



# Effet de l'ajout de l'éthanol sur la formation des précurseurs de suies dans les carburants dopés par le toluène

Rezgui Yacine<sup>#1</sup>, Guemini Miloud<sup>#2</sup>, Hamdane Soumia<sup>#3</sup> et Hadj Ali Kamel<sup>\*4</sup>

<sup>#</sup>Laboratoire de Chime Appliquée et Technologie des Matériaux, Université d'Oum El Bouaghi, Algérie

<sup>\*</sup>Département de Transport et Equipements Pétroliers. Faculté des hydrocarbures est de la Chimie, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, 35000 Boumerdès, Algérie

<sup>1</sup>yacinereference@yahoo.com

**Résumé**— Le code (PREMIX), spécialement conçu pour la modélisation des flammes laminaires, prémélangées et monodimensionnelles, ainsi qu'un mécanisme résultant de la combinaison des schémas cinétiques de l'oxydation des composés présents dans le mélange réactionnel étudié (toluène et éthanol) ont été utilisés pour étudier l'effet des additifs oxygénés sur les espèces aromatiques, connues comme étant des précurseurs de suie, dans la combustion des flammes riches en toluène. Les flammes investiguées sont des flammes laminaires prémélangées à basse pression (30 torr) ayant une richesse de 1.90. Les mélanges de carburants ont été obtenus en incrémentant, chaque fois, de 4% (en poids) la quantité d'éthanol présent dans le carburant et en maintenant la quantité des inertes ainsi que la richesse constantes.

Les résultats de la modélisation montrent que les quantités des principaux précurseurs de suies ainsi que celles des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) ont été potentiellement réduites par l'adjonction de l'éthanol.

**Mots clés**— éthanol; produits oxygénés; HPA; flamme de toluène; modélisation

## I. INTRODUCTION

La pollution atmosphérique constitue l'une des préoccupations majeures de ce début de siècle. Elle n'a cependant pas les mêmes effets sur l'homme et sur l'environnement, selon qu'elle est urbaine ou globale. La pollution urbaine, particulièrement sensible dans les zones de circulation denses ou mal ventilées, est provoquée par les polluants émis à l'échappement des moteurs à la suite du processus de combustion : le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), les hydrocarbures imbrûlés (HC) et les particules de suie. Tandis que, la pollution mondiale ou globale est à l'origine de problèmes planétaires, tels que la destruction de la couche d'ozone à haute altitude ou l'accroissement de l'effet de serre, susceptible d'occasionner un réchauffement de la terre, accompagné d'effets climatiques indésirables.

Depuis 20 ans, la communauté scientifique s'accordait sur le faible impact de la suie dans l'atmosphère. Associé à la pollution urbaine, l'impact de ce polluant est en effet limité via son inhibition par le milieu oxydant de l'atmosphère. Une recherche récente vient de mettre en évidence une réactivité importante de la suie dans l'atmosphère, jusqu'alors inconnue, qui est amorcée par la lumière. En effet, sous l'action directe de la lumière solaire, la réactivité des particules de suie change et surtout s'accroît de manière très marquée. A tel point que des réactions jusque là jugées sans intérêt se produisent de façon très efficace [1].

Dans un autre contexte, il a été récemment prouvé que la suie peut contribuer elle aussi à l'effet de serre, en effet, il a été montré que les émissions de suie dans les pays en voie de développement seraient responsables du réchauffement climatique juste derrière le dioxyde de carbone (18 % du réchauffement de la planète, contre 40 % pour le dioxyde de carbone) et que ces émissions sont responsables pour moitié du réchauffement de l'Arctique. Telle une couverture noire, les particules de suie qui se déposent sur les glaciers contribuent à la diminution du pouvoir réfléchissant de la glace (appelé l'albédo), ce qui augmente l'absorption de l'énergie solaire. La couverture glacée se réchauffe donc plus vite et la fonte intervient plus facilement [2].

Alors qu'elle revêt une importance certaine liée à sa contribution dans l'effet de serre, à l'entretien des feux de nappes d'hydrocarbures et à sa toxicité (les suies comportent divers hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) toxiques, voire cancérigènes, et ceci d'autant plus, qu'elles s'adsorbent sur de fines particules métalliques, ce qui en accroît encore la toxicité), la formation des suies est encore mal élucidée. Cependant, il a été prouvé qu'il est possible de diminuer le taux de formation des suies dans les moteurs thermiques, soit en utilisant un catalyseur d'oxydation, soit en ajoutant aux moteurs diesel, un filtre à particules, soit en évoquant une combustion plus propre et cela en ajoutant des



## Le 2<sup>ème</sup> Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

### The 2<sup>nd</sup> International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,  
Ghardaïa – Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012



produits oxygénés au carburant utilisé. Notre étude s'inscrit dans ce dernier contexte et elle traite l'effet de l'ajout de l'éthanol sur la formation des principaux précurseurs de suies tels que l'acétylène ( $C_2H_2$ ) et le radical propargyl ( $C_3H_3$ ), ainsi que sur l'apparition des hydrocarbures polyaromatiques les plus toxiques tels que le fluoranthène ( $C_{16}H_{10}$ , noté FLTHN), le benzo(a)fluorène ( $C_{17}H_{14}$ , noté BENZNAP), le benzo(ghi)fluoranthène ( $C_{18}H_{10}$ , noté BGHIF) et le benzo(a)anthracène ( $C_{18}H_{12}$ , noté A4), lors de la combustion du toluène

#### II. AJUSTEMENT DU MECANISME ETHANOL-TOLUENE

Dans le cadre de la quantification de l'effet de l'éthanol sur la formation des suies ainsi que sur leurs cinétiques, le mécanisme de Dettleux et Vandooren [3] a été adopté comme mécanisme de base pour la dégradation du toluène dans les conditions de richesse importante. Ensuite le modèle de Marinov et al. [4], élaboré essentiellement pour décrire la dégradation thermique de l'éthanol dans les flammes plates plane de prémélange, a été ajouté au mécanisme de base. Enfin, la combinaison mécanisme de base-modèle de Marinov a été raffinée par élimination des réactions et des espèces communes.

#### III. CONDITIONS INITIALES DE LA MODELISATION

Un des inconvénients lié aux flammes stabilisées sur brûleur est l'estimation, dans l'équation de conservation de l'énergie, des pertes de chaleur au brûleur. Or la température joue un rôle déterminant dans la chimie des flammes. Pour cette raison, le profil de température expérimental qui tient compte des pertes thermiques au brûleur est généralement imposé. Dans ces conditions l'équation de conservation de l'énergie n'est pas résolue ce qui réduit de façon importante le temps de calcul [5].

Dans le cas du toluène non dopé, les fractions molaires des réactifs ainsi que le profil des températures ont été pris du travail de Dettleux et Vandooren [3], alors que les profils expérimentaux des températures du toluène dopé par différentes concentrations d'éthanol (de 6 à 24% avec un pas de 6%) ont été pris des travaux de Newitt concernant l'effet de l'ajout de quelques alcools aliphatiques sur la quantité de chaleur et la température lors de la combustion du benzène et du toluène [6]. De l'autre côté, les profils des températures dans le cas de la combinaison éthanol-toluène (4, 8, 16 et 21% d'éthanol) ont été calculés numériquement par le biais de la méthode « Spline » et en se basant sur les données expérimentales de Newitt.

#### IV. ETUDE DE L'EFFET DE L'ETHANOL SUR LES FRACTIONS MOLAIRES

Cette étude admet pour but le suivi de la variation des fractions molaires des principaux éléments contribuant à la formation des suies, en variant le pourcentage de l'éthanol dans le mélange réactionnel de 0 à 24%.

##### A. Effet sur le benzo (a) anthracène «A4»

Le Benzo (a) anthracène est produit lors de la combustion incomplète d'hydrocarbures ou de charbon. Lors de telles combustions, le Benzo (a) anthracène est rejeté dans l'atmosphère où il est essentiellement présent sous forme particulaire du fait de sa tension de vapeur extrêmement faible. Il peut se trouver également dans la fumée de cigarette, dans les gaz d'échappement d'automobiles, dans les émissions provenant de la combustion de charbons ou d'huiles, dans les huiles moteur et le goudron de charbon. Ce produit s'adsorbe facilement sur la matière en suspension et sur les sédiments. Il ne se dégrade pas facilement dans les eaux de surface (il possède des demi-vies allant de 5 à 12 ans) et son hydrolyse est faible en raison de l'absence de radicaux hydroxyles.

Le Benzo (a) anthracène peut induire des effets néoplasiques dans les organismes aquatiques. Un développement de tumeurs a été signalé dans les poissons exposés à ce produit au niveau buccal, cutané ou du péritoine. Des tumeurs hépatiques ont été trouvées dans les poissons sauvages qui vivent dans l'eau avec des sédiments contenant ce produit à une concentration de 250 mg / kg. Regardant ces propriétés, le Benzo (a) anthracène est classé comme le composé le plus cancérigène parmi, les huit composés de la famille des HAP classés cancérigènes de catégorie 2 par l'Union européenne.

Les résultats de la modélisation de l'effet de l'ajout de l'éthanol sur la quantité du benzo (a) anthracène formée montrent clairement que, sans se soucier de la quantité d'éthanol ajoutée, la fraction molaire du benzo (a) anthracène augmente avec l'accroissement de la distance du brûleur pour atteindre un maximum puis commence à diminuer pour se stabiliser pour des distances supérieures ou égales à 0.7 cm. Cependant, il faut dire que les courbes donnant les fractions molaires du benzo (a) anthracène s'aplatissent au fur et à mesure que la quantité d'éthanol ajoutée augmente et que la quantité maximale de A4 formée diminue continuellement avec l'ajout de l'alcool jusqu'à 20% d'éthanol, pour passer de  $3.72 \times 10^{-8}$ , pour le toluène non dopé, à  $4.99 \times 10^{-10}$  pour 20% d'alcool, c'est-à-dire 74.55 fois plus faible. Au delà de la limite de 20%, l'ajout de l'éthanol entraîne l'accroissement de la quantité du benzo (a) anthracène formé (Fig. 1). La diminution de la quantité du benzo (a) anthracène formé n'est pas proportionnelle à la quantité d'alcool ajoutée, 12%



d'éthanol admet une efficacité qui est presque le double de celle de 8%, alors que l'effet bénéfique apporté par 20% n'est que 1.01 plus important que celui apporté par 12%

ajoutée et que l'effet apporté par 20% est moins notable que celui apporté par 12 ou 16%.

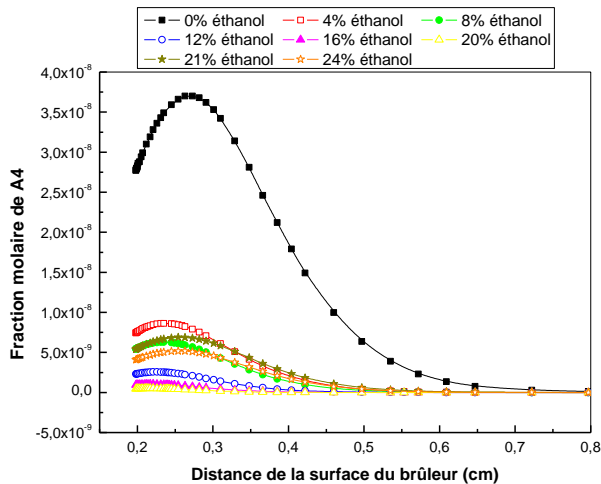


Fig. 1 Variation de la fraction molaire du benzo (a) anthracène « A4 » en fonction de la quantité d'éthanol ajoutée.

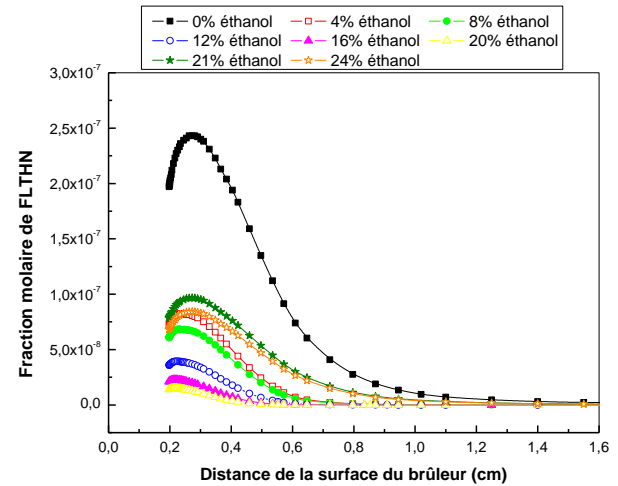


Fig. 2 Variation de la fraction molaire du fluoranthène « FLTHN » en fonction de la quantité d'éthanol ajoutée.

### B. Effet sur le Fluoranthène « FLTHN »

Le Fluoranthène est une substance qui résulte de la fusion de cycles benzénique. Il est très persistant dans l'environnement, sa détection sert avant tout d'indicateur à la présence d'autre HAP plus dangereux. Le Fluoranthène est synthétisé lors de la formation des énergies fossiles (pétrole, charbon) ou bien lors de la combustion incomplète de matières organiques (chauffage au fuel, feux de forêts, etc.). Il est donc rejeté dans l'environnement soit à partir de produits dérivés de combustibles fossiles (goudron, coke, créosote, etc.), soit suite à des combustions incomplètes (chauffage, moteur diesel...).

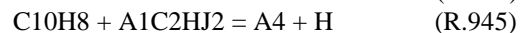
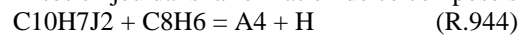
Les résultats de la simulation confirment que, sans se soucier de la quantité de l'éthanol ajoutée, les profils des fractions molaires du fluoranthène sont similaires : la quantité de « FLTHN » formée augmente avec l'élévation de la distance passe par un maximum ensuite elle commence à diminuer pour se stabiliser enfin (Fig. 2). Comme dans le cas du benzo (a) anthracène, l'effet de l'ajout de l'éthanol peut être divisé en deux intervalles, le premier intervalle de 4 à 20%, où l'adjonction de l'éthanol entraîne la diminution de la quantité de A4 formé, et le second intervalle de 21 à 24%, où le dopage par l'éthanol induit l'accroissement de la quantité de cette entité. Dans ce cas, il semble que la diminution de la quantité du fluoranthène formé ainsi que l'effet bénéfique de l'alcool ne sont pas proportionnelles à la quantité d'éthanol

### V. ETUDE DE SENSIBILITE

Cette étude permet d'élucider les causes de l'effet de l'éthanol sur les composés déjà étudiés. dans cette partie nous allons déterminer les vitesses des principales réactions mises en jeu que ce soit dans la formation ou dans la consommation de ces espèces, c'est-à-dire déterminer les vitesses des réactions exerçant une influence significative sur la formation ou la dégradation des composés ci-cités, puis étudier leurs variations avec l'accroissement de la quantité de l'éthanol ajoutée, cette étude est communément appelée étude de sensibilité.

#### A. Sensibilité du benzo (a)anthracène « A4 »

Les résultats de l'étude de sensibilité du benzo(a)anthracène montrent que les principales réactions mises en jeu dans la formation de ce composé sont :



La contribution de chaque réaction à la formation de A4 est notablement influencée par la quantité d'éthanol ajoutée. Cependant, il faut mentionner que quelque soit cette quantité, la réaction la plus importante est la réaction

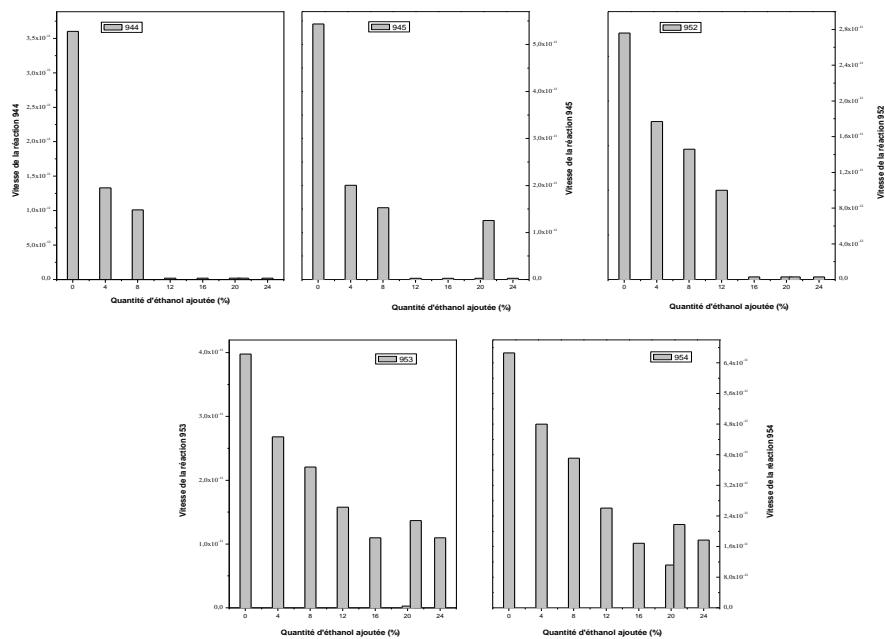


Fig. 3a Influence de la quantité d'éthanol ajoutée sur les principales réactions de formation du benzo (a)anthracène (A4).

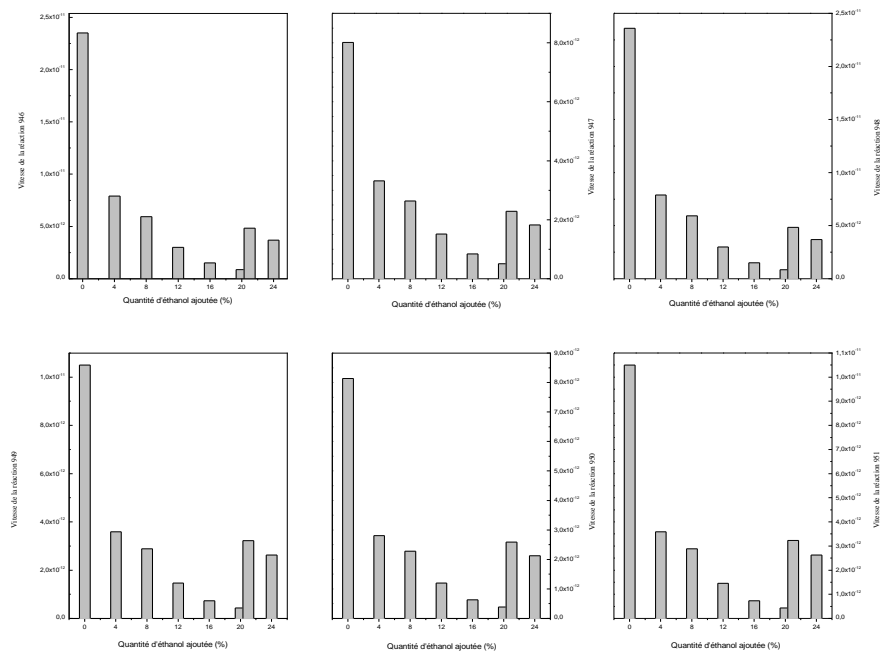


Fig. 3b Influence de la quantité d'éthanol ajoutée sur les principales réactions de consommation du benzo (a)anthracène (A4).



**Le 2<sup>ème</sup> Séminaire International sur les Energies Nouvelles et  
Renouvelables**  
**The 2<sup>nd</sup> International Seminar on New and Renewable  
Energies**

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,  
Ghardaïa – Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012

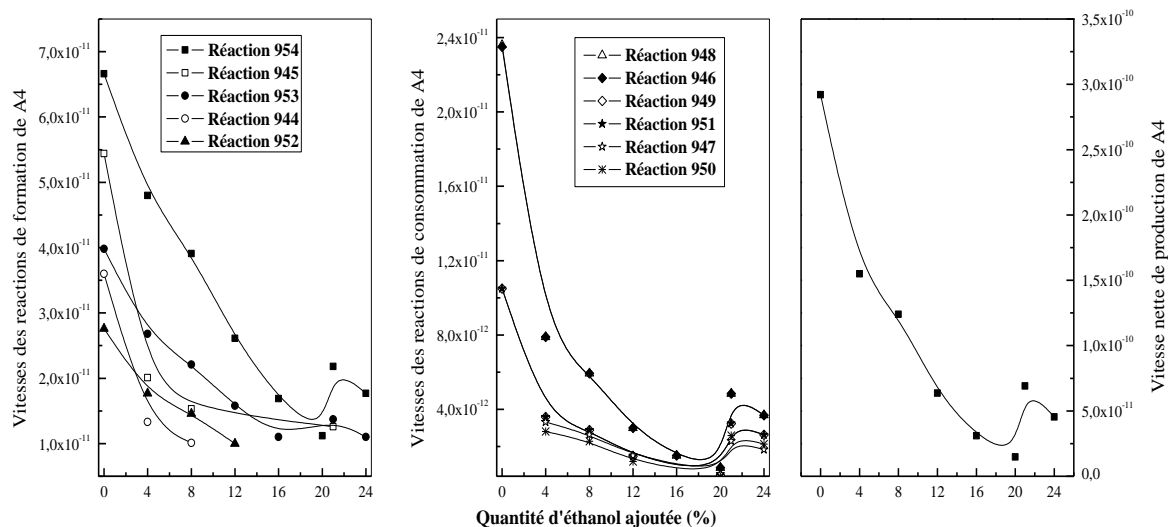
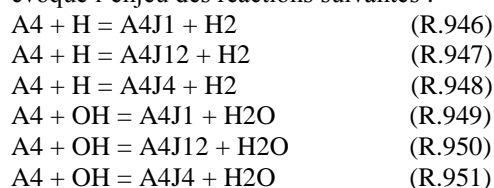


Fig. 3c Influence de la quantité d'éthanol ajoutée sur les vitesses des principales réactions de formation et de consommation de A4 ainsi que sur la vitesse nette de production.

954 (Fig. 3a). De l'autre côté, l'étude de sensibilité a révélé que la consommation du benzo(a)anthracène évoque l'enjeu des réactions suivantes :



Avec la réaction 948, la réaction la plus importante dans le cas du toluène non dopé ainsi que pour 21 et 24% d'éthanol, alors que la réaction 946 est la réaction la plus importante dans tout les autres cas (Fig. 3b).

En augmentant la concentration d'éthanol dans le mélange réactionnel, les vitesses des réactions de formation ainsi que celles de consommation deviennent de plus en plus faibles (Fig. 3c). Par exemple pour la réaction 954, qui est la réaction de formation la plus importante, la vitesse admet une valeur de  $6.66 \times 10^{-11}$ , dans le cas du toluène non dopé, et elle diminue à une valeur de  $1.12 \times 10^{-11}$  à 20% d'éthanol, c'est-à-dire 5.94 fois plus faible. De même pour la réaction 946, qui est la réaction de consommation la plus importante, la valeur de sa vitesse passe de  $7.9 \times 10^{-12}$ , pour 4% d'éthanol, à  $8.67 \times 10^{-13}$ , pour 20% d'éthanol, c'est-à-dire 9.11 fois plus faible. De ce qui précède, il sort claire que l'éthanol joue le rôle d'inhibiteur de la production et de la consommation du benzo (a)anthracène (A4).

Pour mieux comprendre l'effet de l'éthanol sur les vitesses de formation du benzo (a)anthracène (A4), les fractions molaires des principales espèces mises en jeu dans ces réactions, à savoir  $C_{10}H_7J2$ ,  $C_8H_6$ ,  $C_{10}H_8$ ,  $A1C2HJ2$ ,  $A4J1$ ,  $A4J4$  et  $A4J12$ , ont été calculées. Pour la réaction 944, les résultats trouvés confirment que la concentration du radical  $C_{10}H_7J2$  diminue avec l'accroissement de la quantité d'éthanol ajoutée dans l'intervalle 4-20%, ensuite elle augmente à une concentration de 21% pour diminuer à nouveau pour 24% d'éthanol. Concernant le phenylacétylène ( $C_8H_6$ ), il est évident que sa concentration reste pratiquement constante.

Du moment que la vitesse nette de la réaction 944, peut être écrite sous la forme :  $V_{944} = (k_{944dir} \times [C_{10}H_7J2] \times [C_8H_6]) - (k_{944inv} \times [A4] \times [H])$ , où  $k_{944dir}$  et  $k_{944inv}$  sont respectivement les constantes de vitesse directe (sens de gauche à droite) et inverse (sens de droite à gauche),  $[C_{10}H_7J2]$ ,  $[C_8H_6]$ ,  $[A4]$  et  $[H]$  sont respectivement les concentrations de  $C_{10}H_7J2$ ,  $C_8H_6$ , A4 et de H dans le mélange réactionnel. Toute augmentation dans la concentration de  $C_{10}H_7J2$  ou de  $C_8H_6$  induit un accroissement dans la fraction molaire de A4 formée et l'inverse est observé pour toute diminution de la quantité de ces deux espèces. La fraction molaire de  $C_{10}H_7J2$  diminue avec l'accroissement de l'éthanol dans le mélange réactionnel et celle de  $C_8H_6$  reste constante ce qui induit un affaiblissement dans la quantité de A4 formée.

Concernant la réaction 945, les résultats de calcul prouvent que les fractions molaires des deux principales espèces mises en jeu dans cette réaction ( $C_{10}H_8$  et  $A1C2HJ2$ ) diminuent





## Le 2<sup>ème</sup> Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables The 2<sup>nd</sup> International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,  
Ghardaïa – Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012



avec l'accroissement de la quantité d'éthanol dans le mélange réactionnel, leurs quantités respectives passent de  $3.2 \times 10^{-4}$  et  $1 \times 10^{-5}$ , dans le cas du toluène non dopé, à  $3.6 \times 10^{-5}$  et  $3.3 \times 10^{-6}$  dans le cas du mélange 20 éthanol-80% toluène, c'est-à-dire 8.9 et 3 fois plus faible respectivement pour  $C_{10}H_8$  et A1C2HJ2.

Cinétiquement parlons, la vitesse de production de A4 via cette réaction peut être exprimée par :  $k_{945} \times [C_{10}H_8] [A1C2HJ2]$ , l'ordre global de la réaction est égale à deux et les ordres partiels sont égaux à un par rapport à chaque espèce. Ainsi la diminution des fractions molaires des deux espèces considérées induit obligatoirement l'affaiblissement de la quantité de A4 formée.

Les résultats recueillis pour les principales espèces mises en jeux dans les réactions 952, 953 et 954, à savoir les radicaux A4J1, A4J12 et A4J4, confirment l'affaiblissement des fractions molaires de ces espèces avec l'élévation de la quantité d'éthanol dans le mélange réactionnel. La concentration de A4J1 passe de  $2.9 \times 10^{-10}$ , dans le cas du toluène non dopé, à une valeur de  $9.2 \times 10^{-12}$ , dans le cas de 20% d'éthanol, c'est-à-dire 31.5 fois plus faible. Les mêmes observations peuvent être faites dans le cas de A4J4 et A4J12, les fractions molaires de ces deux espèces diminuent de  $4.15 \times 10^{-10}$  et  $1.33 \times 10^{-9}$ , dans le cas du toluène non dopé, à  $1.36 \times 10^{-11}$  et  $3.92 \times 10^{-11}$  pour 20% d'éthanol, respectivement pour A4J4 et A4J12, c'est-à-dire 30.51 et 33.92 fois plus faibles.

Les lois cinétiques des vitesses de production de A4 par le biais de ces réactions peuvent être écrites :  $V_{952\text{Prod}} = k_{952\text{dir}} \times [A4J1] [H]$ ,  $V_{953\text{Prod}} = k_{953\text{dir}} \times [A4J4] [H]$  et  $V_{954\text{Prod}} = k_{954\text{dir}} \times [A4J12] [H]$ , ces expressions laissent dire que toute diminution dans les concentrations de espèces mentionnées induit automatiquement une diminution dans la quantité de A4 formée.

### VI. CONCLUSIONS

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre des recherches menées sur l'influence des produits oxygénés sur les quantités des HAP et des suies formées lors de la combustion des hydrocarbures à bases aromatisées, a eu pour objectif principal l'investigation du rôle de l'éthanol dans la diminution des fractions molaires des principaux précurseurs de suies ainsi que dans l'affaiblissement des concentrations

des hydrocarbures polyaromatiques les plus toxiques tels que le fluoranthène ( $C_{16}H_{10}$ , noté FLTHN) et le benzo(a)anthracène ( $C_{18}H_{12}$ , noté A4), lors de la combustion du toluène.

L'objectif secondaire de cette étude se résume dans l'analyse de sensibilité qui permet la déduction des principaux chemins réactionnels de ces espèces, dans le but de connaître les causes des effets de l'éthanol sur la formation de ces entités.

Concernant le premier volet de notre étude, les résultats trouvés permettent de dire que :

- Les profils de concentration des deux espèces considérées sont indépendantes de la quantité d'éthanol ajoutée.
- L'augmentation de la quantité d'éthanol dans le carburant induit une diminution dans les quantités de HAP étudiés. La meilleure efficacité est obtenue pour 20% d'alcool.
- L'accroissement de la fraction molaire de l'éthanol dans le mélange réactionnel a pour effet la diminution des vitesses des réactions de formation ainsi que celles de consommation. Cependant l'effet est plus prononcé pour le dernier type, ce qui induit une diminution nette dans les quantités des HAP formées.

### REFERENCES

- [1] M. E. Monge, B. D'Anna, L. Mazri, A. Giroir-Fendler, M. Ammann, D. J. Donaldson and C. George, "Light changes the atmospheric reactivity of soot", Proceedings of the National Academy Of Sciences 107 (2010) 6605-6609.
- [2] M.G. Flanner, C.S. Zender, J.T. Randerson, P.J. Rasch, ), "Present day climate forcing and response from black carbon in snow", J. Geophys. Res., vol. 112, pp. 21412-21429, 2007
- [3] V. Detilleux and J. Vandooren, "Experimental and kinetic modeling evidences of a  $C_7H_6$  pathway in a rich toluene flame", J. Phys. Chem., vol. 113, pp. 10913-10922, 2009.
- [4] N.M. Marinov, "A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation", Int. J. Chem. Kin., vol. 31, pp. 183-220, 1999.
- [5] J. O. Olsson, O. Lindgren and O. Andersson, "Efficient Formation of Numerical Jacobian Used in Flame Codes", Combust. Sci. Tech., vol. 77, pp. 319-327, 1991.
- [6] E.J. Newitt, "The slow oxidation of some aromatics in presence of aliphatic alcohols", Thirs Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, pp. 66, 1949.