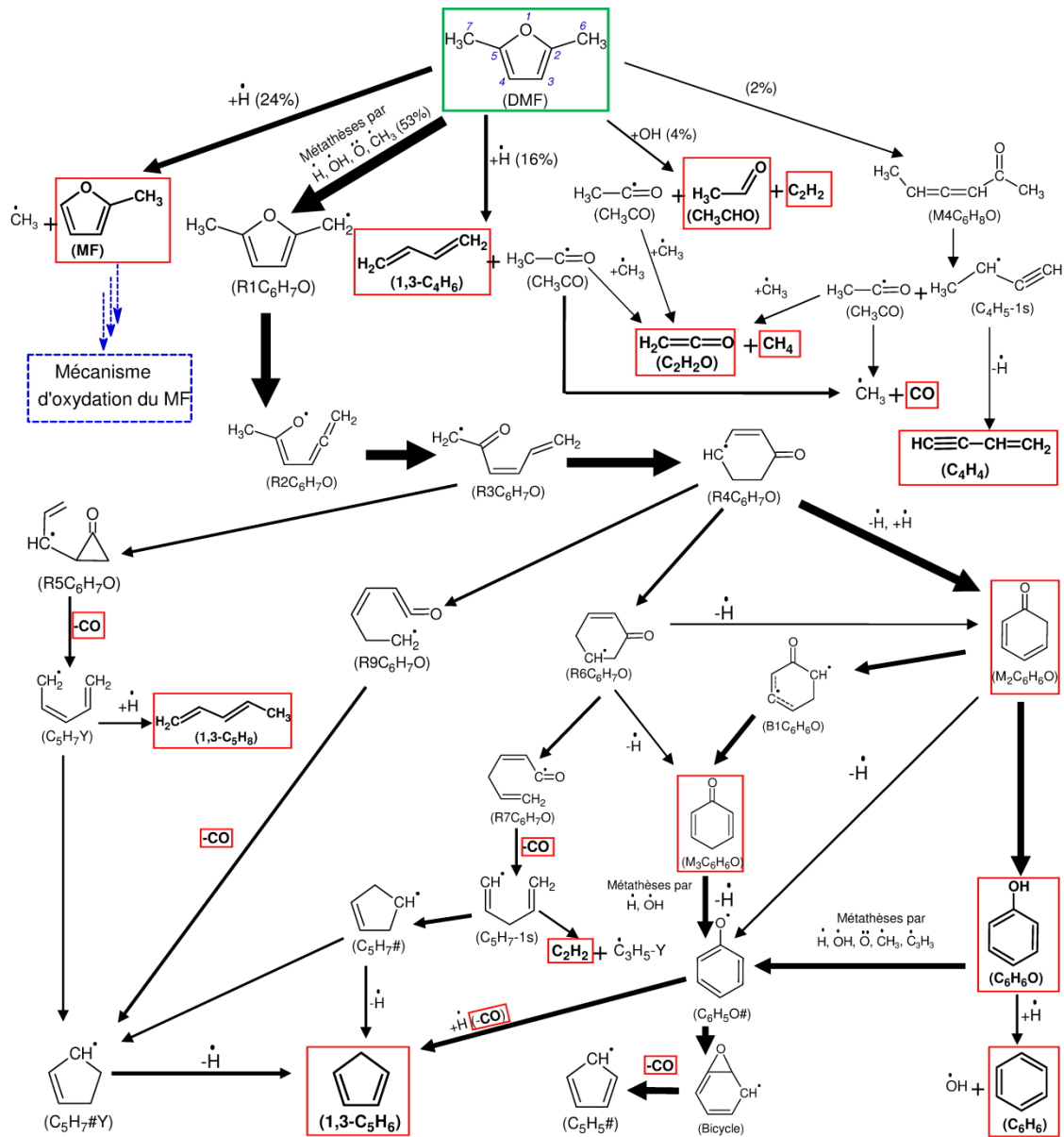


Figure 4.10. Analyse de flux de l'oxydation du DMF en flamme riche $\phi=1,7$ (Nancy), à ~ 2 mm du brûleur correspondant à une température de ~ 1288 K et un taux de conversion de $\sim 60\%$. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à l'importance relative du flux.

Dans les conditions de l'analyse de flux, le DMF est principalement consommé par métathèses avec OH, H, O et CH₃ sur les groupes méthyles pour donner le radical stabilisé par résonance 5-méthyl-2-furanylméthyle R1C₆H₇O (~53% du flux de consommation). Cette voie de consommation dominante du DMF conduit à la formation de précurseurs de suies importants (1,3-cyclopentadiène, benzène et phénol), ce qui sera analysé en détail dans le paragraphe suivant. Comme le montre la Figure 1.5, dans la molécule de DMF, l'énergie de la liaison C–H dans le groupe méthyle (85,5 kcal mol⁻¹) est la plus faible en comparaison avec celle de la liaison C–H dans le cycle (120,2 kcal mol⁻¹) et avec celle de la liaison C–CH₃ (114,6 kcal mol⁻¹). Une seconde voie de consommation importante du DMF est l'ipso-addition de l'atome d'hydrogène pour donner le MF et le radical méthyle CH₃ (~24% du flux de consommation). Environ 16% du DMF est consommé par addition de l'atome d'hydrogène sur la position C2 (ou C5) du DMF. Cette addition conduit, par l'intermédiaire de plusieurs réarrangements d'un adduit initial stabilisé par résonance, à la formation du 1,3-butadiène (1,3-C₄H₆) et du radical acétyle (CH₃CO) qui se décompose rapidement en radical méthyle et monoxyde de carbone ou réagit avec le radical méthyle pour donner du cétène et du méthane. Les autres voies de consommation du DMF, minoritaires, sont l'addition du radical hydroxyle sur le DMF (~4% du flux de consommation) produisant l'acétaldéhyde (CH₃CHO), l'acétylène (C₂H₂) et le radical CH₃CO, et l'isomérisation (~2% du flux de consommation) pour donner le hexa-3,4-dièn-2-one (M4C₆H₈O). Le hexa-3,4-dièn-2-one est à son tour consommé par rupture de la liaison C–C pour donner les radicaux CH₃CO et buta-1,2-dien-1-yl (C₄H₅-1s, stabilisé par résonance) qui se décompose rapidement en atome d'hydrogène et vinylacétylène (C₄H₄) par β-scission de la liaison C–H. Les profils de fraction molaire du méthane, de l'acétylène (Figure 4.4), du 1,3-butadiène (Figure 4.5), du MF (Figure 4.7) et du cétène (Figure 4.9) sont bien reproduits par le modèle, ce qui valide ces voies réactionnelles.

Le MF (C₅H₆O) réagit à son tour via plusieurs voies. Ces voies de réaction seront présentées en détail dans la section « 4.4.3. Analyse des voies de réaction du MF ». Notons que le MF est un produit primaire important dans la décomposition du DMF. Ainsi, les révisions dans le sous-mécanisme du MF jouent un rôle important pour la simulation du DMF.

L'ouverture du cycle du radical stabilisé par résonance R1C₆H₇O implique la formation du radical R₂C₆H₇O, suivie d'un transfert interne d'un atome d'hydrogène pour former le radical R₃C₆H₇O. Le radical R₃C₆H₇O réagit ensuite principalement par élargissement du cycle en C₆ pour former le radical R₄C₆H₇O. Une voie minoritaire pour la consommation du radical R₃C₆H₇O est une fermeture du cycle en C₃ menant au radical R₅C₆H₇O. Ce radical R₅C₆H₇O s'ouvre par β-scission de la liaison C–C du cycle suivie d'une élimination de CO pour produire le radical stabilisé par résonance C₅H₇Y. Ce radical C₅H₇Y peut à son tour former le radical cyclopent-2-èn-1-yle (C₅H₇#Y) par fermeture du

cycle ou le 1,3-pentadiène (1,3-C₅H₈) par recombinaison avec un atome d'hydrogène. Par β -scission de la liaison C–H, le radical C₅H₇#Y produit le 1,3-cyclopentadiène (1,3-C₅H₆).

La β -scission de la liaison C–H ou la réaction avec un atome d'hydrogène sont les réactions importantes de consommation du radical R4C₆H₇O. Ces réactions conduisent à la formation du cyclohexa-2,4-dien-1-one (M2C₆H₆O), qui est ensuite principalement converti en phénol (C₆H₆O) par isomérisation et en cyclohexa-2,5-dien-1-one (M3C₆H₆O) par l'intermédiaire de la formation d'un biradical (B1C₆H₆O). Par amorçage unimoléculaire, M2C₆H₆O peut également se décomposer en radical phénoxy (C₆H₅O#) et atome d'hydrogène. Le phénol (C₆H₆O) et le cyclohexa-2,5-dien-1-one (M3C₆H₆O) sont, quant à eux, principalement consommés par métathèses pour donner le radical phénoxy (C₆H₅O#). Le phénol est aussi consommé par ipso-addition de l'atome d'hydrogène conduisant à la formation du benzène (C₆H₆). Deux voies minoritaires pour la consommation du radical R4C₆H₇O sont : une ouverture du cycle conduisant à R9C₆H₇O qui à son tour réagit par élimination de CO pour former le radical C₅H₇#Y, et un transfert interne de l'atome d'hydrogène conduisant à la production du radical R6C₆H₇O.

L'ouverture du cycle du radical R6C₆H₇O suivie d'une élimination de CO conduit à la formation du radical penta-1,4-dièn-1-yle (C₅H₇-1s). Ce radical C₅H₇-1s peut se décomposer en C₂H₂ et radical allyle (C₃H₅-Y) par β -scission de la liaison C–C, mais la majeure partie est consommée par la fermeture du cycle pour former le radical cyclopent-3-èn-1-yle (C₅H₇#) qui est ensuite converti, directement ou par l'intermédiaire de la formation du radical C₅H₇#Y, en 1,3-cyclopentadiène. Le radical R6C₆H₇O conduit également à M2C₆H₆O ou à M3C₆H₆O par β -scission de la liaison C–H.

M3C₆H₆O, formé à partir de M2C₆H₆O ou R6C₆H₇O, est principalement consommé par métathèses ou par amorçage unimoléculaire pour donner le radical phénoxy (C₆H₅O#). Le radical phénoxy est à son tour converti en 1,3-cyclopentadiène ou en radical cyclopentadiényle (C₅H₅#) via la formation d'un radical bicyclique suivie d'une élimination de CO.

Ces analyses montrent que le 1,3-cyclopentadiène et le phénol, des précurseurs de suie bien connus, sont des produits importants formés lors de la combustion du DMF. Ils ont été aussi mesurés expérimentalement avec les fractions molaires élevées. Les profils de ces deux composés sont très bien reproduits par le modèle (Figure 4.6 et Figure 4.9).

En outre, l'analyse des flux montre que l'élimination de CO est un processus important et que ce composé est un produit primaire de l'oxydation du DMF. Le modèle reproduit très bien la formation de ce composé (Figure 4.3).

4.4. Oxydation du 2-méthylfurane (MF) en flamme plate pré-mélangée

Les résultats obtenus par EI-MBMS à Bielefeld sont présentés comme la partie centrale de ce sous-chapitre. Ceux obtenus par GC en ligne à Nancy sont présentés pour l'identification et la quantification des principaux isomères. Trois sections présenteront les résultats expérimentaux (section 4.4.1), une comparaison entre l'expérience et la simulation (section 4.4.2), et enfin une analyse des flux de consommation du MF (section 4.4.3).

4.4.1. Résultats expérimentaux

Le présent travail peut être considéré comme la première étude complète de structure de flamme de MF. Dans la littérature, Wei et al. (2012) ont étudié la combustion du MF dans ces conditions, mais sans quantification.

Les résultats quantitatifs obtenus par EI-MBMS pour les deux richesses ($\varphi=1,0$ et $1,7$), avec la méthode d'étalonnage pour chaque espèce, sont résumés dans le Tableau G-1 en annexe G. Les profils de température des flammes de MF sont présentés sur la Figure 4.11. Les Figures 4.12-4.15 ($\varphi=1,7$) et G-1-G-3 (annexe G, $\varphi=1$) présentent l'évolution de la fraction molaire des espèces en C_0 - C_7 (espèces stables et radicaux) détectées par EI-MBMS en fonction de la distance au brûleur (h) pour les deux flammes riche et stœchiométrique. Les résultats obtenus par GC sont rassemblés dans le Tableau 4.5 avec une comparaison avec les résultats obtenus par EI-MBMS et avec ceux simulés. Les mesures par GC ont permis d'identifier des isomères. Les informations sur l'abondance des isomères sont nécessaires pour quantifier plus précisément les données mesurées par EI-MBMS. Cela a été réalisé en utilisant la section efficace d'ionisation de l'isomère le plus abondant. Les profils de fraction molaire mesurés par GC sont présentés sur la Figure 4.16 et les Figures G-4-G-7 dans l'annexe G.

Pour l'ensemble des figures, les symboles représentent les résultats expérimentaux et les lignes représentent les résultats de simulation. Seuls les résultats expérimentaux sont décrits dans cette section, les résultats de simulation seront présentés dans la section suivante. L'ensemble des figures montre que les profils de fraction molaire de la plupart des intermédiaires atteignent leur maximum entre 2 et 4 mm de hauteur.

Tableau 4.5. Intermédiaires stables mesurés par GC (au LRGP-Nancy) et par EI-MBMS (au PC1-Bielefeld) dans la flamme riche de MF ($\phi=1,7$) : comparaison entre GC, MBMS et modélisation.

Formule brute	Molécule	Fraction molaire maximale (x_{max})			
		Flamme à Nancy		Flamme à Bielefeld	
		GC	Simulation [#]	MBMS ^{*,‡}	Simulation [#]
CH ₄	Méthane	13,2×10 ⁻³	7,5×10 ⁻³	4,3×10 ⁻³	5,0×10 ⁻³
C ₂ H ₂	Acétylène	29,0×10 ⁻³	35,9×10 ⁻³	33,4×10 ⁻³	31,4×10 ⁻³
C ₂ H ₄	Ethylène	12,7×10 ⁻³	8,0×10 ⁻³	8,0×10 ⁻³	6,9×10 ⁻³
C ₂ H ₆	Ethane	3,1×10 ⁻³	2,0×10 ⁻³	2,6×10 ⁻³	2,9×10 ⁻³
C ₃ H ₄	Propyne	27,3×10 ⁻⁴	11,1×10 ⁻⁴	47,6×10 ⁻⁴	6,5×10 ⁻⁴
	Allène	10,7×10 ⁻⁴	3,9×10 ⁻⁴		2,9×10 ⁻⁴
C ₃ H ₆	Propène	14,4×10 ⁻⁴	9,5×10 ⁻⁴	11,3×10 ⁻⁴	14,4×10 ⁻⁴
C ₃ H ₈	Propane	1,3×10 ⁻⁴	1,7×10 ⁻⁴	^a	2,0×10 ⁻⁴
C ₄ H ₂	Diacétylène	4,4×10 ⁻⁴	20,5×10 ⁻⁴	21,5×10 ⁻⁴	17,2×10 ⁻⁴
C ₄ H ₄	Vinylacétylène	42,0×10 ⁻⁴	29,0×10 ⁻⁴	21,6×10 ⁻⁴	18,2×10 ⁻⁴
C ₄ H ₆	1,3-Butadiène	33,6×10 ⁻⁴	18,8×10 ⁻⁴	20,2×10 ⁻⁴	18,1×10 ⁻⁴
	1,2-Butadiène	2,4×10 ⁻⁴	1,3×10 ⁻⁴		0,8×10 ⁻⁴
	2-Butyne	2,4×10 ⁻⁴	0,7×10 ⁻⁴		0,3×10 ⁻⁴
C ₄ H ₈	1-Butène	4,3×10 ⁻⁴	1,6×10 ⁻⁴	8,6×10 ⁻⁴	3,7×10 ⁻⁴
	2-Butène	1,2×10 ⁻⁴	0,1×10 ⁻⁴		1,6×10 ⁻⁴
C ₅ H ₆	1,3-Cyclopentadiène	2,5×10 ⁻⁴	0,2×10 ⁻⁴	2,0×10 ⁻⁴	0,1×10 ⁻⁴
	1-Pentèn-3-yne	0,4×10 ⁻⁴	^a		^a
C ₅ H ₈	1,3-Pentadiène	0,9×10 ⁻⁴	0,2×10 ⁻⁴	0,7×10 ⁻⁴	0,3×10 ⁻⁴
	Isoprène	0,9×10 ⁻⁴	0,1×10 ⁻⁴		0,3×10 ⁻⁴
	2-Pentyne	0,2×10 ⁻⁴	0,4×10 ⁻⁶		0,1×10 ⁻⁶
C ₅ H ₁₀	2-Pentène	1,7×10 ⁻⁴	0,3×10 ⁻⁴	1,2×10 ⁻⁴	1,5×10 ⁻⁴
	3-Méthyl-1-butène	0,9×10 ⁻⁴			
	1-Pentène	0,1×10 ⁻⁴	0,2×10 ⁻⁴		
C ₆ H ₆	Benzène	3,9×10 ⁻⁴	1,4×10 ⁻⁴	2,8×10 ⁻⁴	0,8×10 ⁻⁴
C ₇ H ₈	Toluène	0,6×10 ⁻⁴	0,4×10 ⁻⁴	0,4×10 ⁻⁴	0,4×10 ⁻⁴
C ₈ H ₈	Styrène	19,9×10 ⁻⁶	2,0×10 ⁻⁶	^a	1,0×10 ⁻⁶
C ₈ H ₁₀	Éthylbenzène	21,1×10 ⁻⁶	1,5×10 ⁻⁶	^a	1,0×10 ⁻⁶
CH ₂ O	Formaldéhyde	6,6×10 ⁻³	4,2×10 ⁻³	3,3×10 ⁻³	3,1×10 ⁻³
C ₂ H ₄ O	Acétaldéhyde	8,7×10 ⁻⁴	3,2×10 ⁻⁴	6,1×10 ⁻⁴	5,0×10 ⁻⁴
	Oxyde d'éthylène	3,8×10 ⁻⁶	0,8×10 ⁻⁴		2,4×10 ⁻⁴
C ₂ H ₆ O	Diméthyléther	0,4×10 ⁻⁴	0,3×10 ⁻⁴	0,3×10 ⁻⁴	0,6×10 ⁻⁴
	Ethanol	^b	^a		^a
C ₃ H ₄ O	Acroléine	30,4×10 ^{-4,c}	7,2×10 ⁻⁴	13,7×10 ⁻⁴	7,3×10 ⁻⁴
	Propanal	1,5×10 ⁻⁴	6,2×10 ⁻⁴		6,6×10 ⁻⁴
C ₃ H ₆ O	Acétone		6,3×10 ⁻⁶	1,8×10 ⁻⁴	3,7×10 ⁻⁶
	(impureté ~7×10 ⁻⁴)	1,1×10 ⁻⁴			
C ₄ H ₄ O	Furane	30,4×10 ^{-4,c}	80,6×10 ⁻⁴	31,0×10 ⁻⁴	78,9×10 ⁻⁴
C ₄ H ₆ O	2-Butènone	3,3×10 ⁻⁴	^a	2,4×10 ⁻⁴	^a
	2-Buténal	0,7×10 ⁻⁴	^a		^a
	Iso-buténal	0,2×10 ⁻⁴	^a		^a
	2,3-Dihydrofurane	3,0×10 ⁻⁶	2,8×10 ⁻⁶		1,2×10 ⁻⁴
C ₄ H ₈ O	Iso-butanal	1,6×10 ⁻⁵	^a	4,2×10 ⁻⁵	^a
	2-Butanone	0,5×10 ⁻⁵	^a		^a
C ₅ H ₈ O	3-Pentèn-2-one	2,1×10 ⁻⁵	^a	24,1×10 ⁻⁵	^a
C ₆ H ₈ O	2-Ethylfurane	21,6×10 ⁻⁵	^a	28,5×10 ⁻⁵	^a
	2,5-DMF	1,4×10 ⁻⁵	2,7×10 ⁻⁵		0,7×10 ⁻⁵
	2,4-DMF	1,1×10 ⁻⁵	^a		^a
C ₅ H ₄ O ₂	Furfural	2,7×10 ⁻⁵	^a	6,3×10 ⁻⁵	^a

^a Non disponible ; ^b Non détecté ; ^c Somme de l'acroléine et du furane ; [#] Voir les profils de température utilisés pour les simulations sur la Figure 4.11 ; ^{*} Luc-Sy Tran est responsable de l'expérience pour les flammes de MF en utilisant l'EI-MBMS à Bielefeld ; [‡] Les données obtenues par EI-MBMS ont été évaluées en utilisant la section efficace d'ionisation de l'isomère le plus abondant identifié par GC.

Comme dans le cas du DMF, en regardant les profils de température (Figure 4.11), on constate que bien que les vitesses des gaz sortant du brûleur soient similaires, la flamme dans l'expérience à Bielefeld est plus loin du brûleur que celle dans l'expérience à Nancy. En outre, le profil de température de la flamme riche à Bielefeld atteint un maximum (~ 2400 K) légèrement plus élevé que celui de la flamme à Nancy (~ 2290 K, en absence de sonde de prélèvement). Ces différences ont été expliquées dans la section 4.3. Malgré un décalage de la position de la flamme, les sommes des fractions molaires maximales des isomères mesurées par GC sont globalement en bon accord avec les sommes détectées par EI-MBMS, dans les limites d'incertitude des expériences, comme le montre le Tableau 4.5.

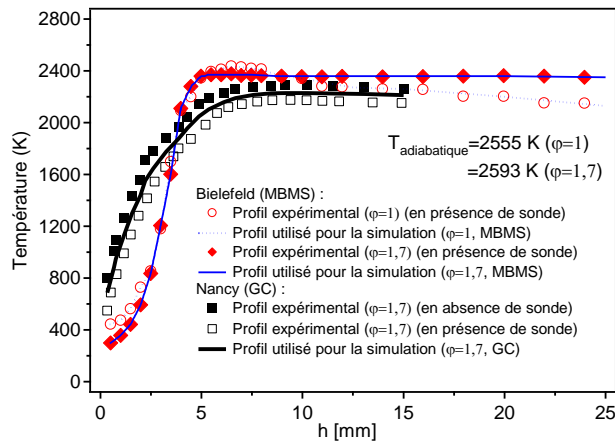


Figure 4.11. Profils de température dans les flammes MF/O₂/Ar ($\phi=1$ et $1,7$; Bielefeld), déterminés en utilisant la méthode décrite dans la section 2.5.2. Le profil (pour $\phi=1,7$) mesuré avec un thermocouple au LRGP-Nancy est également présenté pour comparaison.

La Figure 4.12 présente les profils de fraction molaire des espèces majoritaires : réactifs (MF et O₂), diluant (Ar), principaux produits finaux (CO₂, H₂O, CO, H₂O et H₂), mesurés par EI-MBMS. Dans la zone des gaz brûlés, ces profils sont très proches des valeurs à l'équilibre calculées par Gaseq (Morley, 1999) (symboles pleins à $h=43$ mm). Cette figure montre que le MF est totalement consommé à $h\sim 3,5$ mm. Alors que le nombre de moles d'argon ne change pas (car l'argon est inerte), sa fraction molaire diminue avec l'augmentation de la distance au brûleur car le nombre de moles total augmente. La fraction molaire de CO₂ quantifiée dans la flamme stœchiométrique est supérieure à celle dans la flamme riche, avec une tendance inverse dans le cas de CO et H₂. En outre, le profil de CO présente un maximum dans la flamme stœchiométrique, alors qu'il reste constant le long de la zone de post-flamme de la flamme riche.

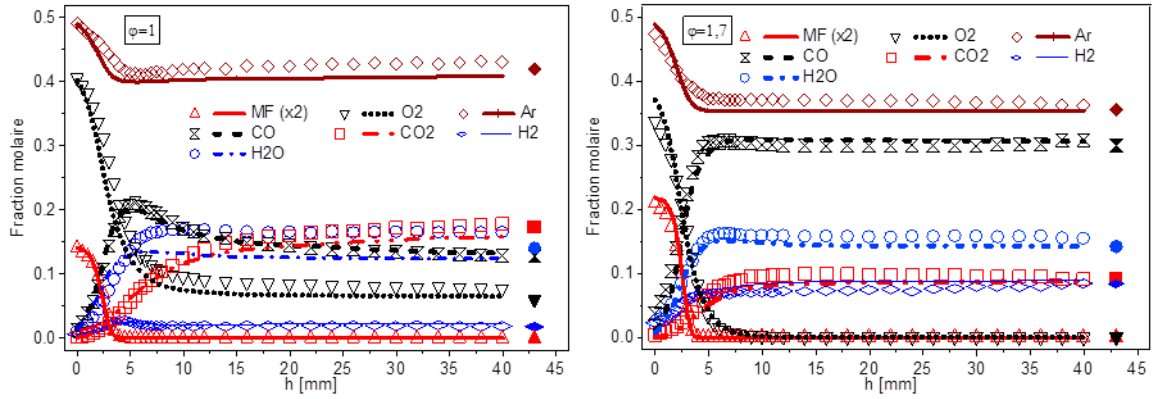


Figure 4.12. Profils de fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux) mesurés dans les flammes de MF ($\phi=1$ et $1,7$) en utilisant l’EI-MBMS au PC1-Bielefeld. Symboles vides : résultats expérimentaux ; symboles pleins : valeurs à l’équilibre ; lignes : simulation.

Les Figures 4.13 et G-1 (annexe G) présentent les profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_1 - C_2 (mesurés par EI-MBMS), comprenant CH_3 (radical méthyle), CH_4 (méthane), C_2H_2 (acétylène), C_2H_4 (éthylène), C_2H_5 (radical éthyle) et C_2H_6 (éthane). C_2H_2 est la plus abondante des espèces intermédiaires, avec des fractions molaires maximales de $3,3 \times 10^{-2}$ et $1,6 \times 10^{-2}$ dans les flammes riche et stœchiométrique respectivement. La fraction molaire maximale de C_2H_2 est approximativement doublée avec l’augmentation de la richesse de 1,0 à 1,7. Notons que l’acétylène est considéré comme un précurseur de suie très important dans une variété de flammes d’hydrocarbures, car il conduit à la formation de benzène et de composés aromatiques, ce qui est la première étape vers la production de la suie (Xu et al., 1998). Les profils de fraction molaire de CH_4 , de C_2H_4 et de C_2H_6 atteignent leur maximum à 2,5-3,5 mm au dessus du brûleur, avec des fractions molaires de $4,3 \times 10^{-3}$, $8,0 \times 10^{-3}$ et $2,6 \times 10^{-3}$ ($\phi=1,7$), respectivement.

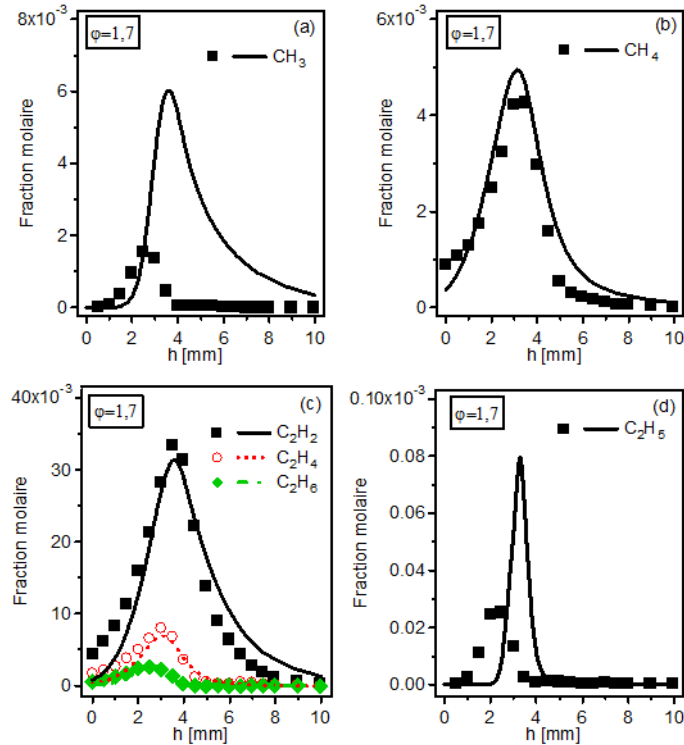


Figure 4.13. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₁-C₂ (flamme riche, $\phi=1,7$). Symboles : résultats expérimentaux (EI-MBMS) ; lignes : simulation.

Les Figures 4.14 et G-2 (annexe G) présentent les profils des intermédiaires non oxygénés en C₃-C₇ (mesurés par EI-MBMS) : C₃H₄ (somme de l'allène et du propyne), C₃H₅ (radical allyle), C₃H₆ (propène), C₄H₂ (1,3-butadiyne), C₄H₄ (vinylacétylène), C₄H₆ (somme du 1,3-butadiène, du 1,2-butadiène et du 2-butyne), C₄H₈ (somme du 1-butène et du 2-butène), C₅H₆ (somme du 1,3-cyclopentadiène et du 1-pentèn-3-yne), C₅H₈ (somme du 1,3-pentadiène, de l'isoprène et du 2-pentyne), C₅H₁₀ (somme du 2-pentène, 3-méthyl-1-butène et 1-pentène), C₆H₆ (benzène) et C₇H₈ (toluène). Avec la richesse augmentant de 1,0 à 1,7, les fractions molaires maximales de C₃H₄, de C₄H₄, de C₆H₆ et de C₇H₈ sont renforcées d'un facteur environ 1,5-2, tandis que celle de C₄H₂ est multipliée par un facteur environ 4. C₃H₄ est le plus abondant parmi les intermédiaires en C₃, avec des fractions molaires maximales de 3×10^{-3} et $4,8 \times 10^{-3}$ pour respectivement les conditions stœchiométrique et riche. Les fractions molaires de C₄H₂, de C₄H₄ et de C₄H₆ sont assez similaires dans la flamme riche (Figures 4.14 c,d), avec un maximum de $2,0 \times 10^{-3}$ à $h \sim 2,5$ mm, tandis que dans la flamme stœchiométrique (Figures G-2c,d), l'espèce en C₄ la plus abondante est C₄H₆, avec une fraction molaire maximale de $2,2 \times 10^{-3}$ à $h \sim 3$ mm. L'analyse par GC (Tableau 4.5.) montre que le propyne et le 1,3-butadiène sont les isomères les plus abondants pour C₃H₄ et C₄H₆ respectivement, tandis que le 1-butène est prépondérant pour C₄H₈ (Figure 4.16). La Figure 4.16 présente un accord correct entre les mesures par EI-MBMS et par GC pour C₄H₈ (somme du 1-butène et du 2-butène).

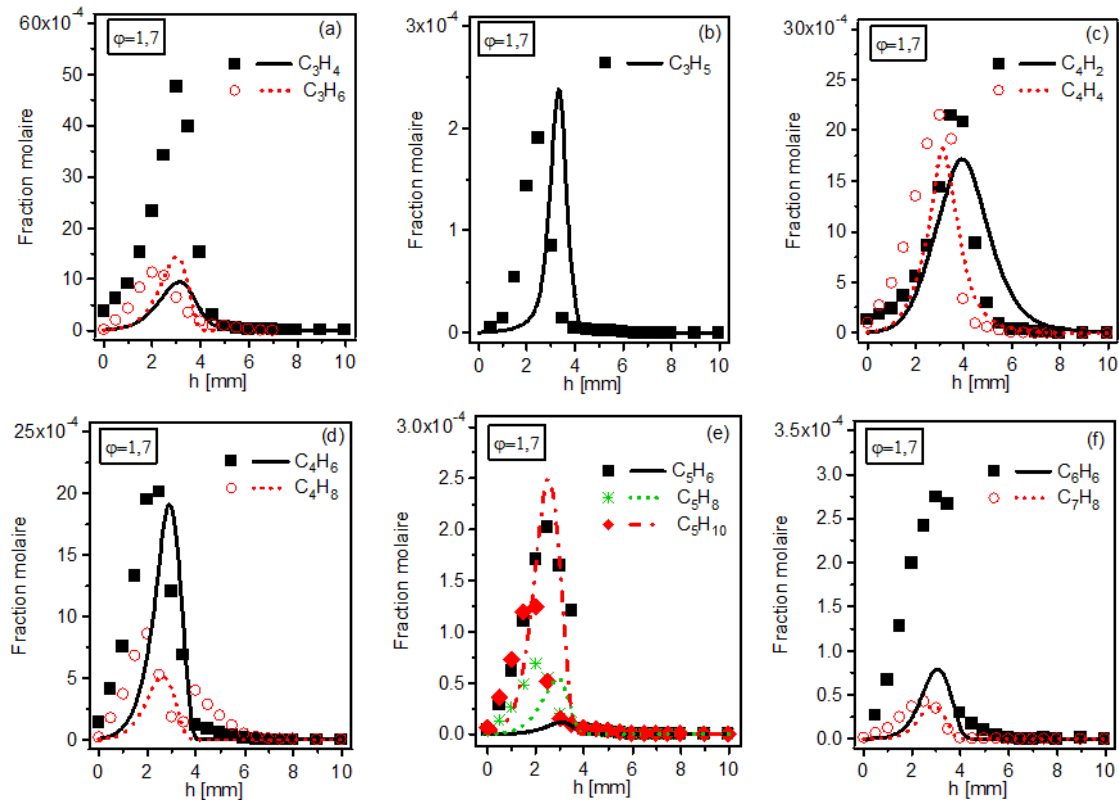


Figure 4.14. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₃-C₇ (flamme riche, $\phi=1,7$). Symboles : résultats expérimentaux (EI-MBMS) ; lignes : simulation.

C₅H₆ est l'intermédiaire en C₅ le plus important, et sa fraction molaire maximale ($2,02 \times 10^{-4}$ à $\phi=1,7$) est atteinte à environ 2,5 mm du brûleur. Pour la flamme riche, C₆H₆ est présent en quantité ($2,75 \times 10^{-4}$) plus importante par rapport à C₅H₆. Le toluène est présent en plus faible quantité ($0,4 \times 10^{-4}$). L'analyse par GC montre que le 1,3-cyclopentadiène contribue pour une part importante (>80%) à la somme des deux isomères du C₅H₆. Parmi les trois isomères du C₅H₈, les fractions molaires maximales du 1,3-pentadiène et de l'isoprène sont assez similaires (9×10^{-5}), et sont beaucoup plus élevées que celle du 2-pentyne ($1,7 \times 10^{-5}$). Pour les trois isomères du C₅H₁₀, la contribution du 2-pentène, du 3-méthyl-1-butène et du 1-pentène est d'environ 64%, 33% et 3%, respectivement (Figure 4.16). La Figure 4.16 montre une différence d'un facteur presque 2 entre le résultat provenant de l'EI-MBMS et celui provenant de la GC, pour cette espèce C₅H₁₀. Seul le benzène a été détecté pour C₆H₆, le fulvène n'a pas été détecté. Deux autres composés aromatiques ont été détectés par GC : le styrène (C₈H₈) et l'éthylbenzène (C₈H₁₀), avec un pic de fraction molaire de 2×10^{-5} (Figure G-6).

Notons que Wei et al. (2012) ont aussi identifié le 1,3-cyclopentadiène, le 1-pentèn-3-yne, le 2-pentène, le benzène, le toluène et le styrène dans leurs flammes de MF en utilisant la spectrométrie de masse avec photo-ionisation couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (PI-MBMS). Néanmoins, un grand nombre d'autres isomères

détectés dans notre travail, n'ont pas été mentionnés dans l'étude de Wei et al. (2012). Lifshitz et al. (1997) ont également détecté les deux isomères du C_3H_4 (allène et propyne) et trois isomères du C_4H_6 (1,3-butadiène, 1,2-butadiène et 2-butyne) dans leur pyrolyse du MF.

Les profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés mesurés par EI-MBMS sont présentés sur la Figure 4.15 ($\varphi=1,7$) et la Figure G-3 ($\varphi=1$). La formation d'un grand nombre de composés oxygénés est renforcée avec la diminution de la richesse de 1,7 à 1. Les espèces les plus importantes sont le formaldéhyde HCHO (Figures 4.15a et G-3a) et le furane C_4H_4O (Figures 4.15e et G-3e). Les profils de fraction molaire de ces deux composés atteignent leur maximum de $3,3 \times 10^{-3}$ à $h \sim 3$ mm ($\varphi=1,7$; pour le formaldéhyde) et de $3,1 \times 10^{-3}$ à $h \sim 2$ mm ($\varphi=1,7$; pour le furane). Notons que Wei et al. (2012) n'ont pas observé la formation du furane dans leurs flammes de MF. Cette observation est contradictoire avec la nôtre car le furane a été bien détecté en quantité élevée dans nos flammes, ainsi que dans la pyrolyse du MF étudiée par Lifshitz et al. (1997).

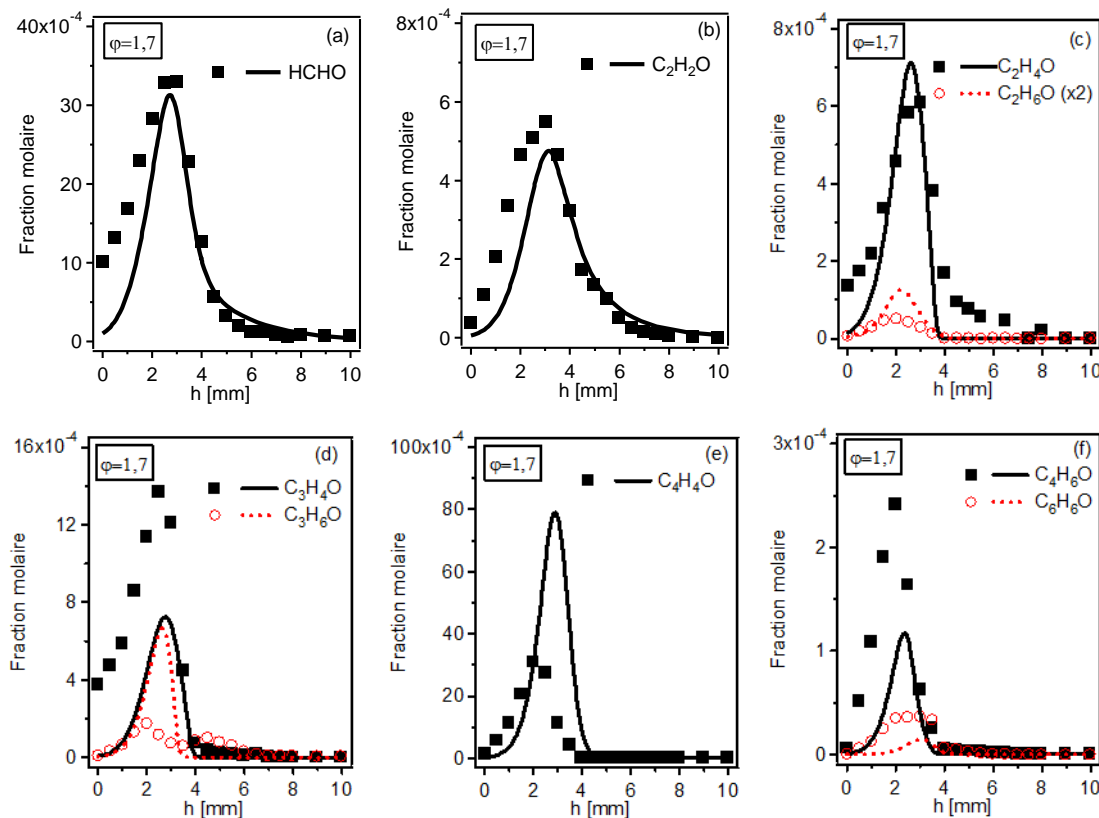


Figure 4.15. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C_1 - C_6 (flamme riche, $\varphi=1,7$). Symboles : résultats expérimentaux (EI-MBMS) ; lignes : simulation.

Les profils de fractions molaires de C_2H_4O (Figures 4.15c et G-3c) atteignent leur maximum près de 3 mm au dessus du brûleur, avec des valeurs maximales de $6,1 \times 10^{-4}$ ($\varphi=1,7$) et $10,4 \times 10^{-4}$ ($\varphi=1$). L'analyse par GC montre que l'acétaldéhyde est l'isomère le plus abondant parmi les deux isomères du C_2H_4O (acétaldéhyde et oxyde d'éthylène).

C_3H_4O (acroléine) est également mesuré avec une fraction molaire importante ($1,4 \times 10^{-3}$ pour $\varphi=1,7$ et 2×10^{-3} pour $\varphi=1$) (Figures 4.15d et G-3d). C_3H_6O (Figures 4.15d et G-3d) est présent en plus faible quantité ($1,8 \times 10^{-4}$ et $3,5 \times 10^{-4}$ pour $\varphi=1,7$ et 1, respectivement). L'analyse par GC montre que le propanal est le plus abondant parmi les deux isomères du C_3H_6O (propanal et acétone). C_4H_6O (Figures 4.15f et G-3f) peut impliquer quatre isomères, à savoir : la 2-buténone, le 2-buténal, l'*iso*-buténal et le 2,3-dihydrofurane identifiés par GC, la 2-buténone étant prédominante (fraction molaire maximale de $3,3 \times 10^{-4}$) (Tableau 4.5). Il est intéressant de noter que cette observation est similaire pour la flamme de DMF (section 4.3), mais différente de celle pour la flamme de furane (section 4.5) où le 2-buténal est le plus abondant en concentration. De plus, le Tableau 4.5 montre que l'*iso*-butanal est l'isomère le plus abondant parmi les deux isomères du C_4H_8O (*iso*-butanal et 2-butanone) identifiés par GC. C_6H_8O est en grande partie le 2-éthylfurane (~90%), tandis que le 2,5-diméthylfurane (DMF) et le 2,4-diméthylfurane ont une faible contribution. Le furfural ($C_5H_4O_2$) a été mesuré dans les flammes de MF (Figure 4.16) et de DMF (Figure 4.7, section 4.3), mais n'a pas été détecté dans la flamme de furane (section 4.5). Notons que Wei et al. (2012) ont également détecté la 2-buténone (ou 3-butèn-2-one), la 2-butanone, le 2-éthylfurane et le DMF dans leurs flammes de MF.

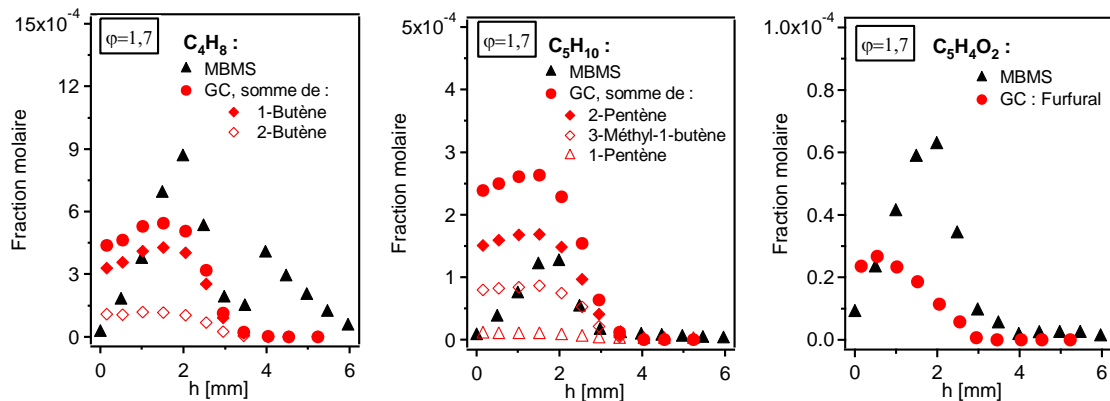


Figure 4.16. Comparaison entre les résultats mesurés par GC (au LRGP-Nancy) et par EI-MBMS (au PC1-Bielefeld) pour les profils de fraction molaire des isomères du C_4H_8 , du C_5H_{10} et du $C_5H_4O_2$.

4.4.2. Comparaison simulation-expérience

Des simulations des flammes MF/ O_2 /Ar (EI-MBMS) ont été réalisées à l'aide du sous-programme PREMIX de CHEMKIN II (Kee et al., 1993). La diffusion thermique a été prise en compte. Les profils de température expérimentaux ont été utilisés pour les simulations, sans qu'aucun décalage ne soit appliqué sur la distance au brûleur (Figure 4.11).

La Figure 4.12 montre que le mécanisme reproduit de façon satisfaisante la consommation des réactifs (MF et dioxygène), la variation du profil de fraction molaire du diluant (argon), la formation des principaux produits finaux (eau, dioxyde de carbone, monoxyde de carbone et dihydrogène). Néanmoins, la formation de l'eau dans la flamme stœchiométrique est sous-estimée d'un facteur $\sim 1,3$, mais le profil simulé est très proche de la valeur à l'équilibre.

Les Figures 4.13, 4.14 et G-1, G-2 (annexe G) présentent une comparaison entre l'expérience et la simulation pour les intermédiaires non oxygénés en C_1 - C_7 , y compris certains radicaux. Un accord global correct est observé pour la plupart des intermédiaires importants de la combustion du MF, dans les limites d'incertitudes de l'expérience par EI-MBMS, en particulier pour le méthane, les espèces stables en C_2 (Figures 4.13 et G-1), le radical C_3H_5 , les espèces en C_4 , C_5H_8 , C_5H_{10} et le toluène (Figures 4.14 et G-2). En outre, le modèle a la capacité de reproduire correctement l'abondance des isomères comme le montre le Tableau 4.5. Notons que dans la flamme riche, un petit décalage entre la position des profils simulés et expérimentaux est observé pour un grand nombre d'hydrocarbures, comprenant CH_3 , C_2H_5 , C_3H_5 , C_3H_6 , C_4H_6 , C_4H_8 , C_5H_6 , C_5H_8 , C_5H_{10} et C_7H_8 , et aussi quelques composés oxygénés : C_3H_6O , C_4H_4O et C_6H_6O . Une énergie de 10,5 eV a été utilisée pour ioniser ces espèces. Ce désaccord est potentiellement dû à une variation expérimentale entre les balayages. En effet, dans la flamme riche, pour cette énergie, l'emplacement des pics est légèrement plus proche du brûleur que pour les autres énergies (11,25 et 12 eV), tandis que, dans la flamme stœchiométrique, les profils de fraction molaire pour tous les balayages à différentes énergies atteignent leur maximum à la même position (voir le profil de fraction molaire de CH_3 sur la Figure 4.17 comme exemple).

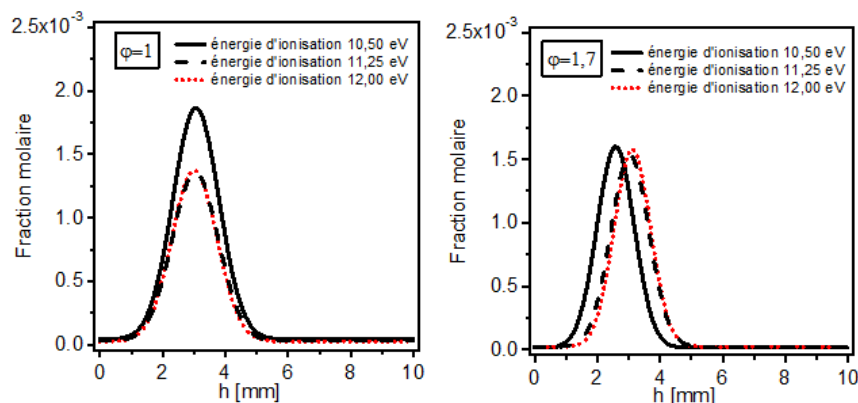


Figure 4.17. Profils de fraction molaire de CH_3 (EI-MBMS) obtenus à trois énergies d'ionisation (10,5, 11,25 et 12 eV) dans les flammes de MF ($\phi=1$ et 1,7).

Notons que le modèle reproduit de façon satisfaisante la formation des radicaux CH_3 et C_2H_5 dans la flamme stœchiométrique (Figure G-1), mais qu'il surestime celle-ci dans la flamme riche (Figure 4.13). CH_4 et C_2H_6 sont directement formés à partir des radicaux CH_3 . C_2H_6 est ensuite principalement consommée par métathèses pour former le radical C_2H_5 . Les profils de fraction molaire de CH_4 et de C_2H_6 sont bien prédits par le modèle, ce qui indique une simulation plutôt correcte pour la quantité de CH_3 et de C_2H_5 . En outre, l'incertitude sur les profils expérimentaux peut atteindre un facteur 4 pour les radicaux. Par conséquent, l'accord entre la simulation et l'expérience peut être considéré comme correct pour ces deux radicaux CH_3 et C_2H_5 .

Les profils de fraction molaire de C_3H_4 (somme de l'allène et du propyne), de C_5H_6 (somme du 1,3-cyclopentadiène et du 1-pentèn-3-yne), de C_6H_6 (benzène) sont sous-estimée d'un facteur 4-5 (Figures 4.14a,e,f et G-2a,e,f). Néanmoins, l'importance relative des isomères est bien reproduite (Tableau 4.5). Un bon accord entre le rapport propyne/allène dans l'expérience par GC ($\sim 2,6$) et dans la simulation ($\sim 2,2$) est observé (Tableau 4.5).

Les Figures 4.15 et G-3 présentent les résultats de simulation du modèle pour les intermédiaires oxygénés. Les profils de fraction molaire de CH_2O (formaldéhyde), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ (cétène), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (somme de l'acétaldéhyde et de l'oxyde d'éthylène), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (DME) et $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ (acroléine) sont relativement reproduits par le modèle avec une différence d'un facteur au plus 2. Le modèle prédit raisonnablement la formation de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (somme du propanal et de l'acétone) et de $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ (furane) dans la flamme stœchiométrique, mais il tend à surestimer d'un facteur environ 2,5-3,5 les profils de fraction molaire de ces composés dans la flamme riche. Le phénol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) est sous-estimé par le modèle pour les deux richesses. La réaction la plus importante pour la formation du phénol est la combinaison d'un atome d'hydrogène et le radical phénoxy. Ainsi, une formation éventuellement trop inefficace du radical phénoxy conduit à une formation insuffisante de phénol et de 1,3-cyclopentadiène comme mentionné ci-dessus.

4.4.3. Analyse des voies de réactions du MF

Nous discutons ici des principaux flux de consommation du MF en flamme et les voies de formation des produits importants observés, en utilisant les résultats provenant de la simulation. La Figure 4.18 présente une analyse de flux de l'oxydation du MF en flamme riche $\phi=1,7$ (Bielefeld), à $h\sim 3,1$ mm au dessus du brûleur correspondant à une température de 1289 K et un taux de conversion du MF de 85%.

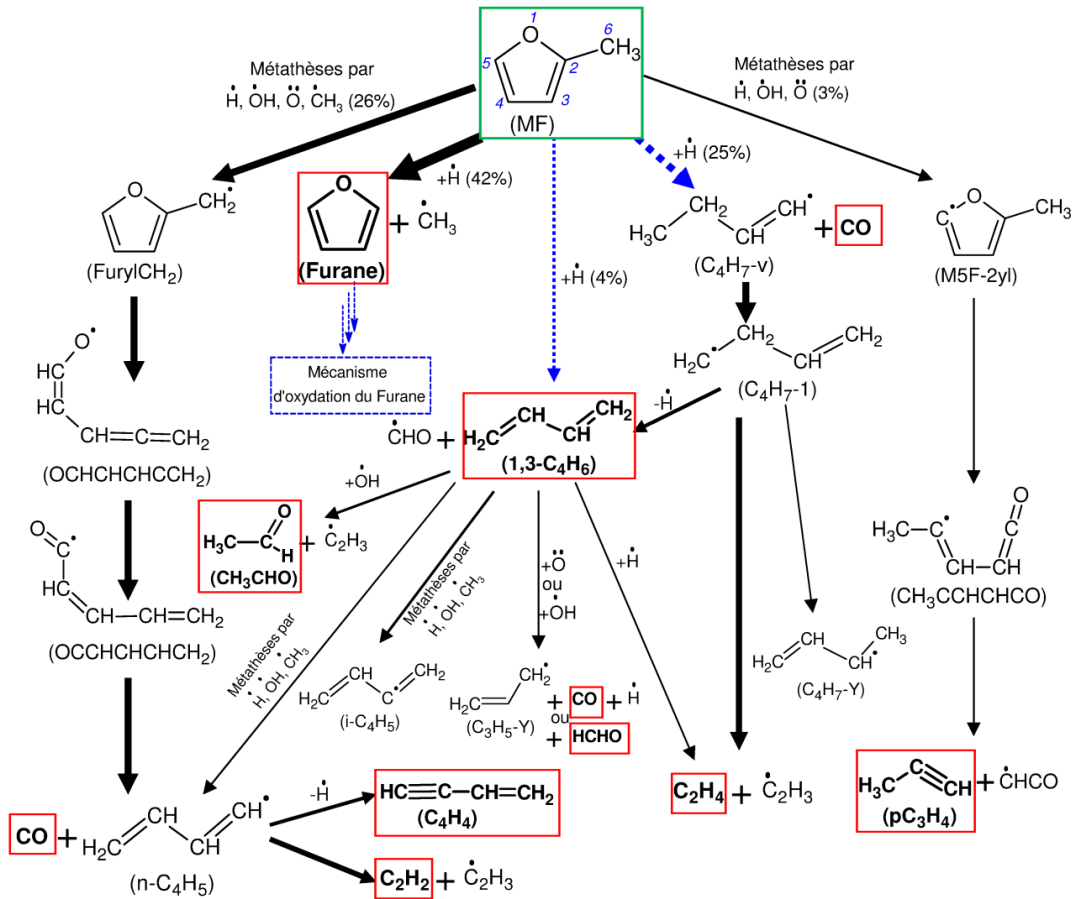


Figure 4.18. Analyse de flux de l'oxydation du MF en flamme riche $\phi=1,7$ (Bielefeld), à 3,1 mm du brûleur correspondant à une température de 1289 K et un taux de conversion de 85%. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à l'importance relative du flux. Les flèches en pointillés sont les voies réactionnelles ajoutées/réévaluées durant ce travail.

Dans les conditions de l'analyse de flux, le MF est consommé en grande partie par ipso-addition de l'atome d'hydrogène pour donner le furane et le radical méthyle CH_3 (~42% du flux de consommation). Les profils de fraction du furane et du radical CH_3 sont reproduits de façon satisfaisante par le modèle (Figures 4.13a, G-1a, 4.15e et G-3e), ce qui valide cette voie réactionnelle. Environ 29% du MF est consommé par deux autres voies d'addition de l'atome d'hydrogène sur la position C2 du MF, conduisant à la formation du radical but-1-èn-1-yle ($\text{C}_4\text{H}_7\text{-v}$) et de CO (~25% du flux de consommation) ou du 1,3-butadiène (1,3- C_4H_6) et du radical CHO (~4% du flux de consommation). Par métathèse avec OH, H, O et CH_3 sur le groupe méthyle, environ 26% du MF est consommé pour donner le radical stabilisé par résonance 2-furylméthyle (furyl CH_2). Comme le montre la Figure 1.5, dans la molécule de MF, l'énergie de la liaison C–H dans le groupe méthyle ($86,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) est beaucoup plus faible en comparaison avec celle de la liaison C–H dans le cycle ($120,3\text{-}120,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) et avec celle de la liaison C– CH_3 ($114,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). La réaction par métathèse sur la position C5 du MF est ainsi une voie

minoritaire pour la consommation du MF (~3% du flux de consommation). Cette voie conduit à la formation du radical 2-méthylfuran-5-yle (M5F-2yl).

Le furane (C_4H_4O), qui est produit directement à partir du MF, réagit à son tour via plusieurs voies. Ces voies de réaction seront présentées en détail dans la section « 4.5.3. *Analyse des voies de réaction du furane* ». Notons que le furane est un produit primaire important dans la décomposition du MF. Ainsi, les révisions réalisées pour le sous-mécanisme de furane jouent un rôle important pour la simulation du MF.

Le radical but-1-èn-1-yle (C_4H_7-v) est, quant à lui, principalement consommé par isomérisation pour donner le radical but-3-èn-1-yle (C_4H_7-1) qui se décompose principalement en éthylène (C_2H_4) et radical C_2H_3 par β -scission de la liaison C–C. Environ 80% d'éthylène est formé via cette voie de réaction. Le radical C_4H_7-1 peut s'isomériser en radical but-1-èn-3-yle (C_4H_7-Y), ou bien se décomposer en 1,3-butadiène ($1,3-C_4H_6$) et atome d'hydrogène par β -scission de la liaison C–H. Le 1,3-butadiène est principalement produit à partir de cette voie de réaction (~65% du flux de formation), et à partir de la voie d'addition de l'atome d'hydrogène sur le MF comme discuté précédemment (~30% du flux de formation). Les profils de fraction molaire de C_2H_4 et de C_4H_6 (principalement le 1,3-butadiène) sont bien reproduits par le modèle (Figures 4.13c et 4.14d). Le 1,3-butadiène est à son tour consommé par plusieurs réactions, comprenant : (i) l'addition du radical hydroxyle sur la double liaison C=C suivie d'une β -scission de la liaison C–C pour donner l'acétaldéhyde (CH_3CHO) et le radical C_2H_3 ; (ii) les métathèses pour donner les radicaux butadièn-1-yle ($n-C_4H_5$) ou butadièn-2-yle ($i-C_4H_5$) ; (iii) les réactions avec l'atome d'oxygène ou avec le radical hydroxyle conduisant à la formation du radical allyle (C_3H_5-Y), de CO et d'un atome d'hydrogène ou à la formation du radical allyle (C_3H_5-Y) et du formaldéhyde ($HCHO$) ; (iv) l'addition de l'atome d'hydrogène sur la double liaison C=C suivie d'une β -scission de la liaison C–C pour donner l'éthylène et le radical C_2H_3 . Les profils de fraction molaire du radical C_3H_5 (Figures 4.14b et G-2b) et de C_2H_4O (principalement l'acétaldéhyde) (Figures 4.15c et G-3c) sont bien reproduits par le modèle.

Le radical stabilisé par résonance 2-furylméthyle ($furylCH_2$), produit par métathèses sur le groupe méthyle du MF, s'isomérise pour donner le radical $OCHCHCHCCH_2$. Ensuite, l'isomérisation de ce radical conduit à la formation du radical $OCCHCHCHCH_2$, qui se décompose rapidement en radical $n-C_4H_5$ et CO par α -scission de la liaison C–C. Le radical $n-C_4H_5$ réagit à son tour par β -scission de la liaison C–H pour donner le vinylacétylène (C_4H_4) et un atome d'hydrogène ou par β -scission de la liaison C–C pour former l'acétylène (C_2H_2) et le radical C_2H_3 . Dans les conditions de l'analyse de flux, environ 47% de l'acétylène est produit via cette voie de réaction et environ 32% provient des réactions $C_3H_5-s=C_2H_2+CH_3$ et $C_2H_3+H=C_2H_2+H_2$. L'acétylène, qui est le

plus important des intermédiaires, est très bien reproduit par le modèle (Figures 4.13c et G-1c).

Le radical 2-méthylfuran-5-yle (M5F-2yl), produit par métathèses sur le cycle du MF, est principalement consommé par isomérisation pour donner le radical $\text{CH}_3\text{CCHCHCO}$ qui se décompose complètement en propyne (pC_3H_4) et en radical CHCO .

En outre, l'analyse de flux montre que les éliminations de CO sont des processus importants, et que CO est un produit primaire important de l'oxydation du MF. Le modèle reproduit aussi très bien la formation de ce composé (Figure 4.12).

Pour la flamme stœchiométrique, les mêmes voies réactionnelles sont observées dans la consommation du MF avec quelques différences dans leurs importances respectives. En effet, lorsque la richesse diminue, l'importance des réactions avec des espèces oxygénées tels que OH, O ou O_2 est légèrement renforcée, tandis que celle des réactions avec des espèces non oxygénées tels que H et CH_3 est réduite.

4.5. Oxydation du furane en flamme plate pré-mélangée

Les résultats obtenus par GC en ligne à Nancy sont présentés comme la partie centrale de ce sous-chapitre. Ceux obtenus par EI-MBMS à Bielefeld sont résumés dans le Tableau 4.6 et présentés uniquement pour certains intermédiaires intéressants. Trois sections permettront de détailler les résultats expérimentaux (section 4.5.1), de comparer l'expérience et la simulation (section 4.5.2) et enfin de présenter une analyse des flux de consommation du furane (section 4.5.3).

4.5.1. Résultats expérimentaux

Les Figures 4.19 à 4.22 présentent les profils de température (mesurée avec un thermocouple) et de fraction molaire des espèces en C₀-C₈ (mesurées par GC) en fonction de la distance au brûleur (h) pour une flamme riche de furane ($\phi=1,7$). Pour l'ensemble de ces figures, les symboles représentent les résultats expérimentaux et les lignes représentent les résultats de simulation. Seuls les résultats expérimentaux sont décrits dans cette section, les résultats de simulation seront présentés dans la section suivante. Toutes les données sur les espèces intermédiaires stables identifiées dans la flamme de furane sont résumées dans le Tableau 4.6. Les profils de fraction molaire de certains intermédiaires intéressants mesurés par EI-MBMS à Bielefeld par le Dr. Dong Liu sont présentés sur les Figures 4.23 et 4.24. En outre, les valeurs maximales sont présentées dans le Tableau 4.6 pour être comparées avec celles mesurées par GC à Nancy et avec les simulations. Pour l'ensemble, un degré d'accord satisfaisant est observé entre les mesures par GC et par EI-MBMS, dans les limites d'incertitudes des expériences. Seules les espèces importantes seront discutées dans les paragraphes suivants.

La Figure 4.19 présente les profils de température mesurés avec un thermocouple (à Nancy) en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement, et l'évolution de la fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux) mesurées par GC. Le profil de température d'une flamme similaire étudiée au PC1-Bielefeld, déterminé par la méthode décrite dans la section 2.5.2, est également présenté pour comparaison. La Figure 4.19a montre que, pour les mesures à Nancy, en absence de sonde, la plus faible température mesurée est de l'ordre de 850 K au plus près du brûleur. La température maximale est de l'ordre de 2350 K dans la zone des gaz brûlés ($h > 7$ mm), ce qui est plus élevée que dans les flammes de MF (~2290 K) et de DMF (~2245 K). En regardant les profils de température (Figure 4.19a), il est intéressant de noter que, bien que les vitesses des gaz sortant du brûleur soient similaires, la flamme dans l'expérience à Nancy est plus proche du brûleur que celle dans l'expérience à Bielefeld. En outre, le profil de température des flammes à Bielefeld atteint un maximum plus élevé que celui de la flamme à Nancy. Ces différences ont été expliquées dans la section 4.3.

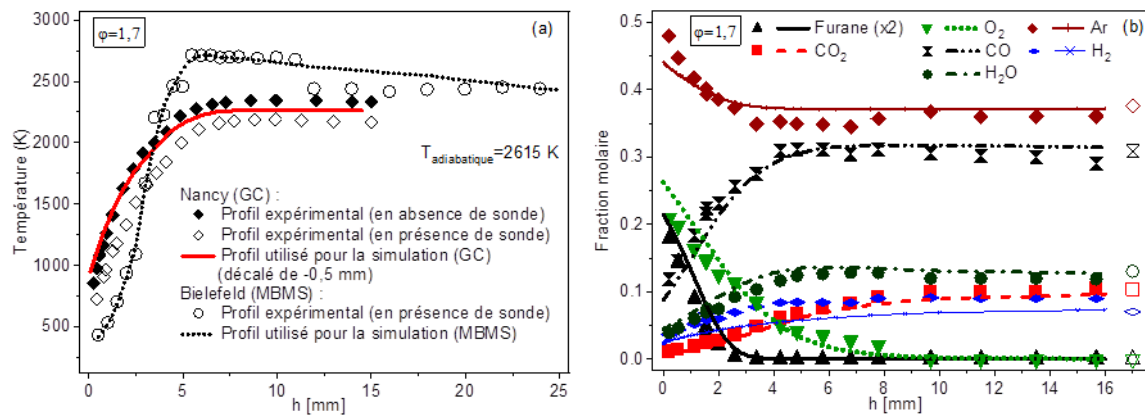


Figure 4.19. Profils de température (a) mesurés avec un thermocouple au LRGP-Nancy, comparés avec celui d'une flamme similaire étudiée au PC1-Bielefeld (Liu et al., 2013), et profils de fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux) (b) mesurés par GC (Nancy) dans la flamme riche de furane ($\phi=1,7$). Symboles pleins : résultats expérimentaux ; symboles vides : valeurs à l'équilibre ; lignes : simulation.

La Figure 4.19b montre que le furane est totalement consommé à $h \sim 2,5$ mm, tandis que la consommation du dioxygène est plus lente, il reste présent jusqu'à $h \sim 8$ mm. Alors que le nombre de moles d'argon ne change pas (car l'argon est inerte), sa fraction molaire diminue avec l'augmentation de la distance au brûleur car le nombre de moles total augmente. Dans la zone des gaz brûlés, les fractions molaires des principaux produits finaux comprenant le dioxyde de carbone (CO_2), l'eau (H_2O), le dihydrogène (H_2) et le monoxyde de carbone (CO), sont très proches des valeurs à l'équilibre calculées par Gaseq (Morley, 1999). Pour cette flamme riche, le CO atteint une fraction molaire maximale (0,31) qui est beaucoup plus élevée que celle de CO_2 (0,11).

La Figure 4.20 présente l'évolution de la fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_1 - C_3 (méthane, acétylène, éthylène, éthane, allène, propyne, propène et propane), mesurée par GC. L'acétylène (Figure 4.20b) est la plus abondante des espèces intermédiaires, avec une fraction molaire maximale de $30,1 \times 10^{-3}$ à environ 2,5 mm du brûleur. Cette même tendance est également observée pour les flammes de DMF et de MF. Un excellent accord entre les mesures par GC et par EI-MBMS peut être observé pour cette espèce. Les profils de fraction molaire du méthane, de l'éthylène et de l'éthane atteignent un maximum, allant de $2,9 \times 10^{-3}$ à $9,9 \times 10^{-3}$, à $h \sim 1,6$ -2 mm (Figure 4.20a,b). Le Tableau 4.6 montre un accord global satisfaisant entre les mesures par GC et par EI-MBMS pour ces espèces, dans les limites d'incertitude des expériences. Parmi les intermédiaires en C_3 (Figure 4.20c,d), les fractions molaires maximales du propyne et du propène sont similaires ($1,4 \times 10^{-3}$) et beaucoup plus élevées que celles de l'allène et du propane ($0,2$ - $0,4 \times 10^{-3}$). Le propyne a été utilisé pour évaluer les données obtenues par EI-

MBMS pour C_3H_4 car il est le plus abondant des deux isomères. Une comparaison entre GC et EI-MBMS pour les profils de fraction molaire de C_3H_4 est présentée sur la Figure 4.23. Cette figure montre un décalage vers le brûleur pour le profil mesuré par GC par rapport à celui mesuré par EI-MBMS, et que le profil mesuré par GC est plus bas (d'un facteur $\sim 1,7$). Le propyne pourrait sembler une impureté dans le combustible si l'on regarde son profil de fraction molaire, mais une vérification en passant le produit pur en GC ne présente pas son pic sur le chromatogramme. Cela laisse penser que ce composé pourrait provenir de réactions hétérogènes possibles à la surface du brûleur.

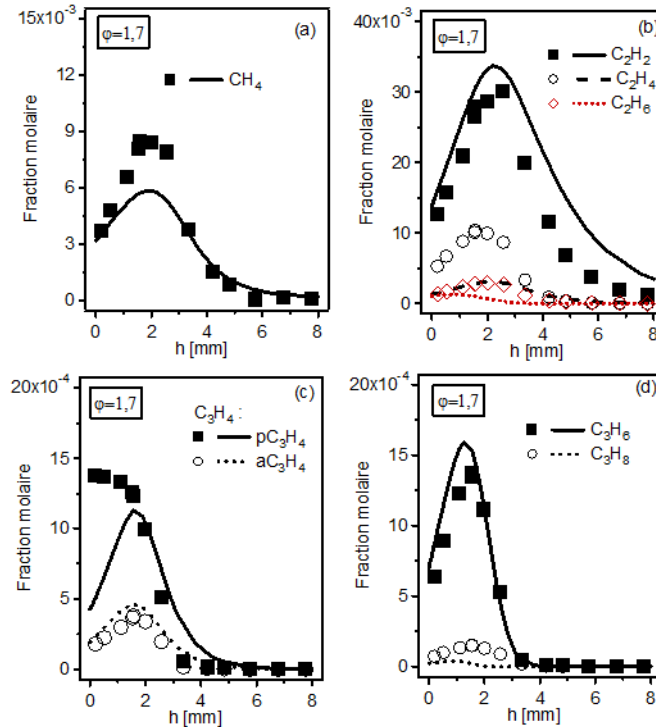


Figure 4.20. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_1 - C_3 , mesurés par GC (au LRGP-Nancy) dans la flamme riche de furane. Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

La Figure 4.21 présente les profils de fraction molaire des intermédiaires importants non oxygénés en C_4 - C_8 (mesurés par GC), comprenant le diacétylène (C_4H_2), le vinylacétylène (C_4H_4), trois isomères du C_4H_6 (1,3-butadiène, 1,2-butadiène et 2-butyne), le 1-butène ($1-C_4H_8$), le 1,3-cyclopentadiène ($1,3-C_5H_6$), le benzène (C_6H_6), le toluène (C_7H_8), le styrène (C_8H_8) et l'éthylbenzène (C_8H_{10}). Le vinylacétylène et le 1,3-butadiène sont les produits en C_4 les plus abondants, avec des fractions molaires de 6×10^{-4} et $4,9 \times 10^{-4}$, respectivement (Figure 4.21a,b). La section efficace d'ionisation du 1,3-butadiène a été utilisée pour évaluer les données obtenues par EI-MBMS pour C_4H_6 , car c'est le plus abondant des trois isomères du C_4H_6 , identifiés par GC (Tableau 4.6).

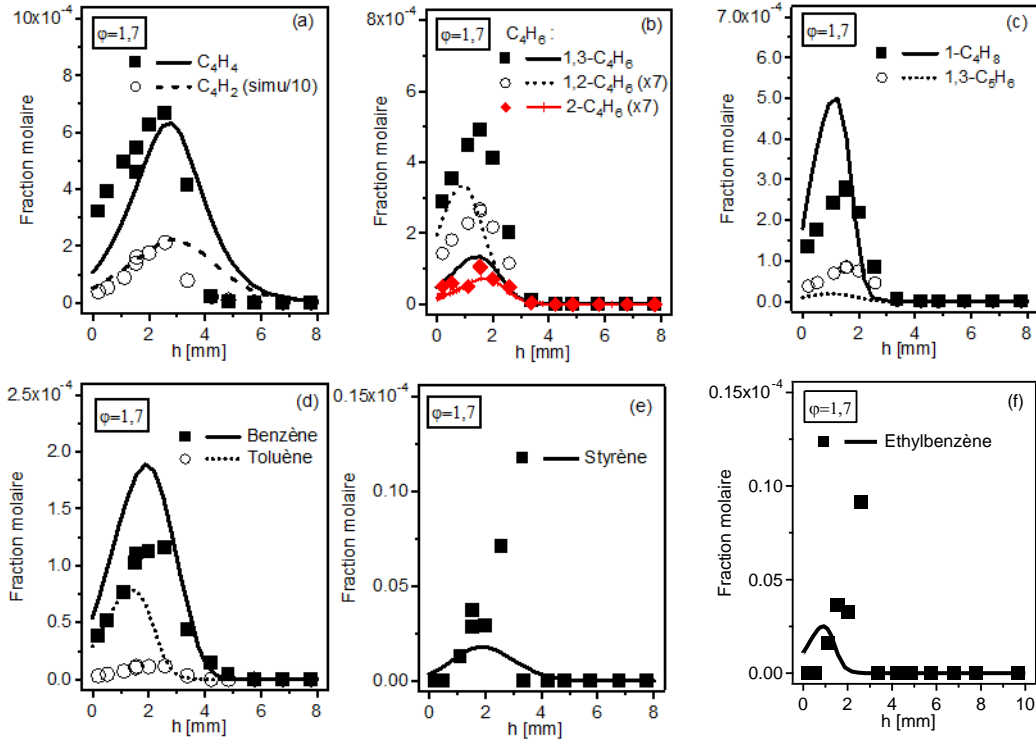


Figure 4.21. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₄-C₇, mesurés par GC (au LRGP-Nancy) dans la flamme riche de furane. Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

Le 1-butène est le plus important des isomères du C₄H₈ (1-butène et 2-butène), avec un pic de fraction molaire de $2,8 \times 10^{-4}$ à 1,5 mm du brûleur. Les autres intermédiaires sont présents en plus faible quantité. En effet, comme le montre la Figure 4.21c, le 1,3-cyclopentadiène est présent en plus faible quantité ($8,5 \times 10^{-5}$ à $h \sim 1,5$ mm). Notons que ce composé est produit dans la flamme de DMF avec une fraction molaire beaucoup plus élevée ($50,2 \times 10^{-4}$). Les données obtenues par EI-MBMS pour C₅H₆ ont été évaluées en considérant que ce composé était le 1,3-cyclopentadiène, car ce composé est le plus abondant de deux isomères du C₅H₆ (1,3-cyclopentadiène et 1-pentèn-3-yne), comme le montre la Figure 4.23. Cette figure présente un bon accord entre les mesures par GC et par EI-MBMS pour C₅H₆. Le benzène et le toluène ont été détectés avec des fractions molaires maximales ($1,2 \times 10^{-4}$ et 12×10^{-6} , respectivement) beaucoup moins importantes que celles mesurées dans la flamme de DMF ($12,5 \times 10^{-4}$ pour le benzène et $1,2 \times 10^{-4}$ pour le toluène). Un bon accord entre la mesure par GC et par EI-MBMS est observé pour ces espèces. Deux composés aromatiques plus lourds détectés par GC sont le styrène (C₈H₈) et l'éthylbenzène (C₈H₁₀), cependant avec une faible fraction molaire (inférieure à 10 ppm).

Les profils de fraction molaire de certains intermédiaires oxygénés sont présentés sur la Figure 4.22. Les espèces les plus abondantes parmi les intermédiaires oxygénés sont le formaldéhyde et l'acétaldéhyde (pic de fraction molaire de $4,9 \times 10^{-3}$ et $4,2 \times 10^{-3}$,

respectivement, à proximité du brûleur $h \sim 1$ mm). Les fractions molaires maximales détectées par GC et par EI-MBMS sont cohérentes pour ces deux espèces. Une comparaison avec les flammes de MF (Tableau 4.5) et de DMF (Tableau 4.4) montre que l'acétaldéhyde est produit 5 à 10 fois plus dans la flamme de furane que dans les flammes de MF et de DMF. L'acroléine (C_3H_4O) est produite avec une importante fraction molaire de $2,5 \times 10^{-3}$ (Figure 4.24) étant 2 à 3 fois plus élevée que celle produite dans les flammes de MF et de DMF. Notons que ce composé et le furane ne sont pas séparés sur notre chromatographe. Par conséquent, nous avons choisi de présenter le profil de fraction molaire de ce composé obtenu par EI-MBMS sur la Figure 4.24. Le propanal et le DME sont présents en quantité beaucoup plus faibles. Le propanal est le plus abondant des isomères du C_3H_6O (propanal et acétone). Quatre isomères ont été détectés pour C_4H_6O (Figure 4.22b). Ce sont le 2-buténal, la 2-butènone, l'*iso*-buténal et le 2,3-dihydrofurane, le 2-buténal étant le plus abondant (pic de fraction molaire de $7,4 \times 10^{-5}$). Il est intéressant de noter que cette tendance diffère de celle dans les flammes de DMF et de MF, pour lesquelles la 2-butènone est le plus important des isomères du C_4H_6O . En outre, l'*iso*-buténal a été détecté dans les flammes de furane et de MF, mais ce composé n'est pas apparu dans la flamme de DMF. De plus, la composition des isomères du C_4H_8O obtenue dans la flamme de furane (Tableau 4.6) est similaire à celle dans la flamme de MF (Tableau 4.5), c'est-à-dire que deux isomères ont été détectés : l'*iso*-butanal et la 2-butanone, l'*iso*-butanal étant le plus important. L'*iso*-butanal n'a pas été détecté dans la flamme de DMF (Tableau 4.4).

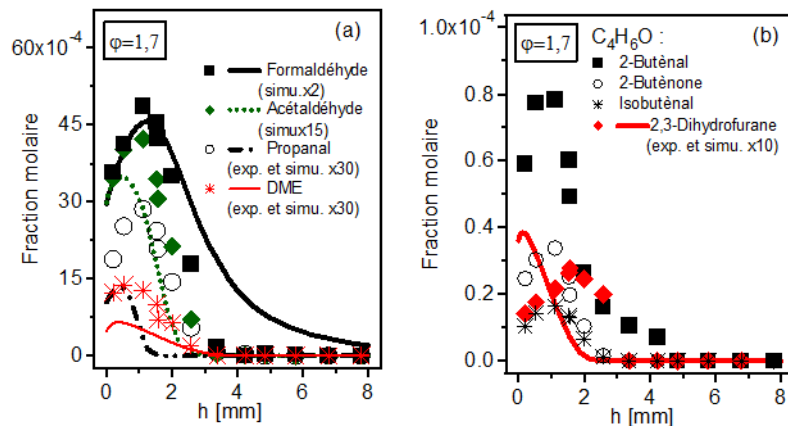


Figure 4.22. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés, mesurés par GC (au LRGP-Nancy) dans la flamme riche de furane. Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

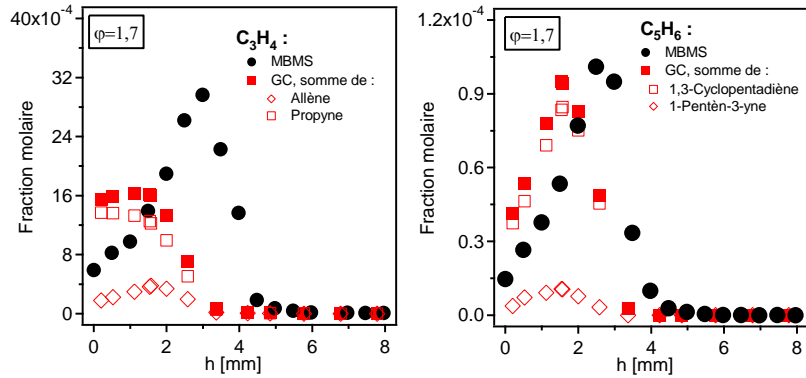


Figure 4.23. Comparaison entre les résultats mesurés par GC (au LRGP-Nancy) et par EI-MBMS (au PC1-Bielefeld) pour les profils de fraction molaire des isomères du C_3H_4 et du C_5H_6 .

En comparaison avec le travail de Tian et al. (2011), certains isomères ont été identifiés dans les deux études, par exemple : le propyne, l'allène (C_3H_4), le vinylacétylène (C_4H_4), le 1,3-cyclopentadiène (C_5H_6), le benzène (C_6H_6), le toluène (C_7H_8), l'acétaldéhyde (C_2H_4O), l'acroléine (C_3H_4O) et le 2-méthylfurane (C_5H_6O). Néanmoins, plusieurs isomères ont été détectés dans notre étude, alors qu'ils n'ont pas été trouvés dans l'expérience de Tian et al. (2011), par exemple : l'éthane (C_2H_6), le propène (C_3H_6), le propane (C_3H_8), le 1-butène, le 2-butène (C_4H_8), 2-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-pentène (C_5H_{10}), le diméthyléther (C_2H_6O), le 2-buténal, la 2-butènone, l'*iso*-buténal, le 2,3-dihydrofurane (C_4H_6O), l'*iso*-butanal et la 2-butanone (C_4H_8O).

4.5.2. Comparaison simulation-expérience

Des simulations de la flamme furane/ O_2 /Ar ont été réalisées à l'aide du sous-programme PREMIX de CHEMKIN II (Kee et al., 1993). La diffusion thermique a été prise en compte. Pour compenser la perturbation induite par la sonde de prélèvement et par le thermocouple, le profil de température utilisé pour la simulation des données obtenues par GC est une moyenne entre les profils expérimentaux mesurés en présence et en absence de sonde (Figure 4.19). En outre, un décalage de 0,5 mm en direction du brûleur a été appliqué pour obtenir un meilleur accord entre les positions des profils expérimentaux et numériques.

La Figure 4.19 montre que le mécanisme reproduit de façon satisfaisante la consommation des réactifs (furane et dioxygène), la variation du profil de fraction molaire du diluant (argon), la formation des principaux produits finaux (eau, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone). Néanmoins, la formation du dihydrogène est sous-estimée d'un facteur $\sim 1,3$, mais le profil simulé est très proche de la valeur obtenue à l'équilibre.

La Figure 4.20 présente une comparaison entre l'expérience et la simulation pour les intermédiaires non oxygénés en C_1 - C_3 . Un accord global correct est observé pour la

plupart de ces intermédiaires, en particulier pour les espèces abondantes comme le méthane (CH_4), l'acétylène (C_2H_2), le propyne (pC_3H_4), l'allène (aC_3H_4) et le propène (C_3H_6). Par contre, le modèle sous-estime d'un facteur $\sim 2-3,5$ la formation des autres espèces, qui sont présents en quantités moins importantes, telles que l'éthylène (C_2H_4), l'éthane (C_2H_6) et le propane (C_3H_8). Notons que ce même désaccord a également été observé lors de la simulation des données obtenues par EI-MBMS pour C_2H_4 et C_3H_8 (voir Tableau 4.6).

La Figure 4.21 affiche une comparaison entre l'expérience et la simulation pour les intermédiaires non oxygénés en C_4 - C_8 . Les profils de fraction molaire du vinylacétylène (C_4H_4), du 1,2-butadiène ($1,2\text{-C}_4\text{H}_6$), du 2-butyne ($2\text{-C}_4\text{H}_6$), du 1-butène ($1\text{-C}_4\text{H}_8$) et du benzène sont relativement bien reproduits par le modèle, avec une différence d'un facteur d'au plus 1,7. Néanmoins, un plus fort désaccord entre la simulation et l'expérience est observé pour les profils de fraction molaire du 1,3-butadiyne (C_4H_2) (surestimé), du toluène (surestimé), du 1,3-butadiène ($1,3\text{-C}_4\text{H}_6$) (sous-estimé) et du 1,3-cyclopentadiène ($1,3\text{-C}_5\text{H}_6$) (sous-estimé). Notons que ce même désaccord a également été observé lors de la simulation des données obtenues par EI-MBMS pour $1,3\text{-C}_4\text{H}_6$ et $1,3\text{-C}_5\text{H}_6$ (voir Tableau 4.6).

Un désaccord d'un facteur environ 2 entre la simulation et l'expérience est observé pour les profils de fraction molaire de la plupart des intermédiaires oxygénés (Figure 4.22). Notons que la flamme de furane est beaucoup plus proche du brûleur par rapport aux deux autres flammes (MF et DMF). Cela provoque une difficulté dans la mesure des températures à proximité du brûleur ce qui peut induire une incertitude importante. Les profils de fraction molaire de la plupart des intermédiaires atteignent leur maximum à proximité du brûleur. Cette raison peut expliquer le désaccord entre la simulation et l'expérience.

Une sous-estimation très significative (d'un facteur 18) est observée pour le profil de fraction molaire de l'acétaldéhyde. Un bon accord entre les mesures par EI-MBMS et par GC est observé pour la fraction molaire maximale de ce composé ($3-4 \times 10^{-3}$). Notons que cette valeur est beaucoup plus élevée que celle obtenue dans l'expérience de Tian et al. (2011) (4×10^{-5}) pour une flamme presque similaire ($\phi=1,8$ et $P=35$ Torr). Cela montre que l'utilisation de différentes techniques analytiques indépendantes peut être une approche très précieuse pour identifier des divergences, en particulier dans le cas où un désaccord supplémentaire entre le modèle et l'expérience est noté. Une analyse des voies de production au pic de fraction molaire montre que l'acétaldéhyde est principalement produit par la réaction $\text{C}_3\text{H}_5\text{-s} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CHO}$ (R751). Notons que le radical $\text{C}_3\text{H}_5\text{-s}$ provient directement d'une voie de consommation importante du réactif (Figure 4.25). La constante cinétique de la réaction R751 a été mesurée par Slagle et al. (1989) dans une gamme de

températures allant de 296 à 600 K et de pressions allant de 0,13 à 0,50 kPa. L'incertitude sur la constante cinétique de la réaction R751 ou un manque de voies de formation de l'acétaldéhyde dans le sous-mécanisme du furane pourraient expliquer cette sous-estimation importante.

Dans notre publication (Liu et al., 2013), le présent modèle a été validé avec succès sur les données obtenues par EI-MBMS pour $\phi=1$ et 1,7. Ce modèle a également été testé sur les données obtenues en flamme par Tian et al. (2011). Ici, nous choisissons de présenter quelques espèces intéressantes détectées par EI-MBMS à $\phi=1,7$ sur la Figure 4.24. Ces espèces sont les radicaux CH_3 et C_3H_5 (somme de $\text{C}_3\text{H}_5\text{-Y}$ et de $\text{C}_3\text{H}_5\text{-s}$), le cétène ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$; qui est très réactif) et l'acroléine ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$), que nous n'avons pas pu mesurer en utilisant la GC. En outre, ces composés sont des espèces dérivées directement de la décomposition du furane. La Figure 4.24 montre un degré d'accord correct entre la simulation et l'expérience pour ces composés, dans les limites d'incertitudes des expériences (jusqu'à un facteur 4 pour les radicaux), en particulier pour le cétène et l'acroléine.

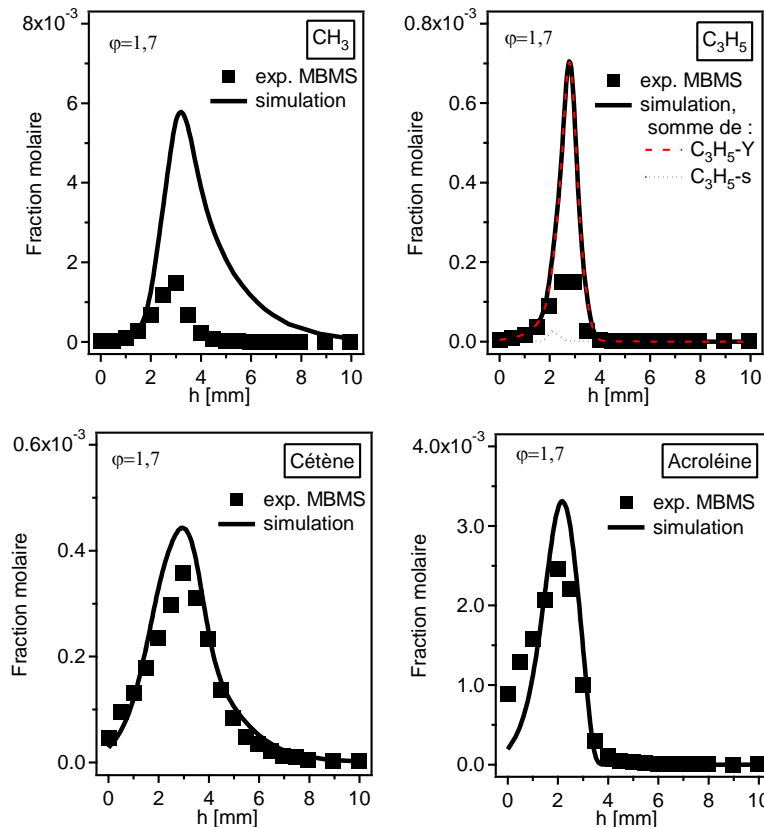


Figure 4.24. Comparaison entre la simulation et l'expérience avec la MBMS (au PC1-Bielefeld) pour quelques espèces réactives mesurées dans la flamme de furane $\phi=1,7$.

Tableau 4.6. Intermédiaires stables mesurés par GC (au LRGP-Nancy) et par EI-MBMS (au PC1-Bielefeld) dans la flamme riche de furane ($\phi=1,7$) : comparaison entre GC, MBMS et modélisation.

Formule brute	Molécule	Fraction molaire maximale (x_{max})			
		Flamme à Nancy		Flamme à Bielefeld	
		GC	Simulation [#]	MBMS ^{*,‡}	Simulation [#]
CH ₄	Méthane	8,5×10 ⁻³	5,9×10 ⁻³	3,3×10 ⁻³	4,3×10 ⁻³
C ₂ H ₂	Acétylène	30,1×10 ⁻³	33,8×10 ⁻³	34,9×10 ⁻³	27,9×10 ⁻³
C ₂ H ₄	Ethylène	10,0×10 ⁻³	3,1×10 ⁻³	6,7×10 ⁻³	3,4×10 ⁻³
C ₂ H ₆	Ethane	2,9×10 ⁻³	1,3×10 ⁻³	2,0×10 ⁻³	1,9×10 ⁻³
C ₃ H ₄	Propyne	1,4×10 ⁻³	1,1×10 ⁻³	3,0×10 ⁻³	0,5×10 ⁻³
	Allène	0,4×10 ⁻³	0,5×10 ⁻³		0,4×10 ⁻³
C ₃ H ₆	Propène	1,4×10 ⁻³	1,6×10 ⁻³	1,1×10 ⁻³	3,5×10 ⁻³
C ₃ H ₈	Propane	1,5×10 ⁻⁴	0,4×10 ⁻⁴	^a	1,1×10 ⁻⁴
C ₄ H ₂	Diacétylène	2,1×10 ⁻⁴	22,2×10 ⁻³	10,8×10 ⁻⁴	15,3×10 ⁻⁴
C ₄ H ₄	Vinylacétylène	6,0×10 ⁻⁴	6,3×10 ⁻⁴	4,8×10 ⁻⁴	4,5×10 ⁻⁴
C ₄ H ₆	1,3-Butadiène	4,9×10 ⁻⁴	1,3×10 ⁻⁴	4,6×10 ⁻⁴	0,8×10 ⁻⁴
	1,2-Butadiène	3,8×10 ⁻⁵	4,8×10 ⁻⁵		3,6×10 ⁻⁵
	2-Butyne	1,5×10 ⁻⁵	1,1×10 ⁻⁵		0,5×10 ⁻⁵
C ₄ H ₈	1-Butène	2,8×10 ⁻⁴	5,0×10 ⁻⁴	6,4×10 ⁻⁴	3,9×10 ⁻⁴
	2-Butène	7,3×10 ⁻⁵	0,1×10 ⁻⁵		2,7×10 ⁻⁵
C ₅ H ₆	1,3-Cyclopentadiène	8,5×10 ⁻⁵	1,9×10 ⁻⁵	10,1×10 ⁻⁵	1,1×10 ⁻⁵
	1-Pentèn-3-yne	1,1×10 ⁻⁵	^a		^a
C ₅ H ₁₀	2-Pentène	3,3×10 ⁻⁵	2,9×10 ⁻⁶	2,5×10 ⁻⁵	2,2×10 ⁻⁵
	3-Méthyl-1-butène	1,3×10 ⁻⁵			
	1-Pentène	3,8×10 ⁻⁶	4,2×10 ⁻⁹		0,1×10 ⁻⁶
C ₆ H ₆	Benzène	1,2×10 ⁻⁴	1,9×10 ⁻⁴	1,3×10 ⁻⁴	0,9×10 ⁻⁴
C ₇ H ₈	Toluène	11,6×10 ⁻⁶	78,0×10 ⁻⁶	9,6×10 ⁻⁶	50,3×10 ⁻⁶
C ₈ H ₈	Styrène	7,1×10 ⁻⁶	1,8×10 ⁻⁶	^a	0,9×10 ⁻⁶
C ₈ H ₁₀	Éthylbenzène	9,2×10 ⁻⁶	2,5×10 ⁻⁶	^a	1,3×10 ⁻⁶
CH ₂ O	Formaldéhyde	4,9×10 ⁻³	2,3×10 ⁻³	3,8×10 ⁻³	2,2×10 ⁻³
C ₂ H ₄ O	Acétaldéhyde	4,2×10 ⁻³	2,3×10 ⁻⁴	3,2×10 ⁻³	1,1×10 ⁻³
	Oxyde d'éthylène	3,4×10 ⁻⁶	1,5×10 ⁻⁵		9,5×10 ⁻⁵
C ₂ H ₆ O	DME	4,6×10 ⁻⁵	2,2×10 ⁻⁵	3,9×10 ⁻⁵	4,0×10 ⁻⁵
	Ethanol	^b	^a		^a
C ₃ H ₄ O	Acroléine	^c	2,5×10 ⁻³	2,5×10 ⁻³	3,3×10 ⁻³
C ₃ H ₆ O	Propanal	9,5×10 ⁻⁵	4,4×10 ⁻⁵	5,9×10 ⁻⁴	2,4×10 ⁻⁴
	Acétone	2,3×10 ⁻⁵	1,6×10 ⁻⁶		0,2×10 ⁻⁶
C ₄ H ₆ O	2-Buténal	7,4×10 ⁻⁵	^a	29,2×10 ⁻⁵	^a
	2-Butènone	3,4×10 ⁻⁵	^a		^a
	<i>Iso</i> -buténal	1,6×10 ⁻⁵	^a		^a
	2,3-Dihydrofurane	2,8×10 ⁻⁶	3,9×10 ⁻⁶		5,1×10 ⁻⁴
C ₄ H ₈ O	<i>Iso</i> -butanal	8,0×10 ⁻⁵	^a	12,8×10 ⁻⁵	^a
	2-Butanone	3,7×10 ⁻⁶	^a		^a
C ₅ H ₆ O	2-Méthylfurane	4,3×10 ⁻⁵	12,5×10 ⁻⁵	8,9×10 ⁻⁵	2,0×10 ⁻⁵
	3-Méthylfurane	1,7×10 ⁻⁵	^a		^a

^a non disponible ; ^b non détecté ; ^c identifié, mais non quantifié ; * Dr. Dong Liu est responsable des mesures pour les flammes de furane en utilisant l'EI-MBMS à Bielefeld. Les données complètes ont été présentées dans notre publication (Liu et al., 2013) ; [#] Voir les profils de température utilisés pour les simulations sur la Figure 4.19 ; [‡] Les données de EI-MBMS ont été évaluées en utilisant la section efficace d'ionisation du composé le plus abondant identifié par GC donné dans l'analyse par GC .

4.5.3. Analyse des voies de réactions du furane

Nous discutons ici des principaux flux de consommation du furane en flamme et des voies de formation des produits importants observés en utilisant les résultats provenant de la simulation. La Figure 4.25 présente une analyse de flux de l'oxydation du furane en flamme riche $\phi=1,7$ (Nancy), à $h\sim 1,2$ mm au dessus du brûleur correspondant à une température de 1382 K et un taux de conversion du furane de 56%.

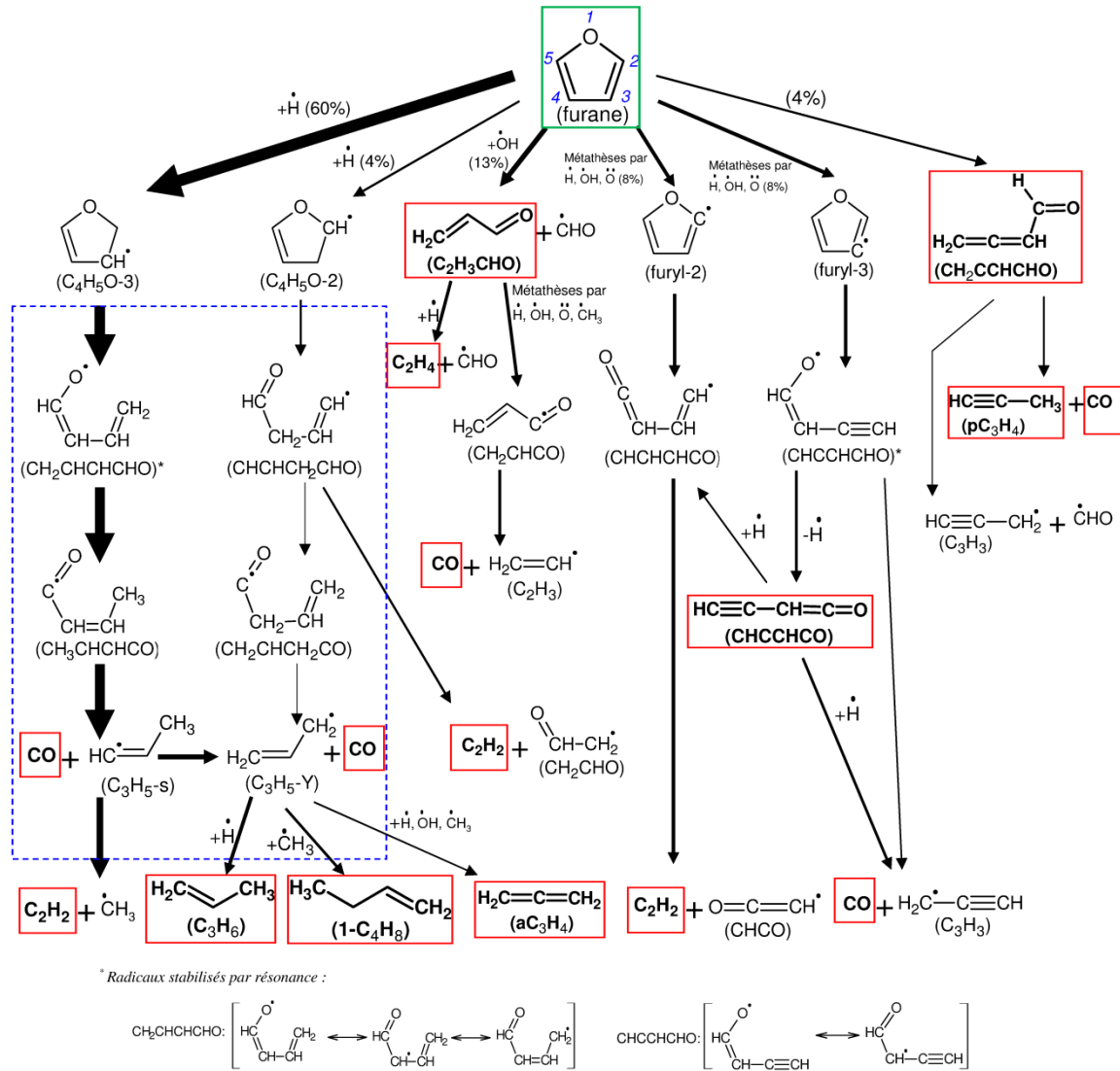


Figure 4.25. Analyse de flux de l'oxydation du furane en flamme riche $\phi=1,7$ (Nancy), à 1,2 mm du brûleur correspondant à une température de 1382 K et un taux de conversion de 56%. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à l'importance relative du flux. Les voies de réaction dans le carré en pointillés ont été ajoutées lors de ce travail.

Dans les conditions de l'analyse de flux, le furane est principalement consommé par addition d'un atome d'hydrogène sur la position C2 (ou C5) pour donner le radical dihydrofuryle-3 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}-3$) (~60% du flux de consommation). Une seconde voie

importante pour la consommation du furane est l'addition du radical hydroxyle sur la double liaison C=C pour former l'acroléine C_2H_3CHO et le radical formyle CHO (~13% du flux de consommation). La formation de l'acroléine est bien prédite par le modèle (Figure 4.24). Le furane est également consommé par métathèses sur la position C2 (~8% du flux de consommation) et sur la position C3 (~8% du flux de consommation). Ces métathèses conduisent à la formation des radicaux furyl-2 et furyl-3. Les autres voies minoritaires de consommation du furane sont l'addition de l'atome d'hydrogène sur le furane (~4% du flux de consommation) produisant le radical dihydrofuryle-2 (C_4H_5O-2), et l'isomérisation (~4% du flux de consommation) pour donner le 1,2-butadiène ($CH_2CCHCHO$).

Dans les conditions de l'analyse de flux, le radical C_4H_5O-3 réagit, à son tour, principalement par β -scission de la liaison C–O menant à la formation du radical stabilisé par résonance $CH_2CHCHCHO$. Ce radical est ensuite consommé par isomérisation pour donner le radical $CH_3CHCHCO$ suivie d'une décomposition rapide (α -scission de la liaison C–C) conduisant totalement au radical C_3H_5-s et à CO. Cette voie de réaction a été ajoutée lors de ce travail. Le radical C_3H_5-s est consommé par β -scission de la liaison C–C pour donner l'acétylène (C_2H_2) et le radical méthyle (CH_3) et par isomérisation pour former le radical allyle (C_3H_5-Y). Le radical C_3H_5-Y est, quant à lui, consommé : (i) en grande partie par une combinaison avec un atome d'hydrogène pour donner le propène (C_3H_6), (ii) par une combinaison avec un radical méthyle conduisant à la formation du 1-butène (1- C_4H_8), et (iii) par réaction avec H, OH et CH_3 pour former l'allène (aC_3H_4). Notons que les profils de fraction molaire de C_2H_2 , de aC_3H_4 , de C_3H_6 (Figure 4.20), de CH_3 , de C_3H_5 (Figure 4.24), de 1- C_4H_8 (Figure 4.21) sont relativement bien reproduits par le modèle.

Par β -scission de la liaison C–O, le radical C_4H_5O-2 produit le radical $CHCHCH_2CHO$ qui donne ensuite le radical CH_2CHCH_2CO par isomérisation ou se décompose en C_2H_2 et en radical CH_2CHO par β -scission de la liaison C–C. La première voie (isomérisation) a été ajoutée lors de ce travail. Par β -scission de la liaison C–C, le radical CH_2CHCH_2CO se décompose rapidement en radical allyle et CO.

Les deux radicaux furyl-2 et furyl-3 sont principalement consommés par β -scission de la liaison C–O pour donner les radicaux $CHCHCHCO$ et $CHCCHCHO$ respectivement. Le radical $CHCHCHCO$ est complètement consommé par β -scission de la liaison C–C pour former C_2H_2 et le radical $CHCO$. Le radical $CHCCHCHO$ est, quant à lui, consommé par β -scission de la liaison C–H pour produire l'acétylényletène ($CHCCHCO$) ou par transfert interne d'un atome d'hydrogène suivi d'une élimination de CO pour donner le radical propargyle (C_3H_3). Ce radical C_3H_3 peut provenir également de la réaction de l'acétylényletène ($CHCCHCO$) avec un atome d'hydrogène. La formation du vinylacétylène (C_4H_4) et du benzène (C_6H_6) provient principalement des réactions de ce

radical C_3H_3 . Un degré d'accord satisfaisant est observé entre la prédiction et l'expérience pour ces deux espèces (Figure 4.21).

Le 1,2-butadiène ($CH_2CCHCHO$) est consommé en grande partie pour donner CO et le propyne (pC_3H_4). Le profil de fraction molaire de pC_3H_4 est bien reproduit par le modèle (Figure 4.20). La décomposition du 1,2-butadiène en radicaux C_3H_3 et CHO est une voie minoritaire pour la consommation de ce composé.

En outre, l'analyse des flux montre que les éliminations de CO sont des processus importants et que ce composé est un produit primaire important de l'oxydation du furane. Le modèle reproduit très bien la formation de CO (Figure 4.19).

4.6. Potentiel de formation des polluants à partir des trois composés furaniques

Nous discutons ici brièvement du potentiel de formation des polluants lors de la combustion des carburants de la famille du furane (furane, MF et DMF). Ce potentiel sera également comparé avec celui d'hydrocarbures présents dans les essences et aussi avec celui d'autres biocarburants. Pour pouvoir comparer l'ensemble des flammes dans des conditions proches, nous utilisons ici les données obtenues par EI-MBMS.

Les Figures 4.26 à 4.28 présentent une comparaison entre les trois flammes de furanes (furane, MF et DMF) étudiées dans des conditions opératoires similaires, pour certains produits importants. Le Tableau 4.7 présente une comparaison entre les flammes de furanes (furane, MF et DMF) et des flammes de *n*-butane (Oßwald et al., 2011b), de 1-butène (Schenk et al., 2013a), de cyclohexane (Li et al., 2011), d'éthanol (Kasper et al., 2007) et de 1-butanol (Oßwald et al., 2011a). Les valeurs en gras soulignent la fraction molaire la plus élevée observée pour chaque polluant. Toutes ces études ont été réalisées en flamme pré-mélangée à basse pression en utilisant la même technique d'analyse (EI-MBMS) au PC1-Bielefeld. Les conditions opératoires ne sont pas exactement les mêmes pour toutes ces flammes, mais restent comparables. Par conséquent, il est possible de comparer l'ordre de grandeur de la quantité des produits formés. Notons que pour la flamme d'éthanol, la comparaison est effectuée à une richesse de 2,57, ce qui est beaucoup plus élevée que pour les autres flammes, par conséquent, les résultats d'une flamme stœchiométrique sont également présentés pour ce carburant.

Cette comparaison met l'accent sur la formation des précurseurs de suie, par exemple l'acétylène, le radical propargyle, le 1,3-butadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le benzène et le phénol, et des composés oxygénés toxiques comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le cétène et l'acroléine, qui peuvent limiter l'utilisation des biocarburants. Il

est important de fournir des informations sur la formation de ces composés qui sont des produits indésirables et nuisibles.

En regardant les principaux flux de consommation (Figures 4.10, 4.18, 4.25), il est intéressant de noter que l'addition de l'atome d'hydrogène sur le cycle est un processus important pour la consommation des trois furanes (~40-70% du flux de consommation). Comme le montre la Figure 1.5, dans les molécules de DMF et de MF, l'énergie de la liaison C-H sur le groupe méthyle (85,5-86,2 kcal mol⁻¹) est nettement plus faible que celle de la liaison C-H sur le cycle (120,2-120,6 kcal mol⁻¹) et que celle de la liaison C-CH₃ (114,5-114,6 kcal mol⁻¹). Le furane ne possède pas de groupe méthyle, tandis que le MF et le DMF possèdent respectivement un et deux groupes méthyles. Par conséquent, la contribution des métathèses à la consommation du réactif augmente quand on passe du furane au DMF.

Les voies de consommation du furane et du MF (Figures 4.18 et 4.25) conduisent principalement à la formation de petits composés linéaires, via les éliminations de CO, tandis que les métathèses suivies d'une ouverture du cycle, puis suivies d'un élargissement du cycle, impliquées dans l'oxydation du DMF, conduisent à la formation de cycles plus larges. La présence des groupes méthyles en positions C2 et C5 dans le DMF limite les voies primaires conduisant à une élimination facile de CO. Plusieurs réarrangements ultérieurs sont nécessaires avant que le DMF puisse se décomposer en espèces plus petites. Par conséquent, en comparaison avec les flammes de furane et de MF (Figure 4.26), la flamme de DMF produit nettement plus de larges espèces cycliques tels que le 1,3-cyclopentadiène (1,3-C₅H₆), le benzène (C₆H₆), le toluène (C₇H₈) et le phénol (C₆H₆O). Notons en particulier qu'on observe pour le 1,3-cyclopentadiène un facteur d'environ 10 à 30 et pour le phénol un facteur environ 20 à 100 (Figure 4.26), ces deux composés proviennent des voies les plus importantes de consommation du DMF (Figure 4.10). Ces espèces cycliques, qui sont des précurseurs de suie, jouent un rôle important dans la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui amorce la production des suies. Une comparaison avec les flammes d'autres carburants (hydrocarbures et oxygénés, dans le Tableau 4.7) montre que ces précurseurs de suie sont aussi nettement plus produits dans la flamme de DMF que dans les flammes d'hydrocarbures, alors que des fractions molaires de ces espèces obtenues dans les flammes de furane et de MF sont assez comparables avec celles obtenues dans les flammes d'hydrocarbures. Donc, bien que le DMF soit un composé oxygéné, sa combustion pourra avoir une très forte tendance à former des suies. Notons que Djokic et al. (2013) a aussi récemment souligné cette tendance, à partir de leur étude expérimentale de la décomposition thermique du DMF.

Comme le montre le Tableau 4.7, le radical propargyle (C₃H₃) a été détecté avec une fraction molaire beaucoup plus faible dans les flammes de carburants furaniques, de n-butane, d'éthanol et de 1-butanol ($1-6 \times 10^{-4}$) que dans les flammes de 1-butène et de

cyclohexane ($1-1,6 \times 10^{-3}$). Cela confirme que la formation du premier cycle aromatique dans la combustion du DMF provient essentiellement directement du réactif et non de la combinaison des radicaux propargyles.

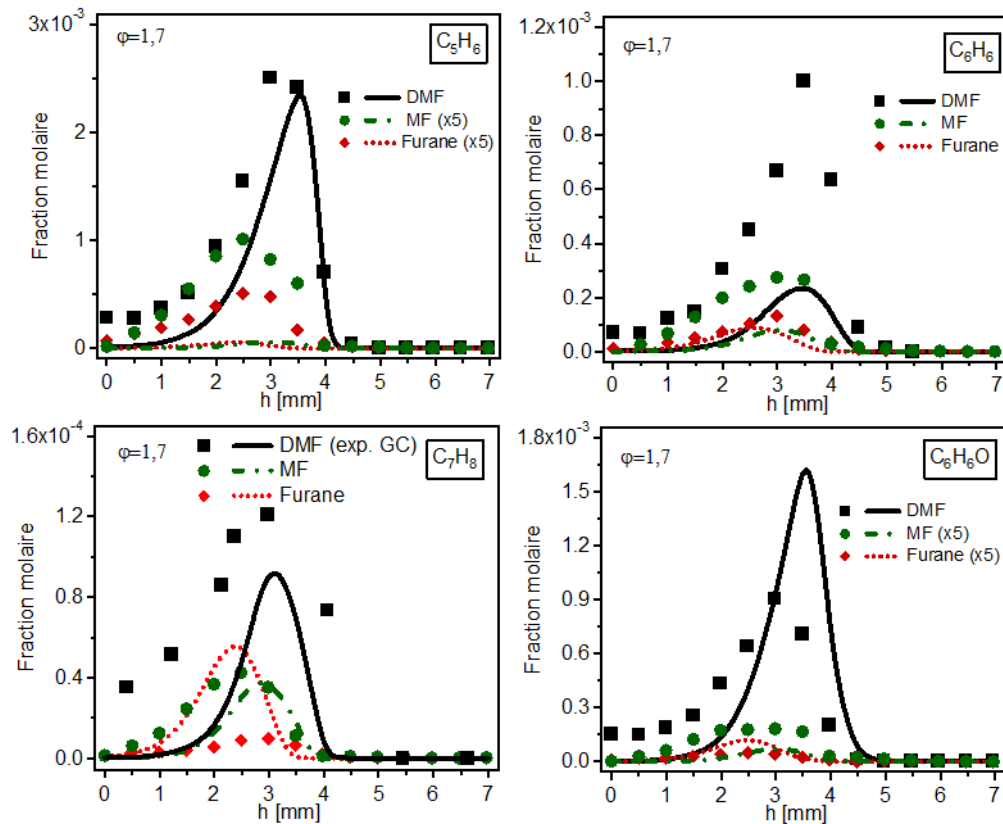


Figure 4.26. Comparaison entre les trois carburants pour les profils de C_4H_6 , de C_5H_6 , de C_6H_6 et de C_6H_6O . Symboles : résultats expérimentaux (EI-MBMS, sauf C_7H_8) ; lignes : simulation.

Le monoxyde de carbone (CO) est un produit primaire de l'oxydation du furane, du MF et du DMF. Une comparaison de l'évolution de sa fraction molaire en fonction de la conversion du réactif entre les trois flammes a été réalisée (Figure 4.27). Le furane et le MF possèdent des atomes d'hydrogène respectivement en positions C2/C5 et en position C5, cela permet l'élimination de CO via quelques réactions élémentaires, tandis que la présence de deux groupes méthyles dans le DMF empêche l'élimination de CO. La comparaison des profils de fraction molaire de CO sur la Figure 4.27 pour les trois différents combustibles est une bonne illustration de ces différents comportements, avec la fraction molaire expérimentale et simulée de CO suivant l'ordre : CO (furane) > CO (MF) > CO (DMF).

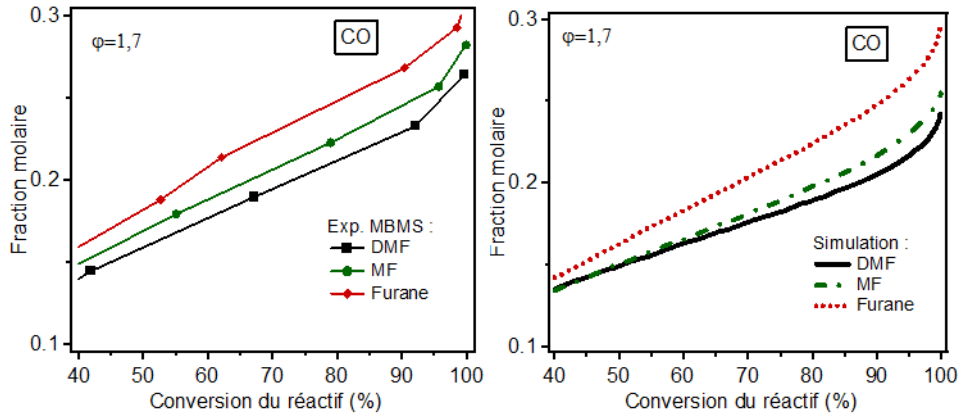


Figure 4.27. Comparaison entre les trois carburants furaniques pour les profils de fraction molaire de CO. Des conversions de carburant allant de 40 à 100% correspondent à $h \sim 1,8-3,7$ mm (flamme de furane), à $h \sim 2,2-3,9$ mm (flamme de MF) et à $h \sim 2,6-4,1$ mm (flamme de DMF). Symboles : résultats expérimentaux (EI-MBMS) ; lignes : simulation.

Les profils de fraction molaire de l'éthane (C_2H_6) sont directement liés à la fraction molaire du radical méthyle libéré dans le système (principalement par ipso-addition de l'atome d'hydrogène lors de l'oxydation des furanes méthylés : le MF et le DMF), c'est-à-dire que la formation de C_2H_6 dépend de la structure du carburant. Dans le cas du furane, le radical méthyle est principalement produit à la suite d'une élimination de CO après l'ouverture du cycle du radical dihydrofuryle-3 (C_4H_5O-3). Ainsi, la fraction molaire de C_2H_6 suit la séquence : $C_2H_6(\text{DMF}) > C_2H_6(\text{MF}) > C_2H_6(\text{furane})$, comme il est présenté sur la Figure 4.28.

La formation du 1,3-butadiène ($1,3-C_4H_6$) dans les flammes de MF et de DMF est issue d'une voie de décomposition compétitive de l'ipso-addition de l'atome d'hydrogène (conduisant respectivement au furanne+ CH_3 et au MF+ CH_3). En effet, $1,3-C_4H_6$ est principalement produit par addition de l'atome d'hydrogène sur le MF et le DMF, tandis que l'absence du groupe méthyle dans le furanne favorise l'élimination de CO via les additions de l'atome d'hydrogène. La fraction molaire de $1,3-C_4H_6$ suit l'ordre : $1,3-C_4H_6(\text{DMF}) > 1,3-C_4H_6(\text{MF}) > 1,3-C_4H_6(\text{furane})$, comme il est présenté sur la Figure 4.28. Une comparaison pour l'ensemble des flammes (Tableau 4.7) montre que des fractions molaires les plus élevées de 1,3-butadiène ont été observées dans les flammes de 1-butène et de cyclohexane puis, dans une moindre mesure dans les flammes de MF et de DMF où elles sont beaucoup plus élevées que celles mesurées dans les autres flammes.

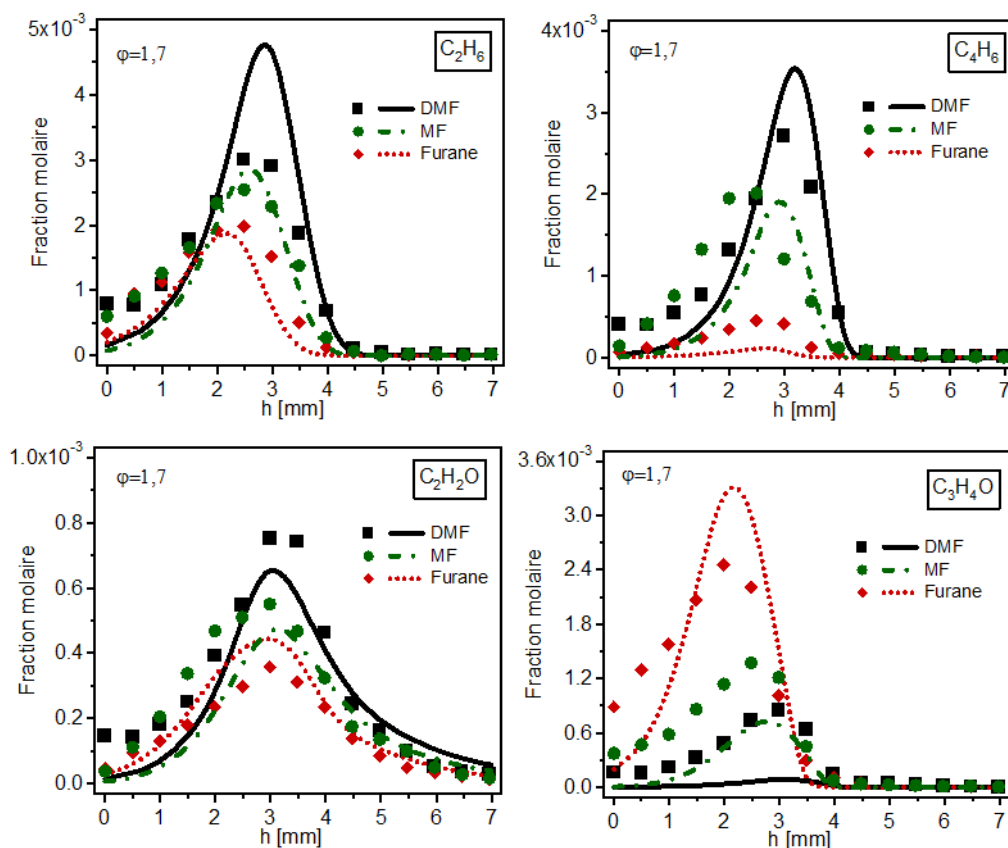


Figure 4.28. Comparaison entre les trois carburants pour les profils de C_2H_6 , de C_4H_6 , de C_2H_2O et de C_3H_4O . Symboles : résultats expérimentaux (EI-MBMS) ; lignes : simulation.

La Figure 4.28 montre que la fraction molaire de cétène (C_2H_2O) formée dans la flamme de DMF est plus importante que dans les flammes de MF et de furane. La formation de ce composé lors de l'oxydation du DMF est aussi liée à la présence des groupes méthyles en positions C2 et C5 dans le DMF, par rapport aux atomes d'hydrogène disponibles dans le furanne et dans le MF. En effet, dans la flamme de DMF, le cétène est principalement produit par la réaction des radicaux CH_3 et CH_3CO ($CH_3CO + CH_3 = C_2H_2O + CH_4$) qui proviennent directement de la décomposition du DMF (voir Figure 4.10), tandis que cette réaction joue un rôle minoritaire pour la formation du cétène dans les flammes de furane et de MF. L'analyse au pic de fraction molaire du cétène montre que, dans les flammes de furane et de MF, ce composé est en grande partie formé par l'intermédiaire de la formation de C_4H_4 , C_3H_6 , aC_3H_4 et C_2H_2 (>60% du flux de formation).

Les composés carbonylés dont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acroléine, le propanal, etc. ont également été mesurées dans les flammes des trois carburants furaniques. Le formaldéhyde était l'espèce la plus abondante. Ces aldéhydes ont été détectés avec une plus faible fraction molaire dans la flamme de DMF que dans les flammes de furane et de MF (voir Figure 4.28 pour l'acroléine C_3H_4O et le Tableau 4.7 pour le formaldéhyde et



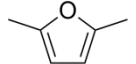



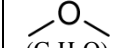
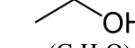
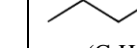





















l'acétaldéhyde). L'acroléine est un produit primaire important de la combustion du furane, formée par addition du radical hydroxyle sur la double liaison du furane. Ce composé n'a pas été mesuré dans la flamme d'autres carburants (*n*-butane, 1-butène, cyclohexane, DME, éthanol et 1-butanol) comme le montre le Tableau 4.7.

Une comparaison pour l'ensemble des flammes (Tableau 4.7) montre que la fraction molaire la plus élevée de formaldéhyde a été détectée dans la flamme de diméthyléther (DME). Comme Wang et al. (2009) l'ont discuté, le formaldéhyde est un produit primaire important de la décomposition du diméthyléther en flamme. En effet, le diméthyléther est principalement consommé par métathèses pour donner le radical méthoxyméthyle (CH_3OCH_2) qui se décompose rapidement par β -scission pour donner le formaldéhyde et le radical méthyle. La fraction molaire la plus élevée de l'acétaldéhyde a été détectée dans la flamme de 1-butanol, suivie par celle obtenue dans la flamme d'éthanol. Comme Oßwald et al. (2011a) l'ont discuté, durant la combustion du 1-butanol, l'acétaldéhyde peut provenir de l'éthènole ($\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$) qui peut être produit via une voie de consommation importante du réactif, à savoir les métathèses sur la position en α de l'atome d'oxygène suivies d'une β -scission de la liaison C–C. Dans le cas de la flamme d'éthanol, l'acétaldéhyde est un produit primaire important. En effet, comme nous l'avons analysé dans la section 3.5 du chapitre 3, par métathèses sur la position α , l'éthanol est consommé en grande partie pour donner le radical α -hydroxyéthyle CH_3CHOH , qui réagit principalement par oxydation et par β -scission de la liaison O–H pour former l'acétaldéhyde.

L'acétylène (C_2H_2) est un produit primaire important de l'oxydation du furane, du MF et du DMF. Dans la flamme de furane, C_2H_2 provient principalement des voies de consommation directe du réactif (addition de l'atome d'hydrogène sur les positions C_2 ou C_5), tandis que dans la flamme de MF, à l'exclusion des voies de formation directes à partir du réactif, environ 50% du C_2H_2 est formé par l'intermédiaire de la formation du furane. De même, dans la flamme de DMF, environ 50% du C_2H_2 est obtenu via la formation du MF et du furane. La formation de C_2H_2 par l'intermédiaire de la formation d'espèces stables diminue sa quantité dans les flammes de DMF et de MF par rapport à celle obtenue dans la flamme de furane, comme le montre le Tableau 4.7.

Dans la flamme de MF, l'éthylène (C_2H_4) est principalement formé par β -scission de la liaison C–C du radical C_4H_7-1 provenant directement du réactif via l'addition de l'atome d'hydrogène sur la position C_2 , tandis que dans les flammes de furane et de DMF, C_2H_4 est en grande partie produit par l'intermédiaire de la formation d'espèces stables comme C_2H_6 , 1,3- C_4H_6 et MF. La formation de C_2H_4 par l'intermédiaire de la formation de ces espèces stables diminue sa quantité dans les flammes de DMF et de furane par rapport à celle obtenue dans la flamme de MF, comme le montre le Tableau 4.7.

Tableau 4.7. Fractions molaires maximales des polluants potentiels formés en flamme : comparaison entre les furanes avec les autres carburants. Les valeurs en gras soulignent la fraction molaire la plus élevée observée pour chaque polluant.

Combustibles →		Furane*	MF	DMF*	<i>n</i> -Butane	1-Butène	Cyclohexane	DME	Ethanol		1-Butanol
		 (C ₄ H ₄ O)	 (C ₅ H ₆ O)	 (C ₆ H ₈ O)	 (C ₄ H ₁₀)	 (C ₄ H ₈)	 (C ₆ H ₁₂)	 (C ₂ H ₆ O)	 (C ₂ H ₆ O)	 (C ₂ H ₆ O)	
Richesse φ		1.7	1.7	1.7	1.71	1.7	2.0	1.63	1.0	2.57	1.7
Dilution		50%	50%	50%	25%	25%	30%	~26%	25%	25%	25%
Pression (Torr)		30	30	30	30	30	30	~25	38	38	30
Produits	Danger										
Acétylène		3,5×10 ⁻²	3,3×10 ⁻²	3,1×10 ⁻²	4,1×10 ⁻²	3,9×10 ⁻²	4,2×10⁻²	3,9×10 ⁻³	4,8×10 ⁻⁴	8,3×10 ⁻³	3,1×10 ⁻²
Ethylène	 	6,7×10 ⁻³	8,0×10 ⁻³	7,1×10 ⁻³	3,5×10⁻²	2,3×10 ⁻²	2,5×10 ⁻²	5,0×10 ⁻³	2,1×10 ⁻³	8,1×10 ⁻³	3,1×10 ⁻²
Propargyle	-	1,0×10 ⁻⁴	2,5×10 ⁻⁴	3,6×10 ⁻⁴	2,3×10 ⁻⁴	1,0×10 ⁻³	1,6×10⁻³	-	-	6,7×10 ⁻⁴	3,4×10 ⁻⁴
1,3-Butadiène	 	4,6×10 ⁻⁴	2,0×10 ⁻³	2,7×10 ⁻³	7,9×10 ⁻⁴	8,5×10 ⁻³	1,3×10⁻²	-	-	-	7,5×10 ⁻⁴
1,3-Cyclopentadiène	-	1,0×10 ⁻⁴	2,0×10 ⁻⁴	2,5×10⁻³	7,2×10 ⁻⁵	2,6×10 ⁻⁴	6,1×10 ⁻⁴	-	-	-	7,5×10 ⁻⁵
Benzène	  	1,3×10 ⁻⁴	2,8×10 ⁻⁴	1,0×10⁻³	5,2×10 ⁻⁵	1,6×10 ⁻⁴	5,1×10 ⁻⁴	-	-	7,0×10 ⁻⁶	4,5×10 ⁻⁵
Phénol	   	9,7×10 ⁻⁶	3,7×10 ⁻⁵	9,1×10⁻⁴	-	-	-	-	-	-	-
Formaldéhyde	  	3,8×10 ⁻³	3,3×10 ⁻³	2,9×10 ⁻³	3,8×10 ⁻³	4,8×10 ⁻³	1,6×10 ⁻²	2,1×10⁻²	5,1×10 ⁻³	9,4×10 ⁻³	7,1×10 ⁻³
Acétaldéhyde ^a	  	3,2×10 ⁻³	6,1×10 ⁻⁴	6,7×10 ⁻⁴	3,9×10 ⁻⁴	8,4×10 ⁻⁴	-	5,0×10 ⁻⁴	4,8×10 ⁻³	8,8×10 ⁻³	1,7×10⁻²
Acroléine	  	2,5×10⁻³	1,4×10 ⁻³	8,5×10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	-	-

* Les Dr. Dong Liu et Dr. Casimir Togbé sont responsables respectivement des mesures dans les flammes de furane et de DMF en utilisant l'EI-MBMS à Bielefeld, les données complètes ont été présentées dans nos publications (Liu et al., 2013), (Togbé et al., 2013).

^a Probablement une somme de l'acétaldéhyde et de l'éthénol.

Ces comparaisons montrent clairement qu'aucun carburant ne peut être considéré comme parfaitement "propre" dans ces conditions. Comme on pouvait le prévoir, la combustion de la plupart des composés oxygénés acycliques a une tendance générale à produire des précurseurs de suie en plus faible quantité par rapport à la combustion des hydrocarbures. En revanche, avec des composés oxygénés insaturés cycliques comme les carburants furaniques, le potentiel de formation des précurseurs de suie est proche de celui des hydrocarbures. De plus, la formation du 1,3-cyclopentadiène, du benzène et du phénol dans la flamme de DMF est beaucoup plus élevée. Cette tendance inattendue est également prédite par le modèle comme le montre cette série d'études, et doit être gardée à l'esprit avant l'utilisation des carburants de la famille du furane, en particulier du DMF, comme carburants dans le secteur du transport.

4.7. Conclusion

Cette étude présente de nouveaux résultats expérimentaux sur la structures de flamme d'une série d'éthers cycliques de la famille du furane (furane, MF et DMF) ($\phi=1,7$, $P=4$ kPa, dilution=50%). Les profils de température et de fraction molaire de 50-60 espèces (stables et radicaux) en C_0-C_8 ont été mesurés en utilisant parallèlement la chromatographie en phase gazeuse (GC) au LRGP-Nancy et la spectrométrie de masse avec ionisation électronique couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire (EI-MBMS) au PC1-Bielefeld.

Un modèle unique, qui est une amélioration du modèle récemment écrit par Sirjean et al. (2013) dans notre équipe, est utilisé pour simuler ces résultats expérimentaux. Un accord satisfaisant a été obtenu entre les résultats expérimentaux et les simulations pour la plupart des espèces importantes.

Les principales caractéristiques de la combustion des trois carburants furaniques en flamme ont été analysées et comparées. Une comparaison entre les flammes de ces carburants avec celles de quelques hydrocarbures et aussi avec celles de quelques autres biocarburants est également présentée. Les résultats montrent que, l'acétylène est la plus abondante des espèces intermédiaires formées lors de la combustion des carburants furaniques. Les composés carbonylés dont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acroléine, le propanal, etc. ont été détectés avec une plus faible fraction molaire dans la flamme DMF que dans les flammes de furane et de MF. La combustion des carburants furaniques produit de plus faibles quantités d'aldéhydes saturés que celle du 1-butanol, mais produit beaucoup plus d'acroléine, en particulier dans le cas de la combustion du furane. Bien que les carburants de la famille du furane (furane, MF et DMF) soient des composés oxygénés, la tendance à former des précurseurs de suie (par exemple le 1,3-cyclopentadiène, le phénol et le benzène) lors de leur combustion est très proche de celle des hydrocarbures, voire

beaucoup plus forte lors de la combustion du DMF. Cette tendance a été observée expérimentalement et est bien expliquée par le modèle.

Cette étude présente une analyse détaillée des voies réactionnelles de la combustion du furane, du MF et du DMF en flamme. Nous observons que les voies de consommation du furane et du MF conduisent principalement à la formation de petits composés linéaires, via des éliminations de CO, tandis que les métathèses suivies d'une ouverture du cycle, puis suivie d'un élargissement du cycle, impliqué dans l'oxydation du DMF, conduisent à la formation de cycles plus larges dont certains précurseurs de suie.

Le DMF est principalement consommé par métathèses sur les groupes méthyles pour donner le radical stabilisé par résonance 5-méthyl-2-furanylméthyle qui conduit, via plusieurs étapes, à la formation de précurseurs de suies. Une seconde voie de consommation importante du DMF est l'ipso-addition de l'atome d'hydrogène pour donner le MF et le radical méthyle. Le MF est, quant à lui, principalement consommée par ipso-addition de l'atome d'hydrogène pour donner le furane et le radical méthyle. Le MF est aussi en grande partie consommé par les autres voies d'addition de l'atome d'hydrogène sur la position C2, conduisant à la formation du radical but-1-èn-1-yle et de CO ou du 1,3-butadiène et du radical CHO. Par métathèses avec OH, H, O et CH₃ sur le groupe méthyle, le MF est consommé pour donner le radical stabilisé par résonance 2-furyleméthyle. Le furane est, quant à lui, principalement consommé par addition de l'atome d'hydrogène sur la position C2 (ou C5) pour donner le radical dihydrofuryle-3 se décomposant en CO et radical C₃H₅-s. Une seconde voie importante pour la consommation du furane est l'addition du radical hydroxyle sur la double liaison C=C pour former l'acroléine (C₂H₃CHO) et le radical formyle (CHO).

**Chapitre 5. Etude de la combustion des
éthers cycliques saturés (THF, MTHF
et THP) en flamme laminaire
pré-mélangée**

Des éthers cycliques des familles du tétrahydrofurane et du tétrahydropyrane sont depuis peu envisagés comme des biocarburants potentiels pour les moteurs à combustion interne. L'amélioration de la compréhension de la chimie de la combustion des éthers de ces familles : le tétrahydrofurane (THF : C_4H_8O), le méthyltétrahydrofurane (MTHF : $C_5H_{10}O$) et le tétrahydropyrane (THP : $C_5H_{10}O$), est actuellement ainsi une cible d'étude pour plusieurs équipes de recherche à travers le monde. Dans ce but leur oxydation a été étudiée en flamme laminaire pré-mélangée à basse pression.

Ce chapitre exposera préalablement les conditions opératoires et une vérification des bilans de matière (section 5.1). Les résultats expérimentaux et simulés concernant les flammes de THF seront ensuite présentés, avec une analyse des voies de réactions du réactif (section 5.2). Les résultats expérimentaux sur les flammes de MTHF et de THP seront ensuite présentés, et comparés avec ceux sur les flammes de THF et d'éthanol obtenus dans des conditions opératoires similaires (section 5.3). Ces résultats expérimentaux se composent des profils de fraction molaire d'environ 36-45 espèces (dont ~12-19 intermédiaires oxygénés) mesurés en flamme pour les trois combustibles, par chromatographie en phase gazeuse en ligne, en fonction de la hauteur (h) au dessus du brûleur.

Les travaux de ce chapitre ont fait l'objet de communications orales ou par affiche aux : (i) *"The 34th International Symposium on Combustion"* 29 juillet-3 août 2012 à Varsovie, Pologne ; (ii) *"The 8th U.S. National Combustion Meeting (Combustion Institute)"* 19-22 Mai 2013, à Salt Lake City, Etats-Unis ; (iii) *"The 6th European Combustion Meeting"* 25-28 juin 2013, Lund, Suède.

5.1. Conditions opératoires et bilan de matière

La structure de huit flammes plates laminaires pré-mélangées, comprenant trois flammes de THF ($\phi=0,7$; 1 ; 1,3), trois flammes de MTHF ($\phi=0,7$; 1 ; 1,3) et deux flammes de THP ($\phi=1$; 1,3), a été étudiée. La dilution (78%), la pression (50 Torr ; 6,7 kPa) et la vitesse des gaz (67 cm s^{-1}) sont similaires pour toutes les flammes, sauf pour les flammes pauvre et riche de MTHF pour lesquelles une dilution respectivement de 74% et de 75% a été utilisée pour avoir une meilleure stabilité de la flamme. Les rapports C/O et C/H sont fixés pour chaque richesse. Les flammes ont été stabilisées sur le brûleur McKenna maintenu à 333 K. Le dispositif expérimental et les techniques d'analyse associées ont été décrits dans le chapitre 2.

Le THF liquide (pureté >99,7 %), le MTHF liquide (pureté >99 %) et le THP liquide (pureté >98 %) ont été fournis respectivement par VWR, par Sigma-Aldrich et par Alfa Aesar.

Les conditions opératoires sont récapitulées dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1. Conditions opératoires utilisées pour l'étude des flammes d'éthers cycliques saturés.

Type de flamme	ϕ	Débits gazeux (NL/min)			P (Torr)	Rapport C/O	Rapport C/H	Dilution ¹	Vitesse des gaz au brûleur ² (cm s ⁻¹)
		Combustible	O ₂	Ar					
Flamme de THF	0,7	0,166	1,30	4,62	50	0,24	0,5	78%	67
	1,0	0,234	1,29	4,56	50	0,33	0,5	78%	67
	1,3	0,301	1,27	4,51	50	0,42	0,5	78%	67
Flamme de MTHF	0,7	0,155	1,55	4,42	50	0,24	0,5	74% ³	67
	1,0	0,187	1,31	4,64	50	0,33	0,5	78%	67
	1,3	0,272	1,47	4,40	50	0,42	0,5	75% ³	67
Flamme de THP	1,0	0,187	1,31	4,64	50	0,33	0,5	78%	67
	1,3	0,241	1,30	4,60	50	0,42	0,5	78%	67

¹ Dilution=Ar/(Ar+O₂).

² A une température de 333 K et une pression de la chambre de combustion de 50 Torr (~6,7 kPa).

³ La dilution a été diminuée pour ces deux flammes pour obtenir une meilleure stabilité de la flamme.

Afin d'apprécier la fiabilité des résultats expérimentaux obtenus, nous avons vérifié le bilan de matière en atomes de carbone (C), d'oxygène (O) et d'hydrogène (H) aussi bien dans le front de flamme que dans la zone des gaz brûlés. Notons que dans ce travail les profils de fraction molaire de l'argon et de l'eau ont pu être déterminés expérimentalement par GC. Pour cette vérification du bilan de matière, nous avons utilisé le même principe que dans le chapitre 3. Le résultat de cette vérification montre que les bilans de matière bouclent correctement en particulier pour le bilan en atome de carbone. L'écart entre les flux à l'entrée et aux différentes hauteurs dans la flamme est inférieur à 5% pour le carbone et inférieur à 15% pour l'oxygène et l'hydrogène.

5.2. Oxydation du THF en flamme plate pré-mélangée

Trois sections seront exposées pour détailler les résultats expérimentaux (section 5.2.1), une comparaison entre l'expérience et la simulation (section 5.2.2), et enfin une analyse des flux de consommation du THF (section 5.2.3).

5.2.1. Résultats expérimentaux

La Figure 5.1 présente les profils de température mesurés en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement pour trois flammes de THF ($\phi=0,1$; 1 ; $1,3$). Cette figure montre que la présence de la sonde provoque une diminution de la température. En absence de sonde, les plus faibles températures mesurées sont de ~ 1000 - 1100 K au plus près du brûleur ($h \sim 0,2$ - $0,3$ mm). A cause de la taille du thermocouple utilisé, il n'a pas été possible de mesurer des températures plus près du brûleur. Les températures maximales mesurées sont de l'ordre de 2160 - 2270 K en absence de sonde dans la zone des gaz brûlés ($h > 6$ mm).

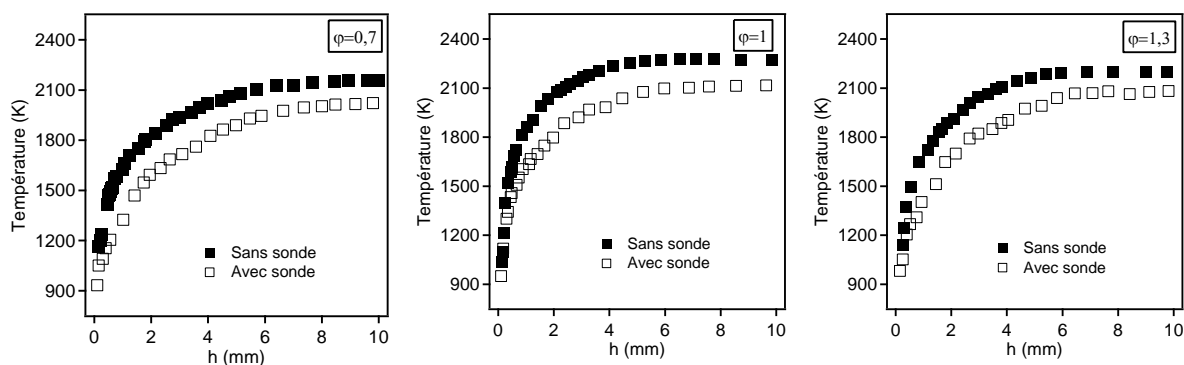


Figure 5.1. Profils de température mesurés dans les flammes THF/oxygène/argon ($\phi=0,7$; 1 ; $1,3$), sans et avec la sonde de prélèvement.

Les Figures 5.2 à 5.8 présentent l'évolution de la fraction molaire des espèces en C_0 - C_6 en fonction de la distance au brûleur (h) pour les trois flammes de THF. Les symboles représentent les résultats expérimentaux et les lignes représentent les résultats de simulation. Seuls les résultats expérimentaux sont décrits dans cette section, les résultats de simulation seront présentés dans la section suivante. L'ensemble des figures montre que les profils de fraction molaire de la plupart des intermédiaires atteignent leur maximum à $h \sim 1$ - 3 mm. La fraction molaire de la plupart des intermédiaires non oxygénés augmente avec l'augmentation de la richesse.

La Figure 5.2 présente la consommation du combustible (THF) et du comburant (O_2) ainsi que l'évolution de la fraction molaire du diluant (Ar) et des principaux produits finaux (CO_2 , H_2O , H_2 et CO). Cette figure montre que le THF est totalement consommé à $h \sim 2$ mm, tandis que la consommation du dioxygène est plus lente. Il y a une fraction molaire résiduelle notable de dioxygène restant dans les gaz brûlés pour les flammes

pauvre et stœchiométrique. Alors que le nombre de moles d'argon ne change pas (car l'argon est inerte), sa fraction molaire diminue avec l'augmentation de la distance au brûleur car le nombre de moles total augmente. La fraction molaire maximale de CO_2 dans la flamme stœchiométrique est la plus élevée ($9,7 \times 10^{-2}$ à $h=7,0$ mm) par rapport à celle dans les deux autres flammes, tandis qu'une tendance inverse est notée pour H_2O , CO et H_2 . CO et H_2 sont deux des principaux produits finaux, mais leur comportement ressemble à celui des espèces intermédiaires de la combustion. En effet, les profils de CO atteignent leur maximum à $h \sim 2,5-3$ mm, et ceux d' H_2 présentent un maximum marqué à $h \sim 2$ mm.

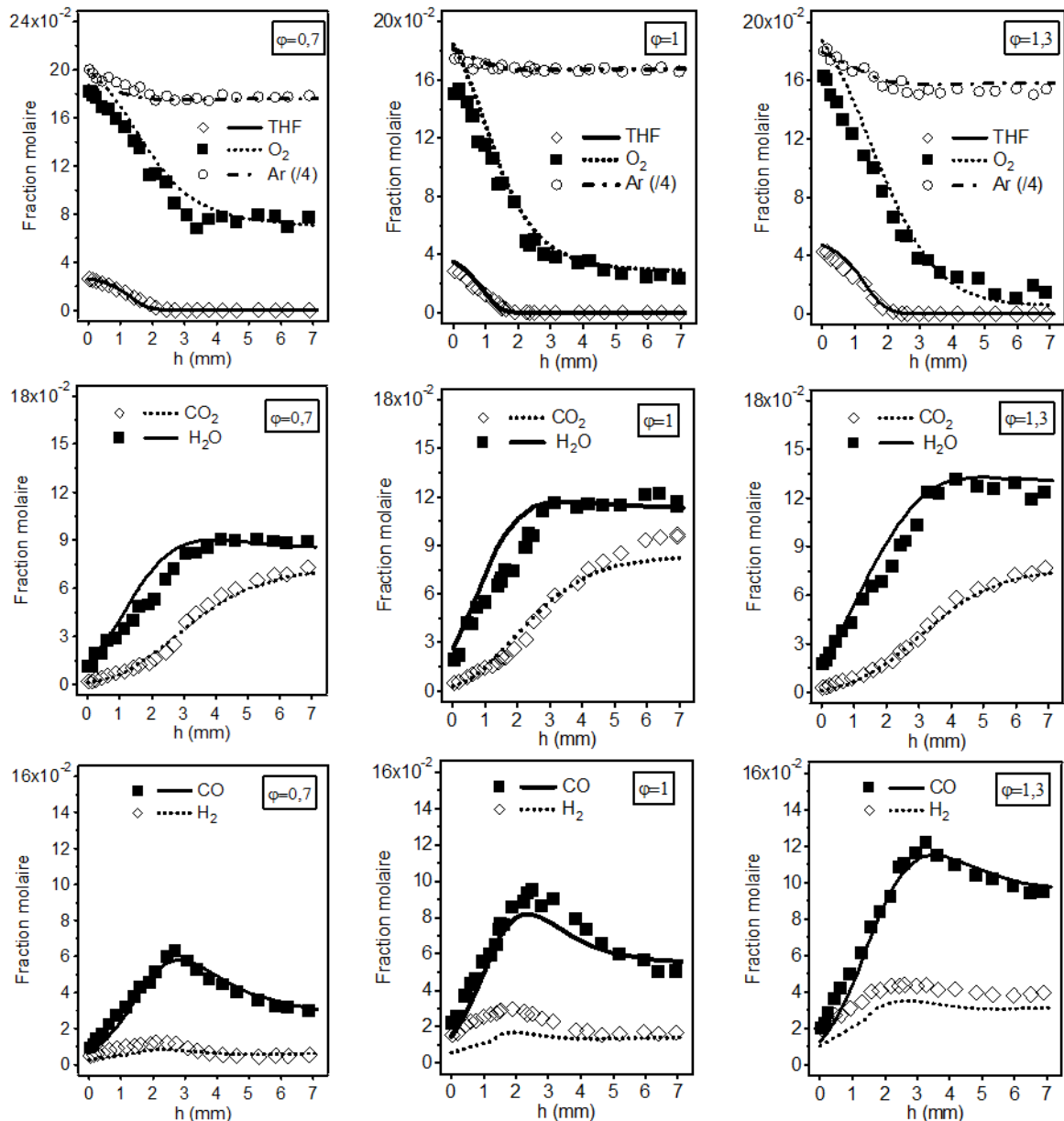


Figure 5.2. Profils de fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux). Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

Les profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_1 - C_2 comprenant le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), l'éthylène (C_2H_4) et l'acétylène (C_2H_2) sont présentés sur la Figure 5.3. La fraction molaire de ces espèces augmente d'un facteur 2 à 4,5 avec l'augmentation de la richesse de 0,7 à 1,3. L'éthylène est la plus abondante des espèces intermédiaires, avec des fractions molaires maximales de $8,1 \times 10^{-3}$ (à $h \sim 2,1$ mm), $12,1 \times 10^{-3}$ (à $h \sim 1,5$ mm) et $15,7 \times 10^{-3}$ (à $h \sim 1,9$ mm) respectivement dans les flammes pauvre, stœchiométrique et riche. Cette même tendance est également observée pour les flammes d'autres éthers cycliques saturés comme le MTHF et le THP (section 5.3). Notons que, l'acétylène était le plus abondant des intermédiaires formés dans les flammes d'éthers cycliques insaturés. Les profils de fraction molaire de CH_4 , de C_2H_2 et de C_2H_6 atteignent leur maximum à $\sim 1,5$ - $2,5$ mm au dessus du brûleur, avec des fractions molaires maximales de $3,9 \times 10^{-3}$, $5,8 \times 10^{-3}$ et $1,8 \times 10^{-3}$, respectivement, dans la flamme riche.

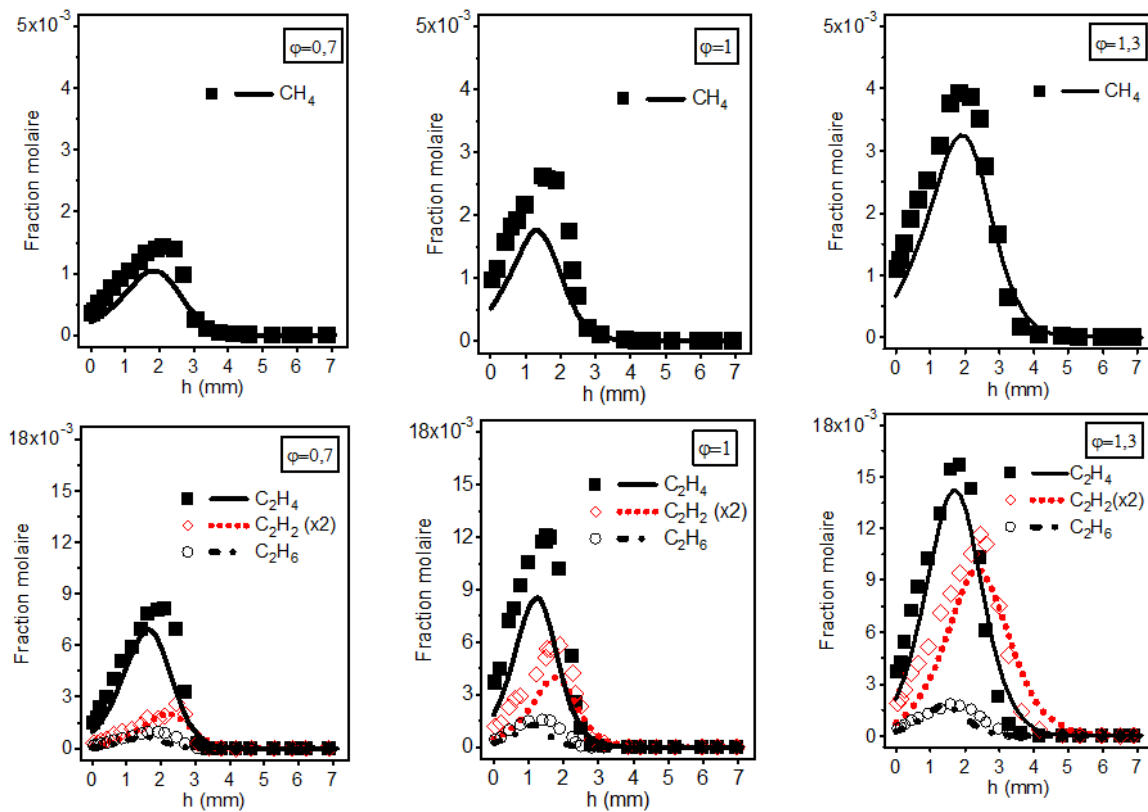


Figure 5.3. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_1 - C_2 . Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

La Figure 5.4 présente les profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_3 : le propane (C_3H_8), le propène (C_3H_6) et deux isomères du C_3H_4 (allène aC_3H_4 et propyne pC_3H_4). C_3H_6 est l'intermédiaire en C_3 le plus abondant. Dagaut et al. (1998) et Kasper et al. (2011) ont observé cette même tendance. La concentration de ce composé est beaucoup plus élevée que celle d'autres espèces en C_3 , ainsi que par rapport à celles des espèces plus lourdes que C_3 . Ses profils de fraction molaire affichent un maximum de $10,2 \times 10^{-4}$ à $h \sim 1,6$ mm pour $\phi = 0,7$, $13,3 \times 10^{-3}$ à $h \sim 1,4$ mm pour $\phi = 1$ et 16×10^{-3} à $h \sim 1,6$ mm pour $\phi \sim 1,3$. La Figure 5.4 montre que la formation de C_3H_8 ne varie pas fortement avec l'augmentation de la richesse. Sa formation est très légèrement renforcée pour la flamme stœchiométrique (pic de fraction molaire de $2,9 \times 10^{-4}$ à $h \sim 1$ mm) par rapport aux deux autres flammes (pic de fraction molaire de $2,2 \times 10^{-4}$ pour $\phi = 0,7$ et de $2,6 \times 10^{-4}$ pour $\phi = 1,3$). pC_3H_4 et aC_3H_4 sont présents en plus faibles quantités.

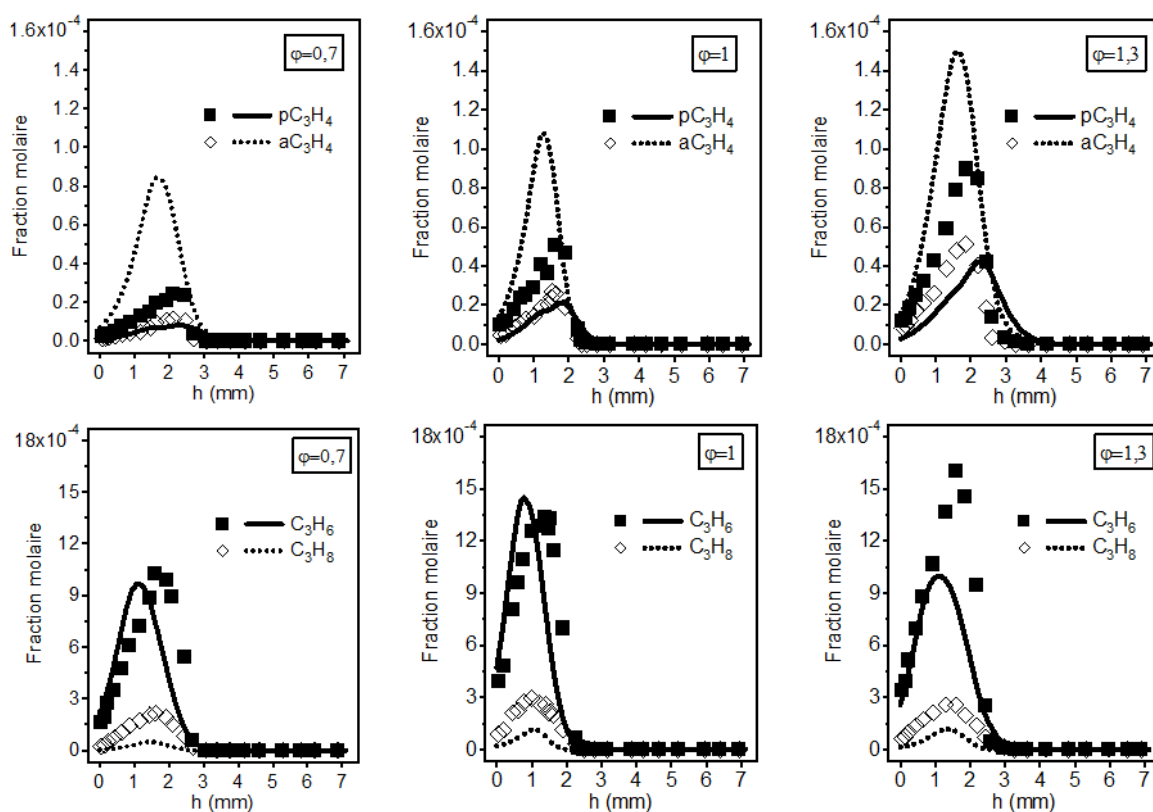


Figure 5.4. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_3 . Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

La Figure 5.5 montre les profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_4 , comprenant le diacétylène (C_4H_2), deux isomères du C_4H_6 (1,3-butadiène (1,3- C_4H_6) et 1,2-butadiène (1,2- C_4H_6)), deux isomères du C_4H_8 (1-butène (1- C_4H_8) et 2-butène (2- C_4H_8)) et le n -butane (nC_4H_{10}).

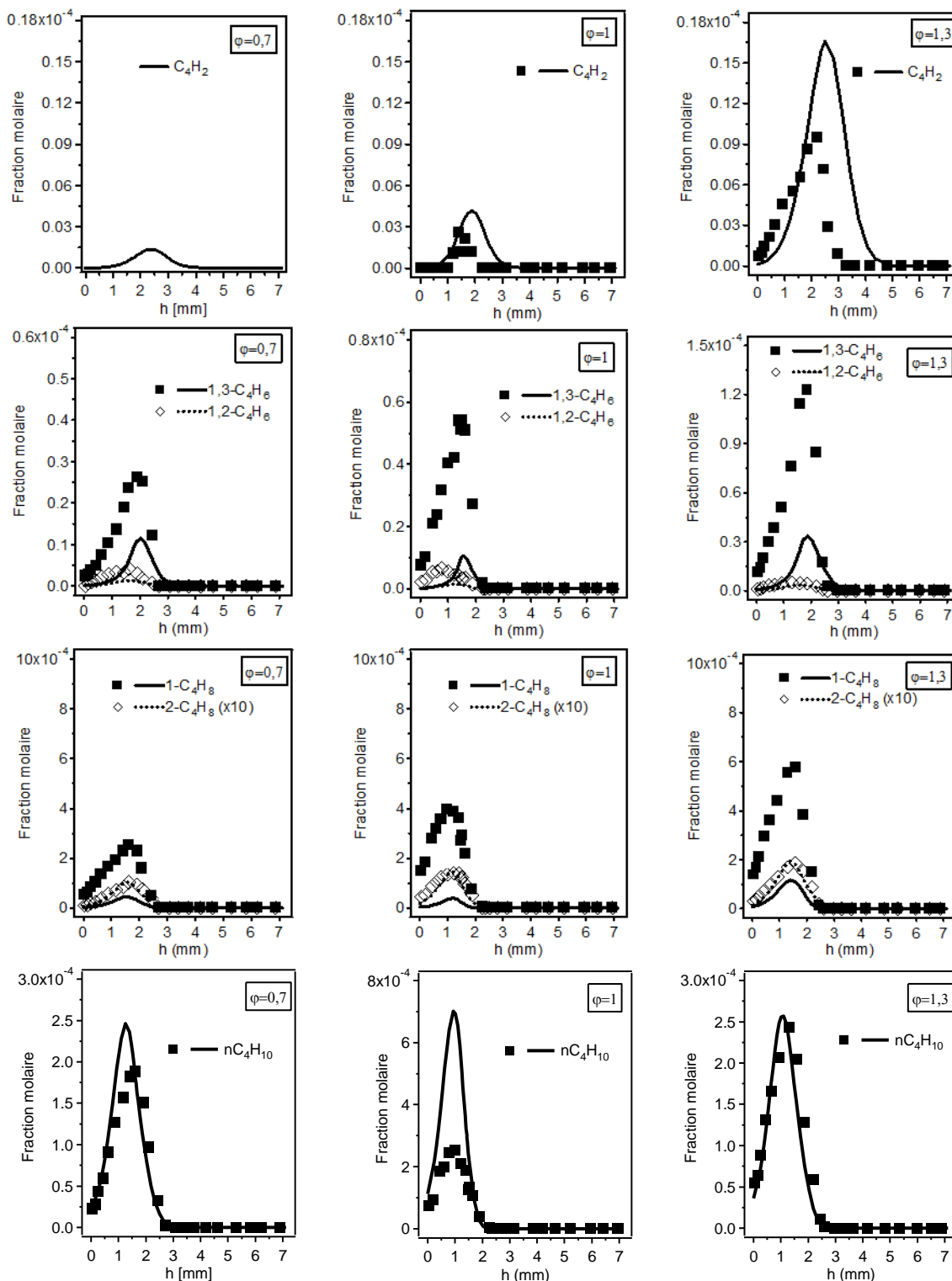


Figure 5.5. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₄. Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

Le 1-butène (1-C₄H₈) est l'intermédiaire en C₄ le plus abondant, avec des fractions molaires maximales de $2,5 \times 10^{-4}$, 4×10^{-4} et $5,6 \times 10^{-4}$ respectivement pour les flammes pauvre, stœchiométrique et riche. Il est suivi en moindre quantité par nC₄H₁₀ et par 1,3-C₄H₆ (respectivement $2,4 \times 10^{-4}$ et $1,2 \times 10^{-4}$ à $\phi=1,3$). C₄H₂ est une espèce minoritaire

formée à moins de 10 ppm, voire inférieure à la limite de détection du GC dans la flamme pauvre. Les profils de fraction molaire du 2-butyne, de l'*iso*-butène et de l'*iso*-butane ne sont pas présentés mais ceux-ci ont été détectés en très faibles quantités (moins de 7 ppm). Notons que Kasper et al. (2011) ont détecté aussi le *n*-butane, le 1-butène, le 2-butène et le 1,3-butadiène dans leurs flammes de THF en utilisant la PI-MBMS. Le 1-butène, le 1,3-butadiène et le diacétylène ont également été identifiés dans la décomposition thermique du THF étudiée par Lifshitz et al. (1986b). Seul le 1-butène a été identifié et quantifié dans l'étude sur l'oxydation du THF de Dagaut et al. (1998) en utilisant la GC pour doser les produits formés dans un réacteur parfaitement agité.

La Figure 5.6 présente les profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₅-C₆. Cette figure montre que ces espèces sont formées en faibles quantités (moins de 15 ppm) que les espèces plus légères. Le 1-pentène est le plus important des isomères du C₅H₁₀ (1-pentène et 2-pentène), avec les pics de fraction molaire de 8 ppm ($\varphi=0,7$), 12 ppm ($\varphi=1$) et 14 ppm ($\varphi=1,3$). Le benzène (C₆H₆) est présent en très faible quantité (moins de 4 ppm). Le profil de fraction molaire du 1,3-cyclopentadiène (1,3-C₅H₆) n'est pas présenté mais celui-ci a été détecté à l'état de trace. Notons que dans les flammes mesurées par Kasper et al. (2011), le 1-pentène a également été détecté, mais pas le 2-pentène. Les espèces en C₅-C₆ ne sont pas présentées dans l'étude de Dagaut et al. (1998) sur l'oxydation du THF.

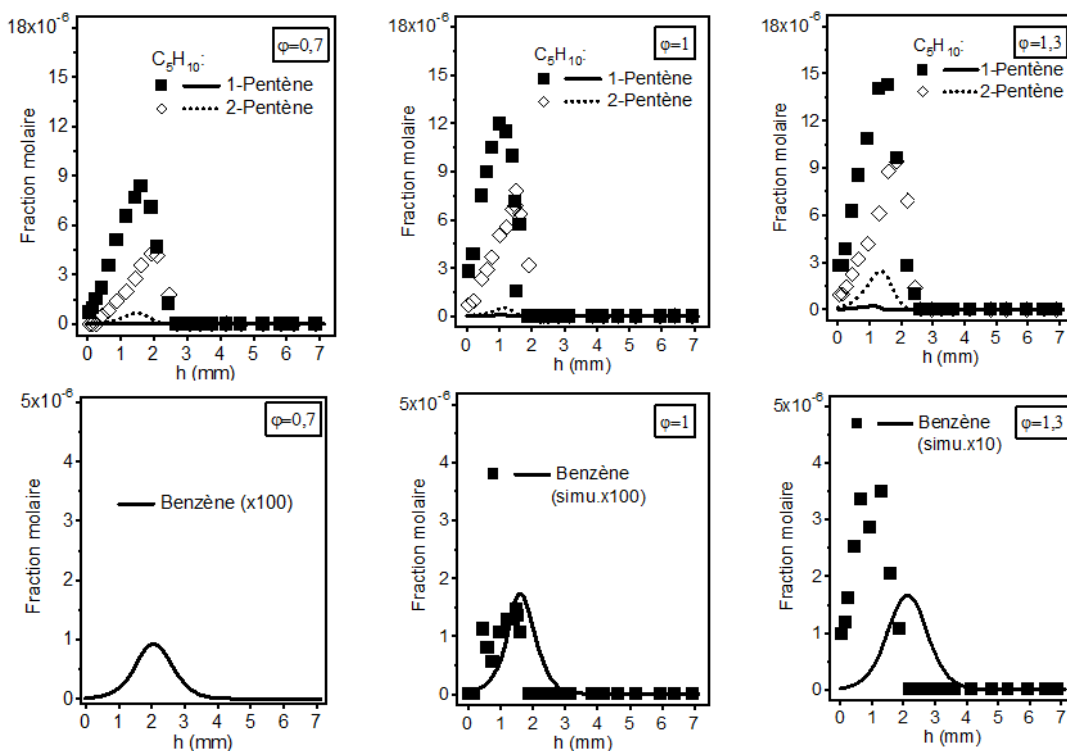


Figure 5.6. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₅-C₆. Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

Les profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés sont présentés sur la Figure 5.7 pour les espèces en C₁-C₂ et sur la Figure 5.8 pour les espèces en C₃-C₅. Ces figures montrent qu'il y a un grand nombre d'intermédiaires oxygénés détectés dans les flammes de THF. L'espèce la plus abondante parmi les intermédiaires oxygénés est le formaldéhyde (HCHO) (Figure 5.7). Les profils de fraction molaire de ce composé atteignent leur maximum de $27,1 \times 10^{-4}$ à $h \sim 1,6$ mm (pour $\phi=0,7$), $29,4 \times 10^{-4}$ à $h \sim 1,2$ mm (pour $\phi=1$) et $35,9 \times 10^{-4}$ à $h \sim 1,6$ mm (pour $\phi=1,3$). D'autres intermédiaires oxygénés abondants sont l'acétaldéhyde (CH₃CHO ; Figure 5.7), le propanal, le mélange acroléine-furane (ces deux composés n'ayant pas été séparés) et le 2,3-dihydrofurane (2,3-DHF) (Figure 5.8), avec des fractions molaires maximales de $25,6 \times 10^{-5}$, 20×10^{-5} , $14,6 \times 10^{-5}$ et 12×10^{-5} , respectivement, dans la flamme stœchiométrique. La Figure 5.8 montre que le propanal est le plus important des intermédiaires oxygénés en C₃-C₅.

Dans notre expérience, la quantification du cétène (Figure 5.7) possède une incertitude importante car ce composé est très réactif et est perdu dans la ligne de transfert. Selon un travail récent de l'équipe de Bielefeld (Kasper et al., 2011) en utilisant les PI- et EI-MBMS, le cétène a été mesuré en quantité assez importante (équivalente à celle de l'acétaldéhyde). L'analyse de flux de l'oxydation du THF (présentée dans la section 5.2.3) montre que le cétène est un produit primaire important.

L'acroléine et le furane (Figure 5.8) n'ont pas été séparés par le chromatographe n°1 (Agilent 7890 A). Néanmoins, les signaux provenant de la GC-MS montrent que l'acroléine est plus abondante par rapport au furane (d'un facteur environ 2-3). Cette même tendance a également été observée dans les mesures de Kasper et al. (2011). Il est intéressant de noter que la formation de ce mélange acroléine-furane est réduite pour $\phi=1$ par rapport à $\phi=0,7$ et $1,3$ (Figure 5.8).

Les autres composés oxygénés tels que le DME (Figure 5.7), l'acétone, le 2,5-dihydrofurane (2,5-DHF), le 2-méthyltétrahydrofurane (MTHF), le cyclopropanecarboxaldéhyde, le 2-buténal (Figure 5.8) et l'oxyde d'éthylène (pas présenté ici) sont présents en concentrations moins importantes.

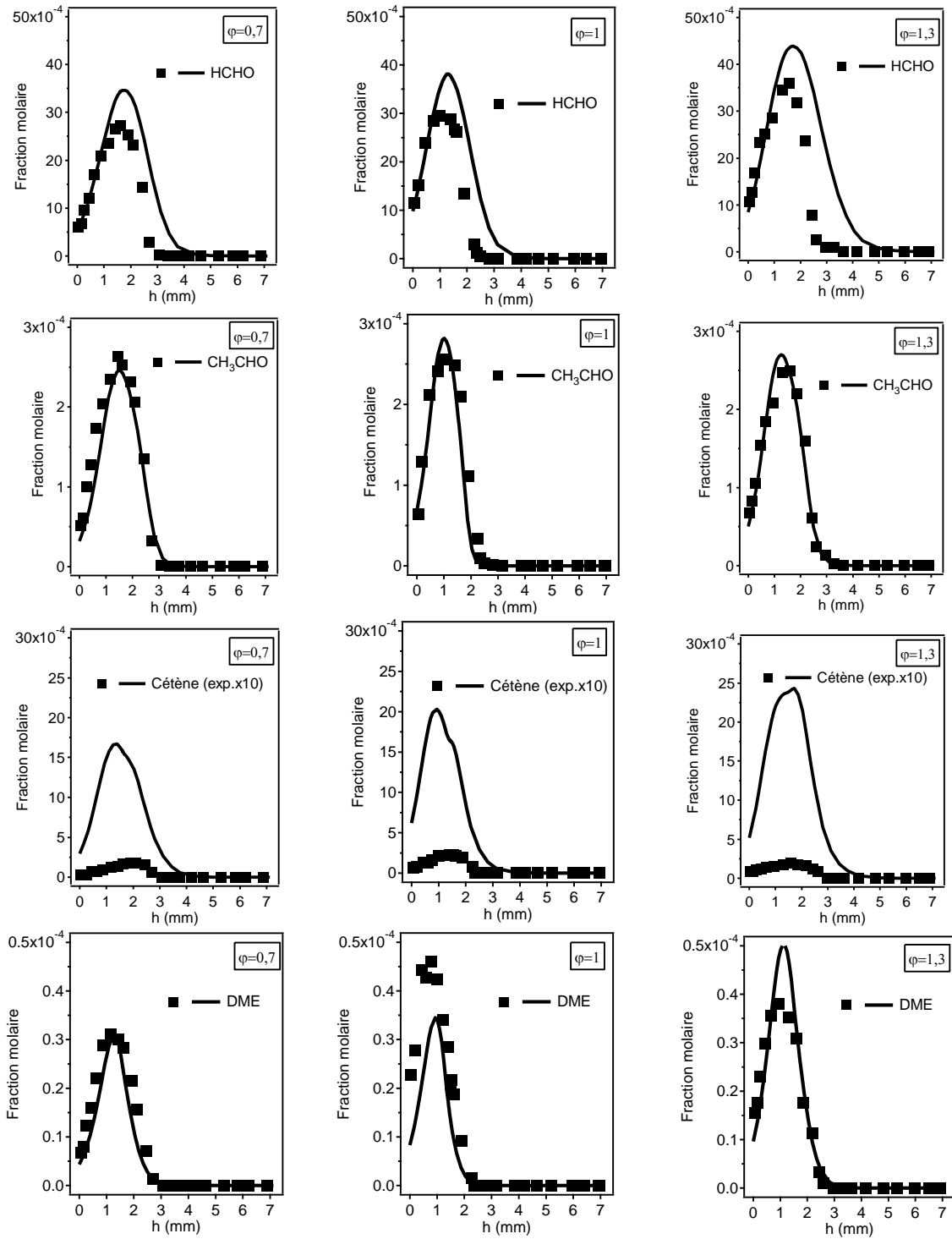


Figure 5.7. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C₁-C₂. Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

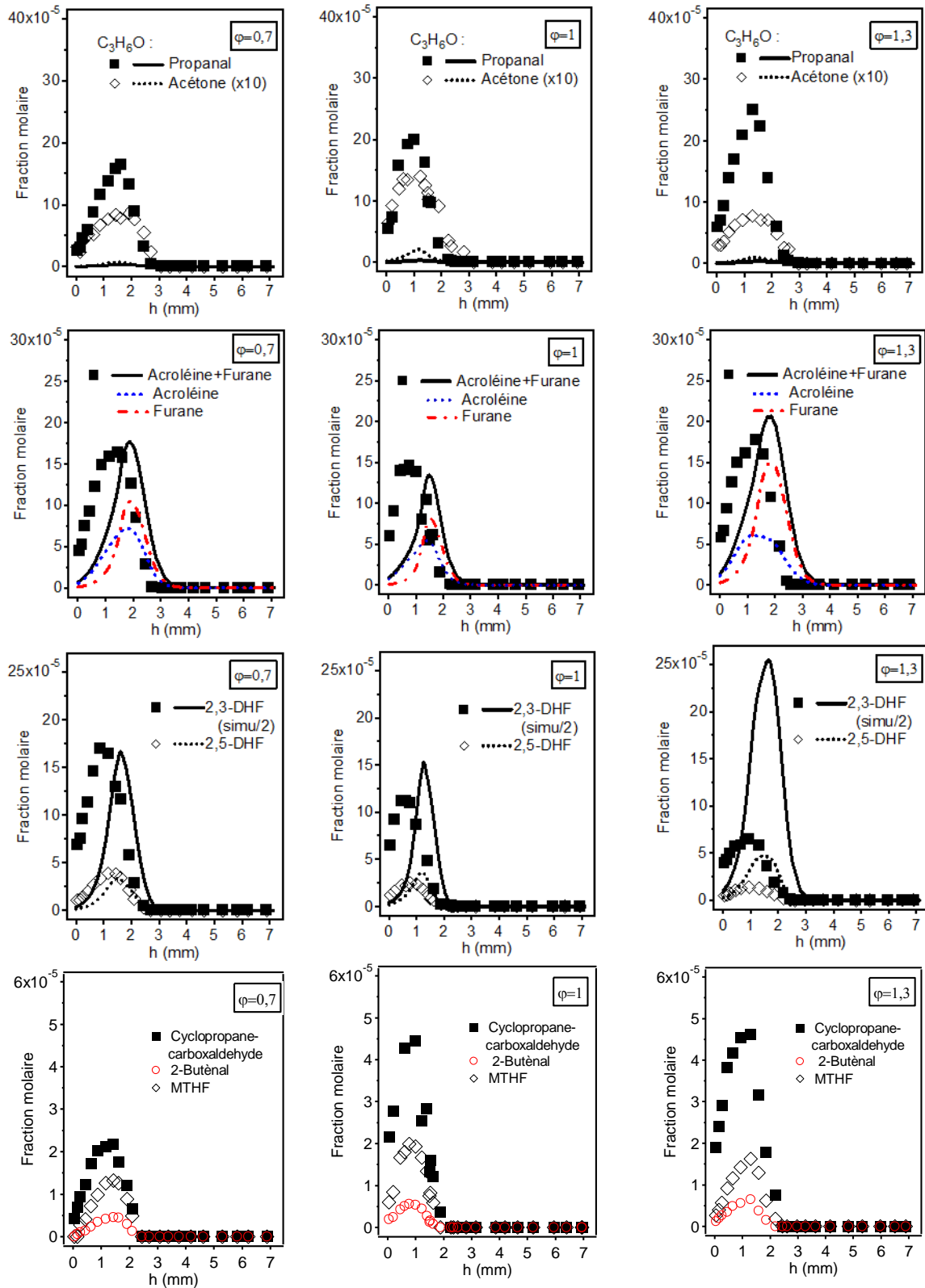


Figure 5.8. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C_3 - C_5 . Symboles : résultats expérimentaux ; lignes : simulation.

Une comparaison avec l'étude de Kasper et al. (2011) montre que les profils de fraction molaire de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde atteignent des maxima plus élevés dans leur flamme stœchiométrique ($P=15$ Torr) que dans la nôtre (par un facteur de ~ 3). Toutefois, le rapport formaldéhyde/acétaldéhyde (~ 10) est similaire pour les deux études. Par ailleurs, en comparaison avec les études de Dagaut et al. (1998) et de Kasper et al. (2011), le rapport acétaldéhyde/propanal (environ 1-1,5 pour $\phi=1$) est assez comparable dans les trois études, en dépit de fractions molaires individuelles du propanal et de l'acétaldéhyde assez différentes. Le 2-buténal, le 2,3-dihydrofurane, le 2,5-dihydrofurane et le MTHF ont également détectés dans l'étude de Kasper et al. (2011). La présence du cyclopropanecarboxaldéhyde, mentionné par Kasper et al. (2011), ne pouvait être ni confirmée, ni exclue par ces auteurs en se basant sur les courbes d'efficacité de photo-ionisation (PIE) à cause d'une convolution complexe des signaux à $m/z=70$. Cependant, cette espèce est bien identifiée et quantifiée dans nos flammes de THF (Figure 5.8). Par ailleurs, comme il est discuté par l'équipe de Lifshitz (Lifshitz et al., 1989), (Dubnikova et Lifshitz, 2002), l'isomérisation du 2,3-dihydrofurane (2,3-DHF) peut conduire à la formation du 2-buténal et du cyclopropanecarboxaldéhyde qui s'isomérisent, à son tour, en 2-buténal comme le montre la Figure 5.9.

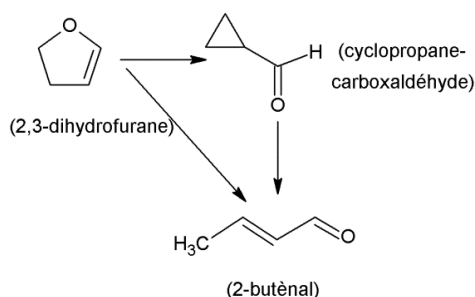


Figure 5.9. Formation du cyclopropanecarboxaldéhyde et du 2-buténal à partir du 2,3-dihydrofurane.

Dans l'étude de Dagaut et al. (1998), seuls trois intermédiaires oxygénés (formaldéhyde, acétaldéhyde et propanal) ont été mesurés, d'autres tels que le 2,3-dihydrofurane et le 2,5-dihydrofurane ont été détectés à l'état de trace. L'oxyde d'éthylène et le DME n'ont pas été mentionnés dans les travaux de Dagaut et al. (1998) ou de Kasper et al. (2011).

5.2.2. Résultats de simulation

Un nouveau mécanisme détaillé d'oxydation du THF à haute température est actuellement en cours de développement au laboratoire. Ceci fait l'objet du travail de post-doctorat du Dr. Marco Verdicchio. Nous présentons ici une comparaison simulation-expérience dans le but de montrer l'avancement du développement de ce modèle et pour pouvoir ensuite l'utiliser pour analyser les principales voies de réactions du THF en flamme. Une très brève description du modèle et une comparaison

simulation-expérience sont présentées dans cette section. Notons que cette section ne décrit pas en détails le contenu du modèle.

Ce modèle a été généré automatiquement à l'aide du logiciel EXGAS (Warth, 1999) avec une base de réaction C₀-C₆ (Husson et al., 2013), puis corrigé manuellement par le Dr. Marco Verdicchio (en collaboration avec le Dr. Baptiste Sirjean). J'ai participé au début du développement de ce modèle. Plusieurs paramètres cinétiques importants ont été mis à jour pour tenir compte de la spécificité de la chimie de la combustion des éthers cycliques saturés. Les constantes cinétiques des métathèses avec OH, O et OOH ont été estimées en utilisant la relation Evans-Polanyi proposée par Dean et Bozzelli (2000). Les constantes cinétiques des métathèses avec H et CH₃, ainsi que celles des décompositions unimoléculaires ultérieures des radicaux formés (ouverture du cycle et isomérisations suivies des β -scissions), ont été étudiées au moyen de la théorie de l'état de transition (TST) basée sur des calculs de chimie quantique selon la méthode CBS-QB3 (Montgomery et al., 1999) du logiciel Gaussian 09 (Frisch et al., 2009). Les propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans les calculs ont été incluses dans le modèle. La version complète de ce modèle se compose de 221 espèces et 1485 réactions.

Des simulations des flammes THF/O₂/Ar ont été réalisées à l'aide du sous-programme PREMIX de CHEMKIN II (Kee et al., 1993). La diffusion thermique a été prise en compte. Pour compenser la perturbation induite par la sonde de prélèvement et par le thermocouple, le profil de température utilisé pour la simulation est une moyenne entre les profils expérimentaux mesurés en présence et en absence de sonde. En outre, un décalage de 1,2 mm ($\phi=1$), de 1,3 mm ($\phi=1,3$), et de 1,5 mm ($\phi=0,7$) en direction des gaz brûlés a été appliqué pour obtenir un meilleur accord entre les positions des profils expérimentaux et numériques.

La Figure 5.2 montre que le mécanisme reproduit de façon satisfaisante la consommation des réactifs (THF et O₂), la variation du profil de fraction molaire du diluant (Ar), la formation des principaux produits finaux (H₂O, CO₂ et CO). Comme pour les autres flammes présentées dans les chapitres précédents, le dihydrogène (H₂) est légèrement sous-estimé dans la zone de réaction. Les Figures 5.2 à 5.8 présentent une comparaison entre l'expérience et la simulation pour les intermédiaires non oxygénés et oxygénés en C₁-C₆. Un accord global correct est observé pour la plupart des intermédiaires importants de la combustion du THF. Le modèle reflète bien l'effet de la richesse sur la formation des produits, même s'il a du mal à reproduire les profils de certains composés. L'amélioration du modèle est actuellement en cours, par conséquent, les désaccords observés entre la simulation et l'expérience pour certains produits ne seront pas détaillés dans cette section.

L'accord entre la simulation et l'expérience atteint néanmoins un degré satisfaisant pour les produits abondants formés en flamme de THF. Cela nous permet d'analyser les

principales voies de réactions du THF en utilisant les résultats simulés. Cette analyse sera exposée dans la section 5.2.3 suivante.

5.2.3. Analyse des voies de réactions du THF

Nous discutons ici des principaux flux de consommation du THF en flamme et des voies de formation des produits importants observés. La Figure 5.10 présente une analyse de flux de l'oxydation du THF en flamme stœchiométrique ($\phi=1$), à $h \sim 1,41$ mm au dessus du brûleur correspondant à une température de 1120 K et un taux de conversion du THF de 90%.

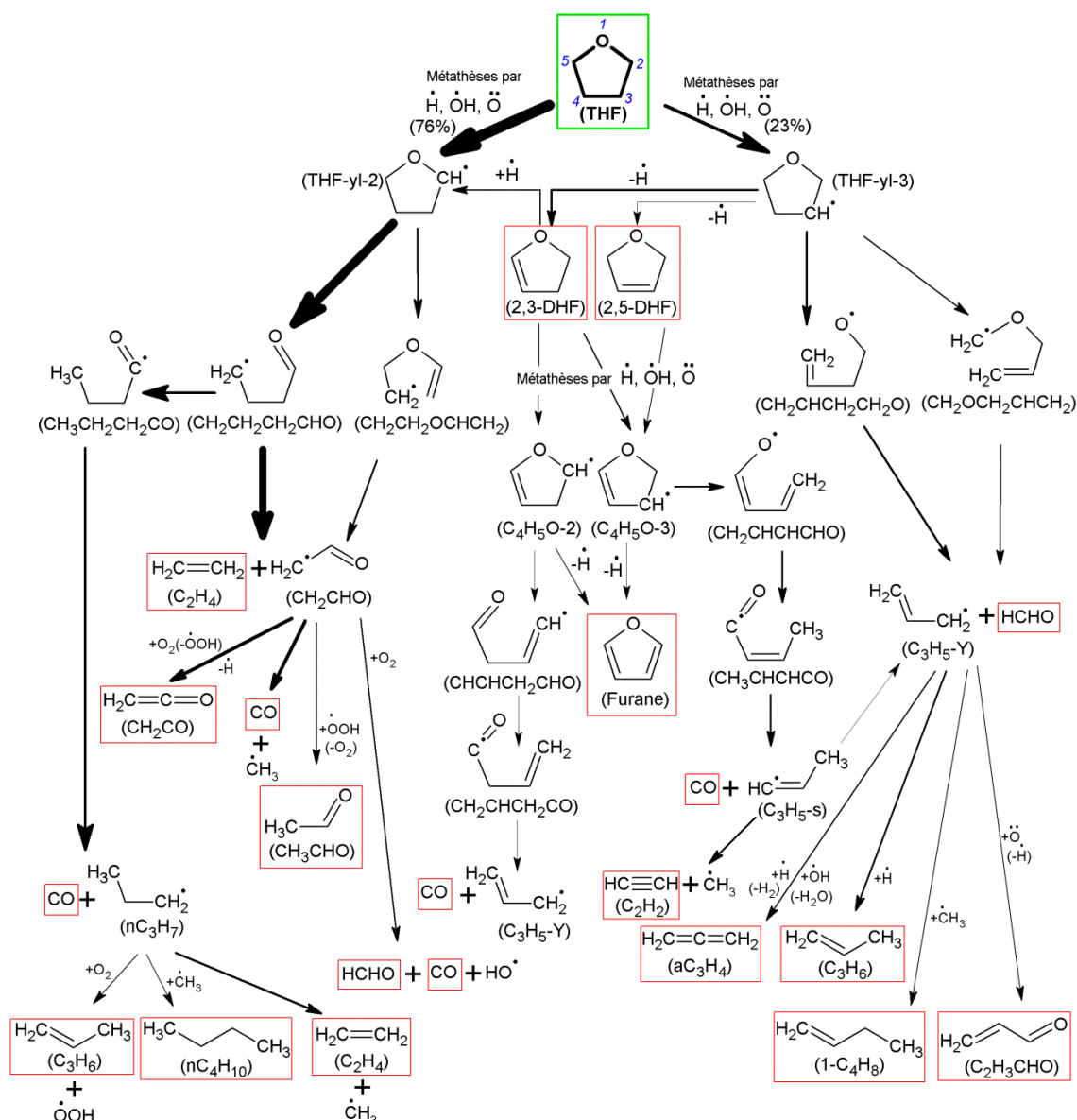


Figure 5.10. Analyse de flux de l'oxydation du THF en flamme $\phi=1$, à 1,41 mm du brûleur correspondant à une température de 1120 K et un taux de conversion de 90%. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à l'importance relative du flux.

Dans les conditions de l'analyse de flux, le THF est principalement consommé par métathèses avec OH, H et O sur la position C2 (ou C5) pour donner le radical tétrahydrofuryle-2 (THF-yl-2) (~76% du flux de consommation). Une deuxième voie de consommation du THF concerne les métathèses avec OH, H et O sur la position C3 (ou C4) pour donner le radical tétrahydrofuryle-3 (THF-yl-3) (~23% du flux de consommation). La différence d'importance entre ces deux principales voies de consommation du THF est cohérente avec la différence d'énergie de la liaison C–H entre les différentes positions dans la molécule de THF. En effet, comme le montre la Figure 1.5, dans la molécule de THF, l'énergie des liaisons C–H en positions C2 et C5 (c'est-à-dire correspondant à l'atome de carbone relié à l'atome d'oxygène) est plus faible (93,7 kcal mol⁻¹) en comparaison avec celle des liaisons C–H en positions C3 et C4 (98,3 kcal mol⁻¹).

Dans les conditions de l'analyse de flux, le radical THF-yl-2 réagit, à son tour, principalement par β -scission de la liaison C–O menant à la formation du radical CH₂CH₂CH₂CHO. Une voie minoritaire pour la décomposition du radical THF-yl-2 est la β -scission de la liaison C–C, pour donner le radical CH₂CH₂OCHCH₂. Ensuite, les radicaux CH₂CH₂CH₂CHO et CH₂CH₂OCHCH₂ se décomposent principalement par respectivement β -scission des liaisons C–C et C–O, pour produire l'éthylène (C₂H₄) et le radical stabilisé par résonance CH₂CHO. L'éthylène est la plus abondante des espèces intermédiaires, et son profil de fraction molaire est bien reproduit par le modèle (Figure 5.3). A partir du radical CH₂CHO, plusieurs composés sont produits, tels que le cétène (CH₂CO), le monoxyde de carbone (CO), l'acétaldéhyde (CH₃CHO) et le formaldéhyde (HCHO). Notons qu'environ 85%, 60%, et 25% de la formation du cétène, de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde, respectivement, proviennent de ces voies de réactions. Le formaldéhyde peut aussi dériver directement de la décomposition du THF par une autre voie (environ 30% du flux de formation) qui sera présentée dans le paragraphe suivant. Comme le montre la Figure 5.7, les profils de fraction molaire de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde sont très bien reproduits par le modèle. Pour les profils de fraction molaire du cétène, il est difficile de conclure s'il y a un accord satisfaisant entre la simulation et l'expérience, car il existe une incertitude importante sur nos profils expérimentaux pour ce composé. Une simulation des données obtenues en flamme par l'équipe de Bielefeld (Kasper et al. 2011) pourrait être effectuée pour tester la formation de ce composé, ainsi que celles d'autres espèces réactives. Il semble que le propanal (C₂H₅CHO ; le plus abondant des intermédiaires oxygénés en C₃-C₅) puisse aussi se former à partir de ce radical CH₂CHO par une combinaison avec le radical CH₃ (CH₂CHO+CH₃→C₂H₅CHO). Notons que cette réaction n'a pas encore été incluse dans le modèle. Cela peut expliquer la sous-estimation pour la formation de ce composé (Figure 5.8).

Une deuxième voie de consommation du radical CH₂CH₂CH₂CHO est l'isomérisation (transfert interne d'un atome d'hydrogène entre les positions C1-C4). Cette

réaction conduit à la formation du radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ qui se décompose ensuite en CO et radical *n*-propyle ($n\text{C}_3\text{H}_7$). Le radical $n\text{C}_3\text{H}_7$ est, à son tour, consommé pour donner : C_2H_4 et CH_3 par β -scission, le propène (C_3H_6) et le radical OOH par réaction avec O_2 ou le *n*-butane ($n\text{C}_4\text{H}_{10}$) par combinaison avec CH_3 . Plus de 90% de la formation de C_3H_6 et de $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ provient de ces voies de réaction. Notons que C_3H_6 et $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ ont été mesurés avec des concentrations importantes, et leurs profils de fraction molaire sont reproduits de façon satisfaisante par le modèle (Figures 5.4 et 5.5).

Dans les conditions de l'analyse de flux, le radical THF-yl-3 réagit, à son tour, par β -scission des liaisons C–O, C–C, ou C–H pour donner respectivement les radicaux $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$, ou les dihydrofuranes (2,3-DHF et 2,5-DHF). Les deux radicaux $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$ se décomposent ensuite totalement en formaldéhyde (HCHO) et radical allyle ($\text{C}_3\text{H}_5\text{-Y}$). Comme il est mentionné dans le paragraphe précédent, ~30% de la formation de HCHO provient de cette voie de réaction. Plusieurs espèces peuvent être produites à partir du radical $\text{C}_3\text{H}_5\text{-Y}$, telles que l'allène (aC_3H_4), le propène (C_3H_6), le 1-butène ($1\text{-C}_4\text{H}_8$) et l'acroléine ($\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$).

Les dihydrofuranes (2,3-DHF et 2,5-DHF) sont, quant à eux, consommés principalement par métathèses avec H, OH et O pour donner les radicaux dihydrofuryles ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O-3}$ et $\text{C}_4\text{H}_5\text{O-2}$). Les réactions de ces deux radicaux $\text{C}_4\text{H}_5\text{O-3}$ et $\text{C}_4\text{H}_5\text{O-2}$ constituent une partie importante du mécanisme d'oxydation du furane que nous avons présenté dans les sections 4.2 et 4.5.3 du chapitre 4. Ces deux radicaux sont principalement consommés par β -scission des liaisons C–H ou C–O pour donner respectivement le furane ou les radicaux $\text{CH}_2\text{CHCHCHO}$ et $\text{CHCHCH}_2\text{CHO}$ qui sont ensuite consommés par isomérisations suivies d'éliminations de CO. Le profil de fraction molaire du 2,5-DHF est reproduit de façon satisfaisante par le modèle, tandis que celui du 2,3-DHF est surestimé.

Notons que CO est un produit primaire important de l'oxydation du THF, et il est formé à partir de plusieurs voies de décomposition dans cette analyse de flux via les éliminations de CO. Le modèle reproduit très bien la formation de CO (Figure 5.2).

5.3. Oxydation des éthers cycliques C₅H₁₀O (MTHF et THP) en flamme plate pré-mélangée

Les profils expérimentaux de température et de fraction molaire obtenus expérimentalement dans les flammes de MTHF et de THP seront présentés dans cette section. Une comparaison avec la flamme stœchiométrique de THF décrite précédemment dans la section 5.2 sera discutée. Par ailleurs, les résultats de la flamme stœchiométrique d'éthanol étudiée dans le chapitre 3 seront également utilisés à titre de comparaison pour certains intermédiaires intéressants. Ces flammes ont été mesurées dans des conditions opératoires similaires en utilisant la même technique d'analyse par GC.

Les Figures 5.11 et 5.12 présentent les profils de température mesurés en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement pour les cinq flammes étudiées : trois flammes de THF ($\varphi=0,7$, 1 et 1,3) et deux flammes de THP ($\varphi=1$ et 1,3). Ces figures montrent que la présence de la sonde provoque une diminution de la température. En absence de sonde, les plus faibles températures mesurées sont de l'ordre de 800-900 K au plus près du brûleur ($h\sim 0,3-0,4$ mm). A cause de la taille du thermocouple utilisé, il n'a pas été possible de mesurer des températures plus près du brûleur. Les températures maximales mesurées pour ces flammes sont de l'ordre de 1980-2240 K dans la zone des gaz brûlés ($h>6$ mm).

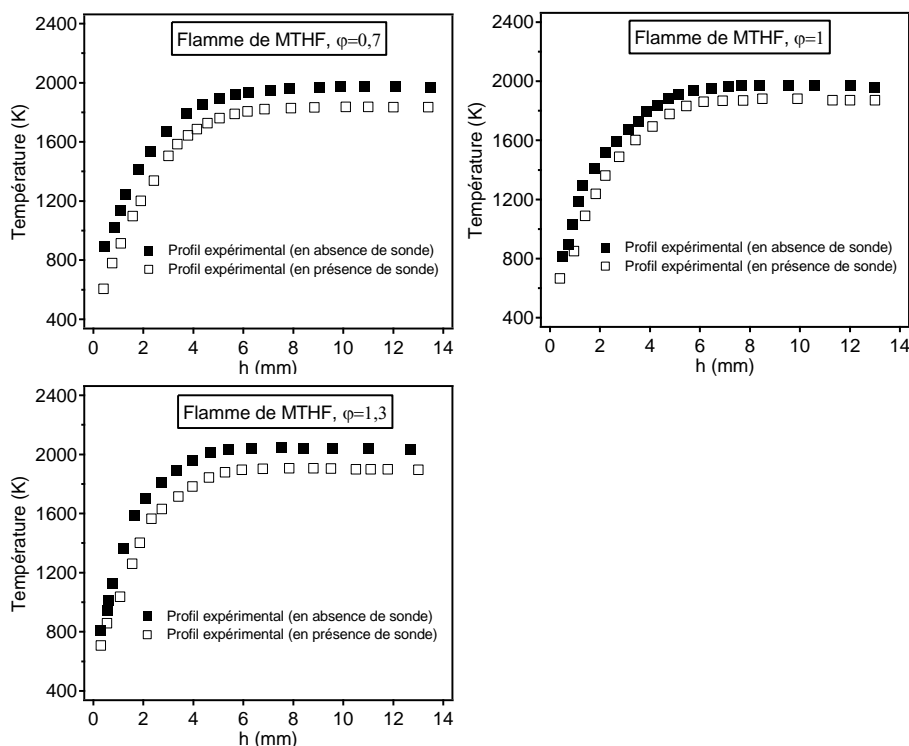


Figure 5.11. Profils de température mesurés dans les flammes MTHF/oxygène/argon ($\varphi=0,7$, 1 et 1,3), sans et avec la sonde de prélèvement.

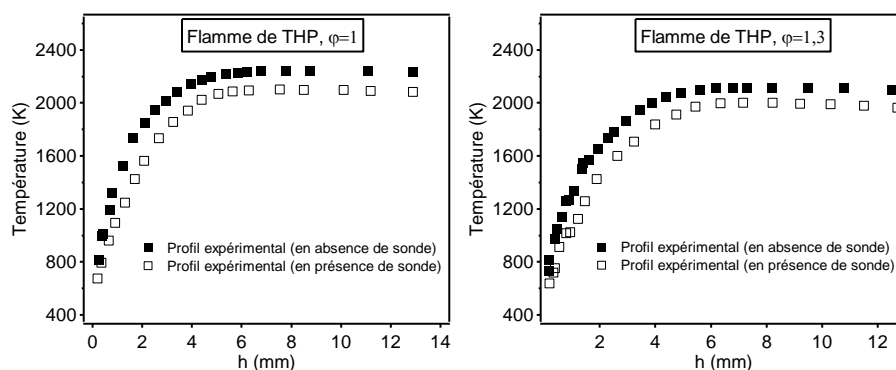


Figure 5.12. Profils de température mesurés dans les flammes THP/oxygène/argon ($\phi=1$ et 1,3), sans et avec la sonde de prélèvement.

Les Figures 5.13 à 5.22 présentent l'évolution de la fraction molaire des espèces en C_0 - C_6 en fonction de la distance au brûleur (h) pour les flammes stœchiométriques de MTHF et de THP. Les profils d'espèces provenant des flammes stœchiométriques de THF (pour toutes les espèces) et d'éthanol (pour certaines espèces intéressantes telles que les produits primaires) sont également présentés à titre de comparaison sur ces figures. Les résultats obtenus en flammes riches ($\phi=1,3$) de MTHF et de THP sont présentés sur les Figures H-1 à H-10 dans l'annexe H. Ceux obtenus en flamme pauvre ($\phi=0,7$) de MTHF sont présentés dans l'annexe I (Figures I-1 à I-10). En se basant sur l'analyse de flux de l'oxydation du THF présentée précédemment dans la section 5.2.3 et sur la structure chimique des réactifs, nous présentons les principales voies possibles pour la consommation du MTHF et du THP en flamme sur les Figures 5.23 et 5.24 respectivement. Ces voies de réactions seront utilisées pour analyser les similitudes et les différences entre la combustion des combustibles étudiés. Notons que dans les paragraphes qui suivront seuls les résultats pour $\phi=1$ seront discutés.

La Figure 5.13 présente la consommation des combustibles (MTHF, THP et THF) et du comburant (O_2), ainsi que les profils de fraction molaire du diluant (Ar) et des principaux produits finaux (CO_2 , H_2O , H_2 et CO). L'évolution de la fraction molaire de CO en fonction de la conversion du réactif est également présentée sur cette figure. La Figure 5.13 montre que les profils des espèces majoritaires sont très similaires pour les trois flammes, même s'il y a un décalage pour la position des profils qui reflète la différence dans la vitesse de flamme ($37,3$, $42,2$ et $41,4$ $cm\ s^{-1}$ respectivement pour le MTHF, le THP et le THF à $\phi=1$ et 298 K (Monge et al., 2012)). Les fractions molaires des principaux produits finaux sont très comparables entre ces flammes. Cela semble être cohérent car les mêmes rapports C/O ($=0,33$) et C/H ($=0,50$) ont été fixés pour les trois flammes. Par contre, une comparaison de l'évolution de la fraction molaire de CO en fonction de la conversion du réactif montre que la fraction molaire de ce produit suit l'ordre suivant : CO (THF)~ CO (THP)> CO (MTHF), c'est-à-dire que le processus d'élimination de CO est très similaire pour le THF et le THP et que la présence d'un groupe méthyle dans le MTHF

empêche ce processus. Une comparaison avec les flammes des combustibles furaniques à $\phi=1$ montre que CO est produit en quantité plus faible dans les flammes d'éthers cycliques saturés (THF, MTHF et THP) que dans les flammes d'éthers cycliques insaturés de la famille du furane (Figure 5.13). Cette différence peut être expliquée par les deux raisons suivantes. Tout d'abord, CO est produit à partir de plusieurs voies importantes de la consommation du réactif dans les flammes de combustibles furaniques, comme le décrit le chapitre 4. En outre, les rapports C/O et C/H des flammes d'éthers cycliques saturés (0,33 et 0,5 respectivement) sont plus faibles que ceux des flammes de furanes (C/O=0,38-0,40 et C/H=0,75-1).

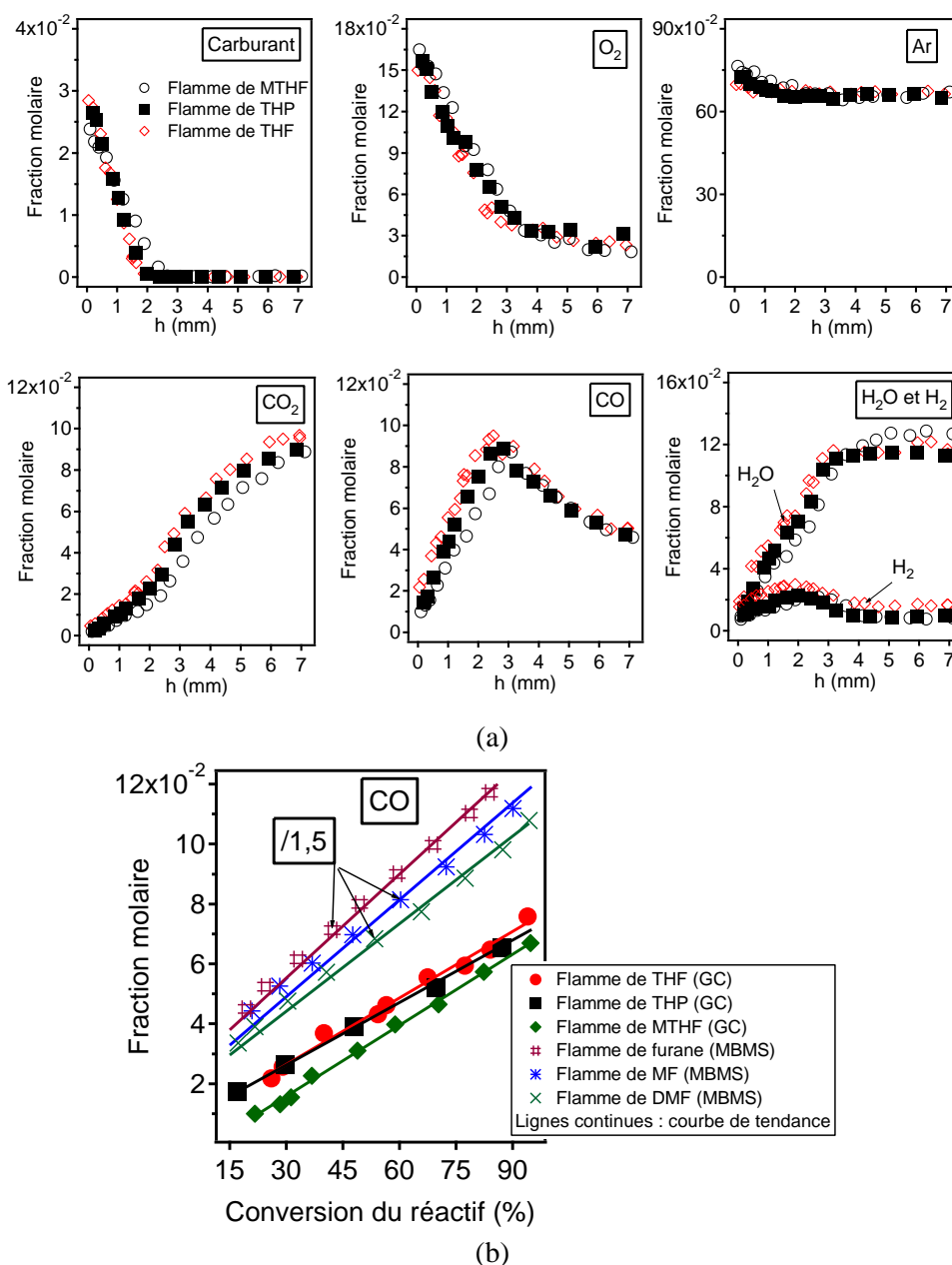


Figure 5.13. (a) : profils de fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux), (b) : évolution de la fraction molaire de CO en fonction de la conversion du réactif ($\phi=1$).

Les profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_1 - C_2 comprenant le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), l'éthylène (C_2H_4) et l'acétylène (C_2H_2) sont présentés sur la Figure 5.14. L'éthylène est le plus abondant des intermédiaires quantifiés dans les flammes d'éthers cycliques saturés (pic de fraction molaire de 11 - 12×10^{-3}). L'éthylène a été détecté avec une fraction molaire plus faible dans la flamme d'éthanol (pic de fraction molaire de 5×10^{-3}). Cette espèce est un produit primaire important lors de la combustion de ces éthers et de l'éthanol comme il est présenté sur les Figures 3.19, 5.10, 5.23, 5.24. En revanche, comme le montre le chapitre 4, l'acétylène (C_2H_2) est le plus abondant des intermédiaires formés dans les flammes d'éthers cycliques insaturés. La Figure 5.14 montre que les intermédiaires en C_2 sont présents en quantités équivalentes pour les flammes de MTHF, de THP et de THF. Le méthane est produit en quantité équivalente dans les flammes de THP, de THF et d'éthanol (fraction maximale de $2,5 \times 10^{-3}$), mais en quantité plus élevée dans la flamme de MTHF (pic de fraction molaire de $3,7 \times 10^{-3}$). Cela reflète bien l'influence du groupe CH_3 dans la molécule de MTHF sur la formation de CH_4 .

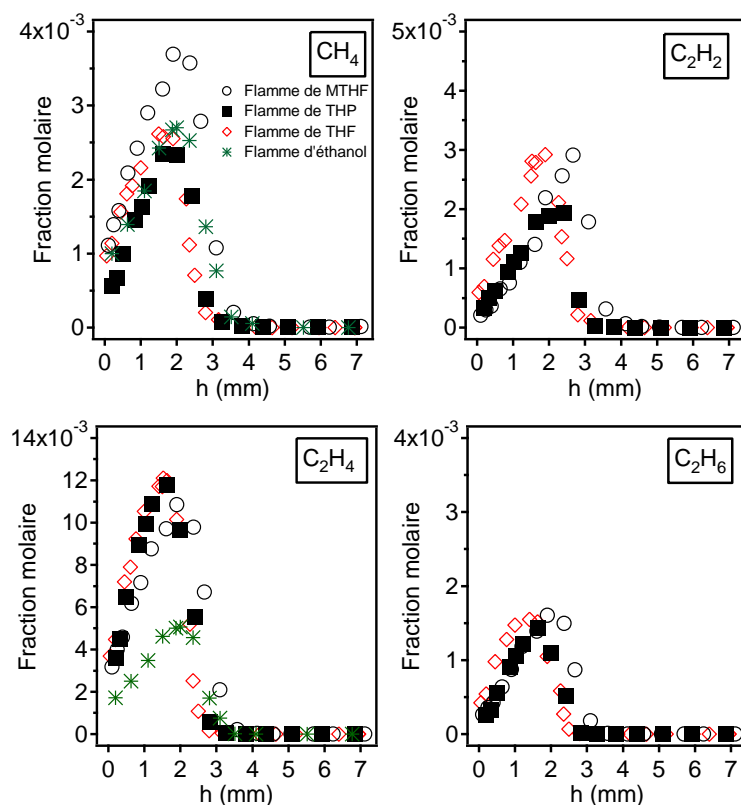


Figure 5.14. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_1 - C_2 ($\phi=1$).

La Figure 5.15 présente les profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_3 , comprenant le propane (C_3H_8), le propène (C_3H_6) et deux isomères du C_3H_4 : l'allène (aC_3H_4) et le propyne (pC_3H_4). C_3H_6 est l'intermédiaire en C_3 le plus abondant, avec un pic de fraction molaire de l'ordre de 34×10^{-4} pour la flamme de MTHF et de l'ordre de 12×10^{-4} pour les flammes de THP et de THF. Une comparaison entre les flammes de THP et de THF montre que la plupart des composés en C_3 (sauf C_3H_8) sont produits en quantités équivalentes. Par contre, ces composés ont été mesurés avec une fraction molaire plus élevée dans la flamme de MTHF surtout pour C_3H_6 . La formation de ce composé dépend fortement de la présence du groupe méthyle dans le MTHF. En effet, la Figure 5.23 montre que C_3H_6 peut dériver directement du MTHF via la formation du radical 2-méthyltétrahydrofuran-5-yle (MTHF-yl-5) par métathèses sur la position C5 (c'est-à-dire l'atome de carbone relié à l'atome d'oxygène). Cette voie est importante dans la consommation du MTHF car l'énergie de la liaison C5-H ($93,6 \text{ kcal mol}^{-1}$) est faible par rapport aux liaisons C3-H, C4-H et C6-H (respectivement $99,3$, $98,2$, $102,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) (voir Figure 1.5). Notons que la formation de C_3H_6 n'apparaît pas dans l'analyse qualitative des voies de réactions du THP (Figure 5.24), et ce composé est formé par des voies minoritaires lors de la combustion du THF (Figure 5.10).

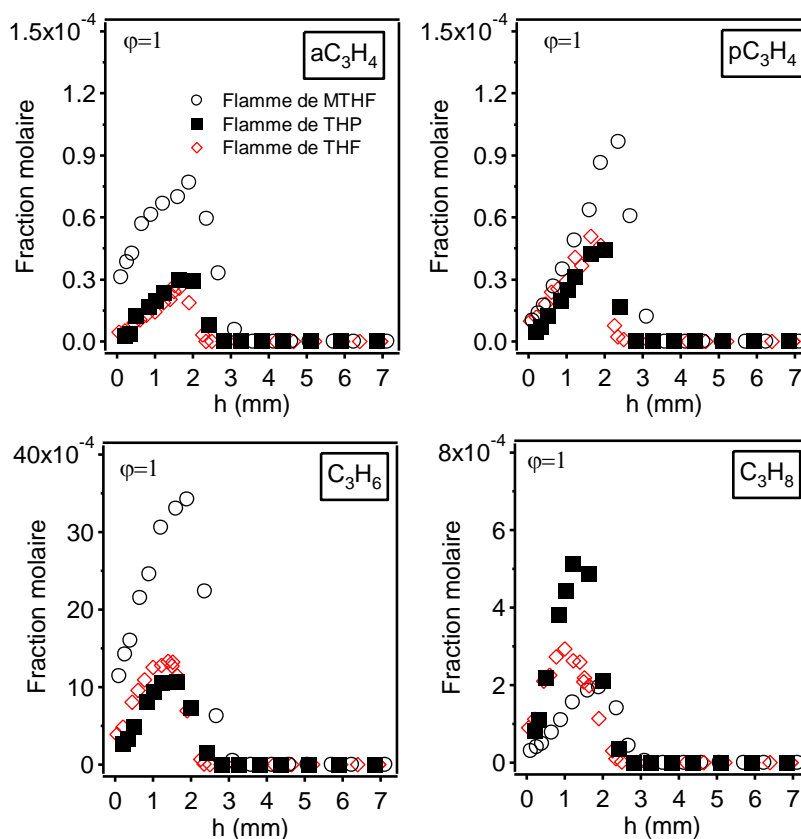


Figure 5.15. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_3 ($\phi=1$).

La Figure 5.16 présente les profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_4 , comprenant le diacétylène (C_4H_2), deux isomères du C_4H_6 : le 1,3-butadiène (1,3- C_4H_6) et le 1,2-butadiène (1,2- C_4H_6), deux isomères du C_4H_8 : le 1-butène (1- C_4H_8) et le 2-butène (2- C_4H_8), ainsi que le n -butane (nC_4H_{10}). Cette figure montre que 1,3- C_4H_6 est l'intermédiaire en C_4 important dans les flammes de MTHF et de THP, avec un pic de fraction molaire mesurée de $7,8 \times 10^{-4}$. Ce composé est produit en quantité beaucoup plus faible dans la flamme de THF. Les Figures 5.23 et 5.24 montrent clairement que ce composé est un produit primaire important lors de la combustion du MTHF et du THP. En effet, dans le cas de l'oxydation du MTHF (Figure 5.23), 1,3- C_4H_6 peut être produit directement par les voies de consommation du réactif via la formation des radicaux tétrahydrofuranyl-2-méthyle (MTHF-yl-6) et 2-méthyltétrahydrofuran-3-yle (MTHF-yl-3) suivies de β -scissions. De manière similaire, dans le cas de l'oxydation du THP (Figure 5.24), 1,3- C_4H_6 peut être directement dérivé du réactif via la formation des radicaux tétrahydropyran-3-yle (THP-yl-3) et tétrahydropyran-4-yle (THP-yl-4) suivie de β -scissions. Un autre produit en C_4 important formé dans la flamme de MTHF est le 1-butène (1- C_4H_8). Son profil de fraction molaire atteint un maximum d'environ $8,3 \times 10^{-4}$. Ce composé est présent en plus faible quantité dans les flammes de THF et de THP. Par contre, nC_4H_{10} est moins produit dans la flamme de MTHF (pic de fraction molaire de $0,7 \times 10^{-4}$) que dans les flammes de THP et de THF (pics de fraction molaire de 2×10^{-4} et de $2,5 \times 10^{-4}$, respectivement). Les autres produits en C_4 sont présents en plus faibles quantités.

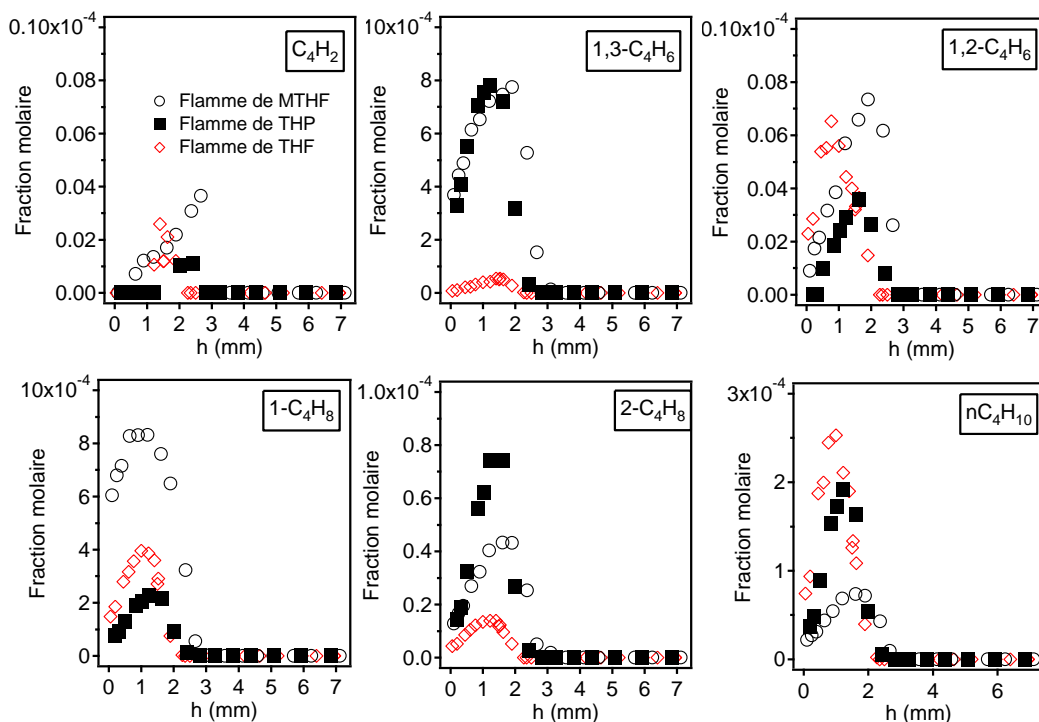


Figure 5.16. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_4 ($\phi=1$).

La Figure 5.17 présente les profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₅-C₆. Cette figure montre que ces espèces sont formées en faibles quantités (moins de 50 ppm). Ces composés sont produits en quantités plus élevées dans les flammes de MTHF et THP que dans la flamme de THF, c'est-à-dire que les réactifs contenant 5 atomes de carbone (MTHF et THP) favorisent la formation de ces larges composés. Il est intéressant de noter que le 2-pentène est le plus abondant des deux isomères du C₅H₁₀ (1-pentène et 2-pentène) dans les flammes de MTHF et THP, tandis que le 1-pentène est le plus abondant dans la flamme de THF. Le 1,3-cyclopentadiène est plus produit dans la flamme de MTHF (12 ppm) que dans les flammes de THP (2 ppm) et de THF (à l'état de traces). Le benzène (C₆H₆) est relativement peu produit (moins de 10 ppm) dans ces trois flammes, c'est-à-dire que la combustion de ces éthers cycliques saturés a une faible tendance à former des suies. Notons qu'une tendance inverse a été notée pour la combustion des éthers cycliques insaturés de la famille du furane (chapitre 4).

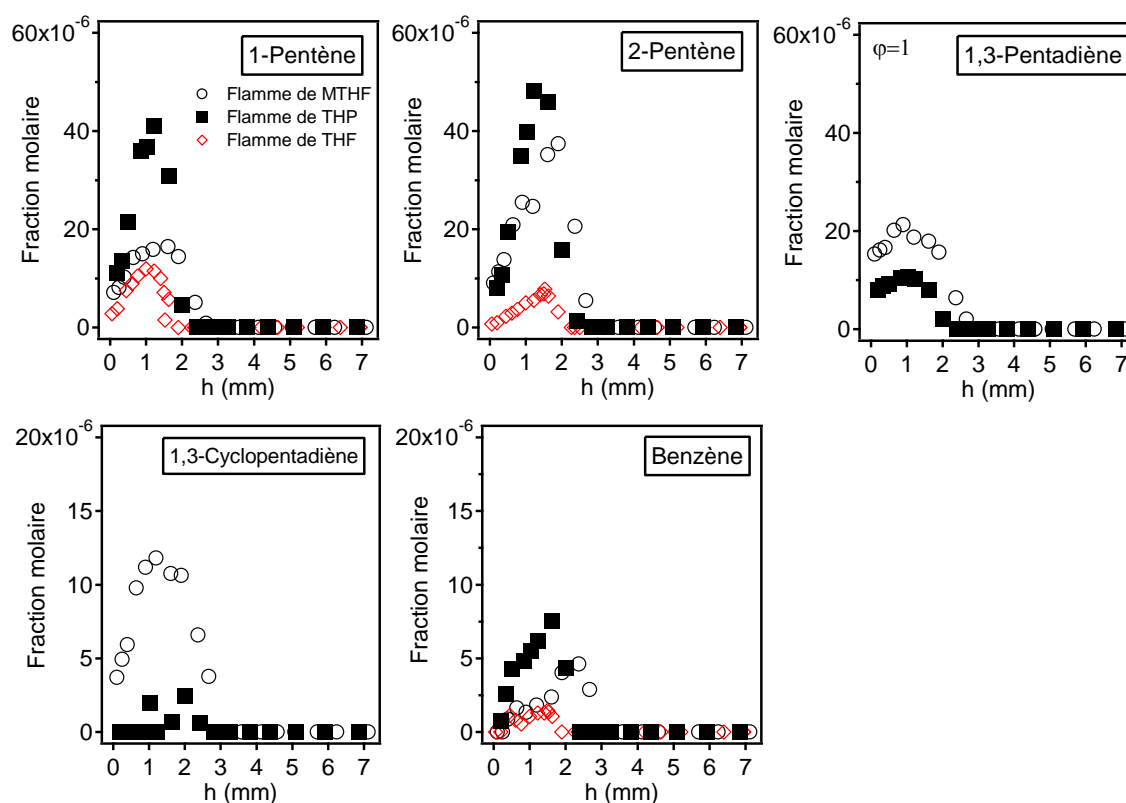


Figure 5.17. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₅-C₆ (φ=1).

Les profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés sont présentés sur les Figures 5.18 à 5.22. Ces figures montrent qu'il y a un grand nombre d'intermédiaires oxygénés détectés dans ces flammes. L'espèce la plus abondante parmi les intermédiaires oxygénés est le formaldéhyde (HCHO) pour les flammes de MTHF, de THP et de THF, tandis que l'acétaldéhyde (CH₃CHO) est le plus important des intermédiaires oxygénés formés dans la flamme d'éthanol (Figure 5.18). Les profils de fraction molaire du

formaldéhyde sont relativement similaires pour les trois flammes de MTHF, de THF et d'éthanol (maximum de l'ordre de 3×10^{-3}). Par contre, ce composé est produit en plus grande quantité dans la flamme de THP (pic de fraction molaire de $4,5 \times 10^{-3}$). Notons que ce composé est un produit primaire de la combustion de ces quatre combustibles (voir Figures 3.19, 5.10, 5.23, 5.24), en particulier dans la flamme de THP où l'élimination de HCHO apparaît dans la plupart des voies de consommation du THP (Figure 5.24). L'acétaldéhyde est également un produit primaire de l'oxydation du MTHF, du THF et de l'éthanol. Ce composé a été mesuré avec des fractions molaires de $1,2 \times 10^{-3}$, $0,7 \times 10^{-3}$ et $0,25 \times 10^{-3}$ respectivement dans les flammes de MTHF, de THP et de THF. Ces valeurs sont très faibles par rapport à celle obtenue en flamme d'éthanol ($5,5 \times 10^{-4}$). L'acétaldéhyde est un produit "spécifique" de la combustion de l'éthanol. Comme nous l'avons analysé dans la section 3.5 du chapitre 3, par métathèses sur la position α , l'éthanol est consommé en grande partie pour donner le radical α -hydroxyéthyle CH_3CHOH , qui réagit principalement par oxydation et par β -scission de la liaison O-H pour former l'acétaldéhyde. Dans le cas de la flamme de MTHF (Figure 5.23), l'acétaldéhyde peut être produit à travers l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur la position C4 donnant le radical 2-méthyltétrahydrofuran-4-yle (MTHF-yl-4). Néanmoins, plusieurs autres voies de consommation du MTHF qui pourraient être plus importantes (en particulier l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur la position C5), rentrent en compétition avec cette voie de réaction.

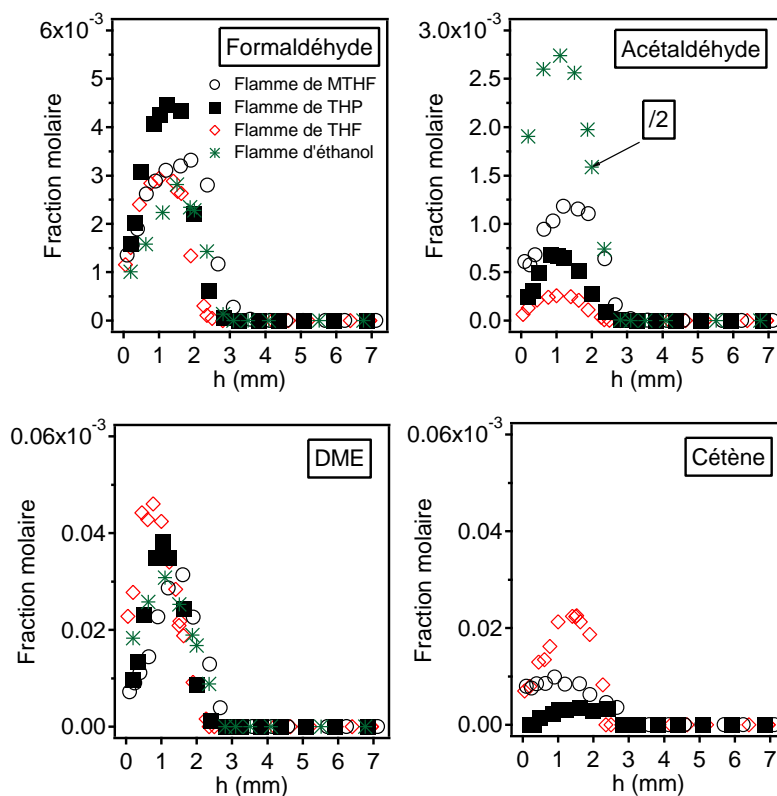


Figure 5.18. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C_1 - C_2 ($\phi=1$).

Les trois autres intermédiaires oxygénés en C_2 détectés sont le diméthyléther (DME, CH_3OCH_3), le cétène (CH_2CO) (Figure 5.18) et l'oxyde d'éthylène (non présenté). Les profils de DME semblent être similaires pour les quatre flammes (MTHF, THP, THF et éthanol). Par contre, la formation du cétène est différente suivant les différentes flammes. La fraction molaire de ce composé décroît de la flamme de THF à celle de MTHF et celle de THP. La formation de ce composé dépend certainement de la structure des combustibles. En effet, dans les flammes de THF et de MTHF, le radical stabilisé par résonance CH_2CHO (qui produit le cétène) est formé par des voies de consommation importantes des réactifs, à savoir les métathèses sur la position C2 (ou C5) du THF donnant le radical THF-yl-2 (Figure 5.10), ou sur la position C5 du MTHF donnant le radical MTHF-yl-5 (Figure 5.23), suivies des β -scissions, tandis que ce radical CH_2CHO n'apparaît pas directement dans les voies de consommation du THP (Figure 5.24).

La Figure 5.19 présente les profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C_3 : deux isomères du C_3H_6O (acétone et propanal) et l'acroléine (contenant une proportion du furane). Cette figure montre que l'acétone est produite beaucoup plus dans la flamme de MTHF (avec pic de fraction molaire de 10×10^{-5}) que dans les autres flammes, tandis que l'acroléine est produite beaucoup plus dans la flamme de THP (avec pic de fraction molaire de 70×10^{-5}). La Figure 5.24 indique que l'acroléine (C_2H_3CHO) est un produit primaire important issu de la combustion du THP. En effet, ce composé peut être produit à partir de l'arrachage de l'atome d'hydrogène sur les positions C2 (ou C6) et C3 (ou C5) du THP (donnant respectivement les radicaux THP-yl-2 et THP-yl-3) suivi de quelques β -scissions (Figure 5.24). Dans le cas de l'acétone, ce composé est souvent formé par des combinaisons entre les radicaux CH_3CO et CH_3 ou entre un atome d'hydrogène et le radical CH_3COCH_2 . Comme le montre la Figure 5.23, à cause de la présence d'un groupe méthyle, ce radical CH_3COCH_2 peut provenir directement du MTHF par l'intermédiaire de la formation du radical 2-méthyltétrahydrofuran-2-yle (MTHF-yl-2) suivie de β -scission. C'est pourquoi l'acétone est produite avec une fraction molaire plus élevée dans la flamme de MTHF que dans les autres flammes.

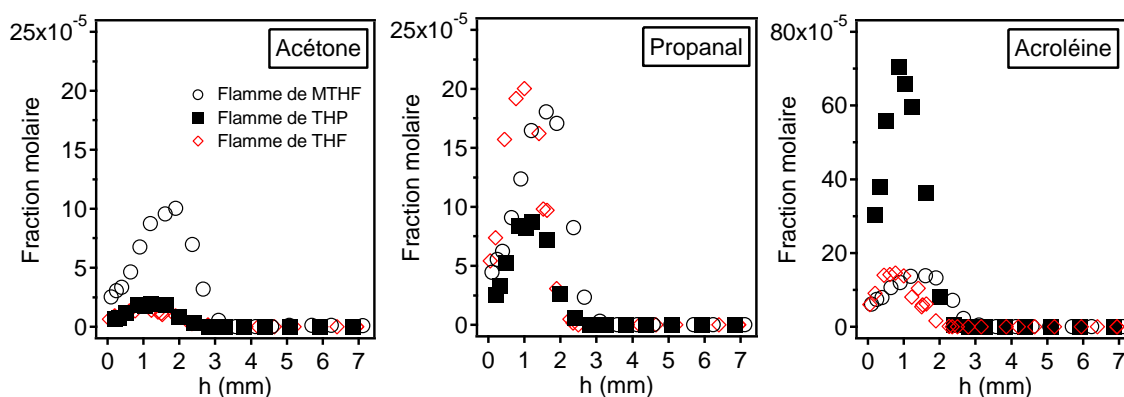


Figure 5.19. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C_3 ($\phi=1$).

Les profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénées en C₄-C₅ sont présentés sur les Figures 5.20 à 5.22. La fraction molaire de ces espèces varie beaucoup en fonction des combustibles. Pour les cinq isomères du C₄H₆O (Figure 5.20), les dihydrofuranes et le cyclopropanecarboxaldéhyde sont moins produits dans les flammes de MTHF et de THP que dans la flamme de THF, tandis que le 2-buténal et la 2-butènone ont une tendance inverse.

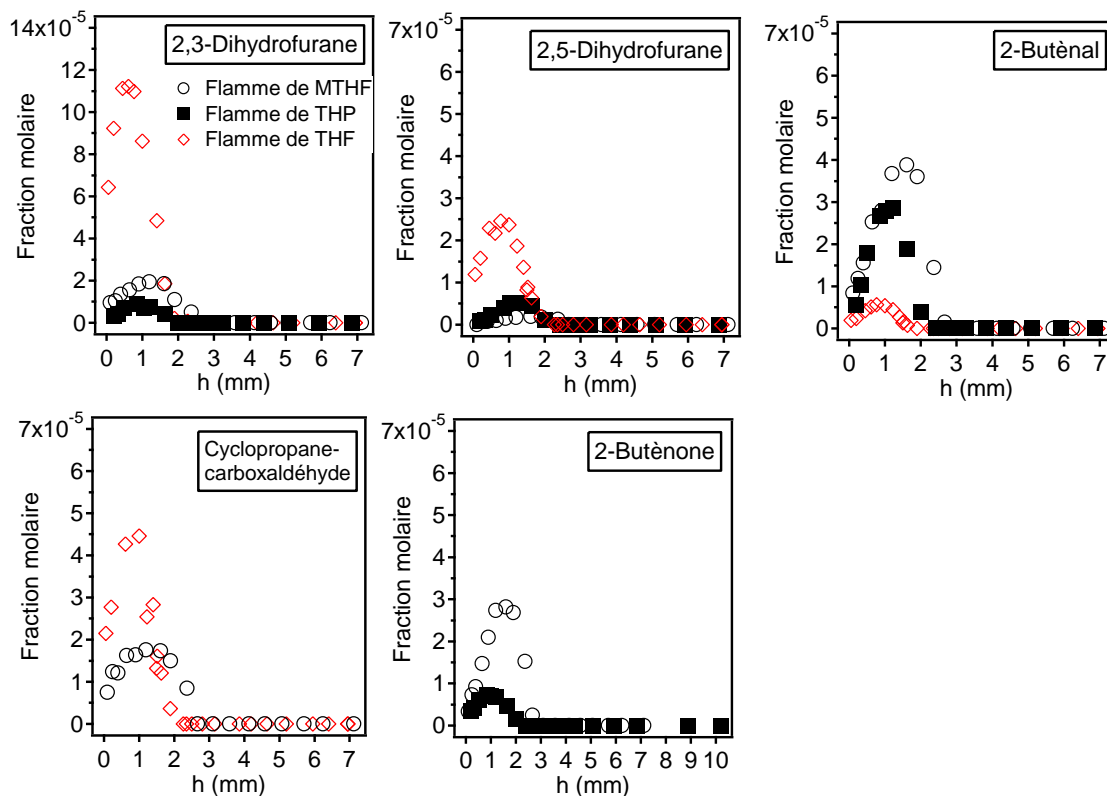


Figure 5.20. Profils de fraction molaire des isomères du C₄H₆O ($\phi=1$).

Il semble que la 2-butanone (C₄H₈O) (Figure 5.21) et le 4-penténal (C₅H₈O) (Figure 5.22) soient les intermédiaires oxygénés les plus importants en C₄ et C₅ lors de la combustion du MTHF car ils sont produits en quantités assez élevées (pics de fraction molaire de 26×10^{-5} et $10,5 \times 10^{-5}$ respectivement) par rapport aux autres espèces. Ces deux composés sont soit non détectables, soit présents en très faible quantité dans les flammes de THF et de THP. Le 4-penténal semble une impureté dans le MTHF si l'on regarde son profil de fraction molaire, mais une vérification en passant le produit pur en GC ne présente pas son pic sur le chromatogramme. Cela laisse penser que ce composé pourrait provenir de réactions hétérogènes possibles à la surface du brûleur. Dans l'oxydation du MTHF, la 2-butanone et le 4-penténal peuvent être produits respectivement par une combinaison $\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{CH}_3$ et par β -scission de la liaison C-H du radical $\text{OCHCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$. Ces deux radicaux CH_2COCH_3 et $\text{OCHCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$

apparaissent dans les voies de décomposition du MTHF (Figure 5.23). C'est pourquoi la 2-butanone et le 4-pentènal ont été détectés avec des fractions molaires plus élevées dans les flammes de MTHF que dans les autres flammes. Le 3,4-dihydropyrane (3,4-DHP) est un produit primaire de la combustion du THP (voir Figure 5.24), mais il est présent en quantité faible (fraction molaire maximale <10 ppm).

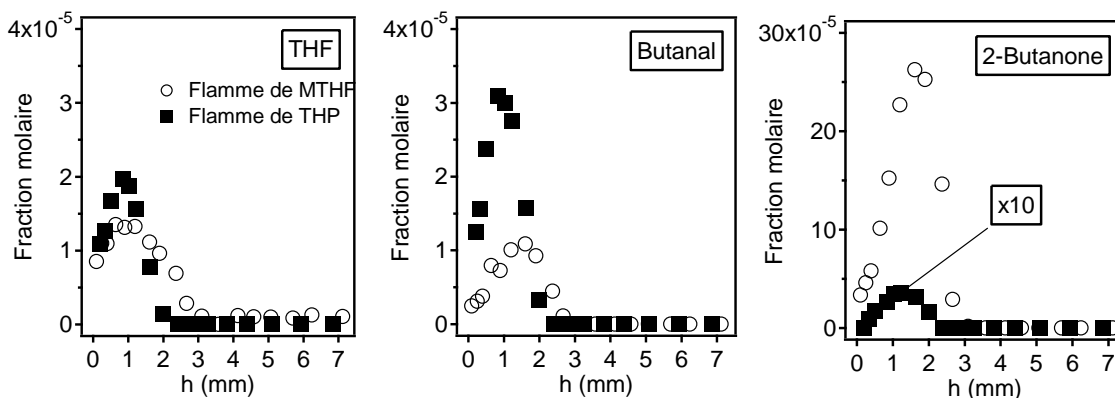


Figure 5.21. Profils de fraction molaire des isomères du C_4H_8O ($\varphi=1$).

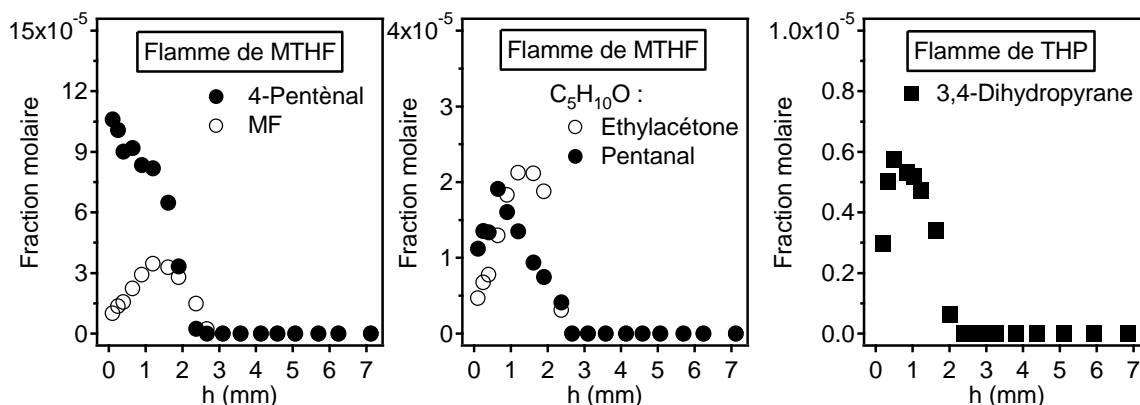


Figure 5.22. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C_5 ($\varphi=1$).

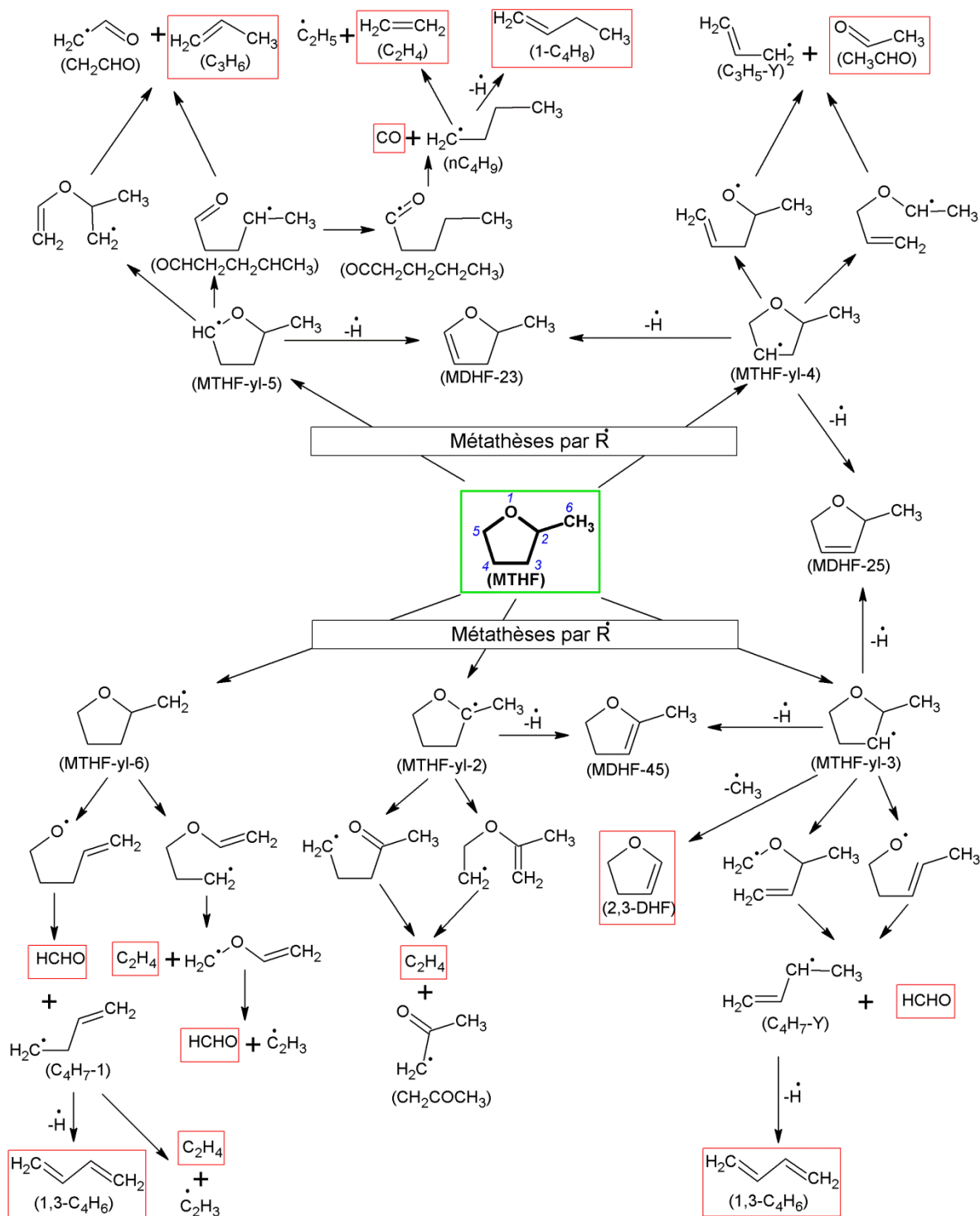


Figure 5.23. Principales voies possibles pour la consommation du MTHF en flamme. Ces voies réactionnelles sont établies en se basant sur la structure chimique du réactif. Parmi les isomérisations, seule l'isomérisation $\text{OCHCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \rightarrow \text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ est présentée (en se basant sur l'analyse de flux de l'oxydation du THF présentée précédemment dans la section 5.2.3). Les combinaisons des radicaux ne sont pas incluses. Les produits dans les carrés ont été détectés expérimentalement.

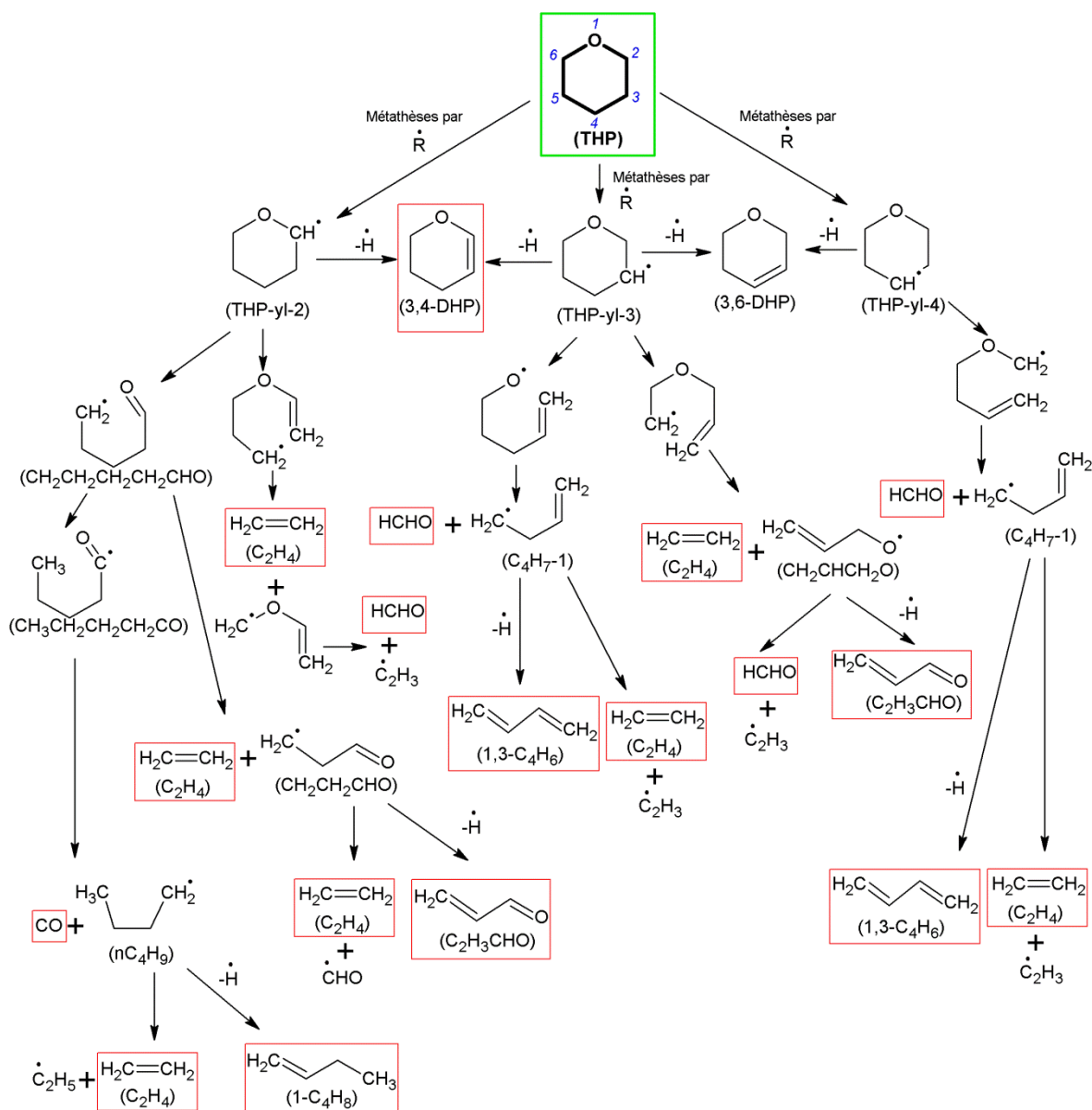


Figure 5.24. Principales voies possibles pour la consommation du THP en flamme. Ces voies réactionnelles sont établies en se basant sur la structure chimique du réactif. Les combinaisons des radicaux ne sont pas incluses dans cette figure. Parmi les isomérisations, seule l'isomérisation $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ est présentée (en se basant sur l'analyse de flux de l'oxydation du THF présentée précédemment dans la section 5.2.3). Les produits dans les carrés ont été détectés expérimentalement.

5.4. Conclusion

Cette étude présente de nouveaux résultats expérimentaux sur la structure de flamme d'une série d'éthers cycliques saturés de la famille du tétrahydrofurane (THF et MTHF) et du tétrahydropyrane (THP) dans les conditions opératoires similaires ($\phi=0,7-1,3$, $P=50$ Torr, dilution=78%, avec le rapport C/O fixé pour chaque richesse).

Les profils de température et de fraction molaire d'environ 36-45 espèces (dont ~12-19 intermédiaires oxygénés) ont été mesurés. Les principales caractéristiques de la combustion de ces trois carburants en flamme sont comparées et discutées en se basant sur l'importance des fractions molaires des produits formés. Les résultats montrent que la fraction molaire des intermédiaires varie fortement en fonction de la structure du combustible, en particulier pour les composés oxygénés. L'éthylène est le plus abondant des intermédiaires, et le formaldéhyde est le plus abondant des intermédiaires oxygénés. L'acétaldéhyde est produit en quantité beaucoup moins importante dans les flammes d'éthers cycliques que dans les flammes d'éthanol. La flamme de THP a une forte tendance à produire du formaldéhyde et de l'acroléine. Pour l'ensemble des produits, les profils de fraction molaire des composés légers non oxygénés (C_4) obtenus dans les flammes d'éthers cycliques symétriques (THF et THP) semblent être similaires. A cause de la présence du groupe méthyle, la chimie de la combustion du MTHF présente certaines différences en comparaison avec le THF et le THP. Les combustibles contenant 5 atomes de carbone (MTHF et THP) favorisent globalement la formation de composés en $C_{\geq 4}$ par rapport au THF (contenant 4 atomes de carbone). Les précurseurs de suies sont produits en très faibles quantités dans les flammes de ces éthers cycliques saturés.

Une première version d'un nouveau mécanisme de l'oxydation du THF est utilisée pour simuler ces résultats expérimentaux. Un degré d'accord satisfaisant a été obtenu entre les résultats expérimentaux et les simulations pour la plupart des espèces importantes obtenues en flamme de THF, même s'il y a encore certaines voies réactionnelles qui ont besoin d'améliorations. Cette comparaison a permis d'utiliser le modèle pour analyser les principales voies réactionnelles lors de la combustion du THF. Nous observons que le THF est principalement consommé par métathèses avec OH, H et O sur la position C2 (ou C5) pour donner le radical tétrahydrofuryle-2 (THF-yl-2). Une voie moins importante dans la consommation du THF concerne les métathèses avec OH, H et O sur la position C3 (ou C4) pour donner le radical tétrahydrofuryle-3 (THF-yl-3).

En outre, deux schémas qualitatifs globaux d'oxydation du MTHF et du THP ont été présentés. Ils ont été utilisés pour expliquer la formation des produits observés en flammes et pour analyser les similitudes ainsi que les différences entre la combustion des combustibles étudiés.

Conclusion générale et perspectives

L'épuisement des réserves pétrolières et l'augmentation de la concentration du gaz à effet de serre CO_2 sont les problèmes les plus importants connus liés à l'utilisation des carburants fossiles. Cette augmentation de la concentration des gaz à effet de serre provoque progressivement une modification du climat à la surface de la planète. Les biocarburants, considérés comme une source d'énergie renouvelable, apparaissent comme un des moyens permettant à la fois une diminution de la dépendance au pétrole et une réduction de l'impact néfaste des moteurs automobiles sur l'environnement.

Le but de ce travail de thèse était l'amélioration de la compréhension de la chimie de la combustion des composés oxygénés présents dans les biocarburants. L'éthanol, le furane et ses dérivés (2-méthylfurane et 2,5-diméthylfurane), le tétrahydrofurane et son dérivé (2-méthyltétrahydrofurane), ainsi que le tétrahydropyrane, ont été choisis comme cibles de cette étude. Il y a très peu de données expérimentales disponibles dans la littérature pour la combustion des éthers cycliques. Dans le cas de l'éthanol, il y a un grand nombre d'études publiées, cependant il est nécessaire d'effectuer des études approfondies afin de prendre en compte la formation de certains polluants détectés récemment lors de la combustion de ce réactif.

Dans ce rapport, nous avons présenté de nouveaux résultats expérimentaux sur la structure de différentes flammes :

- cinq flammes laminaires pré-mélangées éthanol/méthane/oxygène/argon à une pression de 50 Torr ($\sim 6,7$ kPa) : trois flammes d'éthanol pur ($\phi=0,7$; 1 et 1,3), une flamme de méthane dopée par 30% de l'éthanol ($\phi=1$) et une flamme de méthane pur ($\phi=1$). Les produits formés ont été mesurés en utilisant la technique d'analyse par chromatographie en phase gazeuse en ligne.

- six flammes laminaires pré-mélangées contenant des éthers cycliques de la famille du furane (furane, MF et DMF) ($\phi=1,7$; $P=30$ Torr ~ 4 kPa, dilution=50%). Les produits formés ont été mesurés en utilisant parallèlement deux techniques d'analyse : la chromatographie en phase gazeuse en ligne au LRGP-Nancy et la spectrométrie de masse avec ionisation électronique couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire au PC1-Bielefeld.

- huit flammes plates laminaires pré-mélangées contenant des éthers cycliques saturés à une pression de 50 Torr ($\sim 6,7$ kPa) : trois flammes THF/oxygène/argon ($\phi=0,7$; 1 et 1,3), trois flammes MTHF/oxygène/argon ($\phi=0,7$; 1 et 1,3) et deux flammes THP/oxygène/argon ($\phi=1$ et 1,3). Les produits formés ont été mesurés en utilisant la technique d'analyse par chromatographie en phase gazeuse en ligne.

Les profils de température de ces flammes ont été mesurés avec un thermocouple de type B. L'évolution de la fraction molaire en fonction de la hauteur au dessus du brûleur a été mesurée pour un grand nombre de produits formés dans les flammes étudiées : 20

espèces stables en C_0 - C_3 (dont 5 intermédiaires oxygénés) dans les flammes éthanol/méthane/oxygène/argon ; 50-60 espèces stables et radicalaires (dont 18-25 intermédiaires oxygénés) dans les flammes d'éthers cycliques insaturés de la famille du furane ; 36-45 espèces stables (dont 12-19 intermédiaires oxygénés) pour les flammes d'éthers cycliques saturés (THF, MTHF, THP).

Parallèlement à ce travail expérimental, nous avons réalisé une étude cinétique comprenant le développement et la validation de modèles cinétiques détaillés. Tout d'abord, un nouveau modèle pour l'oxydation de l'éthanol à haute température (87 espèces et 760 réactions) a été développé en se basant sur les études récentes concernant les possibles voies réactionnelles mises en jeu lors de l'oxydation de l'éthanol à haute température. Les réactions de formation et de consommation de l'alcool vinylique (éthénol), qui est un polluant détecté récemment dans la flamme d'éthanol, ont été incluses. La tautomérisation acétaldéhyde-éthénol a été étudiée théoriquement. Ensuite, un modèle unique (305 espèces et 1472 réactions) comprenant les sous-mécanismes d'oxydation à haute température de trois éthers cycliques insaturés de la famille du furane (furane, MF et DMF) a été amélioré à partir d'un modèle du DMF récemment développé dans notre équipe. Des améliorations importantes ont été apportées aux sous-mécanismes du furane et du MF. Enfin, un nouveau modèle pour l'oxydation à haute température du THF (221 espèces et 1485 réactions) a été développé (en cours d'amélioration) à l'aide d'une génération automatique par le logiciel EXGAS avec une base de réaction C_0 - C_6 en tenant compte des données cinétiques calculées par des méthodes théoriques par Marco Verdicchio (post-doctorant dans notre équipe). Dans l'ensemble, les modèles ont permis de reproduire avec un accord satisfaisant les profils de fraction molaire d'un grand nombre de produits mesurés en flamme. L'analyse des modèles a permis de connaître les voies réactionnelles prépondérantes dans la consommation des combustibles et la formation des produits, en particulier pour certains polluants comme les aldéhydes et les précurseurs de suie.

Dans le cas du MTHF et du THP, aucun modèle cinétique détaillé n'a été développé au cours de cette thèse. En revanche, en se basant sur l'analyse de flux de l'oxydation du THF et sur la structure chimique des réactifs, nous avons présenté un schéma qualitatif global des principaux chemins réactionnels possibles lors de la combustion du MTHF et du THP afin d'expliquer la formation des produits détectés en flamme.

Pour l'ensemble des résultats, nous extrayons les principales observations suivantes :

- En général, la formation des intermédiaires hydrocarbonés est renforcée avec l'augmentation de la richesse, tandis que celle des intermédiaires oxygénés en dépend moins fortement.

- Plus le nombre d'atomes de carbone contenus dans les combustibles est élevé, plus la formation de composés lourds lors de leur combustion est favorisée.

- L'éthylène est la plus abondante des espèces intermédiaires produites lors de la combustion des combustibles saturés, tandis que l'acétylène est la plus abondante lors de la combustion des combustibles insaturés.

- Comme il était prévisible, les flammes de composés oxygénés comme l'éthanol et les éthers cycliques saturés (THF, THP et MTHF) produisent de très faibles quantités de précurseurs de suie. En revanche, bien que les carburants de la famille du furane (furane, MF et DMF) soient aussi des composés oxygénés, leur tendance à former des précurseurs de suie durant leur combustion est très forte, en particulier lors de la combustion du DMF. Cette tendance inattendue a été observée aussi bien par l'expérience que par la modélisation. Elle doit être gardée à l'esprit avant l'utilisation des carburants de la famille du furane, en particulier le DMF, comme carburants dans le secteur du transport.

- La combustion des combustibles étudiés produit un grand nombre d'aldéhydes qui sont des produits toxiques, en particulier l'acétaldéhyde dans les flammes d'éthanol et de furane, l'acroléine dans les flammes de carburants furaniques et de THP. En outre, le formaldéhyde est souvent mesuré avec une fraction molaire élevée dans les flammes de ces carburants oxygénés comme dans le cas des flammes d'hydrocarbures.

- Dans le cas de l'oxydation de l'éthanol en flamme, les deux voies importantes de la consommation du carburant sont les métathèses sur les positions α et β pour donner l'acétaldéhyde et l'éthylène via la formation des radicaux α - et β -hydroxyéthyles, respectivement. L'éthèno, qui est un polluant détecté récemment dans la flamme d'éthanol, est un produit primaire et principalement formé à partir des radicaux α - et β -hydroxyéthyles par β -scission de la liaison C-H ou par réaction avec l'atome d'hydrogène. Le rapport de branchement des réactions $C_2H_5OH+OH \rightarrow \text{Produits}+H_2O$ influence fortement la formation de l'éthylène mais par contre, il n'affecte significativement ni la formation des autres produits primaires (méthane, formaldéhyde, acétaldéhyde et éthèno), ni la vitesse de flamme.

- Dans le cas de l'oxydation des combustibles furaniques en flamme, l'addition de l'atome d'hydrogène sur le cycle est un processus important pour la consommation de ces combustibles. La contribution des métathèses à la consommation du réactif augmente quand on passe du furane au DMF.



Plusieurs résultats importants ont été obtenus durant ce travail de thèse. Néanmoins, il reste encore beaucoup de travaux à accomplir.

- A court terme :

Il y a un certain nombre de produits quantifiés dans les flammes de carburants furaniques dont les réactions n'ont pas été incluses dans le modèle comme le montrent les Tableaux 4.4, 4.5, et 4.6 du chapitre 4. Il est à noter que la plupart de ces espèces sont des composés oxygénés. Certaines espèces sont des produits toxiques et cancérigènes, tels que la 2-butènone, le 2-buténal, l'*iso*-buténal, la 3-pentèn-2-one, le furfural, etc. En outre, le 2-éthyl-5-méthylfurane (C_7H_8O) et le 2-éthylfurane (C_6H_8O) (détectés en quantités élevées) sont certainement aussi des produits primaires de la combustion du DMF et du MF, respectivement. Ces deux produits peuvent être formés par des combinaisons entre le radical méthyle et le radical 5-méthyl-2-furanylméthyle ou le radical 2-furyméthyle ($furylCH_2$). L'absence de ces réactions peut influencer le comportement global du modèle. Il serait donc nécessaire d'ajouter les réactions de toutes ces espèces dans le modèle cinétique des furanes.

Une fois que le modèle cinétique d'oxydation du THF sera amélioré pour bien reproduire les profils de fraction molaire des espèces formées en flamme, il serait intéressant de simuler les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc et les vitesses de flamme obtenues en brûleur à flamme plate adiabatique dans notre laboratoire.

- A moyen terme :

Des modèles cinétiques détaillés nécessitent d'être développés pour la combustion du MTHF et du THP. Ils seront ensuite validés en simulant les résultats obtenus en flamme durant le présent travail. De la même façon que pour le développement du modèle cinétique du THF, les modèles cinétiques du MTHF et du THP pourront être générés automatiquement à l'aide du logiciel EXGAS, puis corrigé manuellement pour certaines réactions pour tenir compte de la spécificité de la chimie de la combustion des éthers cycliques saturés.

Il serait aussi intéressant d'étudier expérimentalement et numériquement l'oxydation des éthers cycliques dans le domaine de la basse température car l'oxydation à basse température est un processus important pour l'auto-inflammation des carburants. En outre, la combustion à basse température est aujourd'hui une des stratégies importantes pour réduire à la fois les émissions de suie et de NO_x . D'autres réacteurs comme le réacteur parfaitement agité ou le réacteur à écoulement pourraient être mis en œuvre pour étudier l'oxydation dans le domaine de la basse température. Les modèles développés nécessiteront d'être étendus pour couvrir ce domaine de température en ajoutant les réactions spécifiques à la basse température.

- A long terme :

Il serait intéressant d'élargir ce projet en étudiant des flammes d'autres composés oxygénés présents dans les biocarburants, tels que les alcools plus lourds que l'éthanol (butanols, pentanols, hexanols, etc.) ou les esters contenus dans les biodiesels. Une étude expérimentale et numérique sur les flammes de 2,5-diméthyltétrahydrofurane (DMTHF) pourra également être envisagée pour compléter notre série d'études sur la chimie de la combustion des éthers de la famille du tétrahydrofurane.

Par ailleurs, les carburants funaniques ont des propriétés appropriées comme carburants pour le moteur à essence, mais comme nous avons observé ces carburants ont une forte tendance à former des précurseurs de suie lors de leur combustion. Par conséquent, il serait intéressant d'étudier la combustion de ces carburants, en particulier du DMF, en mélange avec des essences (essence modèle ou essences commerciales) pour examiner et étudier leur effet sur la formation de précurseurs de suie. En outre, la réduction des précurseurs de suie lors de la combustion d'un mélange hydrocarbure/composé oxygéné a souvent été expliquée par la diminution de la quantité d'hydrocarbure quand le composé oxygéné est utilisé comme additif, tandis que les effets chimiques impliquant une synergie entre les voies de réactions mises en œuvre par les intermédiaires des deux types de carburant n'étaient pas suffisamment discutés. En ce moment, des études concernant les biocarburants seraient très utiles, en particulier pour améliorer la compréhension fondamentale sur les effets chimiques des biocarburants sur le processus de formation de précurseurs de suie lors de la « co-combustion » des mélanges biocarburants/carburants pétroliers.

Parallèlement, il serait utile d'étudier les effets des carburants oxygénés sur les caractéristiques des particules de suies (taille, structure, distribution de tailles de particules, ect.) formées dans les flammes contenant un mélange carburants pétroliers/carburants oxygénés. Ce type d'étude est intéressant car les effets de la suie sur la santé humaine (maladies respiratoires et cardiaques, ainsi que cancer des poumons) sont plus directement liés à la distribution de taille et à la composition chimique des particules de suie qu'à la masse des particules (Menon et al., 2002), alors que les normes d'émissions actuelles ont été proposées en se basant uniquement sur la masse des particules émises. Par conséquent, une étude détaillée sur la distribution de taille et la composition chimique des particules de suie serait utile pour construire la future réglementation sur les émissions des particules de suie. Des brûleurs pourront être utilisés comme source d'émissions des particules de suie. L'utilisation de brûleurs est plus appropriée, pour étudier la formation de suie, que l'utilisation des systèmes sans flamme (tels que le réacteur à écoulement, le réacteur parfaitement agités ou le tube à onde de choc), car dans un brûleur, la température et la quantité de carburant sont plus proches des conditions requises pour formation de suie. De plus, les systèmes sans flamme mettent souvent en jeu une dilution très importante

éloignée des conditions réelles (McEnally et al., 2006). En outre, un brûleur permet de suivre continuellement l'évolution de la concentration de précurseurs de suie, de la structure et de la taille des particules de suies (Wang, 2011). Pour étudier les caractéristiques des particules de suies, il serait nécessaire d'utiliser, en combinaison avec un brûleur, un dispositif d'analyse des caractéristiques des particules de suies. Il existe actuellement plusieurs techniques fiables pour analyser la caractérisation des particules (Arnal et al., 2013), tels qu'un microscope à force atomique (MFA), un microscope à faisceau d'ions d'hélium (MIH) (Schenk et al., 2013b) ou un microscope électronique à transmission (MET).

Liste des publications et communications issues de cette thèse

A) Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

1. **Tran L.-S.**, Sirjean B., Glaude P.-A., Fournet R., Battin-Leclerc F. *Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels*. Energy 2012, 43, 4-18.
2. **Tran L.-S.**, Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. *An experimental study of the structure of laminar premixed flames of ethanol/methane/oxygen/argon*. Combustion, Explosion, and Shock Waves 2013, 49, 11-18.
3. **Tran L.-S.**, Glaude P.-A., Fournet R., Battin-Leclerc F. *Experimental and modeling study of premixed laminar flames of ethanol and methane*. Energy & Fuels 2013, 27, 2226-2245.
4. Liu D., Togbé C., **Tran L.-S.**, Felsmann D., Oßwald P., Nau P., Koppmann J., Lackner A., Glaude P.-A., Sirjean B., Fournet R., Battin-Leclerc F., Kohse-Höinghaus K. *Combustion chemistry and flame structure of furan group bio-fuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part I: Furan*. Combustion and Flame 2013, DOI:10.1016/j.combustflame.2013.05.028.
5. **Tran L.-S.**, Togbé C., Liu D., Felsmann D., Oßwald P., Glaude P.-A., Sirjean B., Fournet R., Battin-Leclerc F., Kohse-Höinghaus K. *Combustion chemistry and flame structure of furan group bio-fuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part II: 2-Methylfuran*. Combustion and Flame 2013, DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.05.027.
6. Togbé C., **Tran L.-S.**, Liu D., Felsmann D., Oßwald P., Glaude P.-A., Sirjean B., Fournet R., Battin-Leclerc F., Kohse-Höinghaus K. *Combustion chemistry and flame structure of furan group bio-fuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part III: 2,5-Dimethylfuran*. Combustion and Flame 2013, DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.05.026.

B) Communications orales

1. **Tran L.-S.**, Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. *Etude expérimentale et numérique de l'oxydation de l'éthanol en flamme laminaire de pré-mélange*. Journée des doctorants en combustion, Ecole centrale Paris, 15 Décembre 2011.
2. Togbé C., Liu D., **Tran L.-S.**, Felsmann D., Oßwald P., Glaude P.-A., Battin-Leclerc F., Kohse-Höinghaus K. *Combustion chemistry study of furan family in laminar premixed low-pressure flames using molecular beam mass spectrometry*. The 3rd Annual COST Meeting, 05-07 Septembre 2012, Sofia, Bulgarie (par C. Togbé).
3. **Tran L.-S.**, Togbé C., Liu D., Felsmann D., Oßwald P., Glaude P.-A., Sirjean B., Fournet R., Battin-Leclerc F., Kohse-Höinghaus K. *Soot precursor formation in the combustion of furans*. COST Joint Working Group Meeting "Soot and PAHs", 10-12 Avril 2013, Sorrento, Italie (par P.-A. Glaude).
4. **Tran L.-S.**, Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. *Experimental study of pollutants formation in laminar premixed flames of tetrahydrofuran family fuels*. The 8th U.S. National Combustion Meeting (Combustion Institute), 19-22 Mai 2013, Salt Lake City, Etats-Unis (+Article de conférence No. 070RK-0028, 15 pages).

5. **Tran L.-S.**, Togbé C., Liu D., Felsmann D., Oßwald P., Glaude P.-A., Sirjean B., Fournet R., Battin-Leclerc F., Kohse-Höinghaus K. *Experimental and modeling study of combustion chemistry of furan family in laminar premixed low-pressure flames*. The 2nd COST Topical Workshop : Kinetic studies using laminar flames, 25 Juin 2013, Lund, Suède.
6. **L.-S. Tran**, M. Verdicchio, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc. *Experimental study of pollutants formation in laminar premixed flames of tetrahydrofuran family fuels*. The 4rd Annual COST, 16-18 Septembre 2013, Perugia, Italie (par F. Battin-Leclerc).

C) Communications par affiche

1. **Tran L.-S.**, Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. *Study of the structure of laminar premixed flames of ethanol*. Réunion du groupe français de cinétique et photochimie, 30-31 Mai 2011, PC2A Lille.
2. **Tran L.-S.**, Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. *Experimental study of the structure of laminar premixed flames of ethanol/methane/oxygen/argon*. The 7th International Seminar on Flame Structure (7ISFS) and First Young Researchers' School on Flame Study, 11-19 Juillet 2011, Novosibirsk, Russie.
3. **Tran L.-S.**, Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. *Experimental study of the structure of laminar premixed flames of Tetrahydrofuran/Oxygen/Argon*. The 34th International Symposium on Combustion, 29 Juillet - 3 Août 2012, Varsovie, Pologne.
4. **Tran L.-S.**, Togbé C., Liu D., Felsmann D., Oßwald P., Glaude P.-A., Battin-Leclerc F., Kohse-Höinghaus K. *Study of the structure of laminar premixed flames of Methyl Furan/Oxygen/Argon using molecular-beam mass spectrometry*. The 34th International Symposium on Combustion, 29 Juillet - 3 Août 2012, Varsovie, Pologne.
5. Togbé C., **Tran L.-S.**, Liu D., Felsmann D., Oßwald P., Glaude P.-A., Sirjean B., Fournet R., Battin-Leclerc F., Kohse-Höinghaus K. *Experimental study of laminar premixed 2,5-dimethylfuran/oxygen/argon flames - Formation of pollutants*. The 3^{4th} International Symposium on Combustion, 29 Juillet - 3 Août 2012, Varsovie, Pologne.
6. Liu D., Togbé C., **Tran L.-S.**, Felsmann D., Oßwald P., Glaude P.-A., Battin-Leclerc F., Kohse-Höinghaus K. *Combustion chemistry study of Furan in laminar premixed low-pressure flames using molecular beam mass spectrometry*. The 34th International Symposium on Combustion, 29 Juillet - 3 Août 2012, Varsovie, Pologne.
7. **Tran L.-S.**, Togbé C., Liu D., Felsmann D., Oßwald P., Glaude P.-A., Battin-Leclerc F., Kohse-Höinghaus K. *Study of the combustion chemistry of 2-methyl furan in laminar premixed flames using molecular-beam mass spectrometry*. The 3rd Annual COST Meeting, 05-07 Septembre 2012, Sofia, Bulgarie.
8. **Tran L.-S.**, Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. *Etude expérimentale de la structure de flamme laminaire pré-mélangée d'éthanol/méthane/oxygène/argon*. Séminaire de l'Ecole Doctorale RP2E, 17 Janvier 2013, Nancy (+Article de séminaire, 7 pages).
9. **Tran L.-S.**, Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. *Combustion de l'éthanol en flamme*. Doctoriales de Lorraine 2013 (auditoire de non spécialistes), 7-12 Avril 2013, Ventron-Vosges.

10. **Tran L.-S.**, Verdicchio M., Sirjean B., Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. *Experimental and modeling study of the structure of laminar premixed flames of Tetrahydrofuran/Oxygen/Argon*. The 6th European Combustion Meeting (Combustion Institute), 25-28 Juin 2013, Lund, Suède (+Article de conférence, No. P1-8, 6 pages).
11. Verdicchio M., **Tran L.-S.**, Sirjean B., Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. *Kinetic modeling of high temperature oxydation of tetrahydrofuran*. The 4rd Annual COST, 16-18 Septembre 2013, Perugia, Italie.

Références bibliographiques

- Aboussi, B., 1991. Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation de l'éthanol. Thèse de l'Université d'Orléans, Orléans.
- Agarwal, A.K., 2007. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Prog. Energy Combust. Sci.* 33, 233–271.
- Al-Hasan, M., 2003. Effect of ethanol-unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emission. *Energy Conv. Manag.* 44, 1547–1561.
- Alain, D., 2008. La biomasse énergie : définitions, ressources, usages. Dunod, Paris.
- Arnal, C., Alfè, M., Gargiulo, V., Ciajolo, A., Alzueta, M.U., Millera, A., Bilbao, R., 2013. Chapter 13 : Characterization of Soot, in: *Cleaner Combustion - Developing Detailed Chemical Kinetic Models, Green Energy and Technology*. Editeurs : Battin-Leclerc F., Blurock E., Simmie J.M. Springer London Ltd.
- Atkinson, R., 1986. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* 86, 69–201.
- Ballerini, D., 2006. Les biocarburants : état des lieux, perspectives et enjeux du développement. Technip, Paris.
- Ballerini, D., 2007. Le plein de biocarburants ? Enjeux et réalités. Technip, Paris.
- Battin-Leclerc, F., 2009. Chimie de la combustion - Auto-inflammation des carburants. *Techniques de l'Ingénieur*, REF BE 8318.
- Baulch, D.L., Bowman, C.T., Cobos, C.J., Cox, R.A., Just, T., Kerr, J.A., Pilling, M.J., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R.W., Warnatz, J., 2005. Evaluated kinetic data for combustion modeling : supplement II. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34, 757–1397.
- Belmekki, N., Glaude, P.A., Da Costa, I., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2002. Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butyne and 2-butyne. *Int. J. Chem. Kinet.* 34, 172–183.
- Bhargava, A., Westmoreland, P.R., 1998. Measured flame structure and kinetics in a fuel-rich ethylene flame. *Combust. Flame* 113, 333–347.
- Blank, B., Fischer, H., 1973. Chemically induced dynamic nuclear polarization XI. Intermediary vinyl alcohol during photochemical reactions of acetaldehyde and of acetoin. *Helv. Chim. Acta* 56, 506–510.
- Bonne, U., Grewer, T., Wagner, H.G., 1960. Messungen in der reaktionszone von wasserstoff - sauerstoff- und methan - sauerstoff-flammen. *Z. Physik. Chem.* 26, 93–110.
- Bott, J.F., Cohen, N., 1991. A shock-tube study of the reactions of the hydroxyl radical with several combustion species. *Int. J. Chem. Kinet.* 23, 1075–1094.
- Bounaceur, R., Da Costa, I., Fournet, R., Billaud, F., Battin-Leclerc, F., 2005. Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *Int. J. Chem. Kinet.* 37, 25–49.
- Bradley, D., Lawes, M., Mansour, M.S., 2009. Explosion bomb measurements of ethanol-air laminar gaseous flame characteristics at pressures up to 1.4 MPa. *Combust. Flame* 156, 1462–1470.
- Broust, F., Girard, P., Van de Steene, L., 2013. Biocarburants de seconde génération et bioraffinerie. *Techniques de l'Ingénieur*, REF RE110.

- Broustail, G., Halter, F., Seers, P., Moreac, G., Mounaim-Rousselle, C., 2013. Experimental determination of laminar burning velocity for butanol/iso-octane and ethanol/iso-octane blends for different initial pressures. *Fuel* 106, 310–317.
- Broustail, G., Seers, P., Halter, F., Moreac, G., Mounaim-Rousselle, C., 2011. Experimental determination of laminar burning velocity for butanol and ethanol iso-octane blends. *Fuel* 90, 1–6.
- Buda, F., Bounaceur, R., Warth, V., Glaude, P., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2005. Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C4 to C10 between 600 and 1200 K. *Combust. Flame* 142, 170–186.
- Bünger, J., Krahl, J., Baum, K., Schröder, O., Müller, M., Westphal, G., Ruhnau, P., Schulz, T.G., Hallier, E., 2000. Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel. *Arch. Toxicol.* 74, 490–498.
- Caglar, E., 2007. Biodiesel production using co-solvent. European Congress of Chemical Engineering-6 (ECCE-6), 16-20 September 2007, Copenhagen.
- Campos-Fernandez, J., Arnal, J.M., Gomez, J., Lacalle, N., Pilar Dorado, M., 2013. Performance tests of a diesel engine fueled with pentanol/diesel fuel blends. *Fuel* 107, 866–872.
- Cancino, L.R., Fikri, M., Oliveira, A. a. M., Schulz, C., 2010. Measurement and chemical kinetics modeling of shock-induced ignition of ethanol-air mixtures. *Energy Fuels* 24, 2830–2840.
- Carr, S.A., Blitz, M.A., Seakins, P.W., 2011. Site-specific rate coefficients for reaction of OH with ethanol from 298 to 900 K. *J. Phys. Chem. A* 115, 3335–3345.
- Cavanagh, J., Cox, R.A., Olson, G., 1990. Computer modeling of cool flames and ignition of acetaldehyde. *Combust. Flame* 82, 15–39.
- Ceviz, M.A., Yuksel, F., 2005. Effects of ethanol-unleaded gasoline blends on cyclic variability and emissions in an SI engine. *Appl. Therm. Eng.* 25, 917–925.
- Chisti, Y., 2007. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Adv.* 25, 294–306.
- Cooke, D.F., Dodson, M.G., Williams, A., 1971. A shock-tube study of the ignition of methanol and ethanol with oxygen. *Combust. Flame* 16, 233–236.
- Cool, T.A., Nakajima, K., Mostefaoui, T.A., Qi, F., McIlroy, A., Westmoreland, P.R., Law, M.E., Poisson, L., Peterka, D.S., Ahmed, M., 2003. Selective detection of isomers with photoionization mass spectrometry for studies of hydrocarbon flame chemistry. *J. Chem. Phys.* 119, 8356–8365.
- Cooney, C.P., Yeliana, Worm, J.J., Naber, J.D., 2009. Combustion characterization in an internal combustion engine with ethanol-gasoline blended fuels varying compression ratios and ignition timing. *Energy Fuels* 23, 2319–2324.
- Da Silva, G., Bozzelli, J.W., 2006. Enthalpies of formation, bond dissociation energies, and molecular structures of the n-aldehydes (acetaldehyde, propanal, butanal, pentanal, hexanal, and heptanal) and their radicals. *J. Phys. Chem. A* 110, 13058–13067.
- Da Silva, G., Bozzelli, J.W., Liang, L., Farrell, J.T., 2009. Ethanol oxidation : kinetics of the alpha-hydroxyethyl radical + O₂ reaction. *J. Phys. Chem. A* 113, 8923–8933.
- Da Silva, G., Kim, C.-H., Bozzelli, J.W., 2006. Thermodynamic properties (enthalpy, bond energy, entropy, and heat capacity) and internal rotor potentials of vinyl alcohol,

- methyl vinyl ether, and their corresponding radicals. *J. Phys. Chem. A* 110, 7925–7934.
- Dagaut, P., Boettner, J., Cathonnet, M., 1992. Kinetic modeling of ethanol pyrolysis and combustion. *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* 89, 867–884.
- Dagaut, P., McGuinness, M., Simmie, J.M., Cathonnet, M., 1997. The ignition and oxidation of tetrahydropyran : experiments and kinetic modeling. *Combust. Sci. Technol.* 129, 1–16.
- Dagaut, P., McGuinness, M., Simmie, J.M., Cathonnet, M., 1998. The ignition and oxidation of tetrahydrofuran : experiments and kinetic modeling. *Combust. Sci. Technol.* 135, 3–29.
- Dagaut, P., Reuillon, M., Cathonnet, M., 1994. High-pressure oxidation of liquid fuels from low to high-temperature .2. Mixtures of n-heptane and isooctane. *Combust. Sci. Technol.* 103, 315–336.
- Dagaut, P., Togbe, C., 2008. Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of ethanol-gasoline surrogate mixtures (E85 surrogate) in a jet-stirred reactor. *Energy Fuels* 22, 3499–3505.
- Dagaut, P., Togbé, C., 2010. Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of ethanol-n-heptane mixtures in a jet-stirred reactor. *Fuel* 89, 280–286.
- Dayma, G., 2003. Etude de l'oxydation et de la combustion de précurseurs de suies. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- De Vries, J., Lowry, W.B., Serinyel, Z., Curran, H.J., Petersen, E.L., 2011. Laminar flame speed measurements of dimethyl ether in air at pressures up to 10 atm. *Fuel* 90, 331–338.
- Dean, A.M., Bozzelli, J.W., 2000. Combustion chemistry of nitrogen, in gas-phase combustion chemistry. W.C. Gardiner, Jr., New York.
- Dillon, T.J., Holscher, D., Sivakumaran, V., Horowitz, A., Crowley, J.N., 2005. Kinetics of the reactions of HO with methanol (210–351 K) and with ethanol (216–368 K). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 349–355.
- Dirrenberger, P., Glaude, P.A., Bounaceur, R., Le Gall, H., da Cruz, A.P., Konnov, A.A., Battin-Leclerc, F., 2014. Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol. *Fuel* 115, 162–169.
- Dirrenberger, P., Le Gall, H., Bounaceur, R., Herbinet, O., Glaude, P.-A., Konnov, A., Battin-Leclerc, F., 2011. Measurements of Laminar Flame Velocity for Components of Natural Gas. *Energy Fuels* 25, 3875–3884.
- Djokic, M., Carstensen, H.-H., Van Geem, K.M., Marin, G.B., 2013. The thermal decomposition of 2,5-dimethylfuran. *Proc. Combust. Inst.* 34, 251–258.
- DOE, 1999. P-series Fuels Part II. Federal Register 64, 26822–26829.
- Dubnikova, F., Lifshitz, A., 2002. Isomerization of 2,3-dihydrofuran and 5-methyl-2,3-dihydrofuran : quantum chemical and kinetics calculations. *J. Phys. Chem. A* 106, 1026–1034.
- Dunphy, M., Simmie, J., 1991. High-temperature oxidation of ethanol .1. Ignition delays in shock-waves. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* 87, 1691–1696.
- Dunphy, M.P., Patterson, P.M., Simmie, J.M., 1991. High-temperature oxidation of ethanol. Part 2. Kinetic modelling. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87, 2549–2559.

- Egolfopoulos, F.N., Du, D.X., Law, C.K., 1992. A study on ethanol oxidation kinetics in laminar premixed flames, flow reactors, and shock tubes. Symposium (International) on Combustion 24, 833–841.
- Eisazadeh-Far, K., Moghaddas, A., Al-Mulki, J., Metghalchi, H., 2011. Laminar burning speeds of ethanol/air/diluent mixtures. Proc. Combust. Inst. 33, 1021–1027.
- Erlenmeyer, E., 1880. Ueber Phenylbrommilchsäure. Ber. Dtsch. Chem. Ges 13, 305–310.
- Esarte, C., Millera, A., Bilbao, R., Alzueta, M.U., 2010. Effect of ethanol, dimethylether, and oxygen, when mixed with acetylene, on the formation of soot and gas products. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 6772–6779.
- Feller, D., Simmie, J.M., 2012. High-level ab initio enthalpies of formation of 2,5-dimethylfuran, 2-methylfuran, and furan. J. Phys. Chem. A 116, 11768–11775.
- Fournet, R., Bauge, J.C., Battin-Leclerc, F., 1999. Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene. Int. J. Chem. Kinet. 31, 361–379.
- Frassoldati, A., Faravelli, T., Ranzi, E., Kohse-Höinghaus, K., Westmoreland, P.R., 2011. Kinetic modeling study of ethanol and dimethyl ether addition to premixed low-pressure propene-oxygen-argon flames. Combust. Flame 158, 1264–1276.
- Friese, P., Simmie, J.M., Olzmann, M., 2013. The reaction of 2,5-dimethylfuran with hydrogen atoms - An experimental and theoretical study. Proc. Combust. Inst. 34, 233–239.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., et al., 2003. Gaussian 03. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., et al., 2009. Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- Fulle, D., Dib, A., Kiefer, J.H., Zhang, Q., Yao, J., Kern, R.D., 1998. Pyrolysis of furan at low pressures: vibrational relaxation, unimolecular dissociation, and incubation times. J. Phys. Chem. A 102, 7480–7486.
- Galano, A., Alvarez-Idaboy, J.R., Bravo-Perez, G., Ruiz-Santoyo, M.E., 2002. Gas phase reactions of C₁-C₄ alcohols with the OH radical: a quantum mechanical approach. Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 4648–4662.
- Gasnot, L., 2000. Structures de flammes plates laminaires et prémélangées: analyses par techniques de prélèvement. Septième Ecole de Combustion, 24-30 mai 2000, Mont Saint Odile.
- Geilen, F.M.A., Engendahl, B., Harwardt, A., Marquardt, W., Klankermayer, J., Leitner, W., 2010. Selective and flexible transformation of biomass-derived platform chemicals by a multifunctional catalytic system. Angew. Chem.-Int. Edit. 49, 5510–5514.
- Gerasimov, I.E., Knyazkov, D.A., Yakimov, S.A., Bolshova, T.A., Shmakov, A.G., Korobeinichev, O.P., 2012. Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol. Combust. Flame 159, 1840–1850.
- Grana, R., Frassoldati, A., Faravelli, T., Niemann, U., Ranzi, E., Seiser, R., Cattolica, R., Seshadri, K., 2010. An experimental and kinetic modeling study of combustion of isomers of butanol. Combust. Flame 157, 2137–2154.
- Grela, M.A., Amorebieta, V.T., Colussi, A.J., 1985. Very low pressure pyrolysis of furan, 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran. The stability of the furan ring. J. Phys. Chem. 89, 38–41.

- Gueniche, H.A., 2007. Compréhension de la formation des suies : étude de la combustion de précurseurs des cycles aromatiques en flamme laminaire prémélangée. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Gueniche, H.A., Biet, J., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Lederc, F., 2009. A comparative study of the formation of aromatics in rich methane flames doped by unsaturated compounds. *Fuel* 88, 1388–1393.
- Gueniche, H.A., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2007. Rich premixed laminar methane flames doped by light unsaturated hydrocarbons. II. 1,3-Butadiene. *Combust. Flame* 151, 245–261.
- Gülder, Ö.L., 1982. Laminar burning velocities of methanol, ethanol and isooctane-air mixtures. *Symposium (International) on Combustion* 19, 275–281.
- Haas, F.M., Chaos, M., Dryer, F.L., 2009. Low and intermediate temperature oxidation of ethanol and ethanol-PRF blends : an experimental and modeling study. *Combust. Flame* 156, 2346–2350.
- Harper, M.R., Van Geem, K.M., Pyl, S.P., Marin, G.B., Green, W.H., 2011. Comprehensive reaction mechanism for n-butanol pyrolysis and combustion. *Combust. Flame* 158, 16–41.
- Hartlieb, A.T., Atakan, B., Kohse-Hoinghaus, K., 2000. Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame. *Combust. Flame* 121, 610–624.
- He, B.Q., Wang, H.X., Hao, J.M., Yan, X.G., Xiao, H.H., 2003. A study on emission characteristics of an EFI engine with ethanol blended gasoline fuels. *Atmos. Environ.* 37, 949–957.
- He, J., Zhang, W., 2011. Techno-economic evaluation of thermo-chemical biomass-to-ethanol. *Appl. Energy* 88, 1224–1232.
- Herbinet, O., Battin-Leclerc, F., Bax, S., Le Gall, H., Glaude, P.-A., Fournet, R., Zhou, Z., Deng, L., Guo, H., Xie, M., Qi, F., 2011a. Detailed product analysis during the low temperature oxidation of n-butane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 296–308.
- Herbinet, O., Bax, S., Glaude, P.-A., Carre, V., Battin-Leclerc, F., 2011b. Mass spectra of cyclic ethers formed in the low-temperature oxidation of a series of n-alkanes. *Fuel* 90, 528–535.
- Hess, W.P., Tully, F.P., 1988. Catalytic conversion of alcohols to alkenes by OH. *Chem. Phys. Lett.* 152, 183–189.
- Hippler, H., Viskolcz, B., 2000. Addition complex formation vs. direct abstraction in the OH+C₂H₄ reaction. *PCCP Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 3591–3596.
- Hoehlein, G., Freeman, G.R., 1970. Radiation-sensitized pyrolysis of diethyl ether. Free-radical reaction rate parameters. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6118–6125.
- Hore, N.R., Russell, D.K., 2004. The thermal decomposition of 5-membered rings : a laser pyrolysis study. *New J. Chem.* 28, 606–613.
- Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A., 2006. Synthesis of transportation fuels from biomass : chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* 106, 4044–4098.
- Husson, B., Bounaceur, R., Tanaka, K., Ferrari, M., Herbinet, O., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., Crochet, M., Vanhove, G., Minetti, R., Tobin, C.J., Yasunaga, K., Simmie, J.M., Curran, H.J., Niass, T., Mathieu, O., Ahmed, S.S., 2012. Experimental and modeling study of the oxidation of n-butylbenzene. *Combust. Flame* 159, 1399–1416.

- Husson, B., Ferrari, M., Herbinet, O., Ahmed, S.S., Glaude, P.-A., Battin-Leclerc, F., 2013. New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation. *Proc. Combust. Inst.* 34, 325–333.
- Huynh, L.K., Zhang, H.R., Zhang, S., Eddings, E., Sarofim, A., Law, M.E., Westmoreland, P.R., Truong, T.N., 2009. Kinetics of enol formation from reaction of OH with propene. *J. Phys. Chem. A* 113, 3177–3185.
- Ingham, T., Walker, R.W., Woolford, R.E., 1994. Kinetic parameters for the initiation reaction $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R} + \text{HO}_2$. *Symposium (International) on Combustion* 25, 767–774.
- Jacobson, M.Z., 2007. Effects of ethanol (E85) versus gasoline vehicles on cancer and mortality in the United States. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4150–4157.
- Jimenez, E., Gilles, M.K., Ravishankara, A.R., 2003. Kinetics of the reactions of the hydroxyl radical with CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ between 235 and 360 K. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 157, 237–245.
- John, R.P., Anisha, G.S., Nampoothiri, K.M., Pandey, A., 2011. Micro and macroalgal biomass: a renewable source for bioethanol. *Bioresour. Technol.* 102, 186–193.
- Kasper, T., Lucassen, A., Jasper, A.W., Li, W., Westmoreland, P.R., Kohse-Höinghaus, K., Yang, B., Wang, J., Cool, T.A., Hansen, N., 2011. Identification of tetrahydrofuran reaction pathways in premixed flames. *Z. Physik. Chem.* 225, 1237–1270.
- Kasper, T.S., Oßwald, P., Kamphus, M., Kohse-Höinghaus, K., 2007. Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry. *Combust. Flame* 150, 220–231.
- Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., 1993. Chemkin II: a fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Sandia Laboratories Report. No. SAND-89-8009B.
- Kent, J.H., 1970. A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples. *Combust. Flame* 14, 279–282.
- Keskin, A., Yasar, A., Resitoglu, I., Akar, M.A., Sugoðu, I., 2013. The Influence of Diesel Fuel-biodiesel-ethanol-butanol Blends on the Performance and Emission Characteristics of a Diesel Engine. *Energy Sources Part A-Recovery Util. Environ. Eff.* 35, 1873–1881.
- Klippenstein, S.J., Harding, L.B., Georgievskii, Y., 2007. On the formation and decomposition of C_7H_8 . *Proc. Combust. Inst.* 31, 221–229.
- Klute, C.H., Walters, W.D., 1946. The thermal decomposition of tetrahydrofuran. *J. Am. Chem. Soc.* 68, 506–511.
- Kohse-Höinghaus, K., Oßwald, P., Cool, T.A., Kasper, T., Hansen, N., Qi, F., Westbrook, C.K., Westmoreland, P.R., 2010. Biofuel combustion chemistry: from ethanol to biodiesel. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 49, 3572–3597.
- Kohse-Höinghaus, K., Oßwald, P., Struckmeier, U., Kasper, T., Hansen, N., Taatjes, C.A., Wang, J., Cool, T.A., Gon, S., Westmoreland, P.R., 2007. The influence of ethanol addition on premixed fuel-rich propene-oxygen-argon flames. *Proc. Combust. Inst.* 31, 1119–1127.
- Konnov, A.A., 2009. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism. *Combust. Flame* 156, 2093–2105.

- Konnov, A.A., Barnes, F.J., Bromly, J.H., Zhu, J.N., Zhang, D.K., 2005. The pseudo-catalytic promotion of nitric oxide oxidation by ethane at low temperatures. *Combust. Flame* 141, 191–199.
- Konnov, A.A., Meuwissen, R.J., de Goey, L.P.H., 2011. The temperature dependence of the laminar burning velocity of ethanol flames. *Proc. Combust. Inst.* 33, 1011–1019.
- Korobeinichev, O.P., Yakimov, S.A., Knyazkov, D.A., Bolshova, T.A., Shmakov, A.G., Yang, J., Qi, F., 2011. A study of low-pressure premixed ethylene flame with and without ethanol using photoionization mass spectrometry and modeling. *Proc. Combust. Inst.* 33, 569–576.
- Labbe, N.J., Seshadri, V., Kasper, T., Hansen, N., Oßwald, P., Westmoreland, P.R., 2013. Flame chemistry of tetrahydropyran as a model heteroatomic biofuel. *Proc. Combust. Inst.* 34, 259–267.
- Lam, M.K., Lee, K.T., 2013. Catalytic transesterification of high viscosity crude microalgae lipid to biodiesel: effect of co-solvent. *Fuel Process. Technol.* 110, 242–248.
- Lange, J.-P., van der Heide, E., van Buijtenen, J., Price, R., 2012. Furfural - A promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem* 5, 150–166.
- Lapuerta, M., Armas, O., Herreros, J.M., 2008. Emissions from a diesel-bioethanol blend in an automotive diesel engine. *Fuel* 87, 25–31.
- Lee, C., Vranckx, S., Heufer, K.A., Khomik, S.V., Uygun, Y., Olivier, H., Fernandez, R.X., 2012. On the chemical kinetics of ethanol oxidation: shock tube, rapid compression machine and detailed modeling study. *Z. Physik. Chem.* 226, 1–28.
- Leplat, N., Dagaut, P., Togbe, C., Vandooren, J., 2011. Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames and in jet-stirred reactor. *Combust. Flame* 158, 705–725.
- Leplat, N., Seydi, A., Vandooren, J., 2008. An experimental study of the structure of a stoichiometric ethanol/oxygen/argon flame. *Combust. Sci. Technol.* 180, 519–532.
- Leppard, W.R., 1987. The autoignition chemistry of n-butane: an experimental study. *SAE transactions* 96, 934–957.
- Leppard, W.R., 1989. A comparison of olefin and paraffin autoignition chemistries: a motored-engine study. *SAE transactions* 98, 879–904.
- Leppard, W.R., 1991. Autoignition chemistries of octane-enhancing ethers and cyclic ethers: a motored engine study. *SAE Transactions* 100, 589–604.
- Li, J., 2004. Experimental and numerical studies of ethanol chemical kinetics. Thèse de l'Université de Princeton.
- Li, J., Kazakov, A., Chaos, M., Dryer, F.L., 2007. Chemical kinetics of ethanol oxidation. The 5th U.S. Combustion Meeting (Combustion Institut), San Diego, CA.
- Li, W., Law, M.E., Westmoreland, P.R., Kasper, T., Hansen, N., Kohse-Höinghaus, K., 2011. Multiple benzene-formation paths in a fuel-rich cyclohexane flame. *Combust. Flame* 158, 2077–2089.
- Liao, S.Y., Jiang, D.M., Huang, Z.H., Zeng, K., Cheng, Q., 2007. Determination of the laminar burning velocities for mixtures of ethanol and air at elevated temperatures. *Appl. Therm. Eng.* 27, 374–380.

- Lifshitz, A., Bidani, M., Bidani, S., 1986a. Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. 3. Pyrolysis of furan behind reflected shocks. *J. Phys. Chem.* 90, 5373–5377.
- Lifshitz, A., Bidani, M., Bidani, S., 1986b. Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. 2. Pyrolysis of tetrahydrofuran behind reflected shocks. *J. Phys. Chem.* 90, 3422–3429.
- Lifshitz, A., Bidani, M., Bidani, S., 1989. Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. 5. Pyrolysis of 2,3-dihydrofuran behind reflected shocks. *J. Phys. Chem.* 93, 1139–1144.
- Lifshitz, A., Tamburu, C., Shashua, R., 1997. Decomposition of 2-methylfuran. Experimental and modeling study. *J. Phys. Chem. A* 101, 1018–1029.
- Lifshitz, A., Tamburu, C., Shashua, R., 1998. Thermal decomposition of 2,5-dimethylfuran. Experimental results and computer modeling. *J. Phys. Chem. A* 102, 10655–10670.
- Liu, D., Togbé, C., Tran, L.-S., Felsmann, D., Oßwald, P., Nau, P., Koppmann, J., Lackner, A., Glaude, P.-A., Sirjean, B., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., Kohse-Höinghaus, K., 2013. Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part I: Furan. *Combust. Flame*, sous presse, doi : 10.1016/j.combustflame.2013.05.028.
- Liu, R.F., Zhou, X.F., Zhai, L., 1998. Theoretical investigation of unimolecular decomposition channels of furan. *J. Comput. Chem.* 19, 240–249.
- Liu, R.F., Zhou, X.F., Zuo, T.M., 2000. The pyrolysis mechanism of furan revisited. *Chem. Phys. Lett.* 325, 457–464.
- Lucassen, A., 2011. Systematische analyse von flamme stickstoffhaltiger modellsubstanzen mittels molekularstrahlmassenspektrometrie. Thèses de l'Université de Bielefeld, Bielefeld.
- Maricq, M.M., 2012. Soot formation in ethanol/gasoline fuel blend diffusion flames. *Combust. Flame* 159, 170–180.
- Marinov, N., 1999. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *Int. J. Chem. Kinet.* 31, 183–220.
- Marshall, S.P., Taylor, S., Stone, C.R., Davies, T.J., Cracknell, R.F., 2011. Laminar burning velocity measurements of liquid fuels at elevated pressures and temperatures with combustion residuals. *Combust. Flame* 158, 1920–1932.
- McDonald, G., Lodge, N.M., Walters, W.D., 1951. The effect of added gases upon the thermal decomposition of tetrahydrofuran. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1757–1760.
- McEnally, C.S., Pfefferle, L.D., Atakan, B., Kohse-Höinghaus, K., 2006. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap. *Progress in Energy and Combustion Science* 32, 247–294.
- Meier, U., Grotheer, H.H., Riekert, G., Just, T., 1985. Temperature dependence and branching ratio of the C_2H_5OH+OH reaction. *Chem. Phys. Lett.* 115, 221–225.
- Meier, U., Grotheer, H.-H., Riekert, G., Just, T., 1987. Reactions in a non-uniform flow tube temperature profile: effect on the rate coefficient for the reaction C_2H_5OH+OH . *Chem. Phys. Lett.* 133, 162–164.
- Menon, S., Hansen, J., Nazarenko, L., Luo, Y., 2002. Climate effects of black carbon aerosols in china and india. *Science* 297, 2250–2253.

- Miyamoto, N., Ogawa, H., Nurun, N.M., Obata, K., Arima, T., 1998. Smokeless, low NO_x, high thermal efficiency, and low noise diesel combustion with oxygenated agents as main fuel. SAE Technical Paper, No. 980506.
- Molera, M.J., Couto, A., Garcia-Dominguez, J.A., 1988. Gas phase oxidation of tetrahydrofuran. *Int. J. Chem. Kinet.* 20, 673–685.
- Monge, F., Glaude, P.A., Battin-Leclerc, F., Alzueta, M.U., 2012. Measurements of laminar flame velocities of different cyclic-ethers in air. The 3rd Annual COST Meeting, Sofia, Bulgaria.
- Montgomery, J.A., Frisch, M.J., Ochterski, J.W., Petersson, G.A., 1999. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *J. Chem. Phys.* 110, 2822–2827.
- Morley, C., 1999. Gaseq V063 - Program for thermodynamic gas equation.
- Moshhammer, K., Vranckx, S., Chakravarty, H.K., Parab, P., Fernandes, R.X., Kohse-Höinghaus, K., 2013. An experimental and kinetic modeling study of 2-methyltetrahydrofuran flames. *Combust. Flame*, sous presse, doi : 10.1016/j.combustflame.2013.07.006.
- Natarajan, K., Bhaskaran, K.A., 1981. An experimental and analytical investigation of high temperature ignition of ethanol. Proceedings of the 13th International Symposium on Shock Tubes and Waves, Niagara Falls.
- Norton, T.S., Dryer, F.L., 1991. The flow reactor oxidation of C₁–C₄ alcohols and MTBE. Symposium (International) on Combustion 23, 179–185.
- Norton, T.S., Dryer, F.L., 1992. An experimental and modeling study of ethanol oxidation kinetics in an atmospheric pressure flow reactor. *Int. J. Chem. Kinet.* 24, 319–344.
- Organ, P.P., Mackie, J.C., 1991. Kinetics of pyrolysis of furan. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87, 815–823.
- Osmont, A., Catoire, L., Escot Bocanegra, P., Gökalp, I., Thollas, B., Kozinski, J.A., 2010. Second generation biofuels : Thermochemistry of glucose and fructose. *Combust. Flame* 157, 1230–1234.
- Oßwald, P., 2009. Systematische analyse der verbrennungsprozesse oxygenerter brennstoffe mittels molekularstrahlmassenspektrometrie. Thèse de l'Université de Bielefeld, Bielefeld.
- Oßwald, P., Güldenberg, H., Kohse-Höinghaus, K., Yang, B., Yuan, T., Qi, F., 2011a. Combustion of butanol isomers – A detailed molecular beam mass spectrometry investigation of their flame chemistry. *Combust. Flame* 158, 2–15.
- Oßwald, P., Kohse-Höinghaus, K., Struckmeier, U., Zeuch, T., Seidel, L., Leon, L., Mauss, F., 2011b. Combustion chemistry of the butane isomers in premixed low-pressure flames. *Z. Physik. Chem.* 225, 1029–1054.
- Park, J., Xu, Z.F., Lin, M.C., 2003. Thermal decomposition of ethanol. II. A computational study of the kinetics and mechanism for the H+C₂H₅OH reaction. *J. Chem. Phys.* 118, 9990–9996.
- Paul, S.F., 1997. Alternative fuel. No de brevet 5697987, United States Patent and Trademark Office.
- Paul, S.F., 1998. An optimized alternative motor fuel formulation : natural gas liquids, ethanol, and a biomass-derived ether. *Prepr. Symp. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 43, 373–377.
- Poitrat, É., 2009. Biocarburants. *Techniques de l'Ingénieur*, REF BE 8550.

- Pousse, E., 2009. Étude cinétique de la combustion en flamme prémélangée de molécules modèles présentes dans les gazoles. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Román-Leshkov, Y., Barrett, C.J., Liu, Z.Y., Dumesic, J.A., 2007. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature* 447, 982–985.
- Rotzoll, G., 1985. High-temperature pyrolysis of ethanol. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 9, 43–52.
- Rudolph, T.W., Thomas, J.J., 1988. NO_x, NMHC and CO emissions from biomass derived gasoline extenders. *Biomass* 16, 33–49.
- Saito, S., 1976. Microwave spectroscopic detection of vinyl alcohol, CH₂CHOH. *Chem. Phys. Lett.* 42, 399–402.
- San Diego, 2011. Mécanisme “San Diego Mechanism” du “Combustion Research Group-Department of Mechanical and Aerospace Engineering”, Université de California à San Diego. Version 2011-11-22. Disponible à : <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>.
- Sarathy, S.M., Vranckx, S., Yasunaga, K., Mehl, M., Oßwald, P., Metcalfe, W.K., Westbrook, C.K., Pitz, W.J., Kohse-Höinghaus, K., Fernandes, R.X., Curran, H.J., 2012. A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers. *Combust. Flame* 159, 2028–2055.
- Saxena, P., Williams, F.A., 2007. Numerical and experimental studies of ethanol flames. *Proc. Combust. Inst.* 31, 1149–1156.
- Schenk, M., Leon, L., Moshhammer, K., Oßwald, P., Zeuch, T., Seidel, L., Mauss, F., Kohse-Höinghaus, K., 2013a. Detailed mass spectrometric and modeling study of isomeric butene flames. *Combust. Flame* 160, 487–503.
- Schenk, M., Lieb, S., Vieker, H., Beyer, A., Götzhäuser, A., Wang, H., Kohse-Höinghaus, K., 2013b. Imaging nanocarbon materials : soot particles in flames are not structurally homogeneous. *ChemPhysChem* 14, 3248–3254.
- Scherzer, K., Löser, U., Stiller, W., 1987. BSBL-Rechnungen zu Wasserstoffabspaltungsreaktionen durch Alkenylradikale ; Vinylradikale. *Z. Chem.* 27, 300–301.
- Seiser, R., Seshadri, K., 2002. Counterflow extinction of premixed and nonpremixed methanol and ethanol flames. Western States Section (Combustion Institute), Spring Meeting, University of California at San Diego, La Jolla, CA 92093-0411, March 25-26, 2002, Paper # 02S-27.
- Sendt, K., Bacskay, G.B., Mackie, J.C., 2000. Pyrolysis of furan : ab initio quantum chemical and kinetic modeling studies. *J. Phys. Chem. A* 104, 1861–1875.
- Simmie, J.M., 2012. Kinetics and thermochemistry of 2,5-dimethyltetrahydrofuran and related oxolanes : next-generation biofuels. *J. Phys. Chem. A* 116, 4528–4538.
- Simmie, J.M., Curran, H.J., 2009. Formation enthalpies and bond dissociation energies of alkylfurans. The strongest C-X bonds known ? *J. Phys. Chem. A* 113, 5128–5137.
- Simmie, J.M., Metcalfe, W.K., 2011. Ab initio study of the decomposition of 2,5-dimethylfuran. *J. Phys. Chem. A* 115, 8877–8888.
- Sirjean, B., Fournet, R., 2012. Theoretical study of the thermal decomposition of the 5-methyl-2-furanylmethyl radical. *J. Phys. Chem. A* 116, 6675–6684.

- Sirjean, B., Fournet, R., 2013a. Unimolecular decomposition of 2,5-dimethylfuran : a theoretical chemical kinetic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 596–611.
- Sirjean, B., Fournet, R., 2013b. Theoretical study of the reaction 2,5-dimethylfuran+H→products. *Proc. Combust. Inst.* 34, 241–249.
- Sirjean, B., Fournet, R., Glaude, P.-A., Battin-Leclerc, F., Wang, W., Oehlschlaeger, M.A., 2013. Shock tube and chemical kinetic modeling study of the oxidation of 2,5-dimethylfuran. *J. Phys. Chem. A* 117, 1371–1392.
- Sivaramakrishnan, R., Michael, J.V., Klippenstein, S.J., 2010a. Rate constants for the thermal decomposition of ethanol and its bimolecular reactions with OH and D : reflected shock tube and theoretical studies. *J. Phys. Chem. A* 114, 755–764.
- Sivaramakrishnan, R., Su, M.-C., Michael, J.V., Klippenstein, S.J., Harding, L.B., Ruscic, B., 2010b. Rate constants for the thermal decomposition of ethanol and its bimolecular reactions with OH and D : reflected shock tube and theoretical studies. *J. Phys. Chem. A* 114, 9425–9439.
- Slagle, I.R., Bernhardt, J.R., Gutman, D., 1989. Kinetics of the reactions of unsaturated free radicals (methylvinyl and $i\text{-C}_4\text{H}_3$) with molecular oxygen. Symposium (International) on Combustion 22, 953–962.
- Somers, K.P., Simmie, J.M., Gillespie, F., Burke, U., Connolly, J., Metcalfe, W.K., Battin-Leclerc, F., Dirrenberger, P., Herbinet, O., Glaude, P.-A., Curran, H.J., 2013a. A high temperature and atmospheric pressure experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2-methyl furan oxidation. *Proc. Combust. Inst.* 34, 225–232.
- Somers, K.P., Simmie, J.M., Gillespie, F., Conroy, C., Black, G., Metcalfe, W.K., Battin-Leclerc, F., Dirrenberger, P., Herbinet, O., Glaude, P.-A., Dagaut, P., Togbé, C., Yasunaga, K., Fernandes, R.X., Lee, C., Tripathi, R., Curran, H.J., 2013b. A comprehensive experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2,5-dimethylfuran pyrolysis and oxidation. *Combust. Flame* 160, 2291–2318.
- Song, J., Yao, C., Liu, S., Xu, H., 2008. Effects of ethanol addition on n-heptane decomposition in premixed flames. *Energy Fuels* 22, 3806–3809.
- Struckmeier, U., Oßwald, P., Kasper, T., Boehling, L., Heusing, M., Koehler, M., Brockhinke, A., Kohse-Höinghaus, K., 2009. Sampling probe influences on temperature and species concentrations in molecular beam mass spectroscopic investigations of flat premixed low-pressure flames. *Z. Physik. Chem.* 223, 503–537.
- Sylvain, F., 2009. Les biocarburants de troisième génération. *Techniques de l'Ingénieur*, REF 6323.
- Taatjes, C.A., Hansen, N., McIlroy, A., Miller, J.A., Senosiain, J.P., Klippenstein, S.J., Qi, F., Sheng, L.S., Zhang, Y.W., Cool, T.A., Wang, J., Westmoreland, P.R., Law, M.E., Kasper, T., Kohse-Höinghaus, K., 2005. Enols are common intermediates in hydrocarbon oxidation. *Science* 308, 1887–1889.
- Taatjes, C.A., Hansen, N., Miller, J.A., Cool, T.A., Wang, J., Westmoreland, P.R., Law, M.E., Kasper, T., Kohse-Höinghaus, K., 2006. Combustion chemistry of enols : possible ethenol precursors in flames. *J. Phys. Chem. A* 110, 3254–3260.
- Teixeira-Dias, J.J.C., Furlani, T.R., Shores, K.S., Garvey, J.F., 2003. Transition states for H atom transfer reactions in the $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ radical : the effect of a water molecule. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 5063–5069.

- Therrien, R.J., Ergut, A., Levendis, Y.A., Richter, H., Howard, J.B., Carlson, J.B., 2010. Investigation of critical equivalence ratio and chemical speciation in flames of ethylbenzene-ethanol blends. *Combust. Flame* 157, 296–312.
- Thewes, M., Muether, M., Pischinger, S., Budde, M., Brunn, A., Sehr, A., Adomeit, P., Klankermayer, J., 2011. Analysis of the impact of 2-methylfuran on mixture formation and combustion in a direct-injection spark-ignition engine. *Energy Fuels* 25, 5549–5561.
- Tian, G., Daniel, R., Li, H., Xu, H., Shuai, S., Richards, P., 2010. Laminar burning velocities of 2,5-dimethylfuran compared with ethanol and gasoline. *Energy Fuels* 24, 3898–3905.
- Tian, Z., Yuan, T., Fournet, R., Glaude, P.-A., Sirjean, B., Battin-Leclerc, F., Zhang, K., Qi, F., 2011. An experimental and kinetic investigation of premixed furan/oxygen/argon flames. *Combust. Flame* 158, 756–773.
- Tissot, B., 2003. Sources d'énergie primaires et effet de serre. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 597–601.
- Togbé, C., Tran, L.-S., Liu, D., Felsmann, D., Oßwald, P., Glaude, P.-A., Sirjean, B., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., Kohse-Höinghaus, K., 2013. Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part III: 2,5-Dimethylfuran. *Combust. Flame*, sous presse, doi : 10.1016/j.combustflame.2013.05.026.
- Tran, L.S., Sirjean, B., Glaude, P.-A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2012. Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels. *Energy* 43, 4–18.
- Tran, L.-S., Togbé, C., Liu, D., Felsmann, D., Oßwald, P., Glaude, P.-A., Fournet, R., Sirjean, B., Battin-Leclerc, F., Kohse-Höinghaus, K., 2013. Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part II: 2-Methylfuran. *Combust. Flame*, sous presse, doi : 10.1016/j.combustflame.2013.05.027.
- Troe, J., 1974. Fall-off curves of unimolecular reactions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78, 478–488.
- Tsang, W., 2004. Energy transfer effects during the multichannel decomposition of ethanol. *Int. J. Chem. Kinet.* 36, 456–465.
- Tsang, W., Hampson, R.F., 1986. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15, 1087–1279.
- Van Lipzig, J.P.J., Nilsson, E.J.K., de Goey, L.P.H., Konnov, A.A., 2011. Laminar burning velocities of n-heptane, iso-octane, ethanol and their binary and tertiary mixtures. *Fuel* 90, 2773–2781.
- Vancoillie, J., Demuynck, J., Galle, J., Verhelst, S., van Oijen, J.A., 2012. A laminar burning velocity and flame thickness correlation for ethanol-air mixtures valid at spark-ignition engine conditions. *Fuel* 102, 460–469.
- Varea, E., Modica, V., Renou, B., Boukhalfa, A.M., 2013. Pressure effects on laminar burning velocities and markstein lengths for isooctane-ethanol-air mixtures. *Proc. Combust. Inst.* 34, 735–744.
- Vasiliou, A., Nimlos, M.R., Daily, J.W., Ellison, G.B., 2009. Thermal decomposition of furan generates propargyl radicals. *J. Phys. Chem. A* 113, 8540–8547.

- Veloo, P.S., Wang, Y.L., Egolfopoulos, F.N., Westbrook, C.K., 2010. A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames. *Combust. Flame* 157, 1989–2004.
- Wallington, T.J., Kurylo, M.J., 1987. The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of aliphatic alcohols over the temperature range 240–440 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 19, 1015–1023.
- Wang, C., Xu, H., Daniel, R., Ghafourian, A., Martin Herreros, J., Shuai, S., Ma, X., 2013. Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine. *Fuel* 103, 200–211.
- Wang, H., 2011. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proc. Combust. Inst.* 33, 41–67.
- Wang, J., Chaos, M., Yang, B., Cool, T.A., Dryer, F.L., Kasper, T., Hansen, N., Oßwald, P., Kohse-Höinghaus, K., Westmoreland, P.R., 2009. Composition of reaction intermediates for stoichiometric and fuel-rich dimethyl ether flames: flame-sampling mass spectrometry and modeling studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 1328–1339.
- Wang, J., Struckmeier, U., Yang, B., Cool, T.A., Oßwald, P., Kohse-Höinghaus, K., Kasper, T., Hansen, N., Westmoreland, P.R., 2008. Isomer-specific influences on the composition of reaction intermediates in dimethyl ether/propene and ethanol/propene flame. *J. Phys. Chem. A* 112, 9255–9265.
- Warnatz, J., 1984. Rate Coefficients in the C/H/O System, in: *Combustion Chemistry*. W.C. Gardiner, Jr., New York, pp. 197–360.
- Warth, V., 1999. Conception et développement d'un logiciel de génération de mécanismes réactionnels d'oxydation et de combustion de substances organiques. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Wei, Lixia, Li, Z., Tong, L., Wang, Z., Jin, H., Yao, M., Zheng, Z., Wang, C., Xu, H., 2012. Primary combustion intermediates in lean and rich low-pressure premixed laminar 2-methylfuran/oxygen/argon flames. *Energy Fuels* 26, 6651–6660.
- Wei, Liangjie, Tang, C., Man, X., Jiang, X., Huang, Z., 2012. High-temperature ignition delay times and kinetic study of furan. *Energy Fuels* 26, 2075–2081.
- Westbrook, C.K., Pitz, W.J., Curran, H.J., 2006. Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines†. *J. Phys. Chem. A* 110, 6912–6922.
- Wilk, R.D., Cernansky, N.P., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., 1989. Propene oxidation at low and intermediate temperatures: a detailed chemical kinetic study. *Combust. Flame* 77, 145–170.
- Wu, C.-W., Lee, Y.-P., Xu, S., Lin, M.C., 2007. Experimental and theoretical studies of rate coefficients for the reaction O(P-3) plus C₂H₅OH at high temperatures. *J. Phys. Chem. A* 111, 6693–6703.
- Wu, X., Huang, Z., Jin, C., Wang, X., Wei, L., 2011a. Laminar burning velocities and markstein lengths of 2,5-dimethylfuran-air premixed flames at elevated temperatures. *Combust. Sci. Technol.* 183, 220–237.
- Wu, X., Huang, Z., Jin, C., Wang, X., Zheng, B., Zhang, Y., Wei, L., 2009a. Measurements of laminar burning velocities and markstein lengths of 2,5-dimethylfuran-air-diluent premixed flames. *Energy Fuels* 23, 4355–4362.

- Wu, X., Huang, Z., Wang, X., Jin, C., Tang, C., Wei, L., Law, C.K., 2011b. Laminar burning velocities and flame instabilities of 2,5-dimethylfuran-air mixtures at elevated pressures. *Combust. Flame* 158, 539–546.
- Wu, X., Huang, Z., Yuan, T., Zhang, K., Wei, L., 2009b. Identification of combustion intermediates in a low-pressure premixed laminar 2,5-dimethylfuran/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization. *Combust. Flame* 156, 1365–1376.
- Wu, X., Li, Q., Fu, J., Tang, C., Huang, Z., Daniel, R., Tian, G., Xu, H., 2012. Laminar burning characteristics of 2,5-dimethylfuran and iso-octane blend at elevated temperatures and pressures. *Fuel* 95, 234–240.
- Xu, F., Lin, K.C., Faeth, G.M., 1998. Soot formation in laminar premixed methane/oxygen flames at atmospheric pressure. *Combust. Flame* 115, 195–209.
- Xu, H., Yao, C., Yuan, T., Zhang, K., Guo, H., 2011. Measurements and modeling study of intermediates in ethanol and dimethyl ether low-pressure premixed flames using synchrotron photoionization. *Combust. Flame* 158, 1673–1681.
- Xu, S., Lin, M.C., 2007. Theoretical study on the kinetics for OH reactions with CH₃OH and C₂H₅OH. *Proc. Combust. Inst.* 31, 159–166.
- Xu, Z.F., Park, J., Lin, M.C., 2004. Thermal decomposition of ethanol. III. A computational study of the kinetics and mechanism for the CH₃+C₂H₅OH reaction. *J. Chem. Phys.* 120, 6593–6599.
- Xu, Z.F., Xu, K., Lin, M.C., 2009. Ab initio kinetics for decomposition/isomerization reactions of C₂H₅O radicals. *ChemPhysChem* 10, 972–982.
- Xu, Z.F., Xu, K., Lin, M.C., 2011. Thermal decomposition of ethanol. 4. Ab initio chemical kinetics for reactions of H atoms with CH₃CH₂O and CH₃CHOH radicals. *J. Phys. Chem. A* 115, 3509–3522.
- Yang, W., Sen, A., 2010. One-step catalytic transformation of carbohydrates and cellulosic biomass to 2,5-dimethyltetrahydrofuran for liquid fuels. *ChemSusChem* 3, 597–603.
- Yao, C., Yang, X., Raine, R.R., Cheng, C., Tian, Z., Li, Y., 2009. The effects of MTBE/ethanol additives on toxic species concentration in gasoline flame. *Energy Fuels* 23, 3543–3548.
- Zhang, Q., Chen, G., Zheng, Z., Liu, H., Xu, J., Yao, M., 2013. Combustion and emissions of 2,5-dimethylfuran addition on a diesel engine with low temperature combustion. *Fuel* 103, 730–735.
- Zhao, Z., Chaos, M., Kazakov, A., Dryer, F.L., 2008. Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether. *Int. J. Chem. Kinet.* 40, 1–18.

Annexes

Annexe A : Chromatographe n°1 (Agilent 7890 A)

Une description du chromatographe n°1 (Agilent 7890 A) : analyse et temps de rétention sur les colonnes HP-PlotQ et HP-Molesieve.

Ce chromatographe est configuré avec deux vannes : une d'injection et une de switch entre deux colonnes (HP-Plot Q et HP-Molesieve).

Tableau A-1. Conditions d'analyse

Chromatographe n°1	Agilent 7890 A (analyse en ligne)
Boucle	V=2 ml T _{vanne d'échantillonnage} =200°C
Injecteur	Split 1 : 1 ; T=250°C
Événement de la vanne de Switch	0 min : Off (gaz vecteur passe dans les deux colonnes) 3,7 min* : On (gaz vecteur ne passe plus dans la colonne HP-Molesieve) (40-150) min** : Off (gaz vecteur passe dans les deux colonnes)
Colonne (combinaison de deux colonnes)	●HP-Plot Q (colonne capillaire : 30 m×0,32 mm×20 µm) Gaz vecteur : He ●HP-Molesieve (30 m×0,53 mm×50 µm) Gaz vecteur : He
Débit dans la colonne	6 ml/min->(45-155) min**, 4 ml/min->12 ml/min jusqu'à la fin du run
Programme du four	40°C->5,3 min, 10°C/min->150°C, 150°C->12 min, 10°C/min->190°C, 190°C->(5-120) min [‡] , 20°C/min->70°C, 70°C->5 min, 20°C/min->190°C, 190°C->10 min.
Détecteur FID	T=400°C Q _v (H ₂)=45 ml/min Q _v (Air)=425 ml/min Q _v (He)=25 ml/min (makeup)
Détecteur TCD	T=250°C Q _v (He)=16 ml/min (référence) Q _v (He)=5 ml/min (makeup)
Méthaniseur	T=375°C

* Ce point du basculement de vanne de Switch doit être bien déterminé pour ne pas faire passer de CO₂ dans la colonne HP-Molesieve ce qui l'endommagerait.

** En fonction du programme du four (donc du combustible étudié).

‡ En fonction du combustible étudié

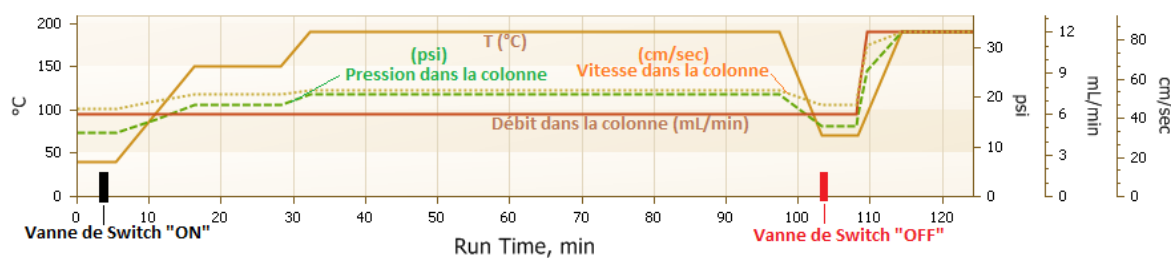
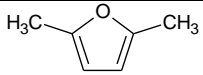
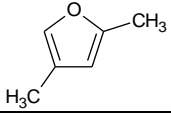
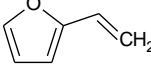
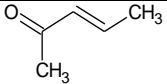
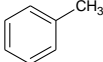
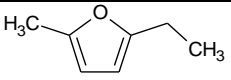
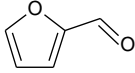
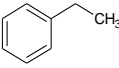
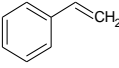


Figure A-1. Programme du four, débit, pression et vitesse du gaz dans la colonne, et événement de la vanne de Switch.

Tableau A-2. Liste des molécules identifiées sur la colonne HP-Plot Q et HP-Molesieve

Molécule	Formule brute	Formule développée	Détecteur [#]	Temps de rétention (min)	Coefficient d'étalonnage utilisé (α_1)
Colonne HP-Plot Q					
Dioxyde de carbone	CO ₂	O=C=O	FID	4,407	7910,0
Ethylène	C ₂ H ₄	H ₂ C=CH ₂	FID	6,115	15635,0
Acétylène	C ₂ H ₂	HC≡CH	FID	6,691	14399,0
Ethane	C ₂ H ₆	H ₃ C—CH ₃	FID	7,348	15731,0
Eau	H ₂ O		TCD	11,998	325,0
Propène	C ₃ H ₆	H ₃ C—CH=CH ₂	FID	12,634	23501,0
Propane	C ₃ H ₈	H ₃ C—CH ₂ —CH ₃	FID	13,090	23589,0
Allène	aC ₃ H ₄	H ₂ C=C=CH ₂	FID	13,223	21189,0
Propyne	pC ₃ H ₄	HC≡C—CH ₃	FID	13,496	23304,2
DME*	C ₂ H ₆ O		FID	14,157	15771,2
Formaldéhyde	CH ₂ O	H ₂ C=O	FID	12,4-15,1	7885,6
Oxyde d'éthylène	C ₂ H ₄ O		FID	15,232	15771,2
Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O		FID	15,349	15598,0
Iso-Butane	iC ₄ H ₁₀		FID	16,412	30211,0
Iso-Butène	iC ₄ H ₈		FID	16,565	31542,4
1-Butène	1-C ₄ H ₈		FID	16,768	30301,0
1,3-Butadiène	1,3-C ₄ H ₆		FID	16,920	32401,0
n-Butane	nC ₄ H ₁₀		FID	17,170	31700,0
2-Butène	2-C ₄ H ₈		FID	17,377	31542,4
1,2-Butadiène	1,2-C ₄ H ₆		FID	17,604	32401,0
Diacétylène	C ₄ H ₂	HC≡C—C≡CH	FID	17,732	31542,4
Ethanol	C ₂ H ₆ O		FID	18,543	15551,0
2-Butyne	2-C ₄ H ₆	H ₃ C—C≡C—CH ₃	FID	18,786	33401,0
Furane	C ₄ H ₄ O		FID	19,431	32807,4
Acroléine	C ₃ H ₄ O		FID	19,431	22347,1
Propanal	C ₃ H ₆ O		FID	19,940	23459,1
Acétone	C ₃ H ₆ O		FID	20,397	23919,0
1,4-Pentadiène	C ₅ H ₈		FID	21,191	39428,0
Iso-Pentane	iC ₅ H ₁₂		FID	21,737	40827,3

1-Pentène	1-C ₅ H ₁₀		FID	22,111	40802,7
1,3-Cyclopentadiène	C ₅ H ₆		FID	22,221	39428,0
2-Pentène	C ₅ H ₁₀		FID	22,694	39428,0
2-Méthyl-2-butène	C ₅ H ₁₀		FID	22,969	39428,0
2,3-DHF*	C ₄ H ₆ O		FID	23,548	32087,3
2-Pentyne	C ₅ H ₈		FID	23,825	39428,0
1,3-Pentadiène (Trans)	C ₅ H ₈		FID	24,201	39428,0
1,3-Pentadiène (Cis)	C ₅ H ₈		FID	24,422	39428,0
1-Pentene-3-yne	C ₅ H ₆		FID	25,615	39428,0
2,5-DHF*	C ₄ H ₆ O		FID	26,256	30741,2
Iso-Buténal	C ₄ H ₆ O		FID	26,256	31542,4
Iso-Butanal	C ₄ H ₈ O		FID	26,726	31208,8
MF*	C ₅ H ₆ O		FID	28,345	40689,0
2-Butènone	C ₄ H ₆ O		FID	28,680	31542,4
THF*	C ₄ H ₈ O		FID	29,041	32505,0
Butanal	C ₄ H ₈ O		FID	29,473	31542,4
3-MF*	C ₅ H ₆ O		FID	29,548	39428,0
2-Butanone	C ₄ H ₈ O		FID	29,995	31542,4
1,5-Hexadiène	C ₆ H ₁₀		FID	31,167	50427,5
Cyclopropanecarboxaldéhyde	C ₄ H ₆ O		FID	31,460	31542,4
2-Buténal	C ₄ H ₆ O		FID	32,487	31542,4
Benzène	C ₆ H ₆		FID	32,974	48255,2
3,4-Dihydro-2H-pyrane	C ₅ H ₈ O		FID	33,610	39428,0
MTHF*	C ₅ H ₁₀ O		FID	33,901	40201,0
THP*	C ₅ H ₁₀ O		FID	35,185	39909,0

DMF*	C ₆ H ₈ O		FID	35,405	47241,0
2,4-DMF*	C ₆ H ₈ O		FID	36,599	47313,6
Vinylfuran	C ₆ H ₆ O		FID	36,989	47313,6
3-Pentèn-2-one	C ₅ H ₈ O		FID	39,732	39428,0
Toluène	C ₇ H ₈		FID	42,210	55199,2
2-Ethyl-5-méthylfuran	C ₇ H ₁₀ O		FID	45,401	55199,2
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂		FID	46,826	39428,0
Ethylbenzène	C ₈ H ₁₀		FID	58,860	63084,8
Styrène	C ₈ H ₈		FID	64,696	63084,8
Colonne HP-Molesieve					
Méthane	CH ₄	-	FID	72,979 [‡]	7885,6
Monoxyde de carbone	CO	/C=O	FID	75,340 [‡]	7841,3
Argon	Ar	-	TCD	70,749 [‡]	598,0
O ₂	O ₂	O=O	TCD	70,749 [‡]	519,0

[#] TCD ou FID couplé avec un méthaniseur.

* DME-Diméthyléther ; 2,3-DHF-2,3-Dihydrofurane ; 2,5-DHF-2,5-Dihydrofurane ; MF-2-Méthylfurane ; THF-Tétrahydrofurane ; 3-MF-3-Méthylfurane ; MTHF-2-Méthyltétrahydrofurane ; 3-MF-3-Méthylfurane ; THP-Tétrahydropyrane ; DMF-2,5-Diméthylfurane ; 2,4-DMF-2,4-Diméthylfurane.

[‡] Valable lorsque le deuxième point de basculement de la vanne Switch est de 69 minutes.

Annexe B : Chromatographe n°2 (HP 5890 Series II)

Description du chromatographe n°2 (HP 5890 Series II) : analyse et temps de rétention sur la colonne remplie Carbosphère.

Tableau B- 1. Conditions d'analyse

Chromatographe n°2	HP 5890 Series II (analyse en ligne)
Boucle	V= 0,35 ml T _{vanne d'échantillonnage} = 255°C
Colonne	Carbosphère Gaz vecteur : Ar Qv (Ar)= 6,6 ml/min Rampe de température : 40°C->12 min, 20°C/min->250°C, 250°C->40 min.
Détecteur TCD	T=250°C Qv (Ar)=22 ml/min (référence)

Tableau B- 2. Liste des molécules identifiées sur la colonne HP-Plot Q et HP-Molesieve

Molécule	Formule brute	Formule développée	Détecteur [#]	Temps de rétention (min)	Coefficient d'étalonnage utilisé (α_i)
Dihydrogène	H ₂	-	TCD	9,929	3674,1
Dioxygène	O ₂	O=O	FID	17,409	187,7

Annexe C : GC-MS

Description du GC-MS : couplage entre un chromatographe Agilent 6850 et un spectromètre de masse (MS) Agilent 5973 (Mass Selective Detector).

Tableau C-1. Conditions d'analyse du chromatographe n°3 (Agilent 6850).

Chromatographe n°3	Chromatographe Agilent 6850 couplé à MS Agilent 5973 (analyse en ligne)
Boucle	V= 5 ml T _{vanne d'échantillonnage} = 200°C
Injecteur	Splitless ; T=250°C
Colonne	HP-Plot Q (colonne capillaire : 30 m×0,32 mm×20 µm) Gaz vecteur : He Qv (He)=0,7 ml/min Rampe de température : 60°C->15 min, 5°C/min->250°C, 250°C->20 min.
Détecteur MS	Température de MS Source = 230°C Température de MS Quad = 150°C

Annexe D : Evaluation des données expérimentales d'EI-MBMS

Comme il est mentionné dans la section 2.4.3, l'évaluation des données obtenues en EI-MBMS est l'étape la plus longue dans la procédure expérimentale de l'EI-MBMS. Cette évaluation suit les procédures précédemment publiées dans les références (Oßwald, 2009), (Lucassen, 2011) et (Schenk et al., 2013a). Par conséquent, nous décrirons ici seulement les aspects principaux de cette évaluation.

D.1. Étalonnage des masses

La première phase de cette étape est de réaliser d'un étalonnage des masses. Chaque temps de vol mesuré est assigné à un rapport masse/charge (m/z) selon l'équation (eq.D.1) suivante :

$$m = at^2 + bt + c \quad (\text{eq.D.1})$$

Ici, a, b et c sont des constantes et déterminées en utilisant les masses exactes d'un mélange de composition connue. La Figure D- 1 présente la courbe d'étalonnage de masse que nous avons utilisé pour une flamme de MF à $\phi=1,7$, comme exemple.

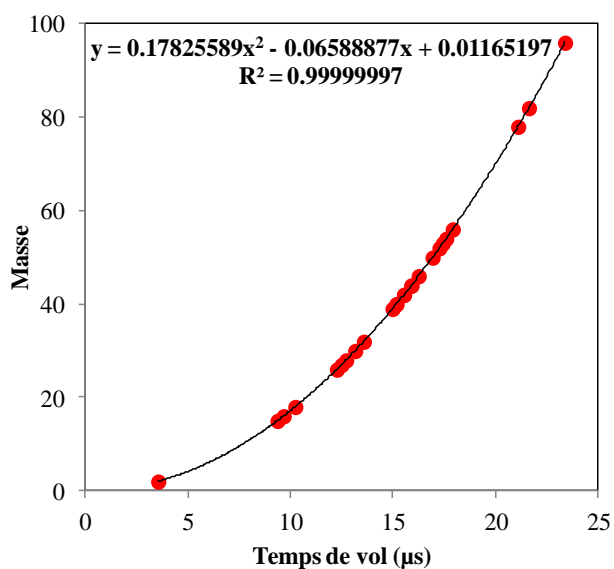


Figure D- 1. Courbe d'étalonnage de masse utilisée pour une flamme de MF ($\phi=1,7$)

D.2. Intégrations et corrections

Après l'étalonnage des masses, un logiciel nommé "FlameFit" a été utilisé, avec l'équation (eq.D.1), pour adapter et intégrer des signaux d'intensité d'EI-MBMS. Puis, les profils d'intensité intégrés ont été corrigés par les fragments de réactifs et d'intermédiaires pour lesquels la fragmentation est connue, selon l'équation (eq.D.2) :

$$S_{i,\text{corrigé}} = S_i - \sum_j S_j \cdot F_{j \rightarrow i} \quad (\text{eq.D.2})$$

Où $S_{i,\text{corrigé}}$ est le signal d'un composé i après la correction ;

S_i est le signal d'un composé i avant la correction ;

S_j est le signal d'un composé j dont sa fragmentation donne le composé i ;

$F_{j \rightarrow i}$ est le facteur de fragmentation. Ce facteur est déterminé par mesure direct des signaux de fragmentation des composés purs à chaque énergie nominale correspondant à celle utilisée dans la mesure des profils d'espèces de flammes.

Après la correction par la fragmentation, les signaux intégrés sont en outre corrigés en enlevant la contribution des isotopes ^{13}C - et ^{18}O -. C'est-à-dire, le signal des espèces $m/z=M-1$ (isotope ^{13}C) et $m/z=M-2$ (isotope ^{18}O) contribue au signal de l'espèce $m/z=M$. En conséquence, c'est nécessaire de soustraire le signal des isotopes dans le signal total de l'espèce $m/z=M$.

La contribution d'autres isotopes est considérée comme négligeable.

D.3. Détermination de la fraction molaire des espèces majoritaires

Après les corrections des signaux comme décrit ci-dessus, on peut commencer à déterminer la fraction molaire des réactifs (carburant, O_2), du diluant (Ar) et des principaux produits (H_2O , CO_2 , H_2 et CO). Ici, toutes ces espèces sont appelées "les espèces majoritaires". Notant que la description ci-dessous n'est applicable que pour les carburants oxygénés et les hydrocarbures, mais pas pour les carburants azotés. Pour les carburants azotés, il faut ajouter encore quelques équations supplémentaires. Les signaux provenant des mesures aux énergies d'ionisation (E) de 16,5 et 17 eV sont utilisés pour déterminer la fraction molaire des espèces majoritaires.

D.3.1. Pour la flamme riche ($\phi=1,7$)

Les gaz brûlés loin au dessus du brûleur ($h=40$ mm dans ce travail par exemple) ont été considérés se composer seulement de CO , CO_2 , H_2 et H_2O . La contribution d' O_2 est considérée comme négligeable car son signal est très faible à cette hauteur. Basé sur cette considération et le bilan de C/H/O, la fraction molaire des espèces majoritaires peut être

calculée à partir du rapport CO/CO₂ dans les gaz brûlés et l'étalonnage direct pour CO et CO₂. Ce processus est détaillé ci-dessous.

Selon l'équation (eq.D.3), un facteur d'étalonnage α_{CO/CO_2} a été déterminé à partir d'un étalonnage direct en utilisant un mélange CO et CO₂.

$$\frac{S_{CO}^{étalon}}{S_{CO_2}^{étalon}} = \frac{x_{CO}^{étalon}}{x_{CO_2}^{étalon}} \cdot \alpha_{CO/CO_2} \quad (\text{eq.D.3})$$

Où : α_{CO/CO_2} est le facteur d'étalonnage relatif entre CO et CO₂ ;

$S_{CO}^{étalon}$ et $S_{CO_2}^{étalon}$ sont respectivement le signal de CO et de CO₂ mesuré grâce à un mélange d'étalon ;

$x_{CO}^{étalon}$ et $x_{CO_2}^{étalon}$ sont respectivement la fraction molaire de CO et de CO₂ dans le mélange d'étalon.

Suite à l'approximation faite ci-dessus, le bilan de C/H/O dans la zone des gaz brûlés de flamme ($h=40$ mm) peut être écrit comme suit :

$$n_C = (n_{CO_2} + n_{CO})^{h=40mm} \quad (\text{eq.D.4})$$

$$n_H = (2n_{H_2O} + 2n_{H_2})^{h=40mm} \quad (\text{eq.D.5})$$

$$n_O = (n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2})^{h=40mm} \quad (\text{eq.D.6})$$

Où : n est nombre de mole ; n_C , n_H et n_O sont respectivement le nombre de mole d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène entrant ; n_{CO_2} , n_{CO} , n_{H_2O} et n_{H_2} sont à déterminer.

De plus, le facteur d'étalonnage relatif α_{CO/CO_2} , qui est connu dans la précédente étape (eq.D.3), est utilisé pour déterminer le rapport n_{CO}/n_{CO_2} dans les gaz brûlés ($h=40$ mm) :

$$\left(\frac{n_{CO}}{n_{CO_2}} \right)^{h=40mm} = \left(\frac{S_{CO}}{S_{CO_2}} \right)^{h=40mm} \cdot \frac{1}{\alpha_{CO/CO_2}} \quad (\text{eq.D.7})$$

En résolvant le système des équations (eq.D.4)-(eq.D.7), on peut déterminer le nombre de mole de CO, de CO₂, de H₂O et de H₂ dans les gaz brûlés ($h=40$ mm).

Dans les gaz brûlés, le nombre de mole d'Ar est connu (égal à celui à l'entrée) car il ne réagit pas. Il est utilisé pour calculer le facteur d'étalonnage relatif $\alpha_{i/Ar}$ de chaque espèce de principaux produits ($i=CO, CO_2, H_2O, H_2$) par rapport à Ar, comme il est montré dans l'équation (eq.D.8) :

$$\frac{S_i^{h=40mm}}{S_{Ar}^{h=40mm}} = \frac{n_i^{h=40mm}}{n_{Ar}^{h=40mm}} \cdot \alpha_{i/Ar} \quad (\text{eq.D.8})$$

Où : $i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$; notons que le nombre de mole des principaux produits a été connu depuis la précédente étape.

Pour le carburant, son facteur d'étalonnage relatif par rapport à Ar ($\alpha_{\text{carburant}/Ar}$) est obtenu en utilisant les signaux déterminés à $h=0$ mm et la fraction molaire dans gaz frais à l'entrée en supposant que le carburant n'est pas consommé à la surface du brûleur, selon l'équation (eq.D.9) :

$$\frac{S_i^{h=0}}{S_{Ar}^{h=0}} = \frac{x_i^{\text{entrée}}}{x_{Ar}^{\text{entrée}}} \cdot \alpha_{i/Ar} \quad (\text{eq.D.9})$$

avec $i = \text{carburant}$.

Jusqu'à cette étape, $\alpha_{i/Ar}$ (avec $i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{carburant}$) est connu. Nous pouvons déterminer le nombre de mole de ces composés ($\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$ et carburant) ainsi que celui d' O_2 (celui d'Ar est connu) à $h=0$ mm en considérant que sur la surface du brûleur ($h=0$ mm) les gaz se composent seulement de $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{carburant}$ et O_2 . La fraction molaire de ces composés et de l'Ar à $h=0$ mm peut donc être déterminée.

Le facteur d'étalonnage relatif d' O_2 par rapport à Ar ($\alpha_{\text{O}_2/Ar}$) est obtenu en utilisant les signaux, les fractions molaires d'Ar et d' O_2 à $h=0$ mm (voir équation (eq.D.10)). Ce point est une amélioration dans l'évaluation des espèces majoritaires par rapport aux précédents travaux (Oßwald, 2009). Dans ces précédents travaux, la fraction molaire d' O_2 à $h=0$ mm était considérée être égale à celle dans les gaz frais.

$$\frac{S_i^{h=0}}{S_{Ar}^{h=0}} = \frac{x_i^{h=0mm}}{x_{Ar}^{h=0mm}} \cdot \alpha_{i/Ar} \quad (\text{eq.D.10})$$

avec $i = \text{O}_2$.

Une fois que les facteurs d'étalonnage relatif ($\alpha_{i/Ar}$) de toutes ces espèces majoritaires sont connus, la fraction molaire d'Ar peut être déterminée selon l'équation (eq.D.11) en supposant que le reste à chaque hauteur est la fraction molaire de l'Ar. Donc, fraction molaire de l'Ar (x_{Ar}) peut être calculée pour chaque hauteur au dessus du brûleur.

$$x_{Ar} = \frac{1}{1 + \sum \frac{S_i}{S_{Ar}} \cdot \frac{1}{\alpha_{i/Ar}}} \quad (\text{eq.D.11})$$

avec $i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$ et carburant.

Enfin, à partir de la fraction molaire de l'Ar et les facteurs d'étalonnage relatif de toutes les espèces majoritaires, on peut déduire la fraction molaire des espèces majoritaires à chaque hauteur au dessus du brûleur.

D.3.2. Pour la flamme stœchiométrique ($\phi=1$)

Une procédure similaire a été utilisée, cependant à cause d'une concentration significative d'O₂ restant dans les gaz brûlés, le bilan d'oxygène à la zone des gaz brûlés ($h=40$ mm) a été modifié en prenant en compte la contribution d'O₂, comme montré dans l'équation (eq.D.12) suivante :

$$n_O = (n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} + 2n_{O_2})^{h=40mm} \quad (\text{eq.D.12})$$

Pour calculer n_{O_2} , le facteur d'étalonnage relatif d'O₂ ($\alpha_{O_2/Ar}$) a été mesuré directement par une bouteille d'étalon.

D.4. Détermination de la fraction molaire des intermédiaires :

Les signaux provenant des mesures aux énergies d'ionisation (E) de 10,5, 11,25 et 12 eV sont utilisés pour déterminer la fraction molaire des espèces intermédiaires. Le signal S_i d'un intermédiaire i à une énergie d'ionisation E est relié à la fraction molaire à une hauteur au dessus du brûleur (h) par la relation :

$$S_i = x_i \cdot c \cdot SW \cdot D_i \cdot \xi \cdot FKT(h) \cdot \int \sigma_i(E) \cdot f(E) dE \quad (\text{eq.D.13})$$

Où : x_i -fraction molaire d'un intermédiaire i (proportionnelle avec la pression partielle) ;

c -facteur de dispositif ;

SW -nombre de balayages (sweeps) ;

D_i -facteur de discrimination de masse d'un intermédiaire i ;

ξ -nombre d'électrons ;

FKT(h)-fonction d'échantillonnage dépendant de la température (donc de la hauteur) ;

$\sigma_i(E)$ -section efficace d'ionisation d'un intermédiaire i à une énergie E ;

$f(E)$ -distribution d'énergie d'électrons

Grâce à une large distribution d'énergie, l'argon peut être détecté avec un rapport signal à bruit suffisant pour toutes les mesures, même lorsque l'énergie d'ionisation nominale est inférieure à son seuil d'ionisation. L'argon a donc été utilisé comme un composé référence. Tous les signaux ont été normalisés par le signal d'argon à toutes les énergies. Puis l'équation (eq.D.14) peut être simplifiée comme suit :

$$\frac{S_i}{S_{Ar}} = \frac{x_i}{x_{Ar}} \cdot \frac{D_i}{D_{Ar}} \cdot \frac{\int \sigma_i(E) \cdot f(E) dE}{\int \sigma_{Ar}(E) \cdot f(E) dE} = \frac{x_i}{x_{Ar}} \cdot k_i(E) \quad (\text{eq.D.14})$$

Avec cette normalisation, tous les paramètres peuvent être groupés en un coefficient d'étalonnage $k_i(E)$. Une fois que ce coefficient est connu à une énergie E , la fraction molaire x_i d'une intermédiaire i peut être calculée en utilisant le profil de fraction molaire d'Ar déjà déterminé dans la partie de l'évaluation de la fraction molaire des espèces majoritaires (section D.3). Le coefficient d'étalonnage $k_i(E)$ d'une espèce i peut être déterminé par trois méthodes : par mesure directe ou par méthodes indirectes (RICS⁵ et convolution⁶). Ces méthodes ont été présentées en détail dans le rapport de thèse de Patrick Osswald (Oßwald, 2009).

Dans l'expérience de l'EI-MBMS, l'incertitude sur les fractions molaires est estimée être inférieure à 20% pour H₂, inférieure à 15% pour les autres principaux produits finaux, inférieure à 30% pour les intermédiaires dont l'étalonnage est direct, inférieure à un facteur 2 pour les intermédiaires dont la méthode d'étalonnage est par convolution, et dans une gamme de facteurs de 2 à 4 pour les radicaux dont la méthode d'étalonnage est RICS.

⁵ Relative ionization cross section

⁶ Convolution of the literature ionization cross sections with the known energy distribution of the ionizing electrons

Annexe E : Comparaison entre nos résultats et ceux obtenus par Leplat et al. (2011).

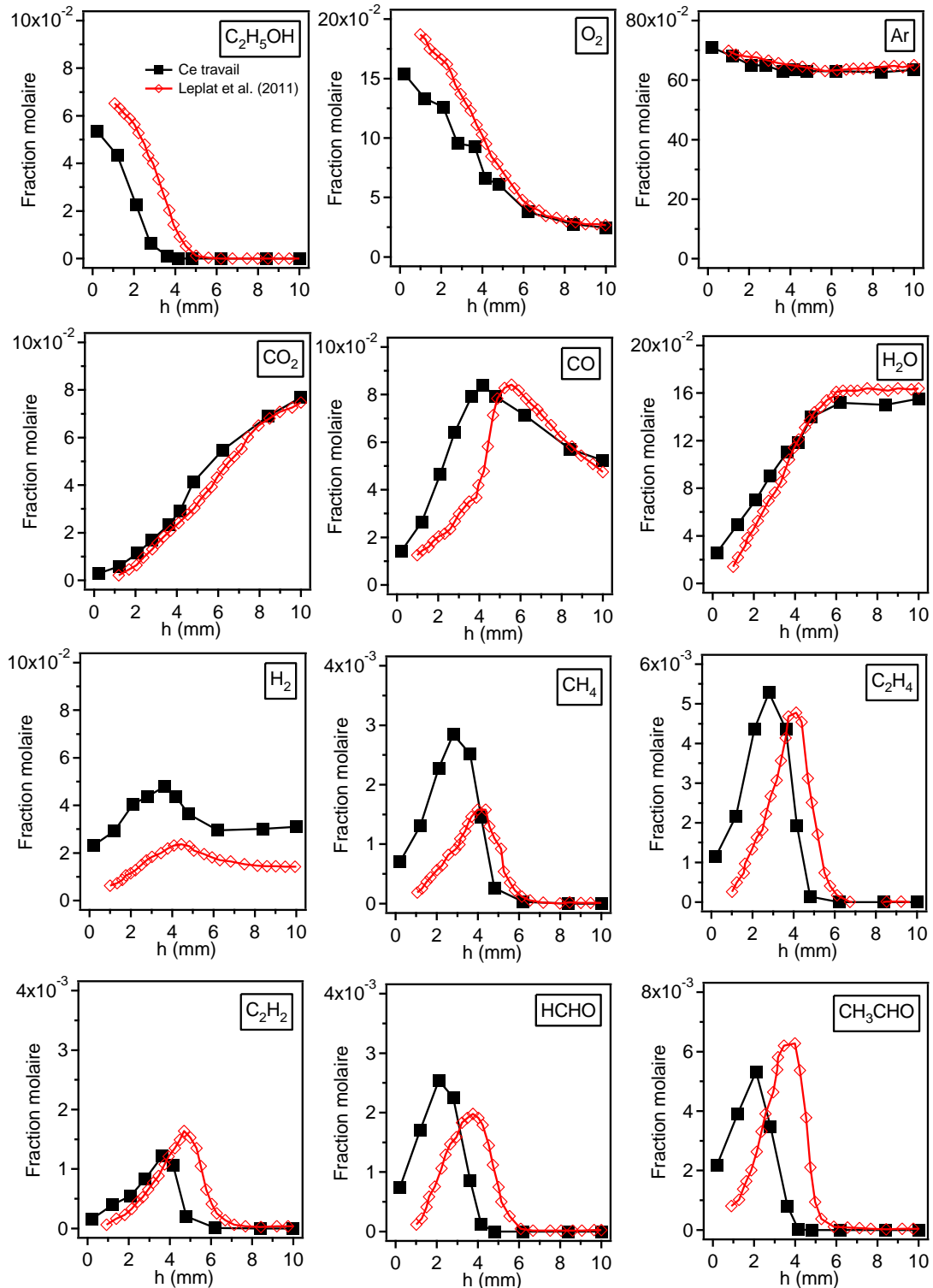


Figure E-1. Comparaison des profils d'espèces obtenus dans ce travail avec ceux obtenus par Leplat et al. (2011) en utilisant EI-MBMS, pour une flamme d'éthanol à $\phi=1$ (dilution=78%, $P=37,5$ Torr)

Annexe F : Figures supplémentaires pour les flammes éthanol/méthane/O₂/Ar

Profils de simulation des radicaux OH, O, H et CH₃ dans les flammes éthanol/méthane.

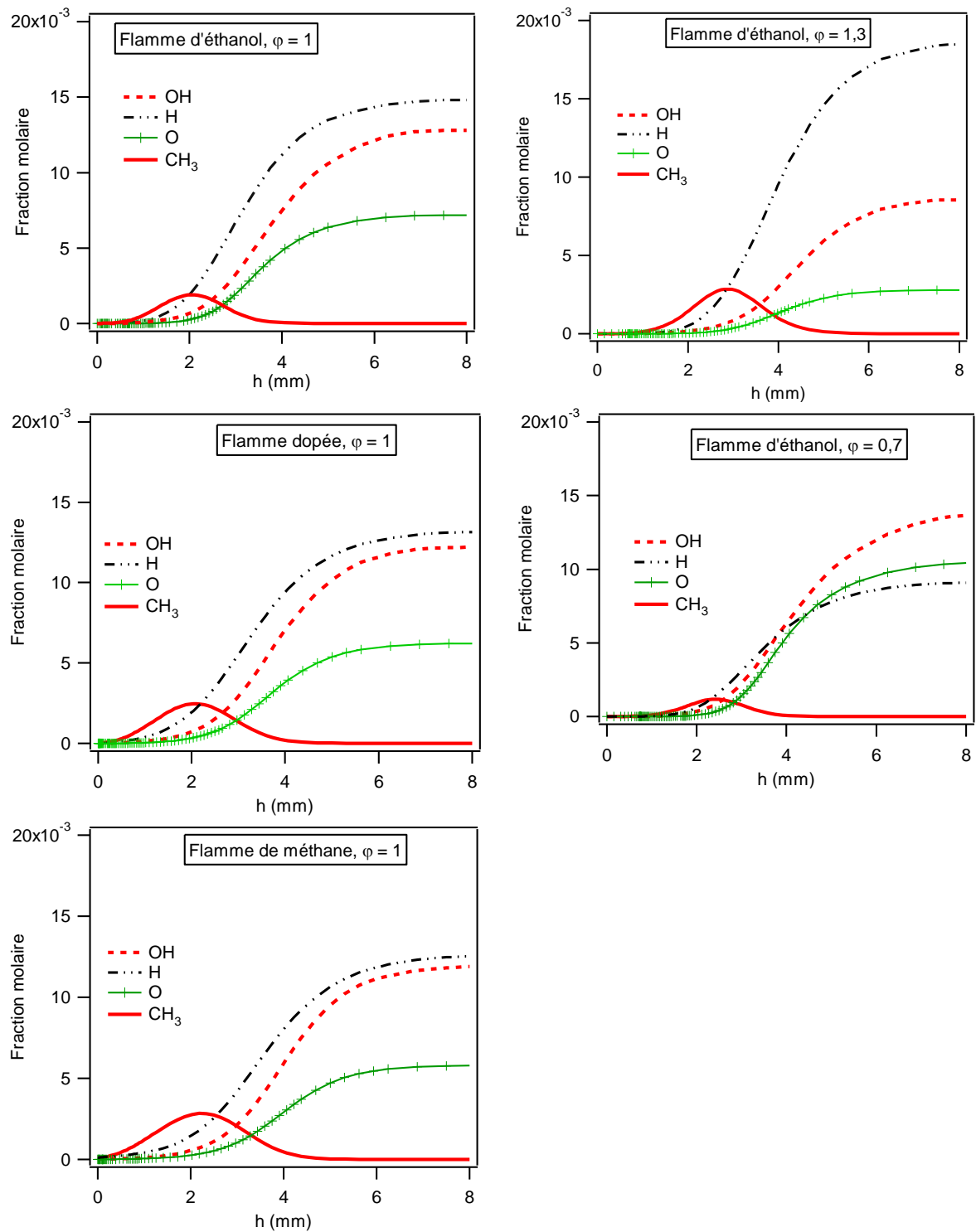


Figure F-1. Profils de simulation des radicaux OH, O, H et CH₃ dans les cinq flammes éthanol/méthane/oxygène/argon.

Comparaison avec les mécanismes publiés dans la littérature : les profils de fraction molaire des espèces majoritaires (combustibles, O₂, Ar, et principaux produits finaux).

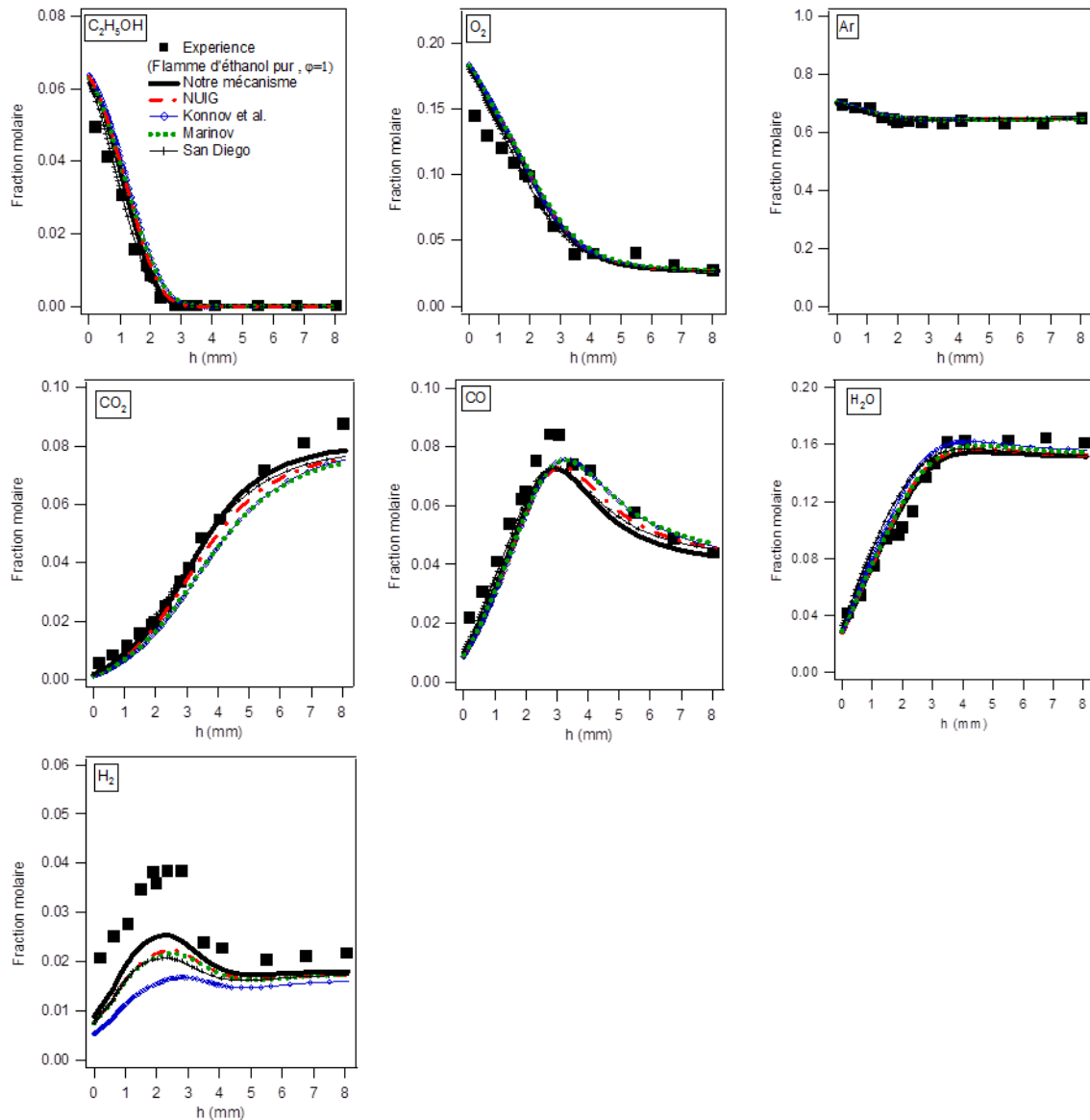


Figure F-2. Comparaison avec les mécanismes publiés dans la littérature : profils simulés (lignes ou lignes avec petits symboles) en utilisant notre mécanisme et celui de Konnov et al. (2005), de Marinov (1999), de De Vries et al. (2011) (NUIG), et de San Diego (2011); expérience (symboles) (flamme d'éthanol pur, $\phi=1$). Cette figure présente les profils de fraction molaire des réactifs (C₂H₅OH, O₂) du diluant (Ar) et des produits principaux (H₂O, CO₂, CO, H₂).

Annexe G : Figures et données supplémentaires pour les flammes de carburants furaniques

Tableau G-1. Intermédiaires identifiés et quantifiés par EI-MBMS (à Bielefeld) dans les flammes de MF ($\phi=1$ et 1,7).

Formule brute	M	E (eV)	IP (eV)	Évalué comme	Méthode d'étalonnage	$\phi = 1$		$\phi = 1,7$	
						h (mm)	x_{max}	h (mm)	x_{max}
CH ₃	15	10,5	9,84	Méthyle	RICS (CH ₄)	3,0	$1,92 \times 10^{-3}$	2,5	$1,53 \times 10^{-3}$
CH ₄	16	12,0	12,61	Méthane	Directe	3,5	$3,05 \times 10^{-3}$	3,5	$4,26 \times 10^{-3}$
C ₂ H ₂	26	12,0	11,40	Acétylène	Directe	3,7	$1,59 \times 10^{-2}$	3,5	$3,34 \times 10^{-2}$
C ₂ H ₃	27	10,5	8,25	Vinyle	RICS (C ₂ H ₄)	3,0	$7,98 \times 10^{-6}$	2,0	$5,95 \times 10^{-6}$
C ₂ H ₄	28	11,25	10,51	Ethylène	Directe	3,2	$6,21 \times 10^{-3}$	3,0	$8,04 \times 10^{-3}$
C ₂ H ₅	29	10,5	8,12	Éthyle	RICS (C ₄ H ₆)	2,7	$4,10 \times 10^{-5}$	2,5	$2,52 \times 10^{-5}$
HCO	29	10,5	8,12	Formyle	Convolution	3,0	$4,46 \times 10^{-5}$	2,0	$2,97 \times 10^{-5}$
C ₂ H ₆	30	12,0	11,52	Ethane	Directe	2,5	$2,37 \times 10^{-3}$	2,5	$2,55 \times 10^{-3}$
CH ₂ O	30	11,25	10,88	Formaldéhyde	Convolution	2,7	$3,98 \times 10^{-3}$	3,0	$3,30 \times 10^{-3}$
CH ₄ O	32	11,25	10,23	Méthanol	Directe	1,2	$2,23 \times 10^{-4}$	1,5	$1,39 \times 10^{-4}$
C ₃ H ₃	39	10,5	8,67	Propargyle	RICS (C ₃ H ₆)	3,0	$1,82 \times 10^{-4}$	2,5	$2,48 \times 10^{-4}$
C ₃ H ₄	40	11,25	10,36	Propyne	RICS (C ₃ H ₆)	3,2	$2,95 \times 10^{-3}$	3,0	$4,76 \times 10^{-3}$
C ₃ H ₅	41	10,5	8,13	Allyle	RICS (C ₃ H ₆)	3,0	$3,05 \times 10^{-4}$	2,5	$1,90 \times 10^{-4}$
C ₂ H ₂ O	42	10,5	9,62	Cétène	Convolution	3,2	$6,37 \times 10^{-4}$	3,0	$5,51 \times 10^{-4}$
C ₃ H ₆	42	10,5	9,73	Propène	Directe	2,7	$1,83 \times 10^{-3}$	2,0	$1,13 \times 10^{-3}$
C ₂ H ₄ O	44	11,25	10,23	Acétaldéhyde	Directe	3,0	$1,04 \times 10^{-3}$	3,0	$6,08 \times 10^{-4}$
C ₂ H ₆ O	46	11,25	10,02	Diméthyléther	Directe	2,0	$3,40 \times 10^{-5}$	2,0	$2,56 \times 10^{-5}$
C ₄ H ₂	50	11,25	10,17	Diacétylène	Convolution	4,0	$5,09 \times 10^{-4}$	3,5	$21,5 \times 10^{-4}$
C ₄ H ₄	52	10,5	9,58	Vinylacétylène	Convolution	3,5	$1,50 \times 10^{-3}$	3,0	$2,16 \times 10^{-3}$
C ₄ H ₅	53	10,5	7,97	But-2-yn-1-yl	Convolution	3,0	$3,07 \times 10^{-5}$	2,0	$3,83 \times 10^{-5}$
C ₄ H ₆	54	10,5	9,07	1,3-Butadiène	Convolution	3,0	$2,23 \times 10^{-3}$	2,5	$2,02 \times 10^{-3}$
C ₄ H ₇	55	10,5	7,40	But-3-èn-1-yl	RICS (1-C ₄ H ₈)	2,5	$1,71 \times 10^{-4}$	2,0	$1,46 \times 10^{-4}$
C ₄ H ₈	56	10,5	9,55	1-Butène	Directe	2,5	$11,2 \times 10^{-4}$	2,0	$8,62 \times 10^{-4}$
C ₃ H ₄ O	56	11,25	10,11	Acroléine	RICS (C ₃ H ₆ O)	2,7	$1,96 \times 10^{-3}$	2,5	$1,37 \times 10^{-3}$
C ₃ H ₆ O	58	10,5	9,96	Propanal	Directe	2,5	$3,54 \times 10^{-4}$	2,0	$1,75 \times 10^{-4}$
C ₅ H ₄	64	10,5	9,50	1,3-Pentadiyne	RICS (C ₅ H ₈)	3,7	$2,25 \times 10^{-5}$	3,0	$5,79 \times 10^{-5}$
C ₅ H ₆	66	10,5	8,57	1,3-Cyclopentadiène	RICS (C ₅ H ₈)	3,2	$1,58 \times 10^{-4}$	2,5	$2,02 \times 10^{-4}$
C ₅ H ₇	67	10,5	7,54	3-Cyclopentenyle	Convolution	2,5	$2,16 \times 10^{-6}$	2,0	$2,23 \times 10^{-6}$
C ₄ H ₄ O	68	10,5	8,88	Furane	Directe	3,0	$3,08 \times 10^{-3}$	2,0	$3,10 \times 10^{-3}$
C ₅ H ₈	68	10,5	8,59	1,3-Pentadiène	Directe	2,7	$5,78 \times 10^{-5}$	2,0	$6,88 \times 10^{-5}$
C ₄ H ₆ O	70	10,5	9,65	2-Buténone	Convolution	2,7	$3,95 \times 10^{-4}$	2,0	$2,41 \times 10^{-5}$
C ₅ H ₁₀	70	10,5	9,04	2-Pentène	RICS (C ₅ H ₈)	2,2	$1,10 \times 10^{-4}$	2,0	$1,24 \times 10^{-4}$
C ₄ H ₈ O	72	10,5	9,71	Isobutanol	Convolution	2,2	$11,4 \times 10^{-5}$	2,0	$4,21 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₂	74	10,5	9,50	Triacétylène	Convolution	4,0	$1,22 \times 10^{-5}$	3,0	$6,09 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₄	76	10,5	9,03	Benzynes	Convolution	3,7	$9,19 \times 10^{-6}$	3,0	$29,5 \times 10^{-4}$
C ₆ H ₆	78	10,5	9,24	Benzène	Directe	3,5	$1,41 \times 10^{-4}$	3,0	$2,75 \times 10^{-4}$
C ₅ H ₄ O	80	10,5	8,12	Allenylcétène	Convolution	3,0	$5,54 \times 10^{-6}$	2,5	$5,49 \times 10^{-6}$
C ₆ H ₈	80	10,5	8,82	1,4-Cyclohexadiène	Convolution	2,7	$2,97 \times 10^{-5}$	2,0	$4,28 \times 10^{-5}$
C ₅ H ₅ O	81	10,5	7,05	2-Furanylméthyle	Convolution	2,5	$8,22 \times 10^{-5}$	2,0	$9,74 \times 10^{-5}$
C ₅ H ₈ O	84	10,5	9,39	3-Pentène-2-one	Convolution	2,0	$5,16 \times 10^{-4}$	1,5	$2,41 \times 10^{-4}$
C ₇ H ₈	92	10,5	8,82	Toluène	Convolution	3,2	$2,46 \times 10^{-5}$	2,5	$4,24 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₆ O	94	10,5	8,49	Phénol	Convolution	3,0	$4,16 \times 10^{-5}$	3,0	$3,65 \times 10^{-5}$
C ₅ H ₄ O ₂	96	10,5	9,22	Furfural	Convolution	2,5	$6,69 \times 10^{-5}$	2,0	$6,25 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₈ O	96	10,5	8,45	2-Ethylfurane	Convolution	2,5	$2,59 \times 10^{-4}$	2,0	$2,85 \times 10^{-4}$

M : masse nominale, E : énergie de scan, IP : seuil d'ionisation, h : position du maximum du pic, x_{max} : fraction molaire maximale, ϕ : richesse. Méthode d'étalonnage : RICS (de l'espèce de référence entre les parenthèses), convolution (de la distribution de l'énergie et la section efficace d'ionisation) ou directe (par bouteille d'étalonnage ou produit pur).

Les profils de fraction molaire des intermédiaires mesurés dans la flamme stoechiométrique de MF ($\phi=1$) en utilisant l'EI-MBMS.

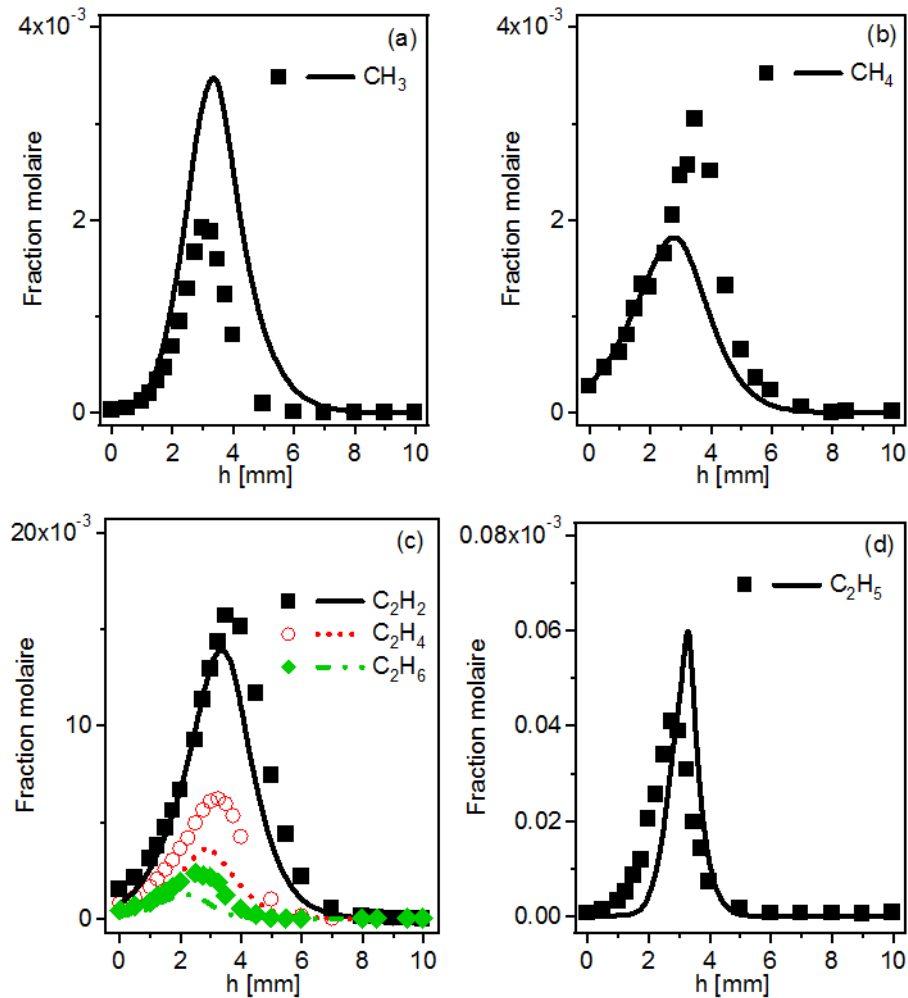


Figure G-1. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₁-C₂ pour la flamme stoechiométrique de MF ($\phi=1$). Symboles : résultats expérimentaux (MBMS à Bielefeld) ; lignes : simulation.

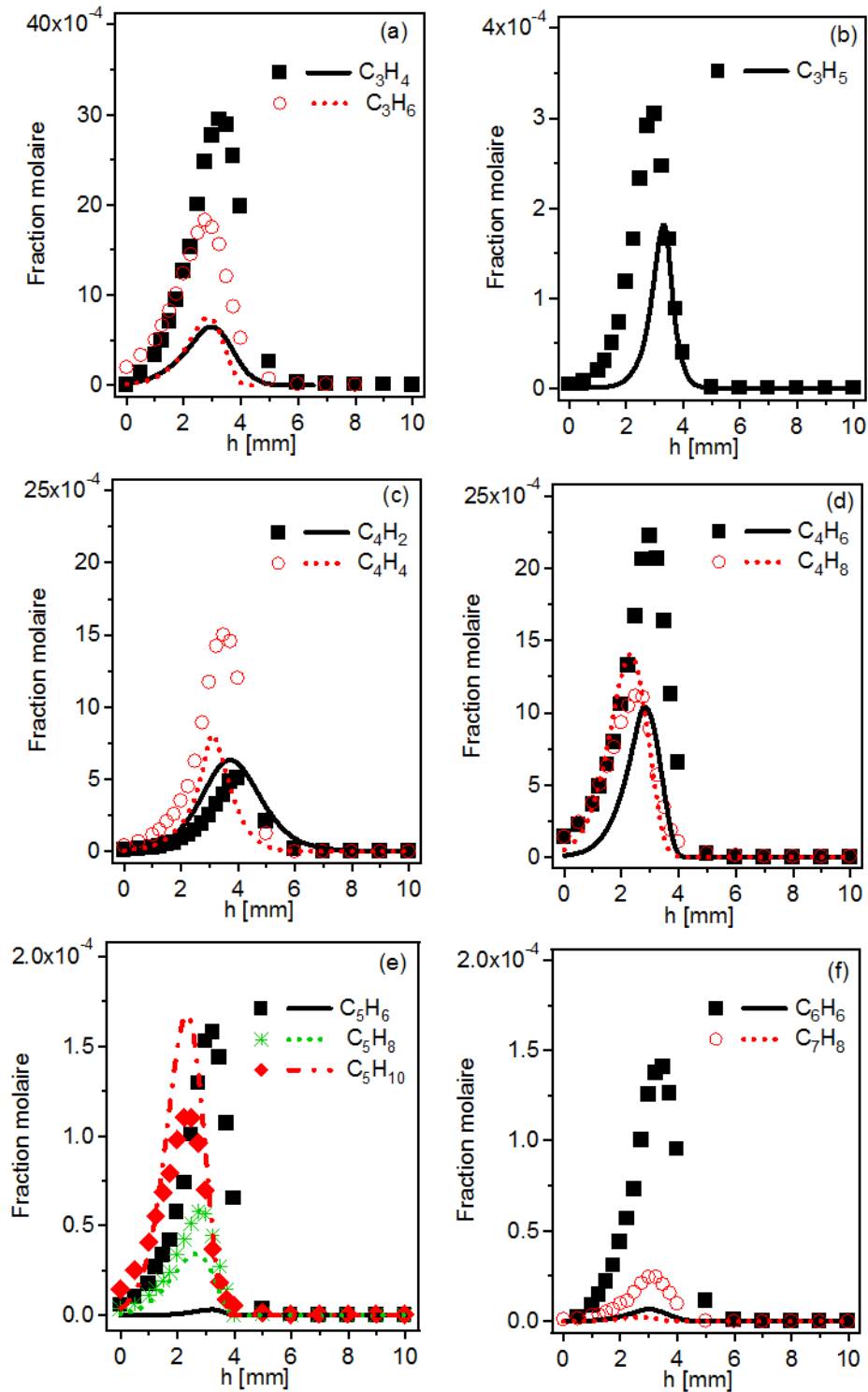


Figure G-2. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₃-C₇ pour la flamme stoechiométrique de MF ($\varphi=1$). Symboles : résultats expérimentaux (MBMS à Bielefeld) ; lignes : simulation.

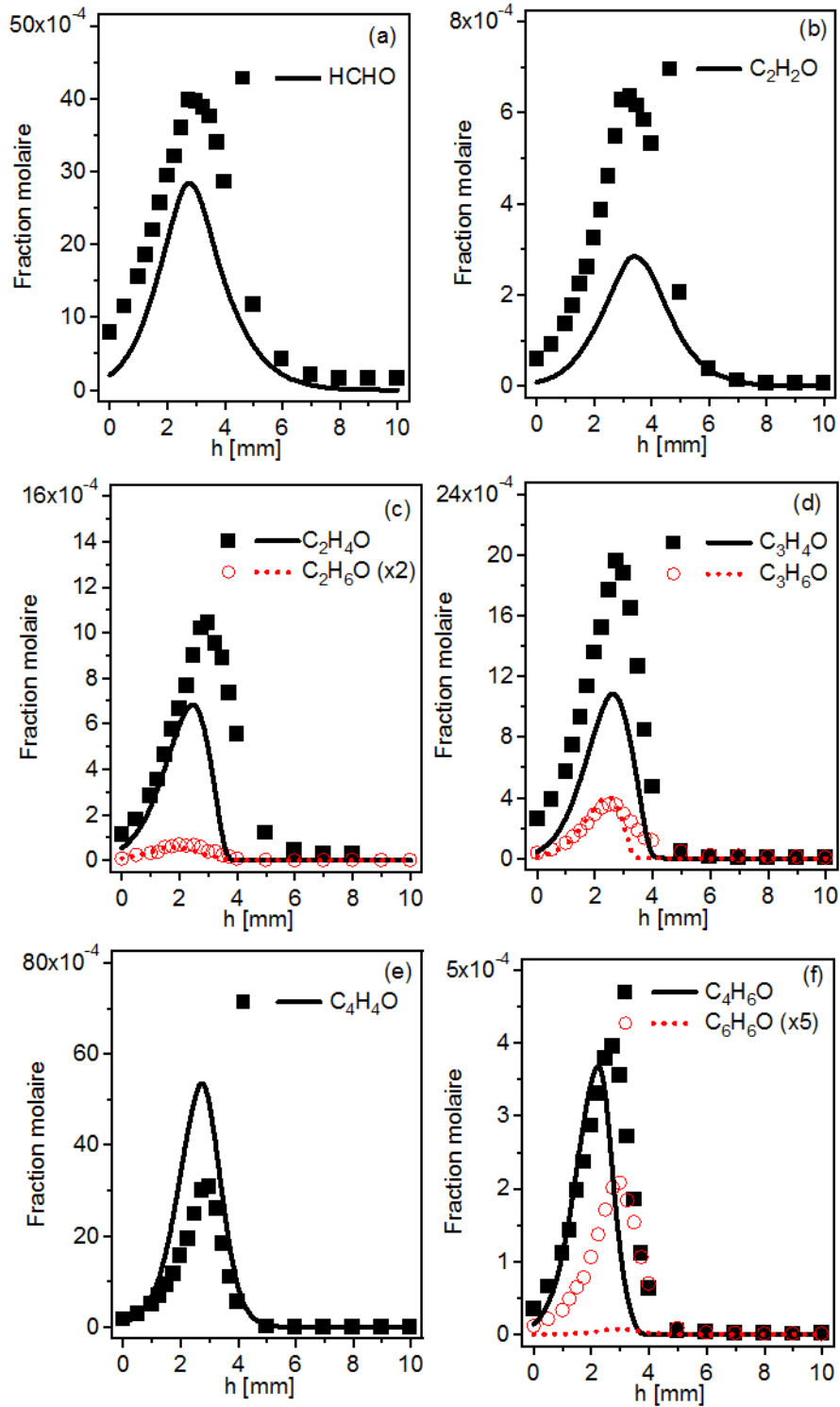


Figure G-3. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C_1 - C_6 pour la flamme stœchiométrique de MF ($\phi=1$). Symboles : résultats expérimentaux (MBMS à Bielefeld) ; lignes : simulation.

Les profils de fraction molaire des intermédiaires mesurés dans la flamme riche de MF ($\phi=1,7$) en utilisant la GC.

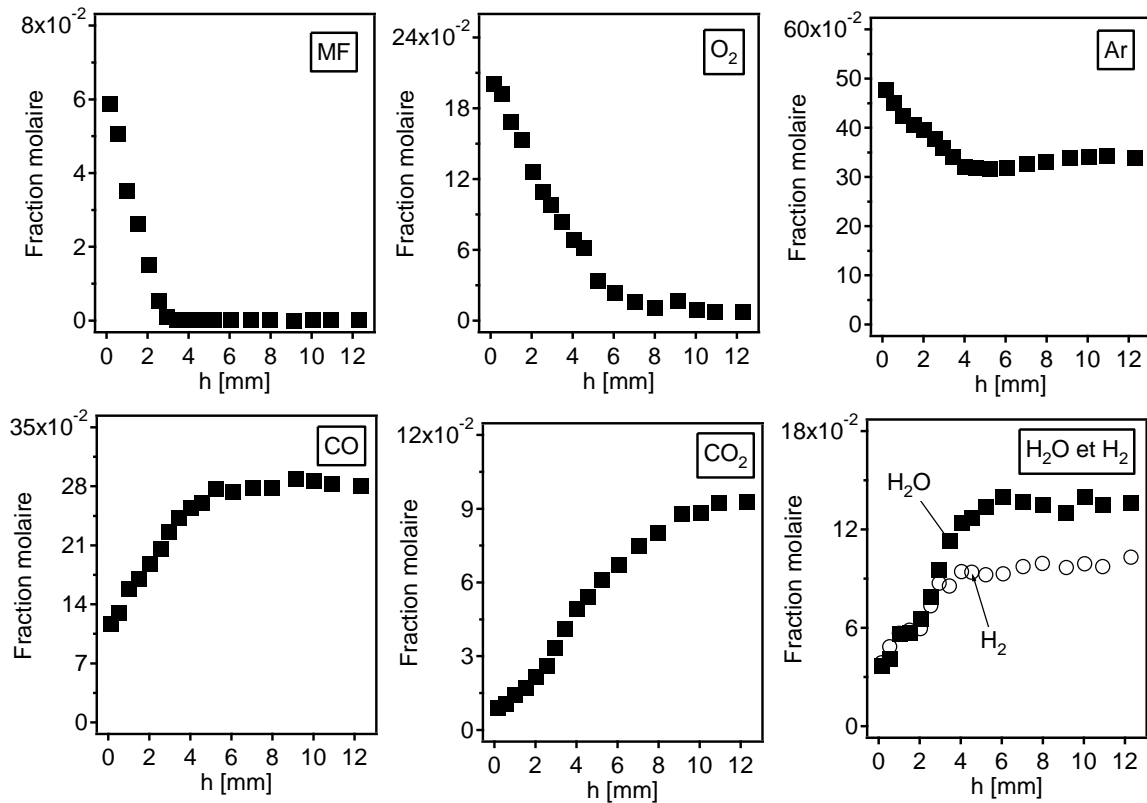


Figure G-4. Profils de fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux) mesurés par GC (Nancy) dans la flamme riche de MF ($\phi=1,7$).

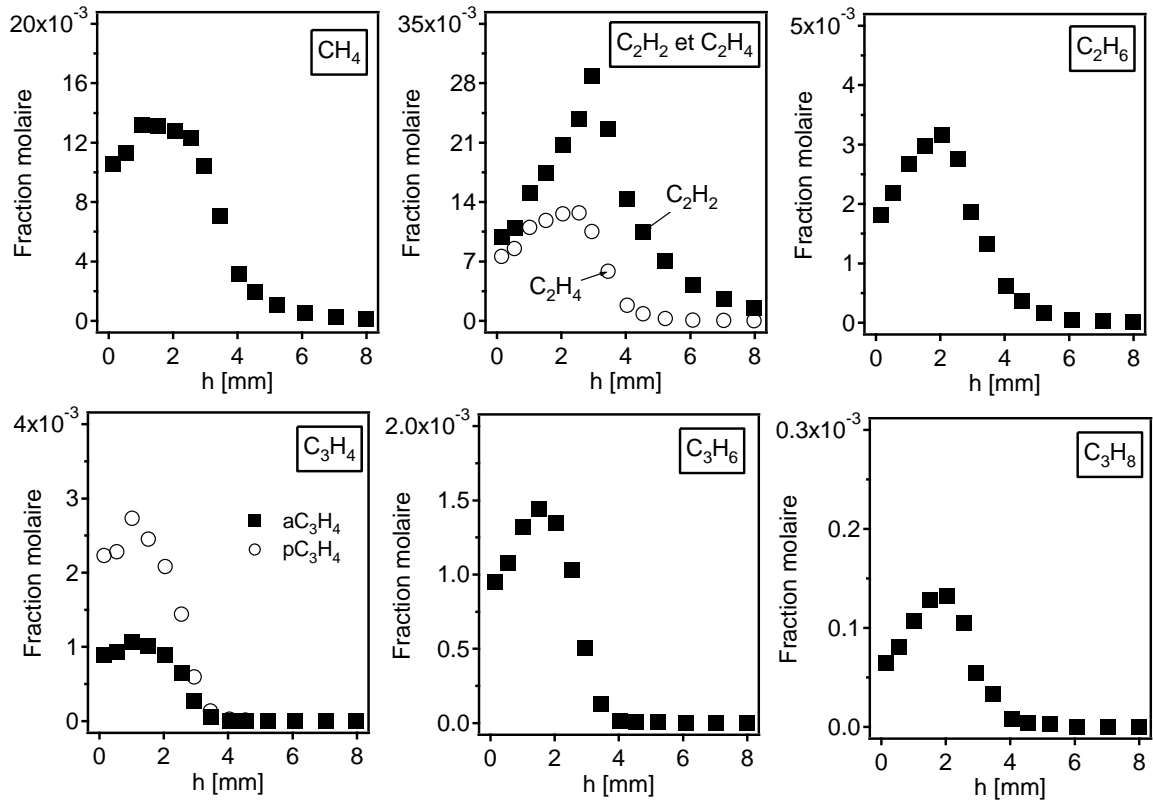


Figure G-5. Profils de fraction molaire intermédiaires en C₁-C₃ mesurés par GC (Nancy) dans la flamme riche de MF ($\phi=1,7$).

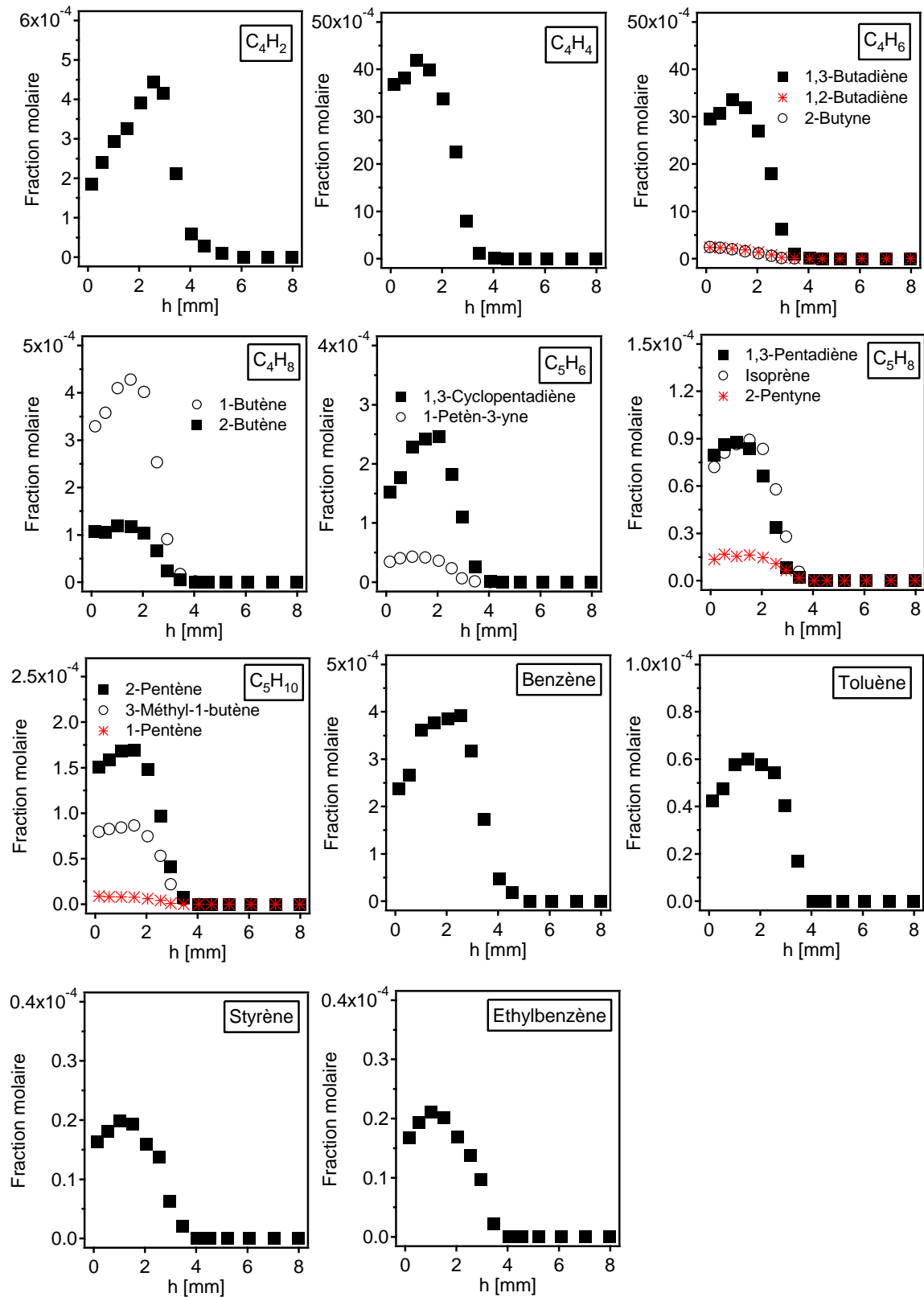


Figure G-6. Profils de fraction molaire intermédiaires en C_4 - C_8 mesurés par GC (Nancy) dans la flamme riche de MF ($\phi=1,7$).

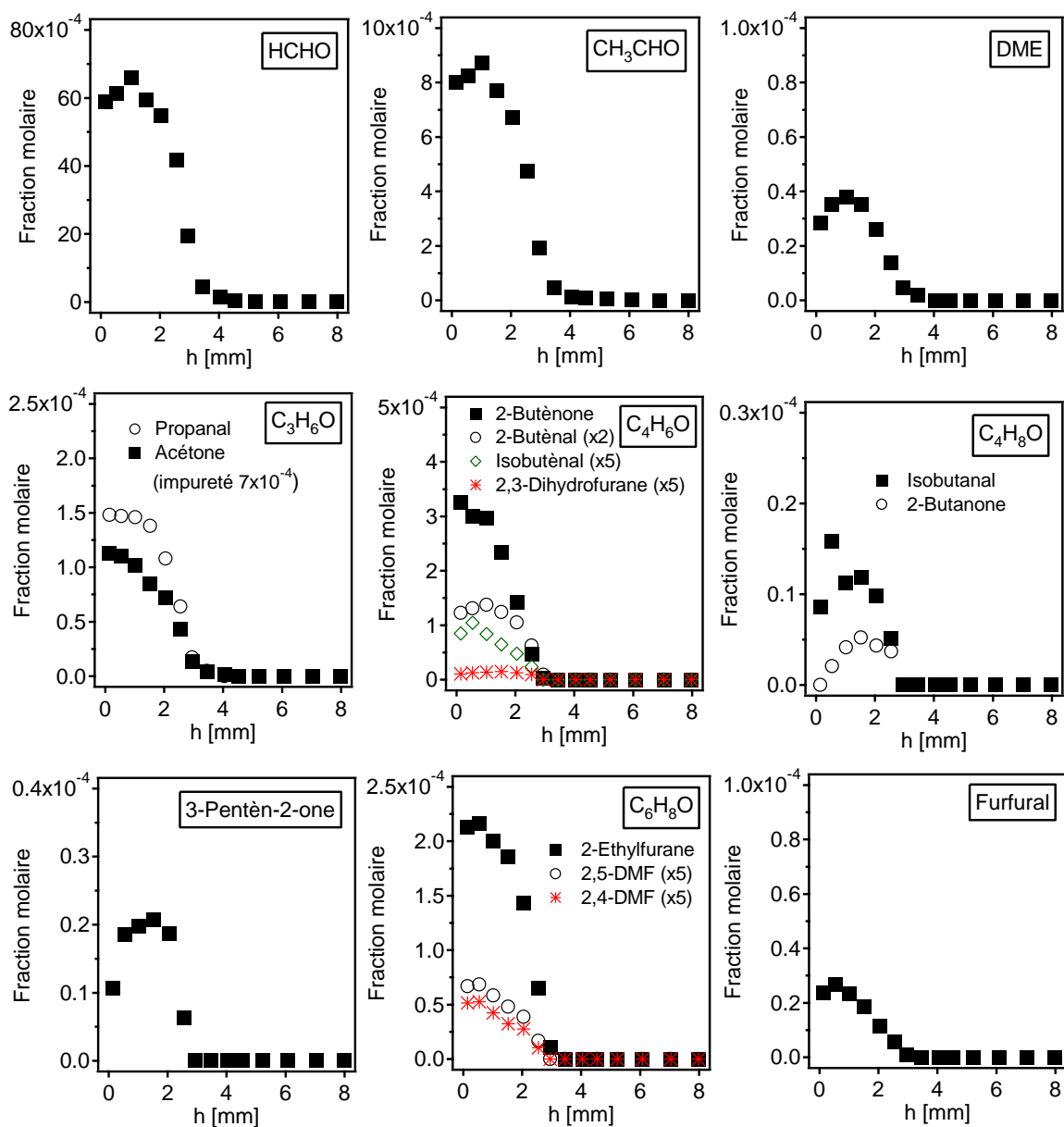


Figure G-7. Profils de fraction molaire intermédiaires oxygénés mesurés par GC (Nancy) dans la flamme riche de MF ($\phi=1,7$).

Les impuretés mesurées dans le DMF et le MF liquides utilisés dans notre travail. Aucune impureté n'a été détectée dans le furane liquide.

Tableau G-2. Impuretés mesurées dans le DMF liquide.

Impureté	Fraction molaire (ppm)
Acétaldéhyde	67
Furane+Acroléine	37
Acétone	49
1,3-Pentadiène	95
MTHF	333
Toluène	435
2-Ethyl-5-méthylfurane	116

Tableau G-3. Impuretés mesurées dans le MF liquide.

Impureté	Fraction molaire (ppm)
Acétaldéhyde	284
Furane+Acroléine	568
Acétone	642
MTHF	330

Annexe H : Profils de fraction molaire des espèces mesurés dans les flammes de MTHF et de THP à $\phi=1,3$

Cette annexe présente les profils expérimentaux de fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux) et des espèces intermédiaires mesurés dans les flammes de MTHF et de THP à $\phi=1,3$.

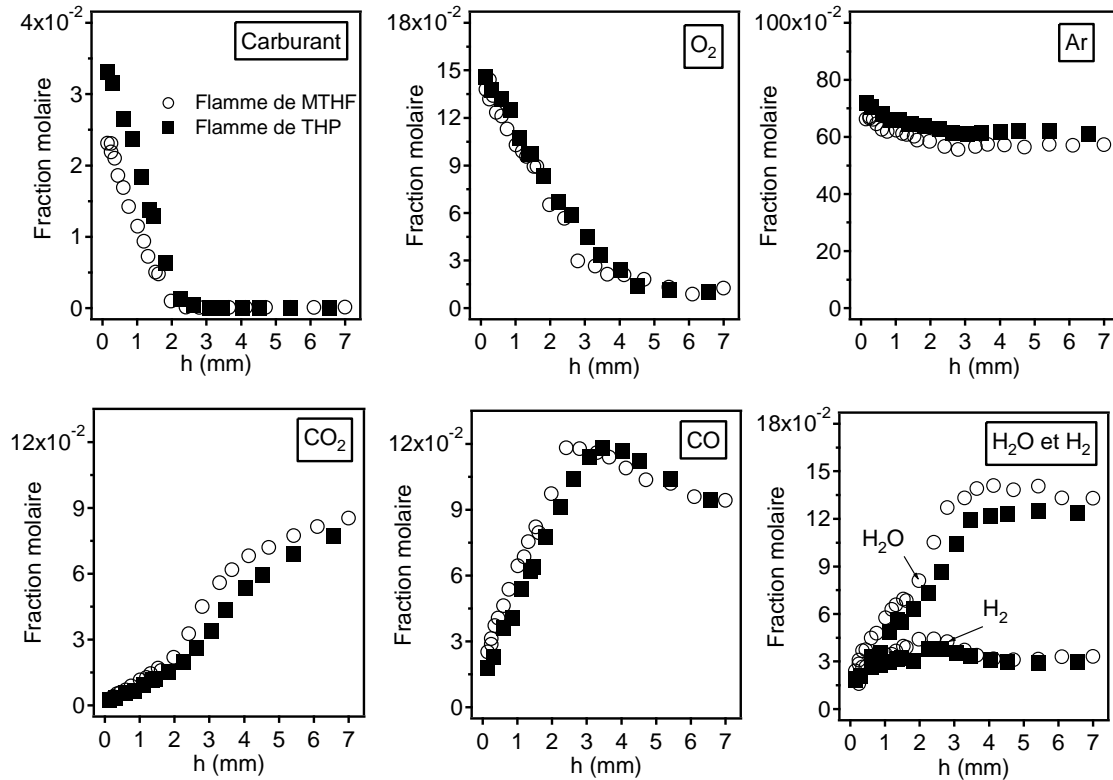


Figure H-1. Profils de fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux) ($\phi=1,3$).

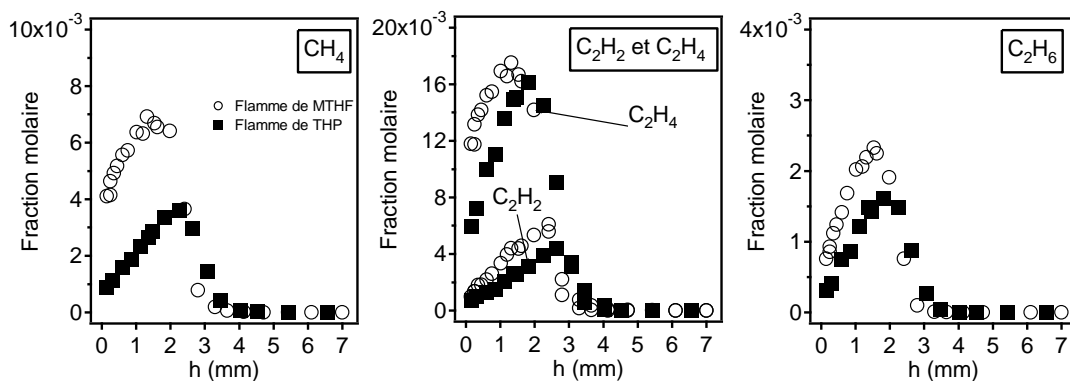


Figure H-2. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_1 - C_2 ($\phi=1,3$).

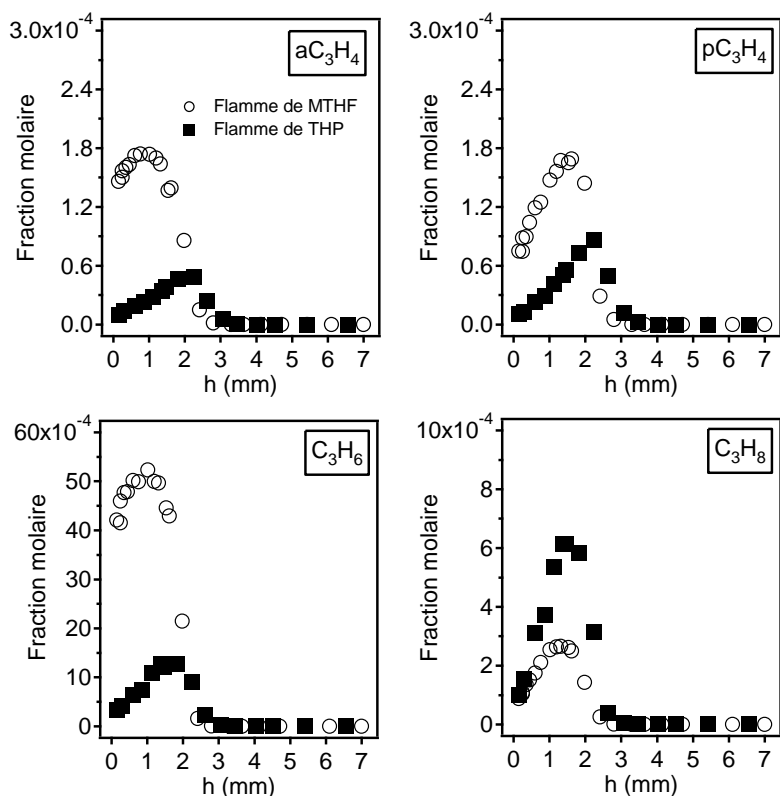


Figure H-3. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_3 ($\phi=1,3$).

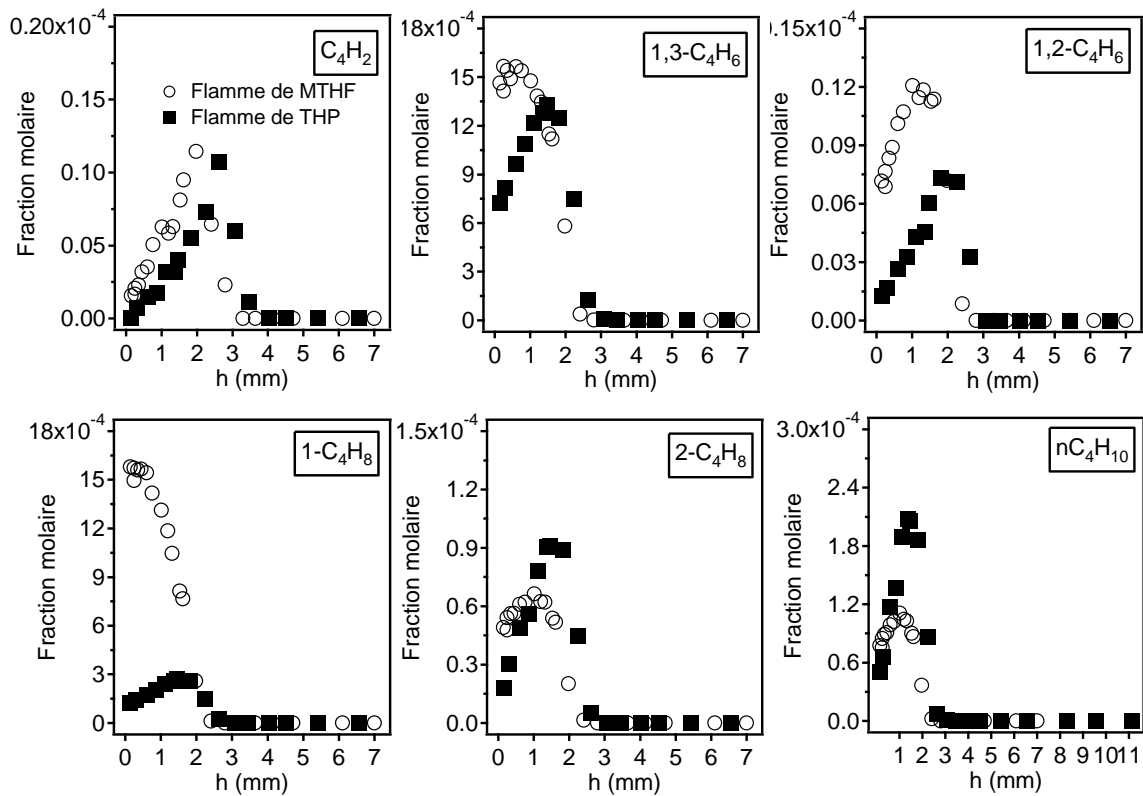


Figure H-4. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_4 ($\phi=1,3$).

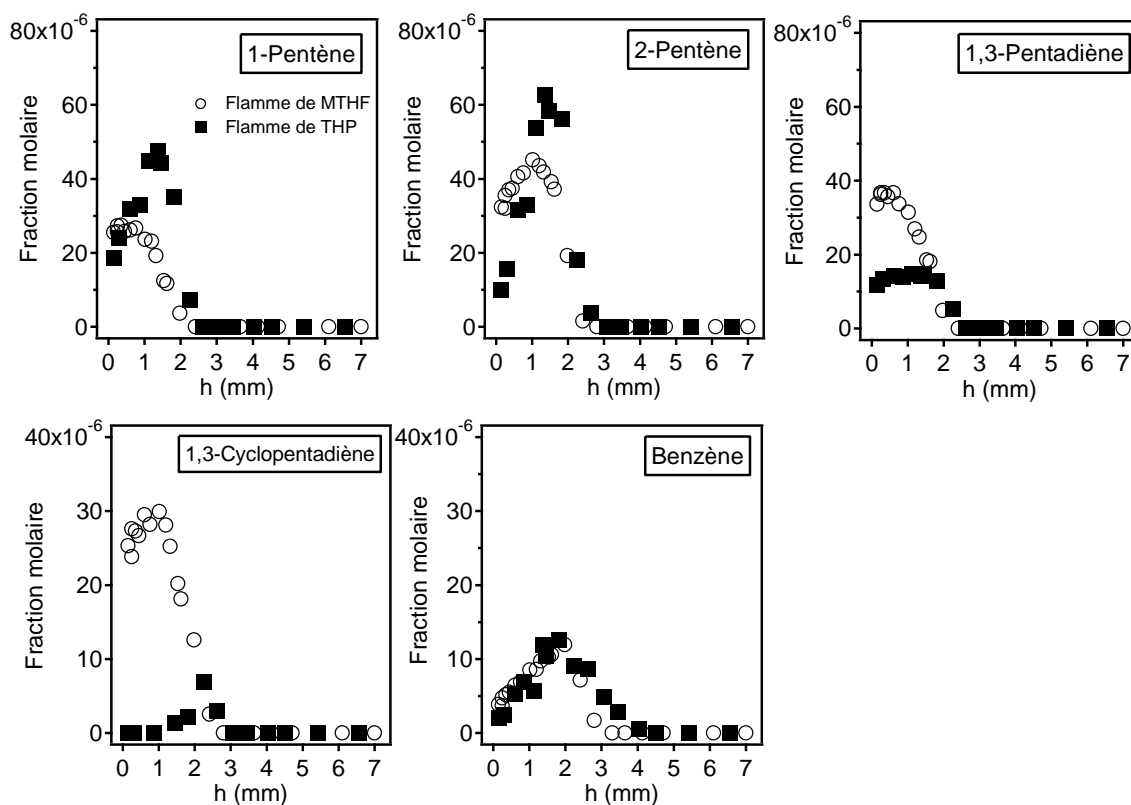


Figure H-5. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₅-C₆ ($\phi=1,3$).

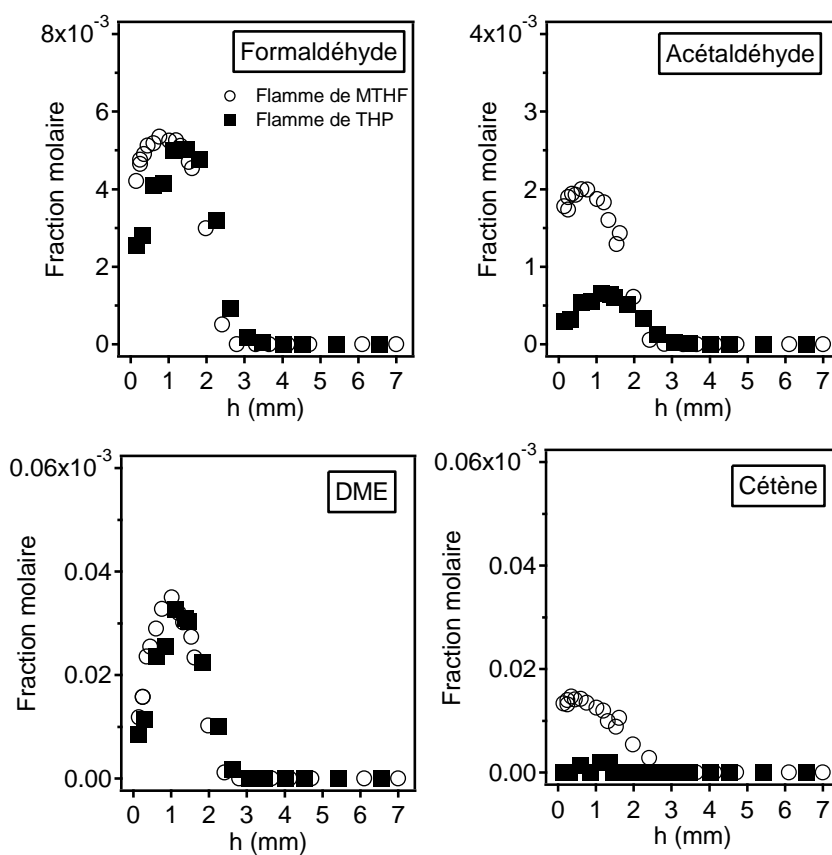


Figure H-6. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C₁-C₂ ($\phi=1,3$).

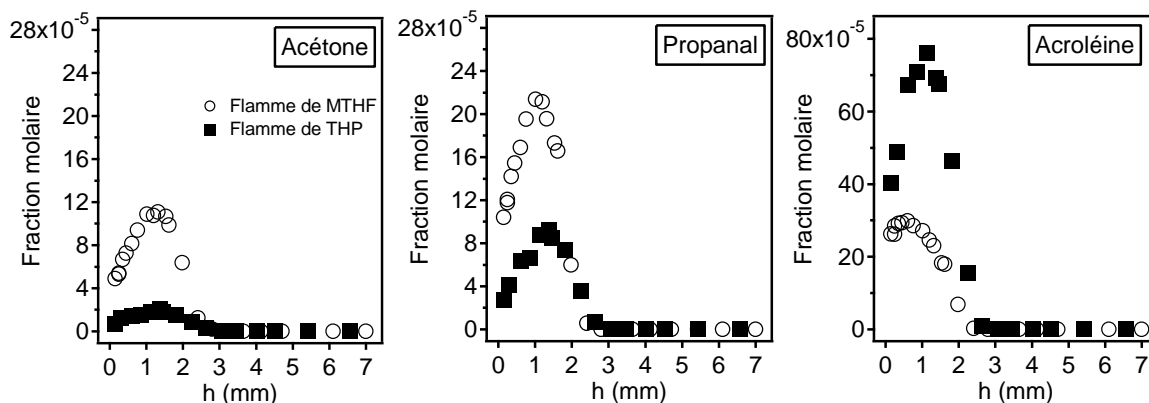


Figure H-7. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C_3 ($\phi=1,3$).

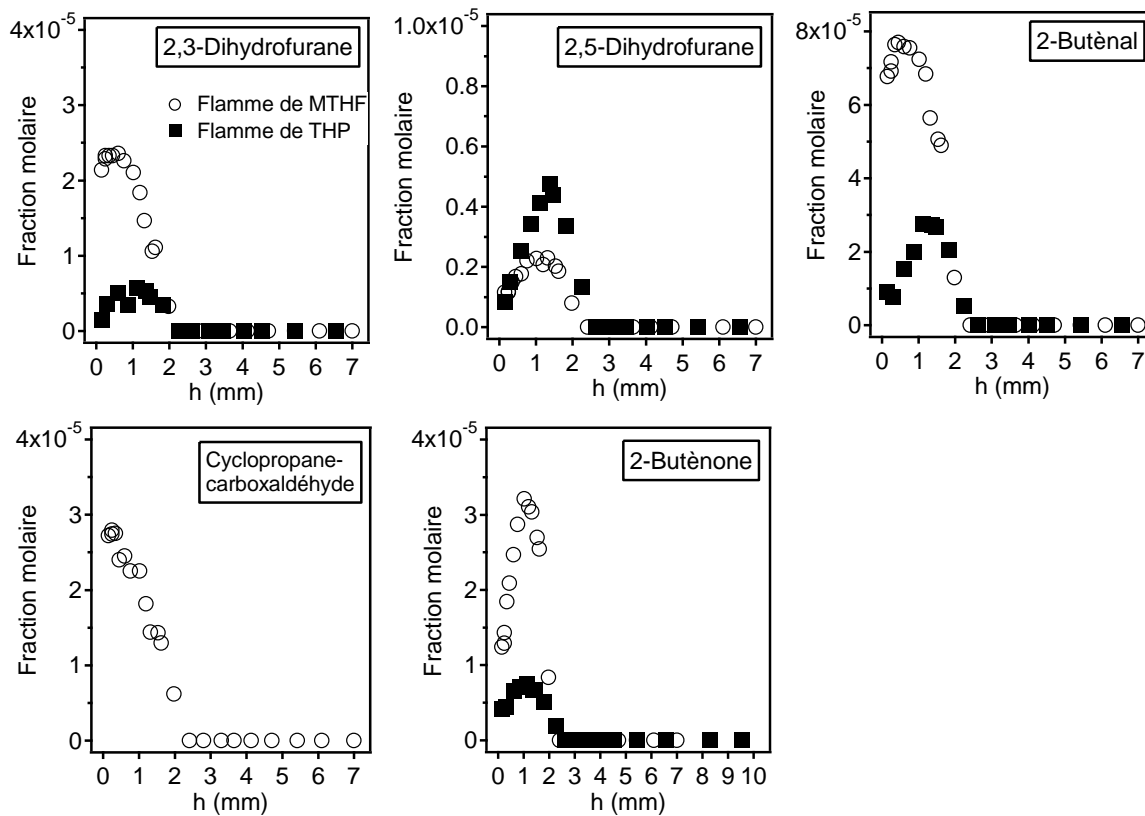


Figure H-8. Profils de fraction molaire des isomères du C_4H_6O ($\phi=1,3$).

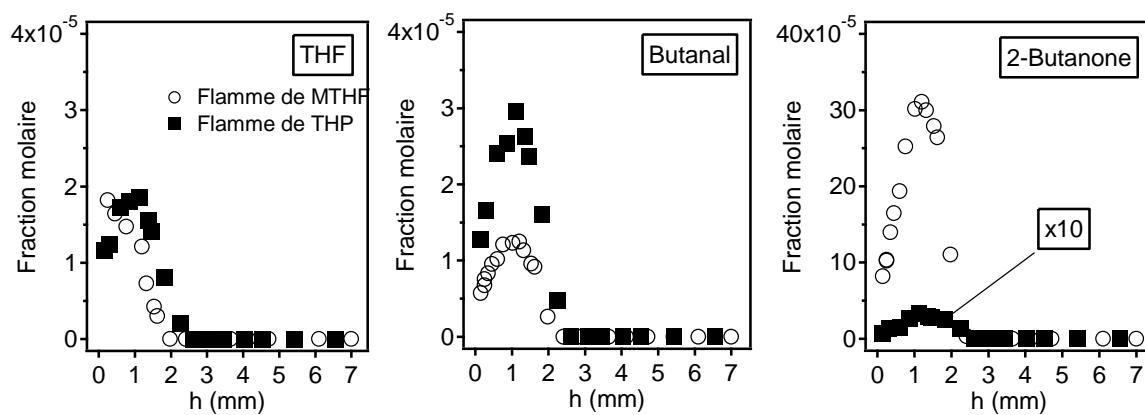


Figure H-9. Profils de fraction molaire des isomères du C₄H₈O ($\phi=1,3$).

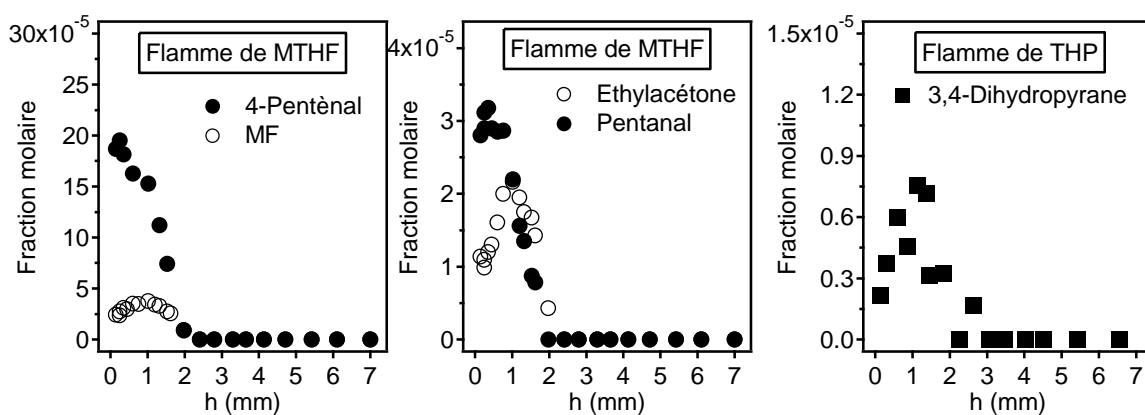


Figure H-10. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C₅ ($\phi=1,3$).

Annexe I : Profils de fraction molaire des espèces mesurés dans la flamme de MTHF à $\phi=0,7$

Cette annexe présente les profils expérimentaux de fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux) et des espèces intermédiaires mesurés dans la flamme de MTHF à $\phi=0,7$.

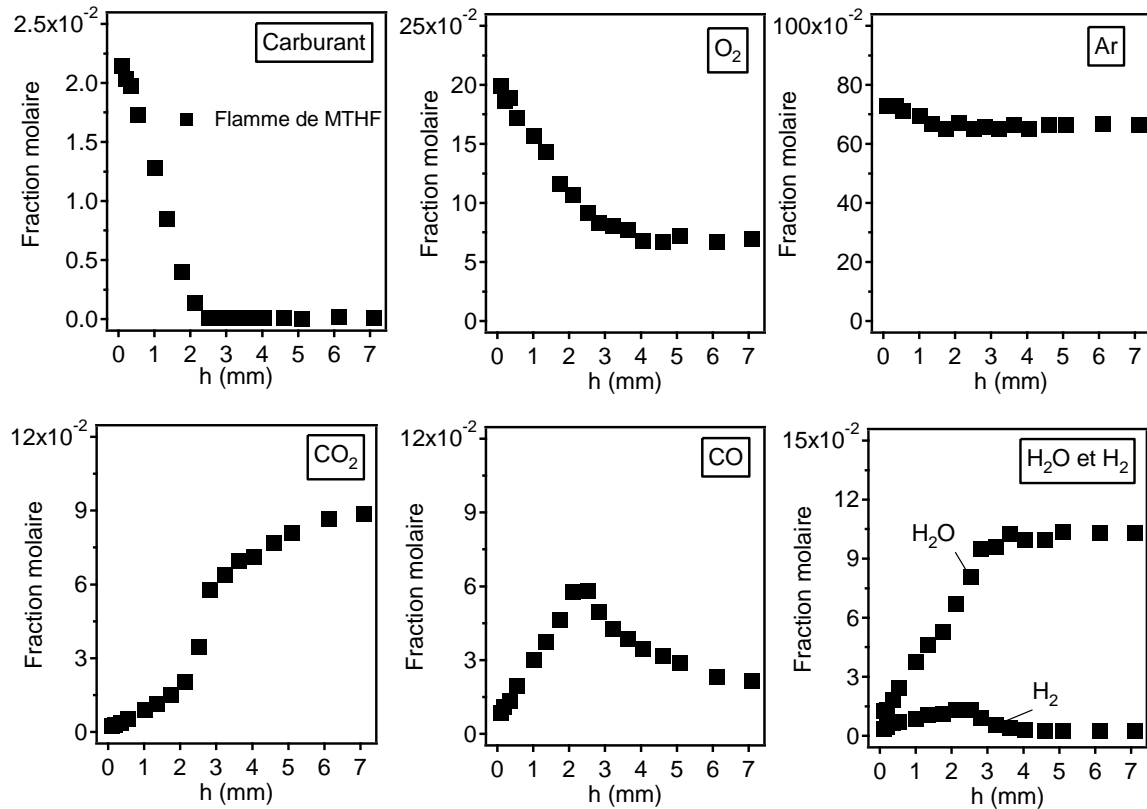


Figure I-1. Profils de fraction molaire des espèces majoritaires (réactifs, diluant et principaux produits finaux) ($\phi=0,7$).

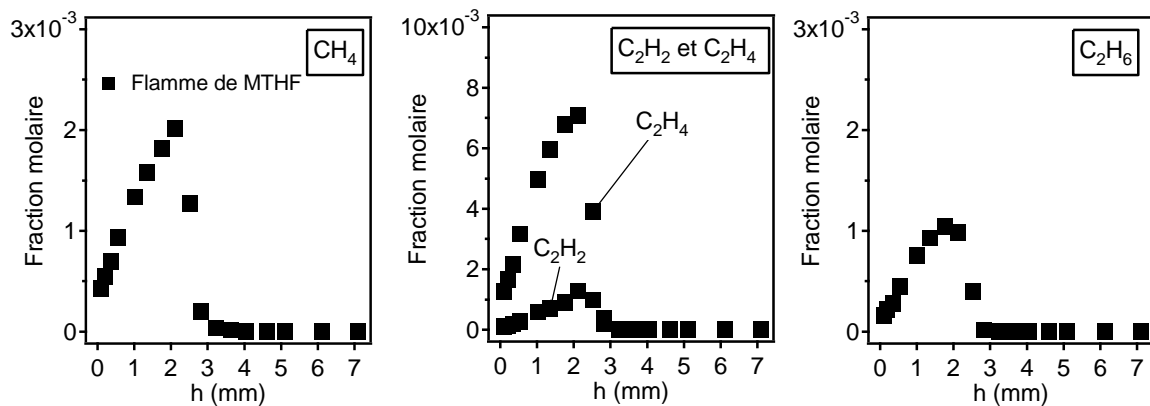


Figure I-2. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C_1 - C_2 ($\phi=0,7$).

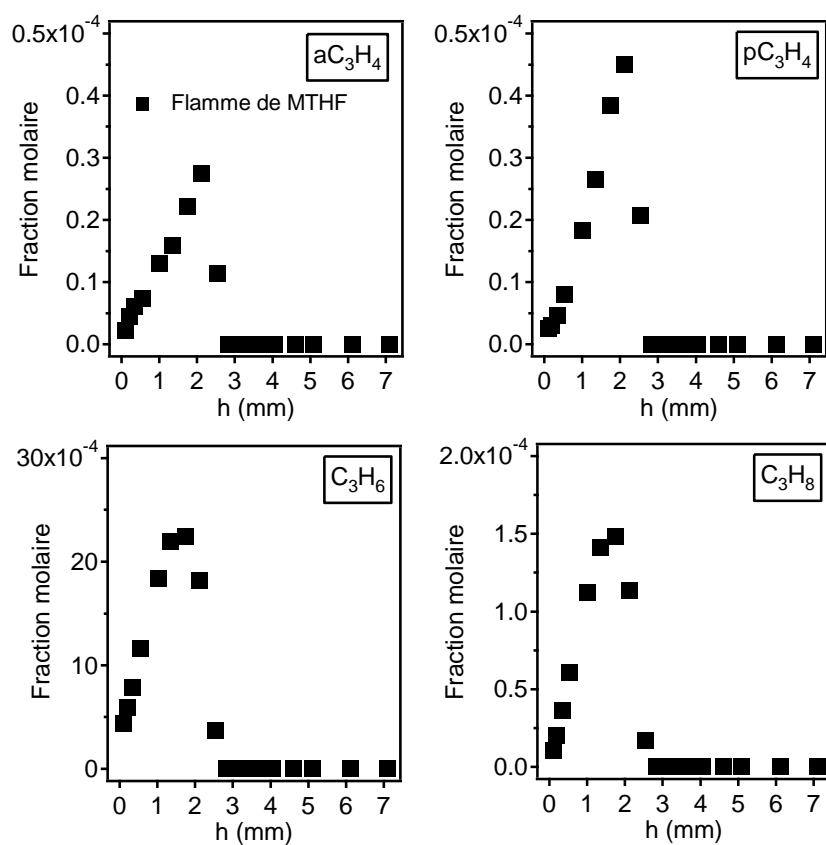


Figure I-3. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₃ ($\phi=0,7$).

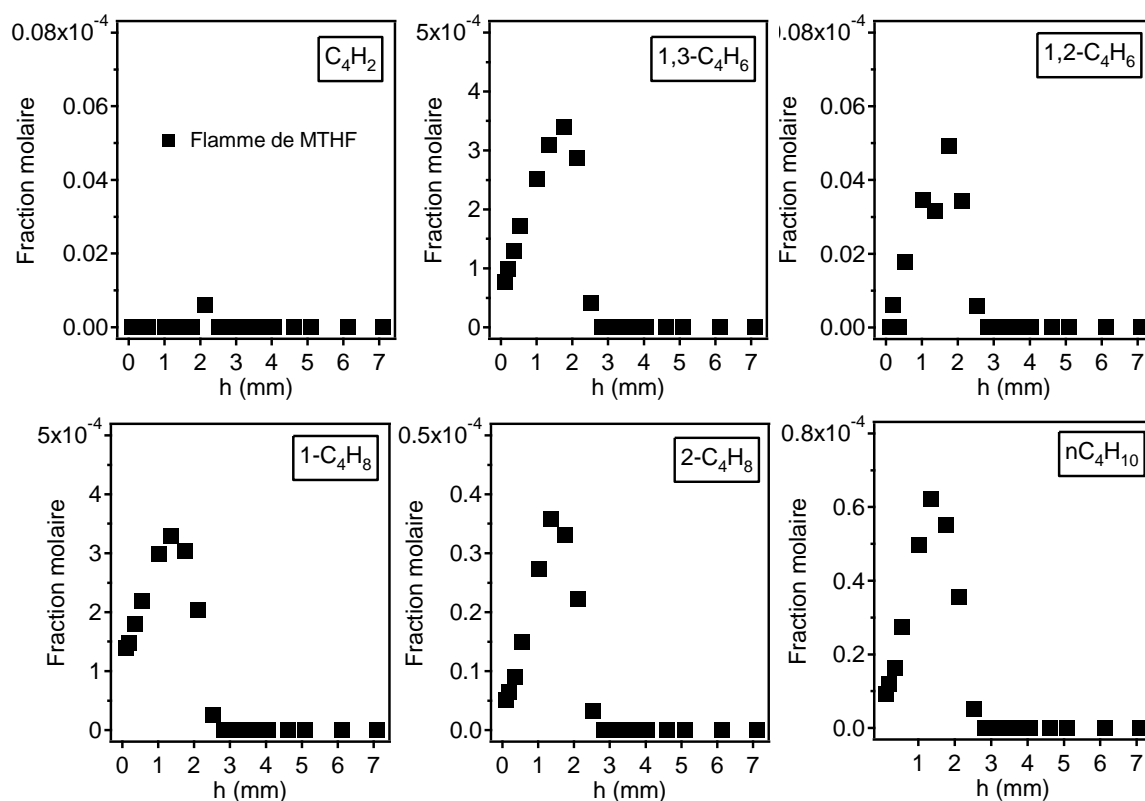


Figure I-4. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₄ ($\phi=0,7$).

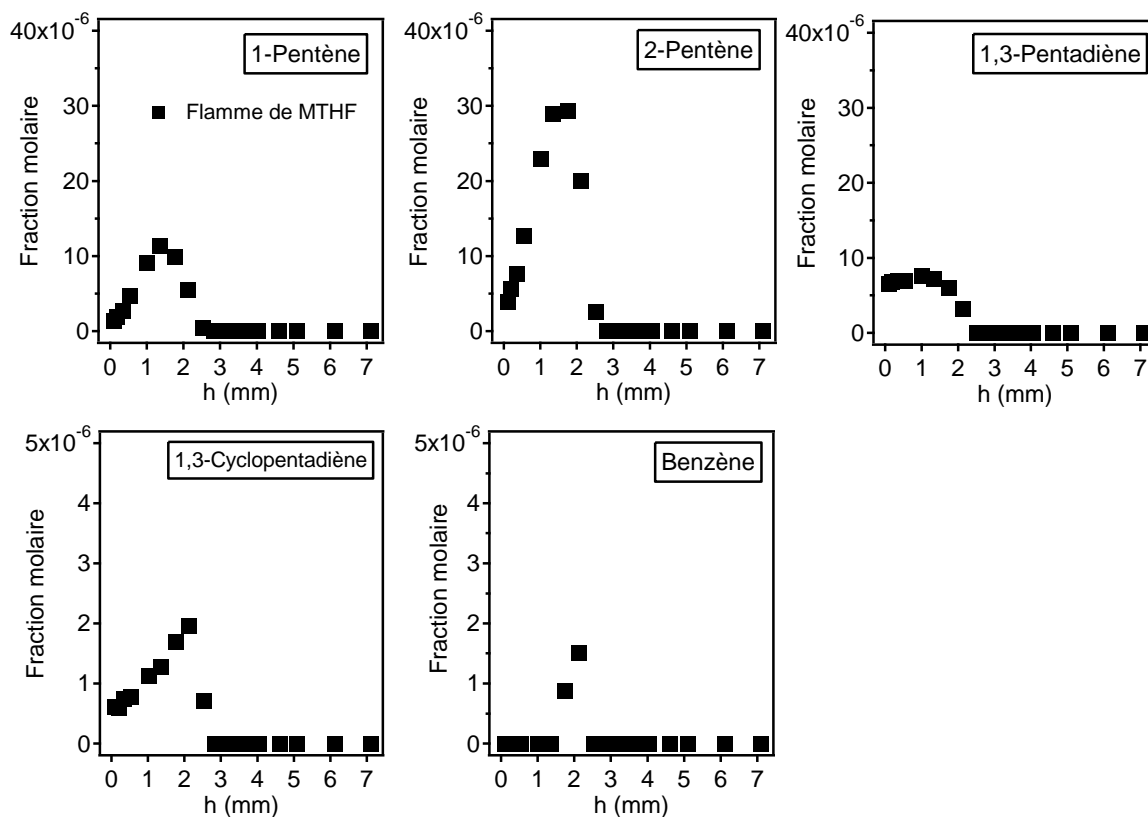


Figure I-5. Profils de fraction molaire des intermédiaires non oxygénés en C₅-C₆ ($\phi=0,7$).

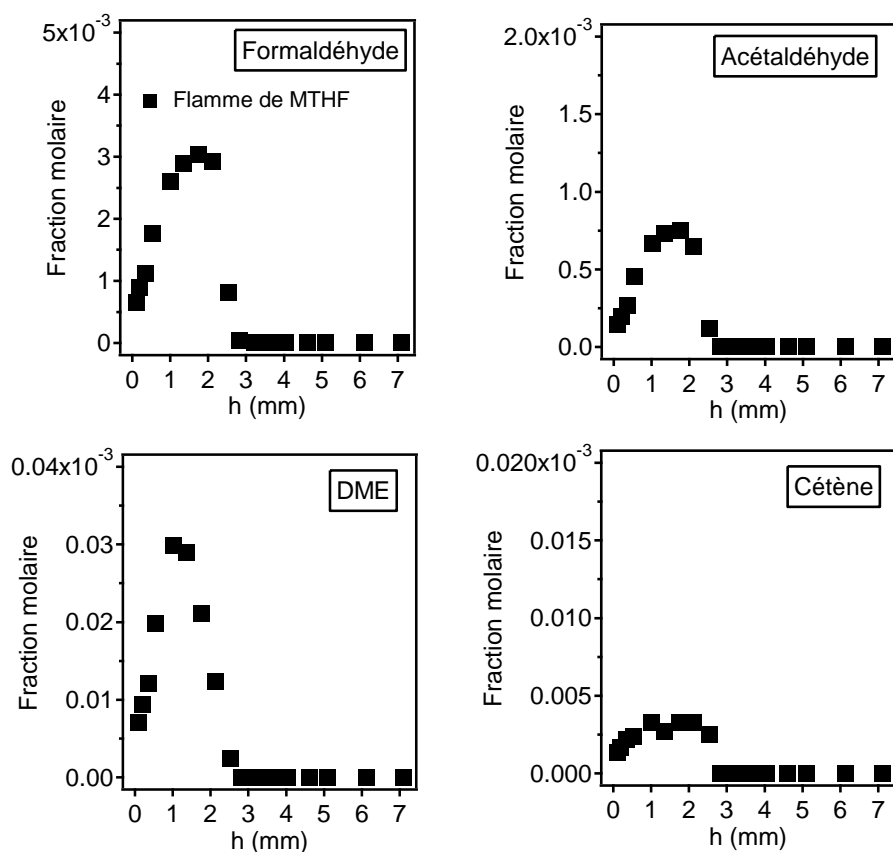


Figure I-6. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C_1-C_2 ($\phi=0,7$).

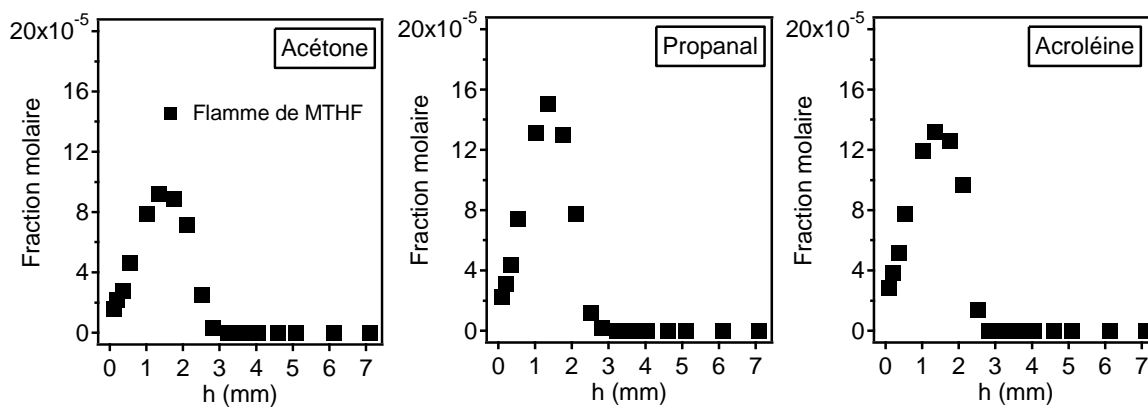


Figure I-7. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C_3 ($\phi=0,7$).

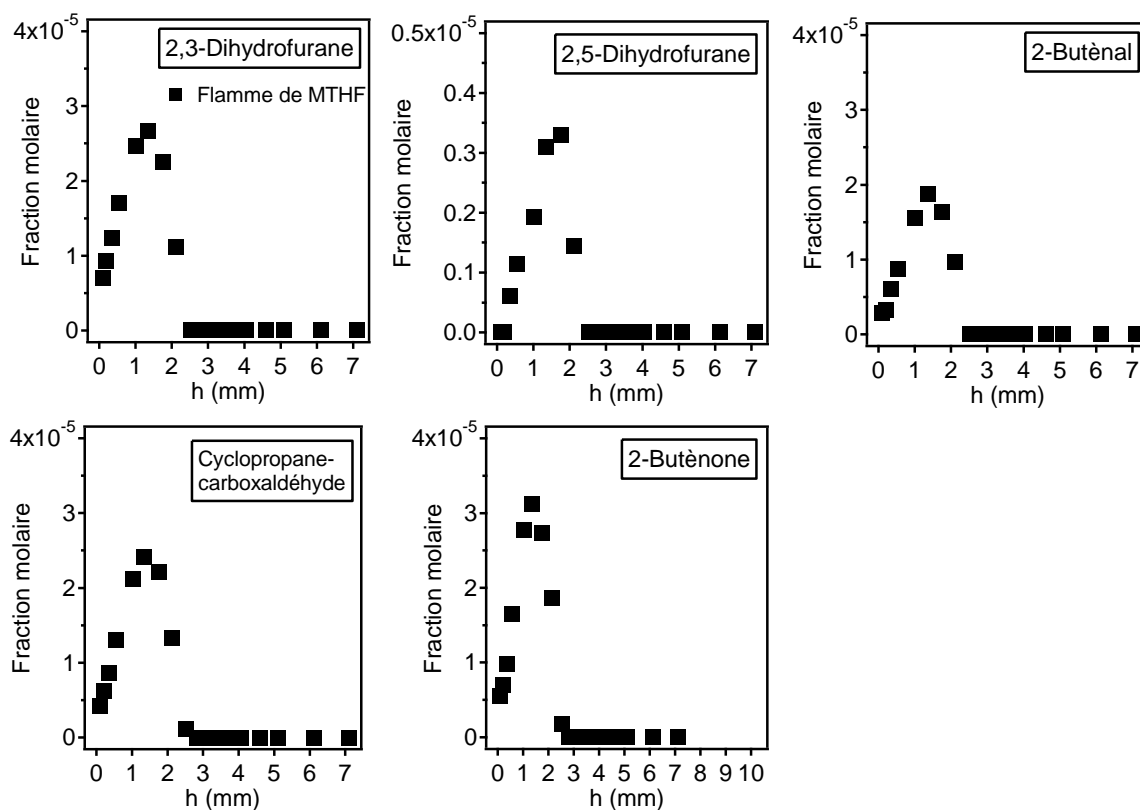


Figure I-8. Profils de fraction molaire des isomères du C_4H_6O ($\varphi=0,7$).

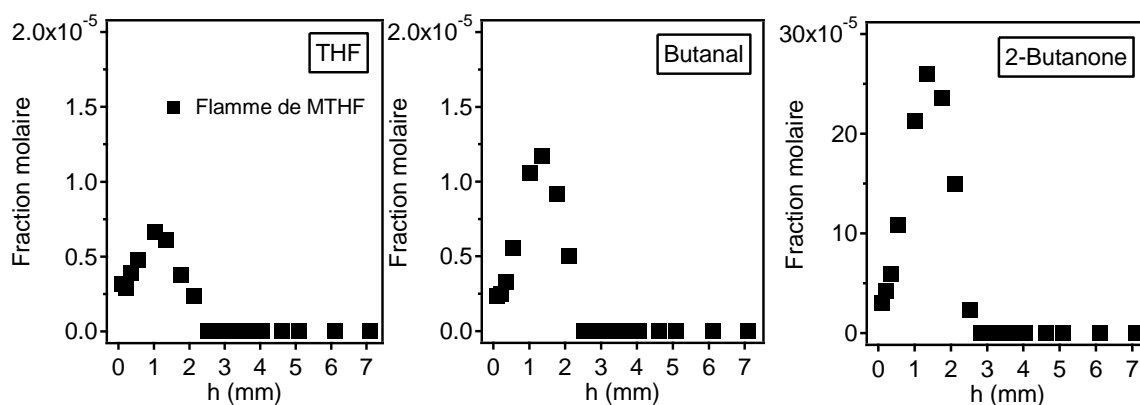


Figure I-9. Profils de fraction molaire des isomères du C_4H_6O ($\varphi=0,7$).

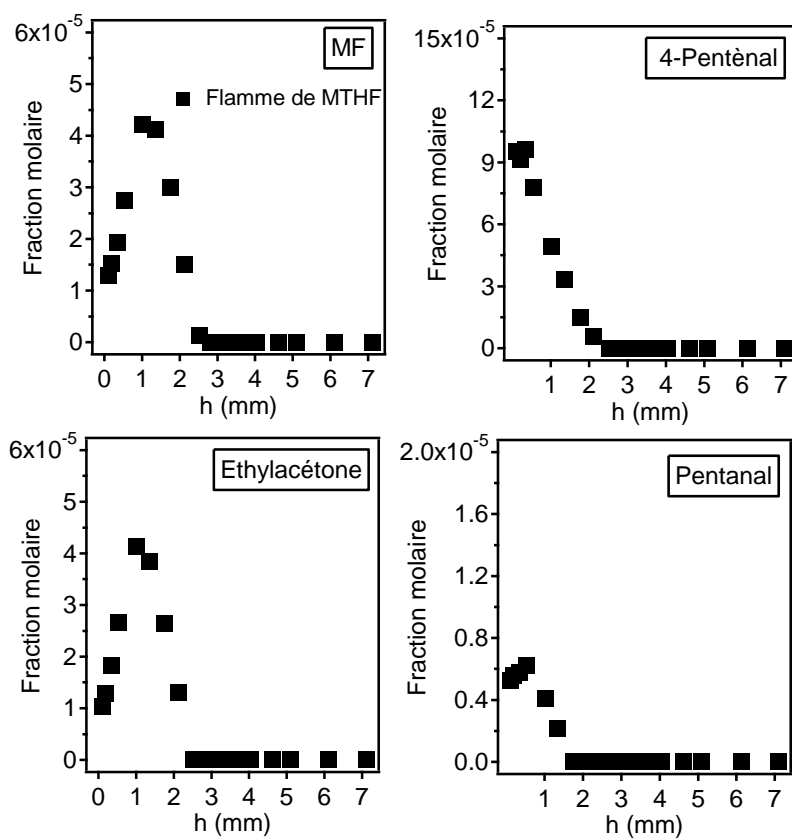


Figure I-10. Profils de fraction molaire des intermédiaires oxygénés en C₅ ($\phi=0,7$).

A Nancy, le 18 novembre 2013

No étudiant : 31001191

TRAN LUC SY
Quang Thanh- Quang Trach
Quang Binh
VIETNAM

Monsieur,

Par décision en date du 15 novembre 2013, vous avez été autorisé à présenter en soutenance vos travaux en vue de l'obtention du diplôme :

Doctorat Génie des Procédés et des Produits

La soutenance aura lieu le 10 décembre 2013 à 14h30 à l'adresse suivante :

Amphi A Ensic, 1 Rue Grandville 54001 Nancy

La soutenance sera publique.

Je vous prie d'agréer, Monsieur, l'expression de mes salutations distinguées.

Pour le Président et par délégation,
Le Président La Vice-Présidente du CS



Clotilde BOULANGER

Pierre MUTZENHARDT

ETUDE DE LA FORMATION DE POLLUANTS LORS DE LA COMBUSTION DE CARBURANTS OXYGENES

L'épuisement des réserves pétrolières et l'augmentation de la concentration du gaz à effet de serre CO₂ sont les deux principaux problèmes connus liés à l'utilisation des carburants fossiles. Les biocarburants apparaissent comme un des moyens permettant à la fois une diminution de la dépendance au pétrole et une réduction de l'impact néfaste des moteurs automobiles sur l'environnement. Les biocarburants sont en effet considérés comme une source d'énergie renouvelable.

L'objectif de cette thèse était de développer et valider les modèles cinétiques de combustion des composés oxygénés de biocarburants : l'éthanol, les biocarburants de deuxième-génération des familles du furane (furane, 2-méthylfurane, 2,5-diméthylfurane), du tétrahydrofurane (tétrahydrofurane, 2-méthyltétrahydrofurane) et le tétrahydropyrane, en utilisant les nouvelles données obtenues en flamme laminaire pré-mélangée à basse pression. De 20 à 60 produits ont été quantifiés par chromatographie en phase gazeuse et identifiés par couplage avec la spectrométrie de masse. Les résultats obtenus ont ensuite été utilisés pour analyser les voies de consommation des réactifs et de formation des produits, surtout pour les polluants, dans le but de mieux comprendre la chimie de la combustion de ces biocarburants.

Ce rapport comprend 5 chapitres et une conclusion. Le premier chapitre présente une revue bibliographique des travaux antérieurs sur l'oxydation de l'éthanol et des éthers cycliques. Dans le second chapitre, le dispositif expérimental est décrit, en détaillant en particulier les nouveaux développements. Enfin les chapitres 3, 4, 5 présentent les résultats de l'étude de la combustion des composés étudiés.

Mots clés : *flamme de pré-mélange, combustion, biocarburants, éthanol, éthers cycliques, furane, 2-méthylfurane, 2,5-diméthylfurane, tétrahydrofurane, 2-méthyltétrahydrofurane, tétrahydropyrane.*

STUDY OF THE FORMATION OF POLLUTANTS DURING THE COMBUSTION OF OXYGENATED FUELS

The decrease of petroleum reserves and the increase of concentration of greenhouse gas CO₂ are the two major known problems related to the use of fossil fuels. Bio-fuels appear as a means allowing a decrease of the dependence on fossil fuels and a reduction of the harmful impact of engine on the environment. Bio-fuels are considered as a source of renewable energy.

The aim of this thesis was to develop and validate experimentally the high temperature kinetic models for the combustion of oxygenated compounds of bio-fuels: ethanol, second-generation bio-fuels of families of furan (furan, 2-methylfuran, 2,5-dimethylfuran), of tetrahydrofuran (tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran), and tetrahydropyran, using new data obtained in laminar premixed low-pressure flame. About 20-60 products were quantified by gas chromatography and identified using mass spectrometry. The results obtained were then used to analyze the consumption pathways of fuels and the formation pathways of products, especially for pollutants, in order to better understand the combustion chemistry of these bio-fuels.

This thesis report includes 5 chapters and a conclusion. The first chapter presents a review of the major works already published in the literature for the oxidation of ethanol and cyclic ethers. In the second chapter, the experimental setup of laminar premixed flame with the analytical techniques is described, detailing in particular new developments. Eventually, chapters 3, 4, 5 present the experimental and modeling results of the study of the combustion chemistry of the compounds studied.

Key words: *premixed flame, combustion, bio-fuels, ethanol, cyclic ethers, furan, 2-methylfuran, 2,5-dimethylfuran, tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, tetrahydropyran.*