



European Research Council



## Séminaire RP2E

---

# **Modélisation de la chimie de la combustion des alcanes à basse température par des approches de chimie quantique**

**Maximilien CORD**

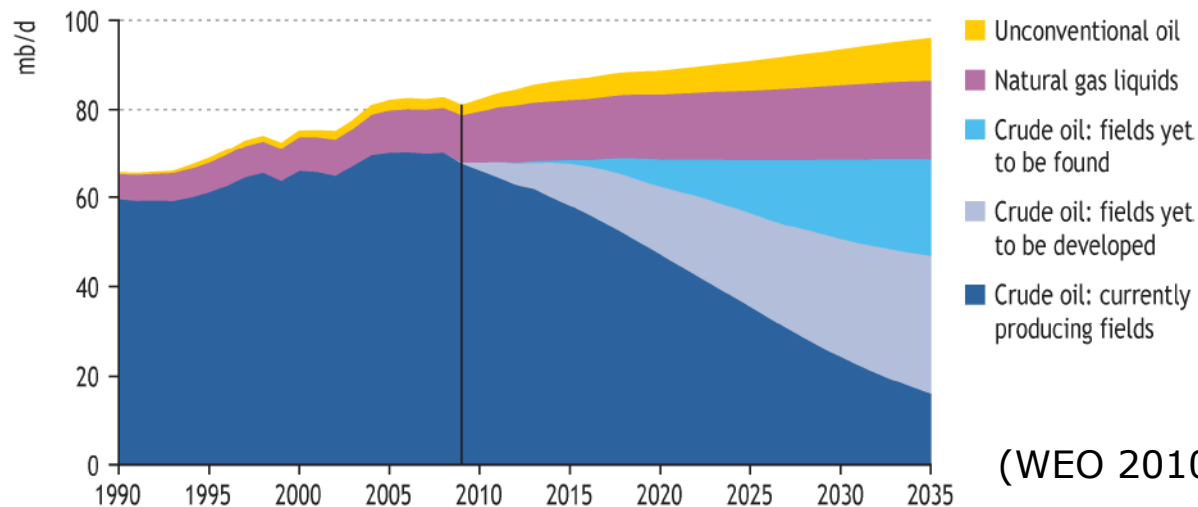
René Fournet, Frédérique Battin-Leclerc

Baptiste Sirjean, Manuel Ruiz-López

# Importance de la combustion

- **~ 90% de l'énergie primaire est issue de la combustion.**
- **L'AIE prévoit une augmentation de la production de carburants liquides dans les prochaines décennies:**

World oil production by type in the New Policies Scenario



(WEO 2010)

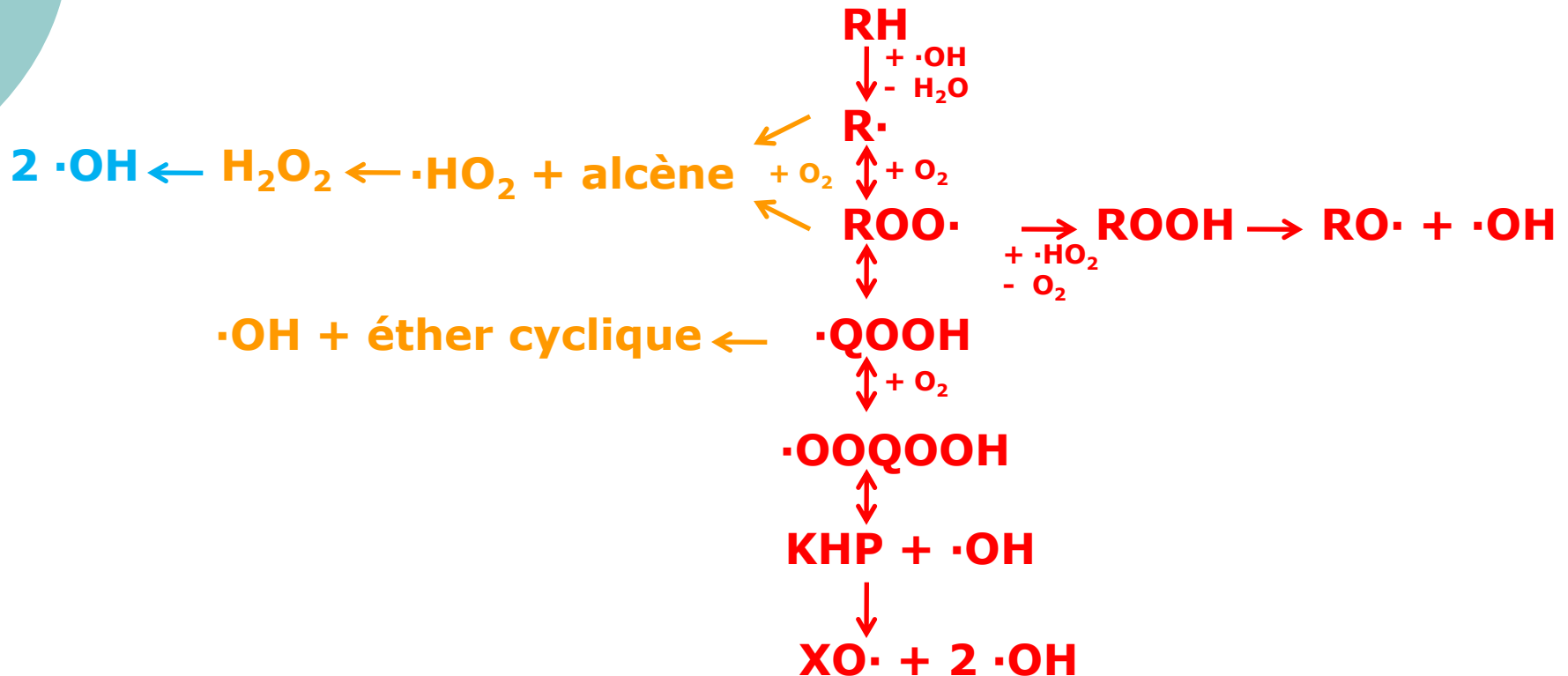
# Chimie de la combustion

---

- **Chimie de la combustion:**  
**«  $C_xH_y + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$  »**
- **En fait,  $\sim 10^2$  espèces et  $\sim 10^3$  réactions**  
**→ Formation de polluants (CO, alcènes, aldehydes, éthers cycliques, ...).**
- **... Classification de ces espèces selon de grands types, et de ces réactions selon de grandes classes.**
- **Basse température = 500 à 900 K.**

# Chimie de la combustion

## Mécanisme de combustion des alcanes:



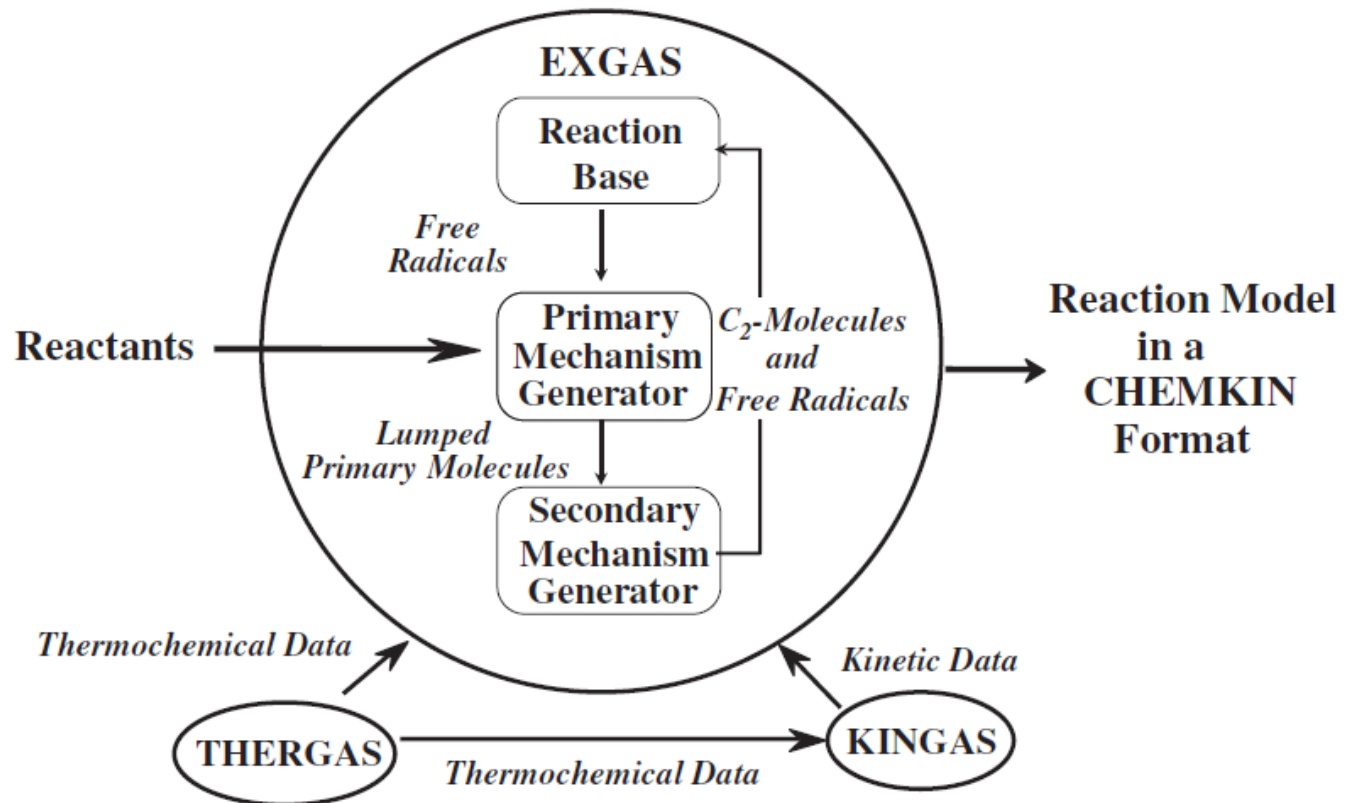
# Elaboration de mécanismes

---

- **Recherche:**
  - **fondamentale: mieux comprendre la chimie de la combustion;**
  - **appliquée: diminuer la pollution et optimiser la consommation des moteurs.**
- **Elaboration de modèles cinétiques plus précis, description des polluants mineurs.**
- **Génération automatique de ces mécanismes.**

# Logiciel EXGAS

## ○ Logiciel de génération automatique:



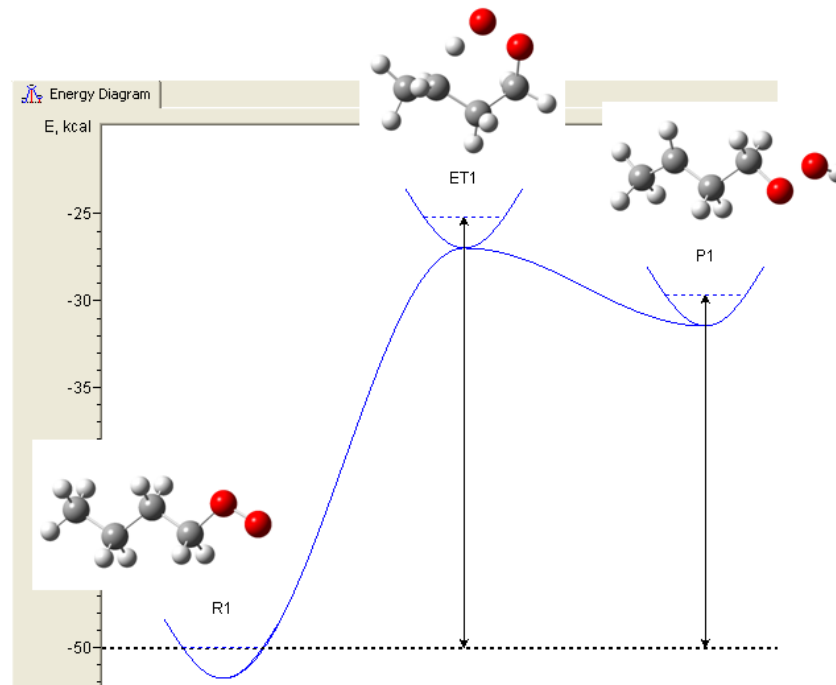
# Méthode

---

- **Estimation des paramètres cinétiques et thermochimiques:**
  - **Méthode d'additivité de groupe pour la thermochimie;**
  - **Corrélation structure-réactivité pour la cinétique.**
  
- **Nécessité de se baser sur des constantes de vitesse fiables:**
  - **Théorie de l'état de transition;**
  - **Calcul de chimie quantique.**

# Théorie de l'état de transition

- Décrit la transformation des réactifs en produits.
- Passage d'une barrière d'enthalpie libre: contribution enthalpique et entropique.





# Calcul de constantes de vitesse

---

- Utilisation de la théorie de l'état de transition:

$$k(T) = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}}$$

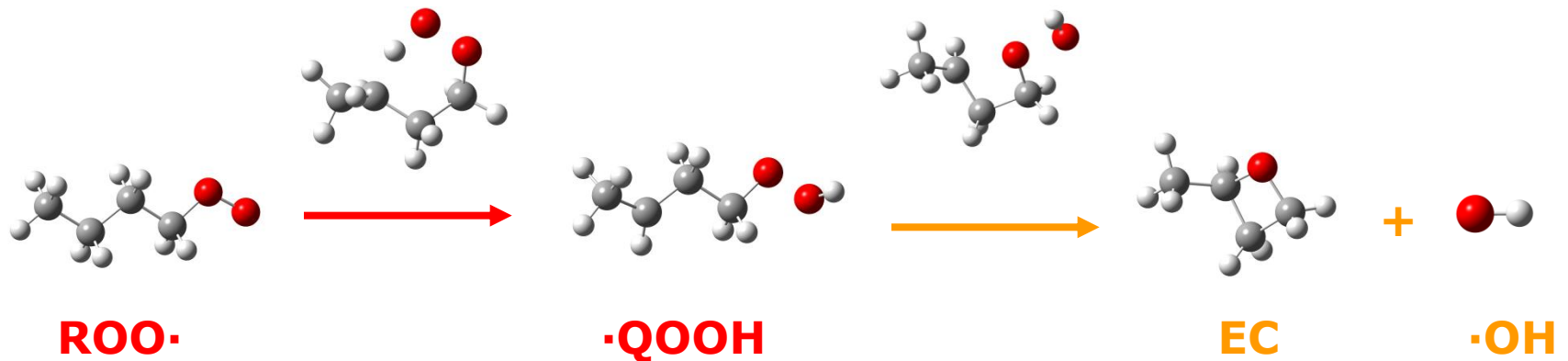
- Résolution approchée de l'équation de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi$$

- Calcul de l'enthalpie libre des réactifs et des états de transition, à partir de la thermodynamique statistique.

# Exemple de processus étudiés

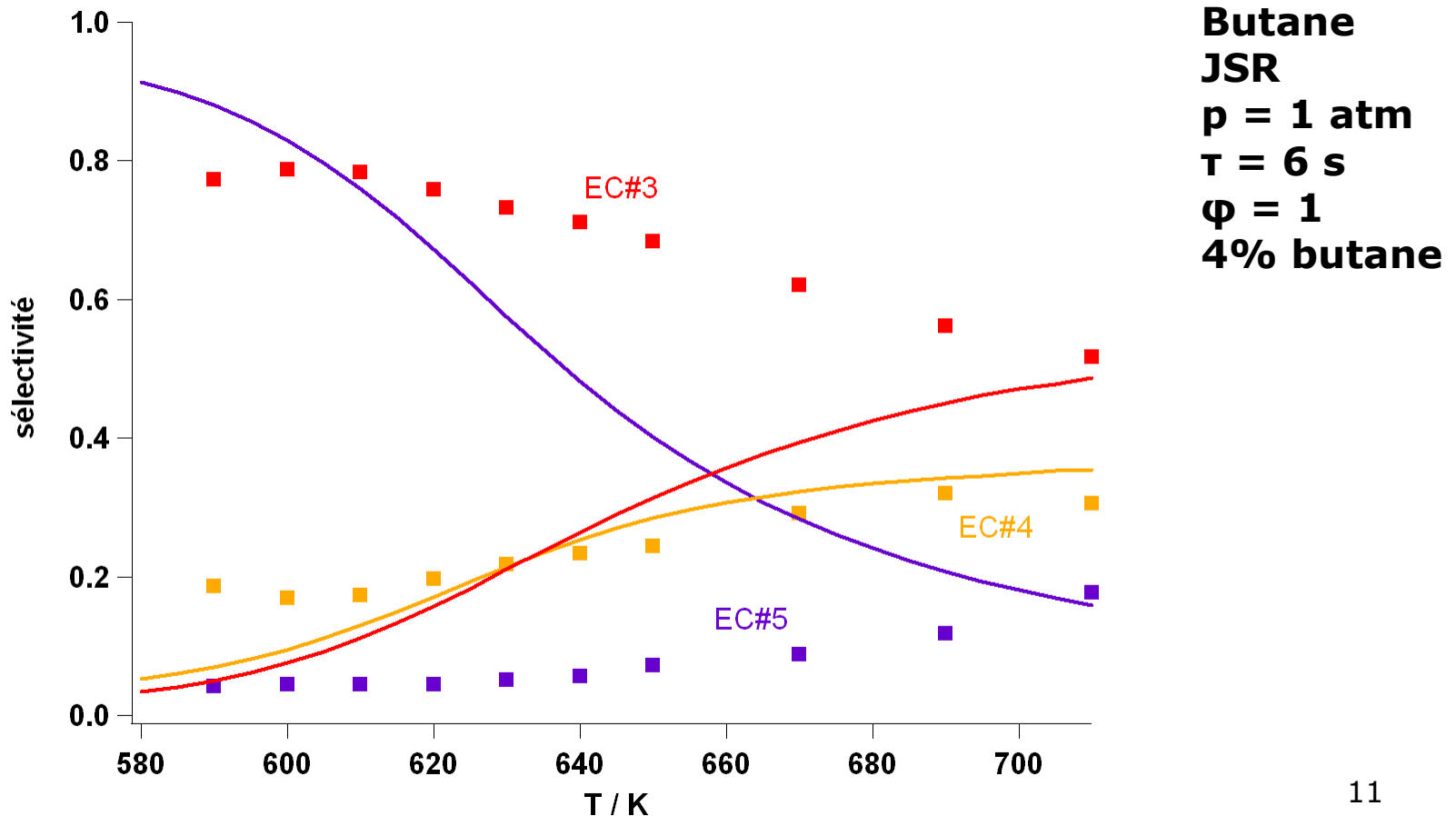
- Calcul de processus d'*isomérisation* et de *formation d'éthers cycliques*, par une démarche systématique:



- ➔ **Correction importante pour les isomérisations impliquant un TS avec un cycle à 6.**

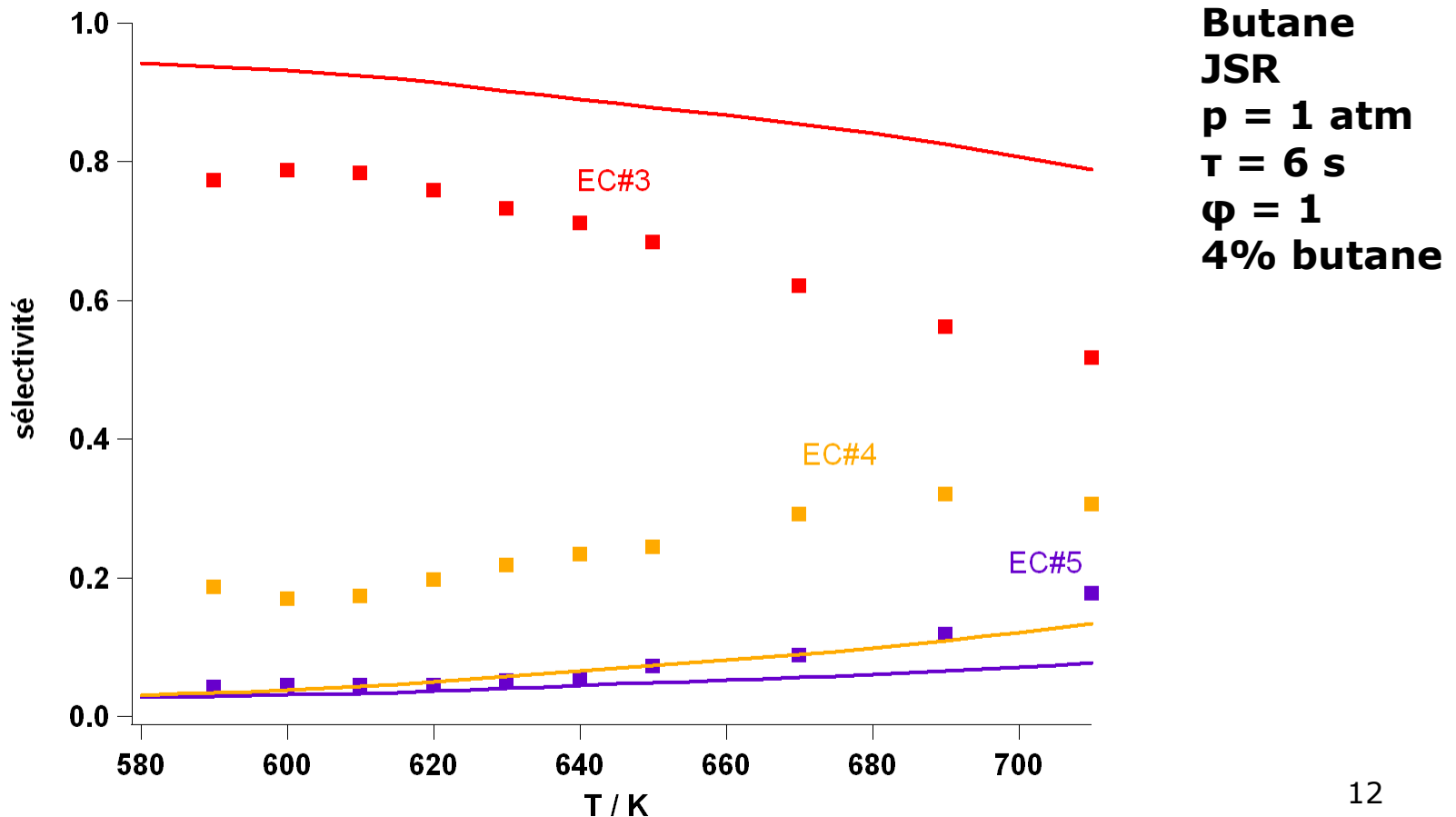
# Exemple de processus étudiés

Evolution de la selectivité en fonction de T  
(points = exp., traits = EXGAS)



# Exemple de processus étudiés

Evolution de la selectivité en fonction de T  
(points = exp., traits = nouvelles simulations)





**Merci pour votre attention!**

---