

Numéro d'ordre : 41029

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de DOCTEUR EN CHIMIE

Discipline : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

par

Yi YU

<p>CINÉTIQUE D'AUTO-INFLAMMATION DE CARBURANTS GAZEUX A HAUTE PRESSION : ETUDE EXPERIMENTALE ET DE MODELISATION</p>
--

Soutenance prévue le 18 décembre 2012 devant le jury composé de :

Rapporteur :	N. CHAUMEIX, Directrice de Recherche CNRS
Rapporteur :	P.-A. GLAUDE, Chargé de Recherche CNRS
Examineur :	S. DE FERRIERES, Ingénieur de recherche GDF-SUEZ
Examineur :	C. MORIN, Professeur de l'Université de Valenciennes
Examineur :	G. VANHOVE, Maître de conférences de l'Université de Lille 1
Directeurs de thèse :	J.F. PAUWELS, Professeur de l'Université de Lille 1
Membre Invité :	M. FIKRI, Assistant Professor de l'Université de Duisburg-Essen

Remerciement

Ces travaux de thèse ont été effectués dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire PC2A et le CRIGEN de GDF SUEZ. J'adresse mes premiers remerciements à Mr. Jean-François Pauwels, directeur du laboratoire PC2A, et Mme Isabelle Da Costa, chef du pôle CHENE au CRIGEN de GDF SUEZ pour m'avoir permis de réaliser ce projet de thèse au sein de leurs laboratoires.

Je tiens à adresser ma profonde à Mr. Pierre-Alexandre Glaude et Mme. Nabihha Chaumeix pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je tiens également à remercier Mme. Solène De Ferrière, Mme. Céline Morin et Mr. Mustapha Fikri d'avoir accepté d'être membre du jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mr. Guillaume Vanhove, co-directeur de cette thèse, pour avoir suivi tout au long de ces trois ans des travaux. Je tiens particulièrement à le remercier pour ses compétences, ses aides précieuses et surtout sa patience.

Je remercie chaleureusement mes collègues de bureau : Mr. Thomas Mouton, Mr. Khanh-Hung Tran, Mr. Hilal El Merhubi, Mme. Marame-Diamb Sylla et Mr. Mohamed-Amine Boumehdi pour l'ambiance excellente et la bonne humeur au bureau. Vous n'êtes pas seulement mes collègues de travail mais mes amis pour la vie. Un grand merci également à mes anciens collègues : Mme. Salma Bejaoui et Mr. Yathis Délicat pour m'avoir encouragé et aidé, que ce soit moralement ou techniquement, et cela est en partie grâce à vous que j'ai eu le courage de finir ce projet.

Je voudrais également exprimer ma profonde gratitude aux techniciens et ingénieurs du PC2A : Mme Valérie Vilain, Mme Sylvie Gosselin, Mme Béatrice Lecrenier, Mr Patrick Bartier, Mr Pascal Demaux, Mr Olivier Hombert, Mr Jean-Jacques Ledée, Mr Sébastien Batut et Mr. Sébastien Germain pour avoir participé chacun à leurs manières à ce projet qui sans eux n'aurait pu aboutir. Merci particulièrement à Mr. Pascal Demaux pour sa sympathie et ses aides qui m'ont grandement encourager à continuer. Je remercie également Mr. Marc Ribaucour pour ses conseils et ses connaissances sur la MCR, à Mr. Patrick Lebegue qui m'a grandement aidé au classement des résultats de modélisation par ses travaux de programmation.

Un grand merci à ma famille qui m'a soutenue chaque minute pendant tous ces années de thèse malgré leur éloignement. Mes seuls regrets vont à mes grands-parents que je n'ai pu revoir avant leurs décès pendant ces 3 ans de thèse et à mes parents n'ayant malheureusement pu être présents le jour de ma soutenance. Enfin, merci beaucoup à Mr. Maxime Wartel pour être entré dans ma vie personnelle et avoir partagé cette étape difficile que constitue une thèse. Merci d'avoir à la fois supporté les moments difficiles et partagé les moments heureux. Grand merci à ses parents pour leur gentillesse et leurs aides pour la soutenance.

Sommaire général

Introduction générale.....	3
Chapitre I. Contexte industriel et problématique	5
I. Combustion dans les moteurs – Problématique	6
1.1 Changement climatique et gaz à effet de serre.....	6
1.2 Technologie moteur et formation de polluants	7
II. Combustibles gazeux alternatifs – Synthèse et mise en œuvre	10
2.1 Le gaz naturel	10
2.2 Le biogaz ou biométhane	11
2.3 L’hydrogène	13
Conclusions	14
Références	15
Chapitre II. Etude bibliographique	17
Introduction	18
I. Mécanismes chimiques d'oxydation et d'auto-inflammation des hydrocarbures constitutifs du gaz naturel	18
1.1 Le méthane	18
a. <i>Auto-inflammation du méthane aux hautes températures</i>	18
b. <i>Auto-inflammation du méthane aux températures basses et intermédiaires</i>	19
1.2 L'éthane	26
1.3 Le propane.....	29
II. Chimie d'oxydation et d'auto-inflammation de mélanges d’alcane	33
Effet de l’ajout des hydrocarbures supérieurs aux températures intermédiaires.....	35
III. Effet d'additifs sur l'oxydation et l'auto-inflammation du gaz naturel	39
3.1 L'hydrogène	39
3.2 Le monoxyde de carbone	43
3.3 Le dioxyde de carbone	44
3.4 L'eau	45
3.5 Les EGR (gaz issus de l’Exhaust Gas Recirculation)	45
IV. Chimies d'oxydation et d'auto-inflammation du monoxyde de carbone et du gaz de synthèse	47
Conclusions	50
Références	52
Chapitre III. Dispositif expérimental utilisé : la machine à compression rapide	59
I. Description de la MCR de Lille	60
1.1 Aspects techniques de la MCR.....	60
1.2 Préparation des mélanges introduits dans la MCR.....	62
1.2.1 Préparation des mélanges	62
1.2.2 Composition des mélanges.....	64
II. Grandeurs expérimentales	66
2.1 Acquisition des données.....	66
2.2 La pression dans la chambre de combustion.....	67
2.3 La température dans la chambre de combustion	67
III. Validation et procédures.....	69

3.1 Changement du piston compresseur.....	69
3.2 Prise en compte des pertes thermiques.....	72
3.3 Choix du temps de compression.....	74
3.4 Modélisation de la phase de compression.....	76
3.5 Influence de la présence éventuelle de particules	78
3.6 Vérification des paramètres opératoires	79
Conclusions	81
Références	82
Chapitre IV. Evaluation et validation du nouveau mécanisme GDF-kin [®]	85
I. Evaluation du mécanisme GDF-Kin [®] existant	86
1.1 Historique de l'évolution de GDF-Kin [®]	86
1.2 Insuffisances du mécanisme GDF-Kin [®] 4 dans les conditions de ce travail	88
1.3 Changements apportés au mécanisme.....	89
1.3.1. $H + CH_2O (+ M) \rightarrow CH_3O (+ M)$ (1).....	90
1.3.2. $HO_2^\circ + HO_2^\circ = H_2O_2 + O_2$ (2).....	92
1.3.3 $H_2O_2 (+M) = 2^\circ OH (+M)$ (3)	94
1.3.4. $C_2H_6 + HO_2^\circ = ^\circ C_2H_5 + H_2O_2$ (4).....	95
1.3.5. $C_3H_8 + HO_2^\circ = n^\circ C_3H_7 + H_2O_2$ et $C_3H_8 + HO_2^\circ = i^\circ C_3H_7 + H_2O_2$ (5a et 5b) ...	96
1.3.6. $CO + HO_2^\circ = CO_2 + ^\circ OH$ (6).....	98
1.3.7. $CO + ^\circ OH = CO_2 + H^\circ$ (7)	100
1.4 Validation du nouveau mécanisme et comparaison avec GDF-Kin [®] 4	103
1.4.1 Validation sur nos résultats expérimentaux	103
1.4.2 Validation sur la base de non régression	133
II. Analyse des résultats expérimentaux et de modélisation.....	142
2.1. Analyse de sensibilité sur l'auto-inflammation du méthane	142
2.2. Analyse de sensibilité sur l'auto-inflammation du gaz naturel	145
2.3. Analyse de sensibilité sur l'auto-inflammation du gaz naturel en présence d'hydrogène.....	148
Conclusions	155
Références	156
Conclusions générales	161
<i>Annexes</i>	163

Introduction générale

Les défis liés au changement climatique et à la pollution atmosphérique n'ont cessé de motiver des travaux de recherche au cours des décennies précédentes. Au fur et à mesure que la prise de conscience environnementale se développe parmi le public, il apparaît de plus en plus urgent de proposer des solutions durables permettant à la fois de réduire l'impact des activités anthropiques, tout en préservant la qualité de vie. L'exemple des transports est à ce titre révélateur : responsable d'une grande partie des émissions incriminées, ce secteur économique ne cesse pour autant de se développer, et le parc automobile de croître au niveau international. Il faut dire que nombre de progrès ont été obtenus en matière d'impact environnemental depuis l'invention du moteur à combustion interne, il y a plus d'un siècle de cela. L'augmentation des taux de compression, l'introduction des catalyseurs trois-voies, l'optimisation des technologies existantes et enfin le développement de nouvelles technologies moteur ont permis de respecter des normes environnementales toujours plus restrictives. La reformulation des carburants a elle aussi joué un rôle primordial dans ce processus. Alors que de nouveaux concepts de motorisation sont avancés, la possibilité d'exploiter des carburants gazeux est plus que jamais ouverte, mais ne sera pas résolue sans l'apport de la connaissance des mécanismes de combustion de ces mélanges gazeux. Qu'ils soient issus de ressources fossiles ou de la biomasse, ces carburants présentent en effet un avantage certain en matière de réduction d'émissions.

Pour répondre aux questions liées à la formulation des carburants et son impact sur les performances énergétiques et environnementales des moteurs, le PC2A a initié des recherches dès 1988 par la construction d'un dispositif novateur : la Machine à Compression Rapide (MCR). Largement validée par la caractérisation du milieu après compression à l'époque, équipée de plusieurs diagnostics dont la possibilité de prélever et de caractériser le mélange gazeux en cours de réaction, ce dispositif a permis l'étude systématique des mécanismes d'oxydation et d'auto-inflammation de nombreux composés représentatifs des carburants automobiles, seuls et en mélange. Cette base de données considérable est aujourd'hui encore largement utilisée pour la validation de mécanismes thermocinétiques prédictifs. Il est donc tout naturel d'appliquer ce dispositif aux carburants gazeux ici envisagés : méthane, gaz naturel, mélanges de celui-ci avec divers additifs, gaz de synthèse.

Un bref aperçu des travaux existants montre la quantité d'études portant sur la combustion de tels mélanges. Certains de ces travaux ont permis très tôt de faire apparaître l'influence de la composition des gaz naturels, ou de la présence d'impuretés dans un mélange contenant de l'hydrogène, sur leur réactivité. Ces faits demeurent acquis, mais la relative absence de modèles capables de prédire le comportement de ces carburants gazeux dans les conditions particulières d'une MCR impose d'aborder cette thématique avec un regard nouveau, et au sein d'une démarche intégrée : ajouter à la quantité de modèles existants un autre de ces modèles, qui ne serait a fortiori valide que dans les conditions suscitées, ne présenterait que peu d'intérêt. C'est pourquoi le modèle développé dans ces travaux le sera sur la base d'un modèle existant et validé dans de nombreux environnements : GDF-Kin[®], et que ce développement sera assuré dans le respect des données des validations antérieures. La société GDF SUEZ est en effet elle aussi engagée dans une démarche qui a permis depuis 1994 la création d'un modèle validé dans des conditions très larges et pour des mélanges divers de compositions basées sur le gaz naturel.

Mais la validation d'un modèle sur des données expérimentales requiert une connaissance aigüe des phénomènes expérimentaux observés, et aussi des postulats et des limitations des

calculs. Dans un milieu comme celui de la chambre de combustion d'une MCR, les conditions sont grandement instationnaires. Les conditions initiales en fin de compression se doivent donc d'être caractérisées de manière fiable (pression, température, absence de mouvements de fluides), mais cela n'est pas suffisant : pendant que la réactivité se développe, la pression, la température et la composition du mélange changent en permanence. Il s'agit alors de caractériser l'effet des pertes thermiques aux parois pendant cette période. Seule une caractérisation précise de ces phénomènes permettra la validation d'un modèle prédictif de la réactivité. Ceci a donc poussé à une refonte totale des méthodes utilisées historiquement lors des travaux sur la MCR de Lille.

Il a donc été mené dans ces travaux une étude extensive de mesure de délais d'auto-inflammation de mélanges gazeux. Le délai est ici défini comme la période comprise entre la fin de la compression et l'auto-inflammation, quand elle a lieu. Ces délais d'auto-inflammation ont ainsi été mesurés dans un vaste domaine de conditions expérimentales, pour des températures inférieures à 1000K, des richesses de 1 et 0,7, et des pressions allant de 8 à 25 bar, pour les combustibles suivants :

- Méthane
- Gaz naturel de synthèse
- Gaz de type « B »
- Gaz naturel / H₂
- Gaz naturel / CO
- Gaz naturel / CO₂
- Gaz naturel / H₂O
- Gaz naturel / EGR
- Gaz de synthèse

Les données ainsi acquises ont alors servi au développement d'un modèle thermocinétique basé sur le mécanisme GDF-Kin[®] 4. Ce modèle a ainsi pu être validé et utilisé pour une compréhension plus profonde des phénomènes cinétiques observés.

Ces travaux de thèse, réalisés au PC2A, ont fait l'objet d'un co-financement par le Centre de Recherches et Innovation Gaz et Energies nouvelles CRIGEN de GDF SUEZ et la région Nord-Pas-de-Calais, par le biais de l'Institut de Recherche en ENvironnement Industriel (IRENI).

Chapitre I. Contexte industriel et problématique

I. Combustion dans les moteurs – Problématique	6
1.1 Changement climatique et gaz à effet de serre.....	6
1.2 Technologie moteur et formation de polluants	7
II. Combustibles gazeux alternatifs – Synthèse et mise en œuvre	10
2.1 Le gaz naturel	10
2.2 Le biogaz ou biométhane	11
2.3 L’hydrogène	13
Conclusions	14
Références	15

Les travaux présentés dans ce manuscrit s’inscrivent dans un contexte complexe qui lie production d’énergie dans une turbine à gaz, transports à l’aide de moteurs à gaz et formation de polluants. A l’heure où sont explorées des sources alternatives d’énergie, l’apport des mélanges gazeux contenant du méthane, qu’il s’agisse de gaz naturel ou de mélanges gazeux combustibles issus de ressources renouvelables comme la biomasse ou les déchets, ne devrait être négligé. A ce titre le contexte de cette étude sera rappelé dans ce chapitre, à travers une brève présentation des problématiques environnementales liées à l’utilisation de la combustion comme source d’énergie tout d’abord, puis en exposant les alternatives envisageables qui justifient cette étude.

I. Combustion dans les moteurs – Problématique

1.1 Changement climatique et gaz à effet de serre

La démocratisation, toujours en cours au niveau international, des véhicules équipés d’un moteur à combustion interne, et de manière générale la part importante de la combustion dans le mix énergétique mondial a de nombreuses conséquences. La plus préoccupante -et plus médiatisée- est liée aux conséquences du changement climatique, qui est observé par exemple par l’accroissement de la température moyenne présenté à la Figure 1, mais dont les conséquences à long terme restent toujours à jauger. Il est désormais reconnu que ce changement climatique est causé en grande partie par les activités anthropiques, principalement par les émissions de gaz tels que le dioxyde de carbone, mais aussi, dans une moindre mesure, le méthane et le protoxyde d’azote (Figure 2). Parmi les émissions de dioxyde de carbone françaises, l’immense majorité est due au secteur des transports, comme cela est montré à la Figure 3. Ceci est dû à l’importance relative de l’énergie nucléaire dans la production d’électricité, en regard d’autres états.

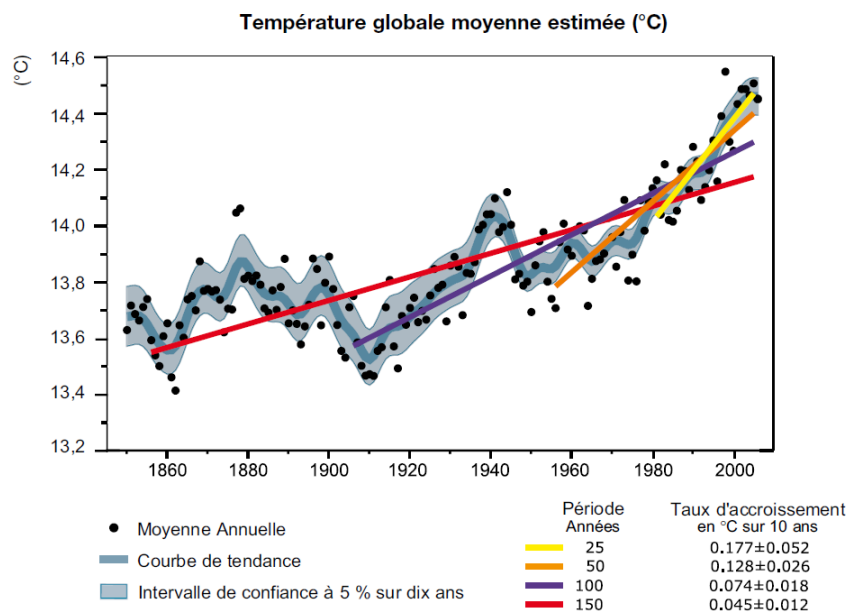


Figure 1. Température globale estimée et taux d’accroissement depuis 1850 [GIEC, 2007].

Répartition mondiale des émissions de GES par gaz en 2004¹

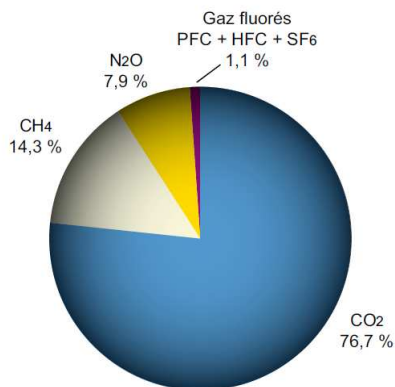


Figure 2. Répartition des émissions mondiales de gaz à effet de serre en 2004 [GIEC, 2007].

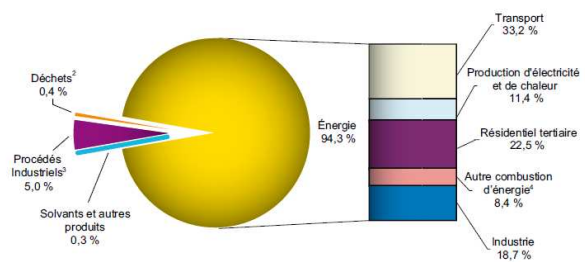


Figure 3. Répartition des sources d'émission de dioxyde de carbone françaises [Citepa, 2010].

A ce titre, la France fait partie des bons élèves de l'Union Européenne, avec une moyenne d'émissions de 133 gCO₂/km, la plus basse de l'Union, dont la moyenne est de 146 gCO₂/km [Bordelanne, 2011]. Ce chiffre, bien que faible, est à rapporter aux futures normes européennes en terme d'émissions, pour lesquelles un cap à 95 gCO₂/km a été proposé pour 2020 [Bordelanne, 2011]. Des initiatives sont donc lancées afin de réduire drastiquement ces émissions.

1.2 Technologie moteur et formation de polluants

Parmi celles-là, on peut compter les options liées aux technologies motrices. La technologie essence (ou à allumage commandé) fonctionne par la combustion induite par une bougie d'un mélange gazeux air/essence quasi-homogène au point mort haut. Une flamme de prémélange turbulent se développe et brûle l'ensemble du mélange. La charge du moteur est variée avec un papillon, quasiment fermé pour le ralenti et ouvert entièrement à plein régime. C'est là que réside l'inconvénient majeur de cette technologie : Les pertes de pompage du mélange lors du remplissage du cylindre entraînent qu'une part importante du travail produit par le moteur est perdue pour le transport de gaz. Le rendement du moteur est donc faible, en particulier au ralenti. A cela s'ajoutent les problèmes dus au cliquetis. Il s'agit d'un phénomène propre aux moteurs à allumage commandé, qui est provoqué par des oscillations de pression de grande amplitude à haute fréquence. Ces oscillations sont déclenchées par l'auto-inflammation en aval du front de flamme de mélanges frais combustible / air à l'intérieur du cylindre. La Figure 4 illustre l'occurrence du cliquetis dans un moteur à allumage commandé. Ce phénomène peut endommager le moteur à long terme, et de manière quotidienne, engendre également une perte de puissance du moteur.

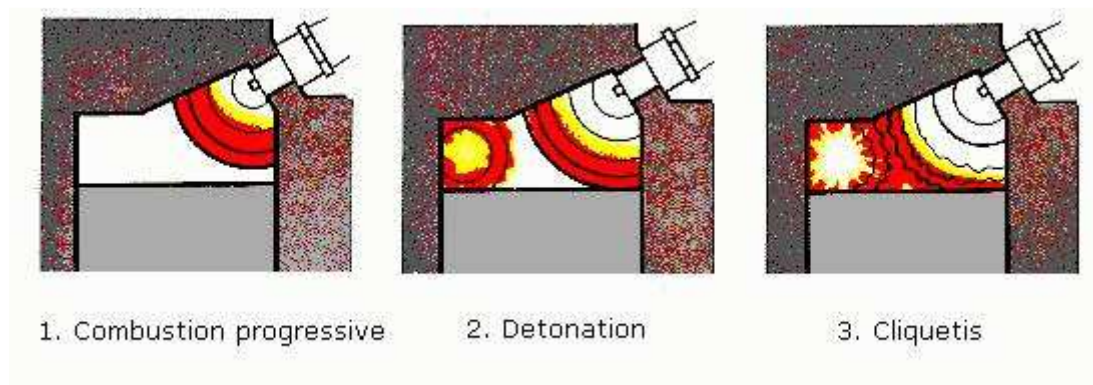


Figure 4. Occurrence du cliquetis dans un moteur à allumage commandé. 1. Un front de flamme est initié par la bougie. 2. La propagation de la flamme comprime les gaz frais dans le cylindre. Aux conditions limites de l'auto-inflammation des gaz frais, il y a auto-inflammation des gaz frais. 3. Les deux fronts de flammes interagissent et sont responsables d'oscillations de pressions à haute fréquence et de détonations locales dans le cylindre.

Les risques de cliquetis empêchent ainsi d'augmenter le taux de compression des moteurs à allumage commandé afin d'accroître leur rendement. La consommation et les émissions de dioxyde de carbone du moteur à allumage commandé sont donc les points faibles principaux de ces moteurs. Si l'on excepte ces défauts, le moteur essence est un moteur « propre », notamment depuis l'introduction des pots catalytiques. Les moteurs GNV (pour Gaz Naturel pour Véhicules) fonctionnent sur le même principe, à la différence que le carburant introduit est gazeux à l'origine, et que l'indice d'octane du gaz naturel, fonction de la composition du gaz naturel mais généralement plus élevé que celui de l'essence, permet d'atteindre des rendements supérieurs.

La technologie Diesel fonctionne par l'auto-inflammation d'un carburant liquide de faible indice d'octane injecté au point mort haut dans un excès d'air préchauffé par la compression. Le taux de compression est supérieur à celui des moteurs essence. A ces températures et pressions élevées, l'auto-inflammation des carburants est rapide, et le facteur limitant est le mélange qui se fait entre le carburant et l'air. Le milieu est fortement hétérogène en termes de température et de richesse, ce qui engendre la formation importante d'oxydes d'azote et de suies. Les émissions de dioxyde de carbone sont toutefois inférieures à celles du moteur essence car le rendement est supérieur, tout d'abord en raison du taux de compression élevé, mais aussi des faibles pertes de pompage. La proportion importante de véhicules diesel dans le parc automobile français explique en partie les faibles émissions de CO₂ présentées au 1).

Il existe également une technologie moteur intermédiaire, qui marie combustion homogène et taux de compression élevés. Il s'agit de la technologie d'allumage par compression d'un charge homogène, ou Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI). Celle-ci est présentée et comparée aux deux autres types de moteurs à la Figure 5. Ce moteur fonctionne comme un moteur à allumage commandé, à l'exception que la charge homogène carburant/air n'est pas allumée par une bougie, mais par la température et la pression provoquées par la compression. Dans le cas du moteur HCCI, la combustion sera donc homogène, et la formation de suies limitée. Du fait de la dilution du mélange combustible par les gaz brûlés de l'échappement et de l'utilisation de mélanges pauvres, la température est plus faible que dans un moteur diesel, et les émissions d'oxydes d'azote sont donc moindres. Enfin, le taux de compression important et un excès d'air qui limite les pertes de pompage assurent un rendement intéressant, et donc des émissions de dioxyde de carbone inférieures à celles du moteur essence. Les seules émissions polluantes notables sont des émissions

d'hydrocarbures imbrûlés, qui peuvent toutefois être limitées par l'usage d'un pot catalytique. Cette technologie est cependant difficile à mettre en œuvre, car l'auto-inflammation du mélange combustible est tributaire des mécanismes chimiques complexes associés au domaine des basses températures en combustion, et donc difficilement prévisibles en régime transitoire.

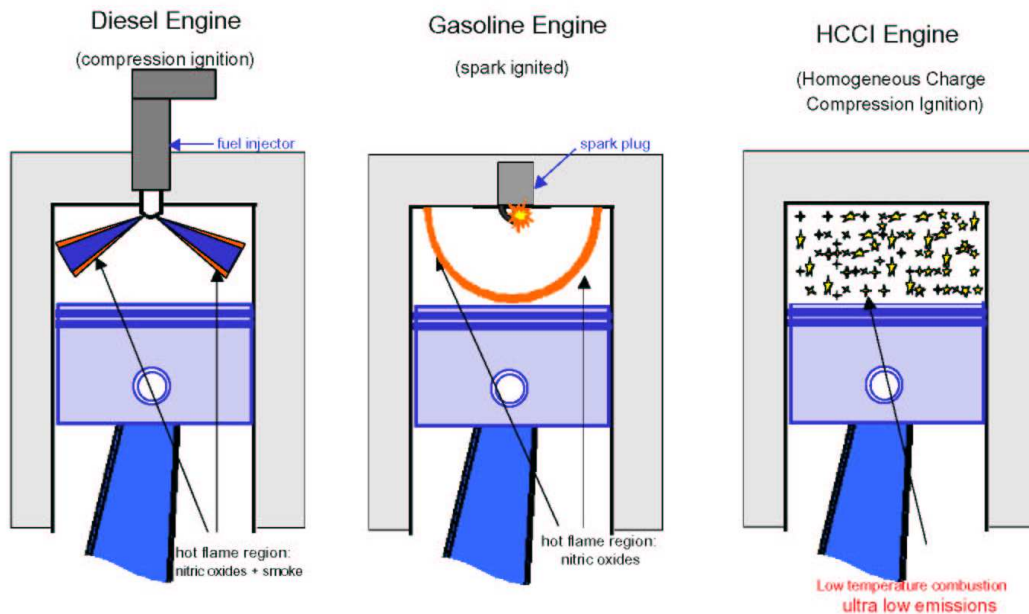


Figure 5. Comparaison des technologies motrices Diesel, à allumage commandé, et HCCI [Coleman, 2001].

On se dirige donc récemment vers de choix technologiques plus faciles à mettre en œuvre, comme la technologie Dual-Fuel, qui est exposée à la Figure 6. Celle-ci repose sur un fonctionnement hybride entre diesel et HCCI. Une charge de carburant gazeux de haut indice d'octane mélangé à de l'air est introduite dans le cylindre à l'admission, puis comprimée. Elle est alors enflammée par l'injection d'un carburant de faible indice d'octane, par exemple un carburant diesel. S'en suit une combustion partiellement prémélangée. Les avantages de cette solution rejoignent ceux du moteur HCCI, puisqu'on peut atteindre un rendement élevé sans limitations liées au cliquetis, et qu'on limite la formation de suies et d'oxydes d'azote en allumant une charge plus homogène, à température plus faible.

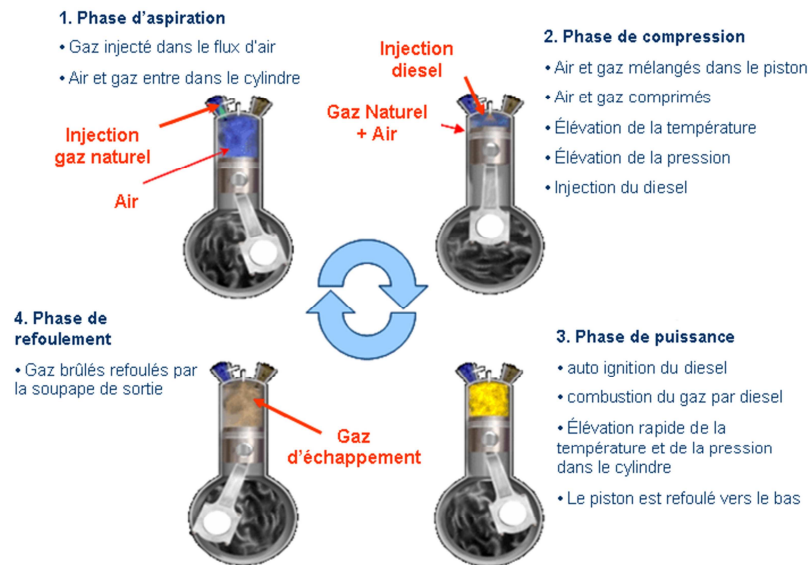


Figure 6. Principe de fonctionnement de la technologie Dual-Fuel [GDF]

Que ce soit dans un contexte de réduction des émissions de CO₂ ou d'adaptation aux nouvelles technologies moteur, il y a un intérêt à étudier les mélanges gazeux à base de méthane. Celui-ci a en effet un important rapport H/C, ce qui implique, en cas de combustion complète, une quantité relative d'eau importante vis-à-vis du dioxyde de carbone à l'échappement, en comparaison avec un carburant essence ou diesel. A titre d'exemple, à quantité de chaleur produite équivalente, la combustion du gaz naturel génère environ 25% de moins de dioxyde de carbone (CO₂) que le pétrole, et environ 45% de moins que le charbon [AIE, 2010]. Cet avantage est déjà exploité dans les moteurs à GNV. Mais il est également possible d'obtenir des mélanges riches en méthane et d'autres carburants gazeux par d'autres sources non-fossiles, ce qui permet de réduire l'empreinte carbone des véhicules de manière importante. C'est ce qui sera détaillé dans le paragraphe suivant.

II. Combustibles gazeux alternatifs – Synthèse et mise en œuvre

2.1 Le gaz naturel

Le gaz naturel, ressource fossile primaire au même titre que le charbon et le pétrole, est un mélange gazeux composé principalement de méthane, qui contient également différents pourcentages en hydrocarbures légers dont les principaux sont l'éthane, le propane et le butane, mais aussi des gaz inertes en faibles quantités (ex : N₂, CO₂). La composition du gaz naturel varie selon la location géographique du lieu d'extraction. Il est considéré comme une source d'énergie de plus en plus importante (15% de la consommation énergétique mondiale contre 36% pour le pétrole). La consommation de gaz naturel au niveau européen et français ne cesse d'augmenter depuis le début des années 1990, comme le montre la figure 7.

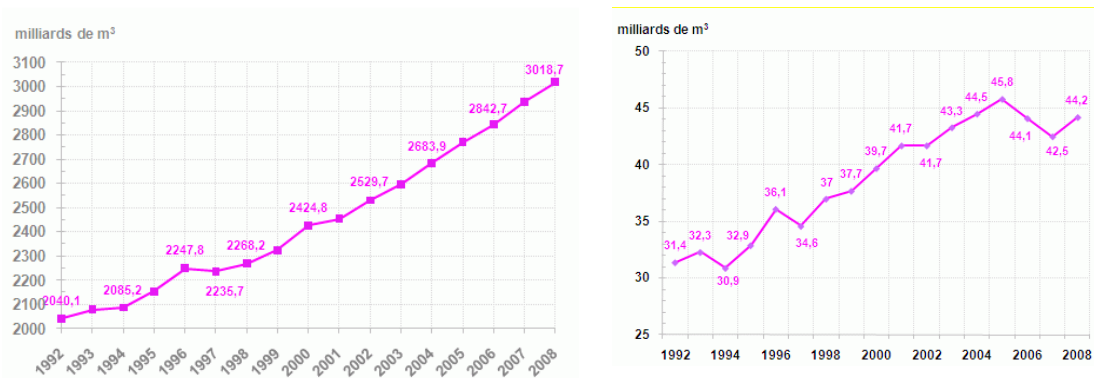


Figure 7. Evolution de la consommation en gaz naturel dans l'UE et en France de 1992 à 2008 [UFIP, 2009].

Le gaz naturel peut également être utilisé comme carburant, comme indiqué précédemment. Il présente alors les avantages liés à son rapport H/C élevé, ainsi que son indice d'octane important. Les moteurs fonctionnant au GNV émettent moins d'oxydes d'azote et de particules que les moteurs diesel, mais plus de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés (en particulier du méthane) [Coroller, 2003]. Le GNV a cependant comme inconvénient majeur vis-à-vis des carburants plus classiques une plus faible densité d'énergie, qui impose de le comprimer à de hautes pressions ou de le liquéfier afin d'accroître l'autonomie du véhicule. Les difficultés supplémentaires liées au remplissage des réservoirs ou à l'approvisionnement font qu'il est pour l'instant principalement utilisé dans des flottes captives.

2.2 Le biogaz ou biométhane

Il est également possible d'obtenir des mélanges riches en méthane à partir de la biomasse ou de déchets ménagers. On peut obtenir ces mélanges par deux procédés distincts : la gazéification et la fermentation. Le mélange gazeux ainsi obtenu est appelé biogaz. La figure 8 montre un exemple de composition : Généralement, le biogaz est composé de 30 à 75% du méthane, le reste étant principalement du dioxyde de carbone et de l'hydrogène.

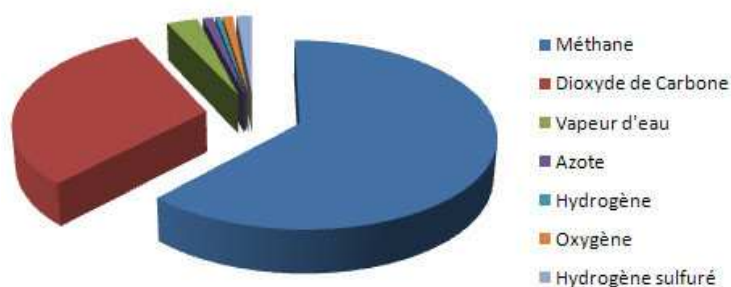


Figure 8. Exemple de composition moyenne d'un biogaz. [Baver]

La production totale de biogaz dans l'Union Européenne atteignait 8346 ktep en 2009, la France étant le troisième pays producteur après l'Allemagne et le Royaume Uni. En intégrant le bilan carbone sur la globalité de la chaîne (well-to-wheel), l'utilisation de biogaz en moteurs permet une réduction drastique des émissions de CO₂ dans l'atmosphère, comme le montre dans le cas d'une flotte de bus captifs la Figure 9.

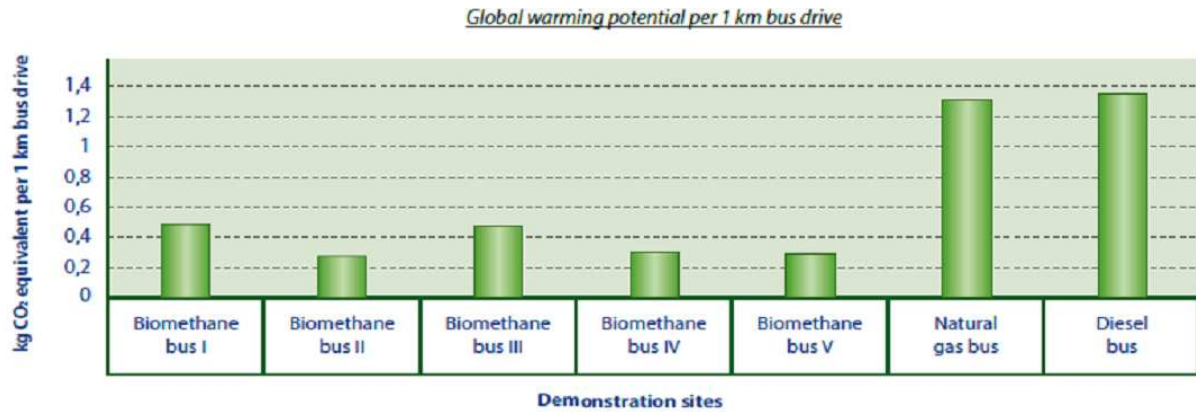


Figure 9. Emissions de dioxyde de carbone (intégrées sur tout le cycle) par kilomètre pour les bus fonctionnant au gaz naturel, au biométhane et au diesel [Bordelanne, 2011].

Production par fermentation

Dans le processus de fermentation anaérobie (en absence d'oxygène) présenté à la figure 10, la matière organique complexe est d'abord hydrolysée en molécules simples. Ces molécules subissent ensuite l'étape d'acidogénèse, où elles sont décomposées en des molécules de plus petite taille. L'étape d'acétogénèse permet alors de transformer les composés ainsi obtenus en précurseurs directs du méthane (acétate, H₂, CO₂). Le procédé est alors terminé par la phase de méthanogénèse.

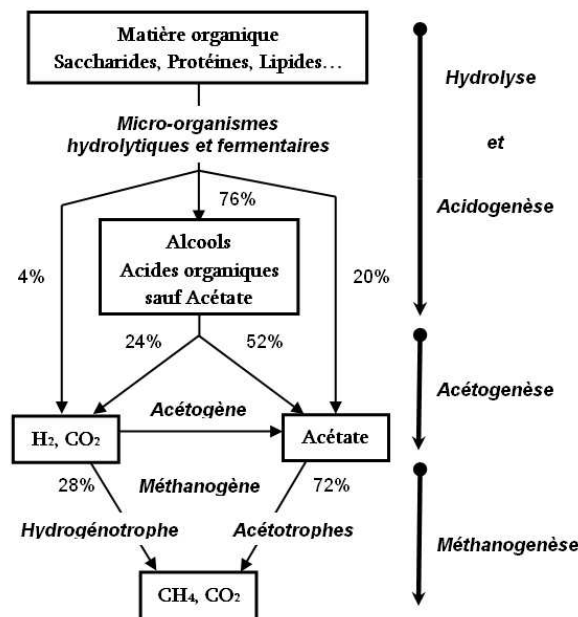
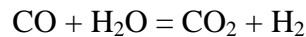


Figure 10. Principe de la production de biogaz par fermentation. [Cresson, 2006]

Production par gazéification

Ce procédé, résumé à la figure 11, s'applique à la biomasse, mais également en utilisant le charbon comme matière première. Dans un premier temps, la biomasse ou le charbon sont traités par de la vapeur d'eau à haute température pour donner le gaz de synthèse, c'est-à-dire un mélange de monoxyde de carbone, d'hydrogène, de dioxyde de carbone et d'eau. Celui-ci subit alors une étape de purification qui vise à éliminer toutes les espèces susceptibles d'endommager les catalyseurs. Les paramètres de la première étape ont une influence

importante sur le ratio CO/H₂ obtenu en sortie. Il est donc possible de l'ajuster à l'aide de la réaction des « water-gas shift » :



Le ratio CO/H₂ sera lui-même déterminant sur la composition du mélange obtenu en sortie de la troisième étape, dite de méthanation. Celle-ci se déroule par catalyse hétérogène. La dernière étape vise à éliminer l'eau, le dioxyde de carbone, et les autres composés encore présents dans le mélange.

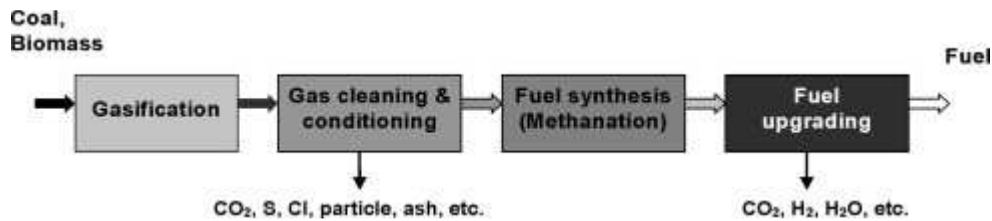


Figure 11. Principe de la production de biogaz par gazéification [Kopyscinski, 2010]

2.3 L'hydrogène

L'hydrogène est considéré comme un carburant potentiel depuis de nombreuses années, de par sa synthèse aisée, par exemple par électrolyse de l'eau, mais surtout du fait de l'absence de dioxyde de carbone dans les produits de sa combustion. De fait, la plus grande partie de l'hydrogène produit de nos jours l'est au titre de sous-produit de l'industrie pétrolière et gazière, comme le montre la figure 12. Ces avantages en termes d'émissions de dioxyde de carbone sont donc pour l'instant conditionnés au mode de production.

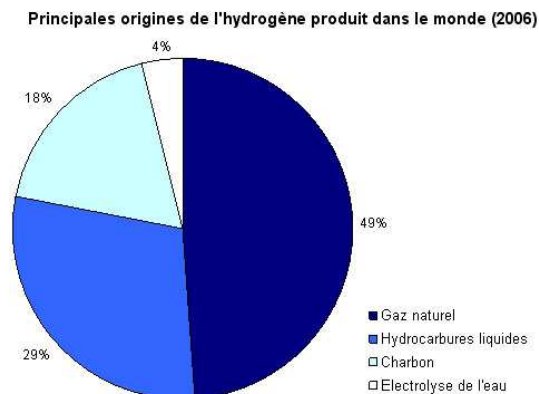


Figure 12. Production de l'hydrogène dans le monde en 2006 [IFP].

Ces considérations mises à part, l'hydrogène est un combustible intéressant de par son PCI de 120,9 kJ/kg, soit très supérieur à celui de l'essence (42,9 kJ/kg) et du gazole (42,6 kJ/kg) [Guibet, 1997]. Son stockage est cependant difficile seul, de par sa densité d'énergie faible, et les nombreux risques liés à son utilisation. Son domaine d'inflammabilité est en effet très large : de 4 à 75 % dans l'air, et il a également des limites de détonabilité très espacées : de 18,2 à 59 % [Barnard, 1985].

Ces considérations de sécurité font que l'hydrogène est plus souvent utilisé en mélange avec un autre carburant gazeux, comme le méthane ou le gaz naturel. Dans ce contexte GDF

Suez a proposé l'utilisation d'Hythane[®], c'est-à-dire un mélange de gaz naturel et d'hydrogène, de proportions respectives 80%/20% en fraction volumique. Ce carburant gazeux a été utilisé pour la flotte de bus de la ville de Dunkerque depuis 2005 dans le cadre du projet « Althytude ».

Conclusions

En conclusion, on peut noter que l'utilisation de carburants gazeux est prometteuse, et peut également se révéler compatible avec les impératifs actuels associés au respect de l'environnement. Certaines questions restent cependant à éclaircir : Elles ont trait par exemple à l'impact de l'hydrogène, de composés issus de l'EGR (Exhaust Gas Recirculation) ou d'impuretés issues du biogaz sur la combustion de ces carburants, ou enfin à l'applicabilité de ces mêmes mélanges de carburants dans les nouvelles technologies moteur. Un modèle thermocinétique adapté peut permettre de répondre à ces questions.

GDF Suez a depuis 1994 initié une collaboration avec les laboratoires ICARE d'Orléans et PC2A de Lille afin de développer une modèle prédictif de la chimie de combustion du gaz naturel. Le but final de ces travaux sera donc l'adaptation de ce modèle aux conditions rencontrées dans les moteurs : Hautes pressions, températures basses et intermédiaires ($T < 1000\text{K}$). Dans ce but, des données expérimentales seront obtenues en Machine à Compression Rapide, et serviront à la validation d'une nouvelle version de ce modèle.

Références

AIE, Agence internationale de l'énergie, www.iea.org

Barnard J.A., Bradley, J.N., *Flame and Combustion*, Chapman and Hall, London, **1985**

Bordelanne O., *Bio NGV- Biomethane for vehicles: a promising option for a greener transport*, EGATEC, Copenhagen, **2011**

CITEPA, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, www.citepa.org

Coleman G. N., *Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI)*, DEER Workshop, **2001**

Coroller P., Plassat G., *Comparative study on exhaust emissions from diesel and CNG-powered urban buses*, DEER Conference, Newport, Rhode Island, **2003**

GDF, <http://www.gnvert-gdfsuez.com/fr/gaz-naturel-vehicule/les-nouvelles-technologies/le-dual-fuel/le-dual-fuel>

GIEC, Groupe intergouvernemental sur l'évolution du climat, www.ipcc.ch

Guibet J.C., *Carburants et moteurs: technologies, énergie, environnement*, Publications de l'Institut Français du Pétrole, **1997**

IFP, <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/>

Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Biollaz S.M.A., *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass– A technology review from 1950 to 2009*, Fuel, 89, 1763-1783, **2010**

Baver, <http://www.methanisations.sitew.fr/>

UFIP, www.ufip.fr

Chapitre II. Etude bibliographique

Introduction	18
I.1 Mécanismes chimiques d'oxydation et d'auto-inflammation des hydrocarbures constitutifs du gaz naturel	18
1.1.1 Le méthane	18
<i>a. Auto-inflammation du méthane aux hautes températures.....</i>	<i>18</i>
<i>b. Auto-inflammation du méthane aux températures basses et intermédiaires.....</i>	<i>19</i>
1.1.2 L'éthane	26
1.1.3 Le propane.....	29
I.2 Chimie d'oxydation et d'auto-inflammation de mélanges d'alcane.....	33
Effet de l'ajout des hydrocarbures supérieurs aux températures intermédiaires.....	35
1.3 Effet d'additifs sur l'oxydation et l'auto-inflammation du gaz naturel	39
1.3.1 L'hydrogène.....	39
1.3.2 Le monoxyde de carbone	43
1.3.3 Le dioxyde de carbone	44
1.3.4 L'eau	45
1.3.5 Les EGR (gaz issus de l'Exhaust Gas Recirculation)	45
I.4 Chimies d'oxydation et d'auto-inflammation du monoxyde de carbone et du gaz de synthèse	47
Conclusions	50
Références	52

Introduction

Ce chapitre présente un résumé des études antérieures sur les mécanismes d'oxydation d'hydrocarbures et de mélanges d'hydrocarbures représentatifs du gaz naturel composés majoritairement de méthane, éthane et propane, du gaz de synthèse (mélange H₂/CO), et également des additifs étudiés dans ces travaux (hydrogène, monoxyde carbone, dioxyde de carbone, eau, mélanges représentatifs des EGR). Des études globales et détaillées de l'oxydation de ces composés existent dans la littérature dans les cas de flammes, de travaux en machine à compression rapide, en tube à choc, en réacteur parfaitement agité, ou dans d'autres réacteurs de laboratoire.

Les paramètres opératoires (pression, température) ont un effet important sur les données globales (délai d'auto-inflammation, vitesse de flamme) dans tous les cas d'études. Les compositions des mélanges jouent également un rôle important dans l'importance relative des chemins d'oxydation. L'effet de la présence de différents additifs sera également discuté dans ce chapitre.

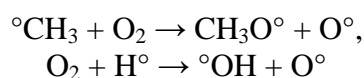
I. Mécanismes chimiques d'oxydation et d'auto-inflammation des hydrocarbures constitutifs du gaz naturel

1.1 Le méthane

a. Auto-inflammation du méthane aux hautes températures

Les premières études présentant des mesures de délais d'auto-inflammation du méthane ont été réalisées en tube à choc [Higgin, 1969], [Burcat, 1971], [Lifshitz, 1971], [Crossley, 1972], [Skinner, 1972], [Eubank, 1981], [Frenklach, 1984], [Cheng, 1984]. Dans ces articles, le mécanisme d'oxydation du méthane aux hautes températures (1000 – 2500 K) est étudié.

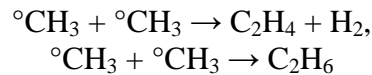
Dans le domaine des hautes températures, l'hydrocarbure est décomposé en petits fragments par l'action de radicaux tels que °OH, O° ou H° [Westbrook, 1984]. Cette oxydation débute par les réactions d'initiation, formant les premiers radicaux. Un mécanisme simple considérant 12 espèces et 16 réactions a été proposé pour prédire l'auto-inflammation du méthane aux hautes températures dans les études de Higgin *et al.* [Higgin, 1969]. Dans ce mécanisme, CH₄ + O₂ = °CH₃ + HO₂° et CH₄ = °CH₃ + H° ont été considérées comme les réactions d'initiation prédominantes. L'étape de ramification, selon Bhaskaran *et al.* [Bhaskaran, 1980] se déroule par le biais des deux étapes suivantes :



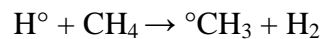
Ces hypothèses sur le mécanisme chimique menant à l'auto-inflammation aux hautes températures ont été vérifiées par plusieurs travaux expérimentaux :

- Eubank *et al.* qui ont mesuré les délais d'auto-inflammation de mélanges pauvres (la richesse variant entre 0,1 et 0,4) CH₄/O₂/Ar à des températures entre 1200 et 1850 K et des pressions entre 0,3 et 4,6 MPa [Eubank, 1981].
- Frenklach et Bornside qui ont mesuré les délais d'auto-inflammation de mélanges stœchiométriques CH₄/O₂/Ar entre 1300 et 1600 K et à des pressions entre 0,23 et 1 MPa [Frenklach, 1984].
- Law *et al.* qui ont étudié l'inflammabilité de mélanges CH₄/air à des pressions entre 0,25 et 3 MPa et entre 1200 et 2400 K pour une richesse variant entre 0,4 et 1,7 [Law, 1990].
- Petersen *et al.* qui ont mesuré les délais d'auto-inflammation de mélanges CH₄/O₂/inerte aux hautes pressions (4 – 26 MPa) et pour des températures comprises entre 1040 et 1500 K, pour des richesses comprises entre 0,4 et 6 [Petersen, 1999]. Ces mêmes auteurs ont également étudié ce système entre 1410 et 2040 K et pour des pressions allant de 0,9 à 4,8 MPa, pour des richesses de 0,5 à 4 [Petersen, 1996], ainsi que des mélanges pauvres CH₄/O₂/N₂ (d'une richesse environ 0,5) à des températures entre 1243 et 2001 K et des pressions entre 0,054 et 2,38 MPa [Petersen, 2007a].

Les réactions de terminaison suivantes ont été proposées par Frenklach *et al.* [Frenklach, 1984] :



La recombinaison de deux radicaux méthyl °CH₃ en éthane est considérée comme la réaction de terminaison qui a la plus grande influence sur le délai d'auto-inflammation aux hautes températures par Huang et Bushe [Huang et Bushe, 2006]. Ils ont étudié les délais d'auto-inflammation du méthane en mélange avec de petites quantités d'éthane et de propane (moins de 5% dans le méthane) à des températures variant entre 900 et 1400 K et pour des pressions de 1,6 à 4 MPa. Le même effet inhibiteur a été constaté dans des mélanges riches et des mélanges pauvres par Petersen *et al.* [Petersen, 1999, Petersen, 2007a, Petersen, 2007b]. Il y est décrit comme dépendant de la pression. Les résultats d'analyses de sensibilité sur la consommation du méthane montrent également le caractère inhibiteur de la réaction



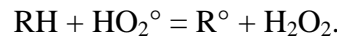
sur l'auto-inflammation du méthane pour les mélanges riches.

b. Auto-inflammation du méthane aux températures basses et intermédiaires

Le domaine de températures couvert par notre machine à compression rapide s'étend de 600 à 1000 K : il couvre ainsi les domaines des régimes d'oxydation des températures basses et intermédiaires [Ribaucour, 2002]. Le mécanisme d'oxydation des alcanes aux températures basses et intermédiaires (c'est-à-dire en dessous de 1000 K) est différent du mécanisme de hautes températures : à ces températures, les collisions entre molécules sont en effet moins énergétiques et mènent donc à la rupture de liaisons moins solides. Dans ces conditions, l'équilibre : $\text{R}^\circ + \text{O}_2 = \text{RO}_2^\circ$ est également largement déplacé vers la formation des radicaux RO_2° [Khachatryan, 1982, Warnatz, 1995].

Il a été indiqué tôt, puis analysé en détail qu'aux températures basses et intermédiaires, les réactions impliquant le radical RO_2° et la molécule H_2O_2 contrôlent le processus d'auto-inflammation des alcanes [Pilling, 1997]. En particulier, pour les molécules possédant une chaîne alkyle assez longue, l'étape d'isomérisation du radical alkylperoxy RO_2° en un hydroperoxyalkyl $^\circ\text{QO}_2\text{H}$ permettra le développement du mécanisme de ramification de basse température.

Pour les alcanes courts comme le méthane et l'éthane, cette ramification de basse température reste marginale et ne se produit que dans des conditions très particulières, par exemple de richesse élevée et de mélanges non dilués par un inerte [Sokolov, 1996]. Pour ces molécules, c'est alors la vitesse de formation de la molécule H_2O_2 et le dégagement de chaleur qui agiront principalement sur la durée du délai d'auto-inflammation. En effet, lorsque la température est suffisante, H_2O_2 se décompose par la réaction dépendante de la pression : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = ^\circ\text{OH} + ^\circ\text{OH} + \text{M}$, ce qui constitue la réaction de ramification qui est responsable de l'auto-inflammation aux températures intermédiaires. Aux températures basses et intermédiaires, H_2O_2 se forme principalement par les réactions d'arrachement d'hydrogène :



En tube à choc

Petersen *et al.* ont étudié l'auto-inflammation des mélanges riches $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{inerte}$ ($\phi = 6$) aux hautes pressions (4-26 MPa) et aux températures intermédiaires et hautes (1040-1500 K) [Petersen, 1999]. La figure 1 présente leurs résultats de délais d'auto-inflammation à trois pressions.

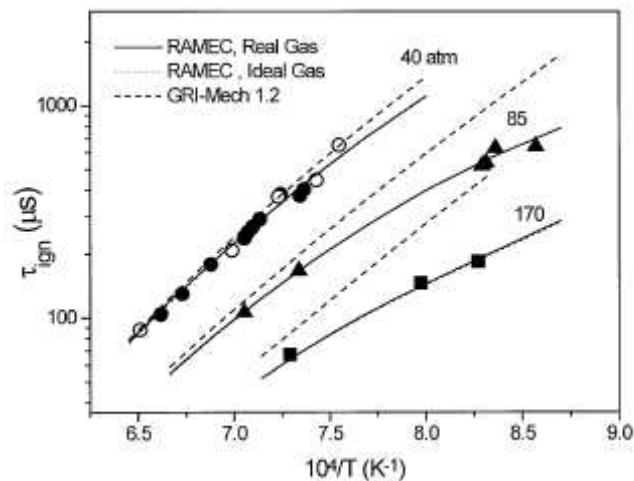
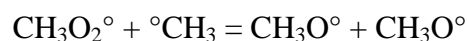


Figure 1. Délai d'auto-inflammation du méthane en fonction de la température expérimentale (points) et modélisé (ligne) pour une richesse de 3 et une dilution de 67%. (○) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, 4 MPa (●) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, 4 MPa (▲) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, 8,5 MPa (■) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, 17 MPa, (—) RAMEC, gaz réel, (...) RAMEC, gaz parfait, (- -) GRI Mech 1.2 [Petersen, 1999].

En supplément du mécanisme décrit plus haut, les auteurs mentionnent la réaction de propagation suivante, considérée comme une réaction importante de consommation de $^\circ\text{CH}_3$:



Cette étude a été complétée et confirmée :

- par les mêmes auteurs dans leur étude de mélanges $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{inerte}$ pauvres ($\phi = 0,5$) à des températures entre 1090 et 2001 K et des pressions entre 0,05 et 3 MPa (figure 2) [Petersen, 2007a].
- par les études de Huang *et al.* de l'auto-inflammation de mélanges $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{inerte}$ pour des températures entre 1000 et 1350 K, des pressions entre 1,6 et 4 MPa et des richesses entre 0,7 et 1,3 [Huang, 2004].

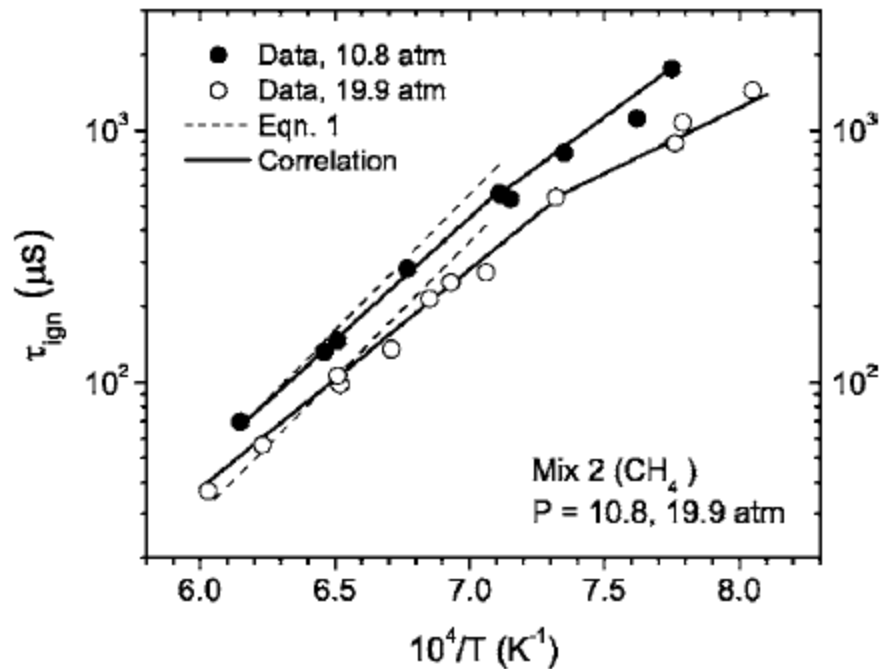


Figure 2. Délai d'auto-inflammation du mélange méthane en fonction de la température à deux pressions (●) $P = 1,08$ MPa et (○) $P = 1,99$ MPa [Petersen, 2007a].

En Machine à Compression Rapide

L'oxydation de mélanges $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{inerte}$ et $\text{CH}_4/\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{inerte}$ aux températures basses et intermédiaires (660-1330 K) et aux hautes pressions (1-3 MPa) a été mise en œuvre expérimentalement puis modélisée par Healy *et al.* [Healy, 2010a]. L'évolution des délais d'auto-inflammation mesurés avec la température est présentée à la figure 3. Une analyse de sensibilité sur le calcul des délais pour des mélanges $\text{CH}_4/n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{inerte}$ a été réalisée pour une température de 950 K et une pression de 2 MPa et est présentée à la figure 4.

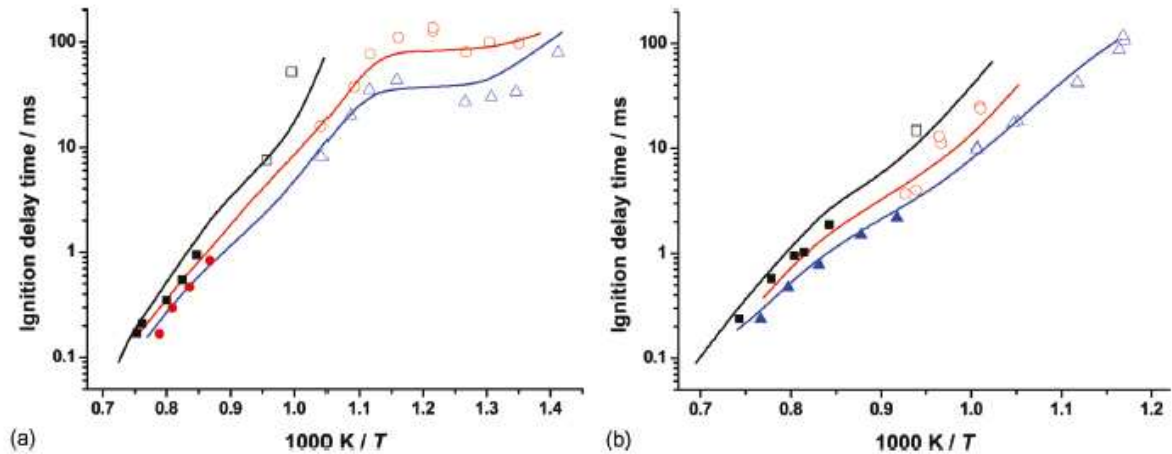


Figure 3. Délai d'auto-inflammation des mélanges 70/30% CH₄/n-C₄H₁₀ à la richesses 0,35 (a) et 90/10% CH₄/n-C₄H₁₀ à la richesse 0,32 (b). (□) MCR à 1 MPa, (■) TAC à (a) 1,2 MPa et (b) 1 MPa, (○) MCR à 2 MPa, (●) TAC à 2 MPa, (Δ) RCM à 3 MPa, (▲) TAC à 3,3 MPa.

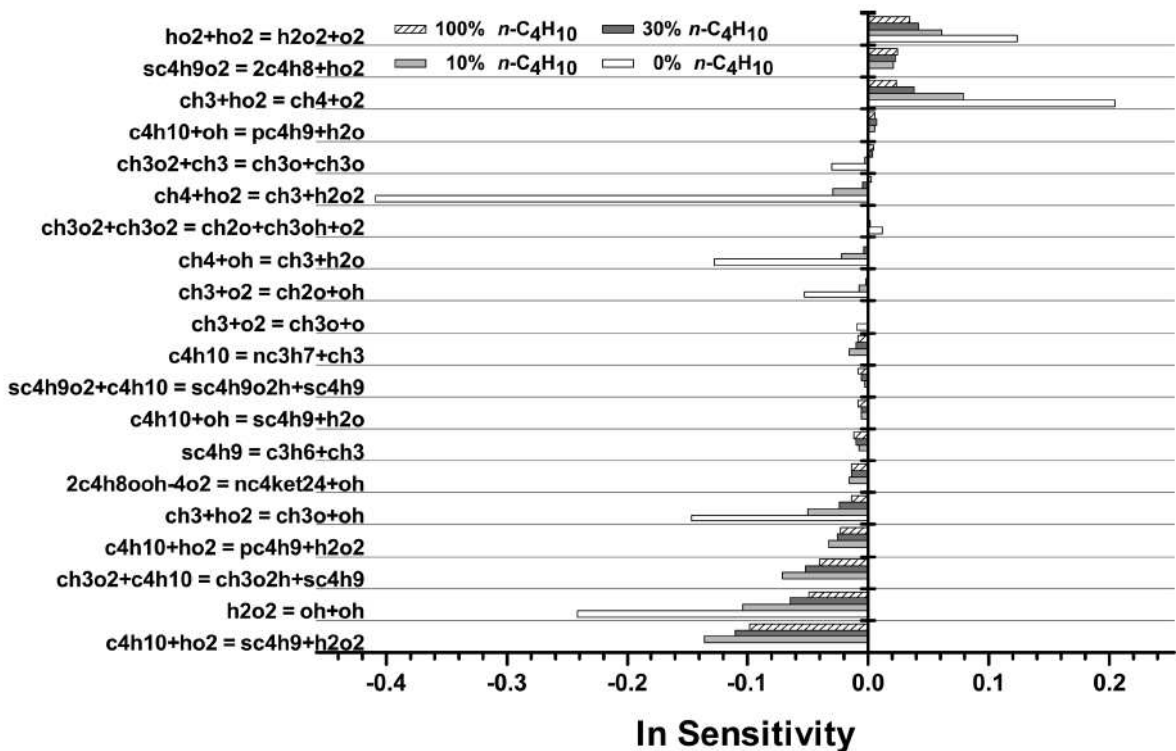
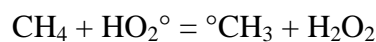


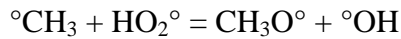
Figure 4. Réactions les plus sensibles pour le calcul du délai d'auto-inflammation de mélanges CH₄ / n-C₄H₁₀ / O₂ / inerte de différentes compositions à une température de 950 K et une pression de 2 MPa [Healy, 2010a].

Celle-ci montre que la réaction :

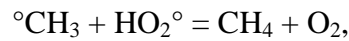


est celle ayant la plus grande influence sur le délai d'auto-inflammation du méthane. Cette réaction, qui implique le radical HO₂[°], lui-même présent en quantités sensibles à ces températures, produit le peroxyde d'hydrogène qui se décompose en deux radicaux hydroxyles quand la température est assez élevée, comme exposé précédemment.

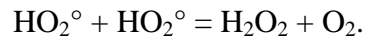
La réaction de propagation suivante a également une grande influence sur le délai d'auto-inflammation :



car elle forme deux radicaux très réactifs à partir de deux radicaux peu réactifs en comparaison. Le radical $\text{CH}_3\text{O}^{\circ}$ peut alors se dissocier pour produire le formaldéhyde et le radical H° , ou réagir avec O_2 pour former le formaldéhyde et le radical HO_2° . Deux réactions de terminaison sont de grande importance pour le délai d'auto-inflammation :



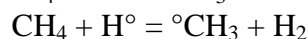
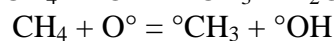
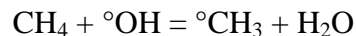
qui diminue la réactivité globale du milieu en reformant les réactifs initiaux, et



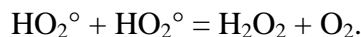
qui est la réaction responsable d'une partie de l'accumulation de peroxyde d'hydrogène conduisant à l'auto-inflammation.

En réacteur de laboratoire

Dagaut *et al.* ont étudié l'oxydation des mélanges $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ (89,2/8,78/2,02 en fraction molaire) pour une gamme de température entre 900 et 1450 K dans un réacteur parfaitement agité. Une analyse de sensibilité sur la consommation des réactifs et la production des produits a été rapportée pour une température de 1000 K et une richesse de 0,3 [Dagaut et Nicolle, 2005]. La figure 5 montre un exemple de leurs résultats expérimentaux et de modélisation pour les profils des espèces. Ils ont constaté que la consommation du méthane est principalement réalisée par trois réactions :



Parmi ces trois réactions, la première réaction consomme 72% du méthane. Le radical $^{\circ}\text{OH}$ est principalement produit par la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est principalement (76%) formé par la réaction de recombinaison de HO_2° :



L'importance de la réaction $^{\circ}\text{CH}_3 + \text{HO}_2^{\circ} = \text{CH}_3\text{O}^{\circ} + ^{\circ}\text{OH}$ a également été mentionnée dans une étude d'Amano et Dryer sur l'effet de l'ajout de diméthyl ether, d'oxydes d'azote (NO , NO_2) et d'éthane sur l'oxydation du méthane dans un réacteur à écoulement aux températures intermédiaires (800-1060 K) et aux hautes pressions (1-1,8 MPa) pour des richesses entre 0,5 et 2 [Amano et Dryer, 1998].

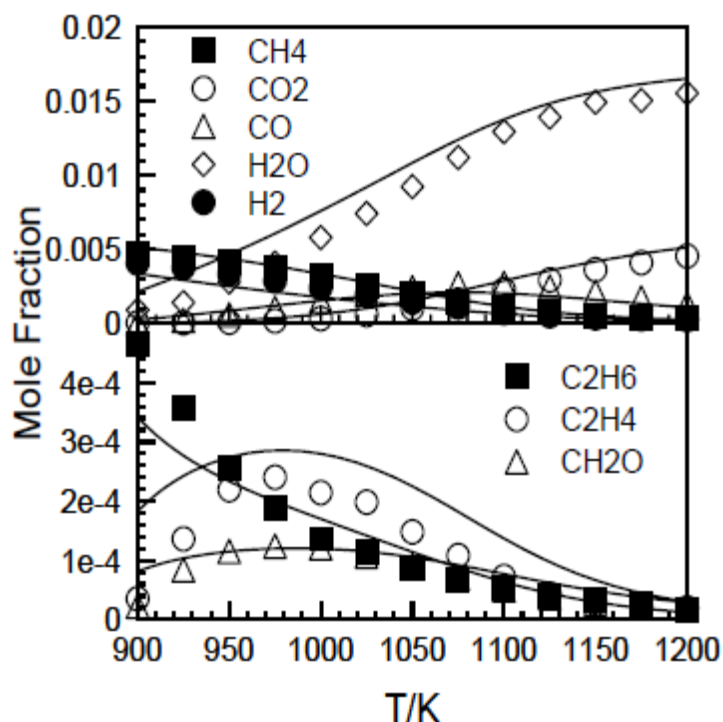


Figure 5. Oxydation d'un mélange gaz naturel/ H_2/O_2 /inerte (4000 ppm H_2 , 5357 ppm CH_4 , 525 ppm C_2H_6 , 119 ppm C_3H_8 , 50500 ppm O_2) dans un réacteur parfaitement agité avec un temps de séjour de 120 ms pour une richesse de 0,3 [Dagaut et Nicolle, 2005].

En bombe sphérique

Kong *et al.* ont mesuré les températures d'auto-inflammation de mélanges CH_4 /air et C_3H_8 /air aux richesses 0,75, 1 et 2,34 au sein d'une bombe sphérique [Kong, 1995]. Ils ont constaté que la température d'auto-inflammation mesurée est une fonction non-linéaire de la concentration en méthane, comme montré dans la figure 6. Les températures d'auto-inflammation sont quasiment constantes pour des richesses entre 0,3 et 0,83. La température minimum d'auto-inflammation du méthane est de 913 K.

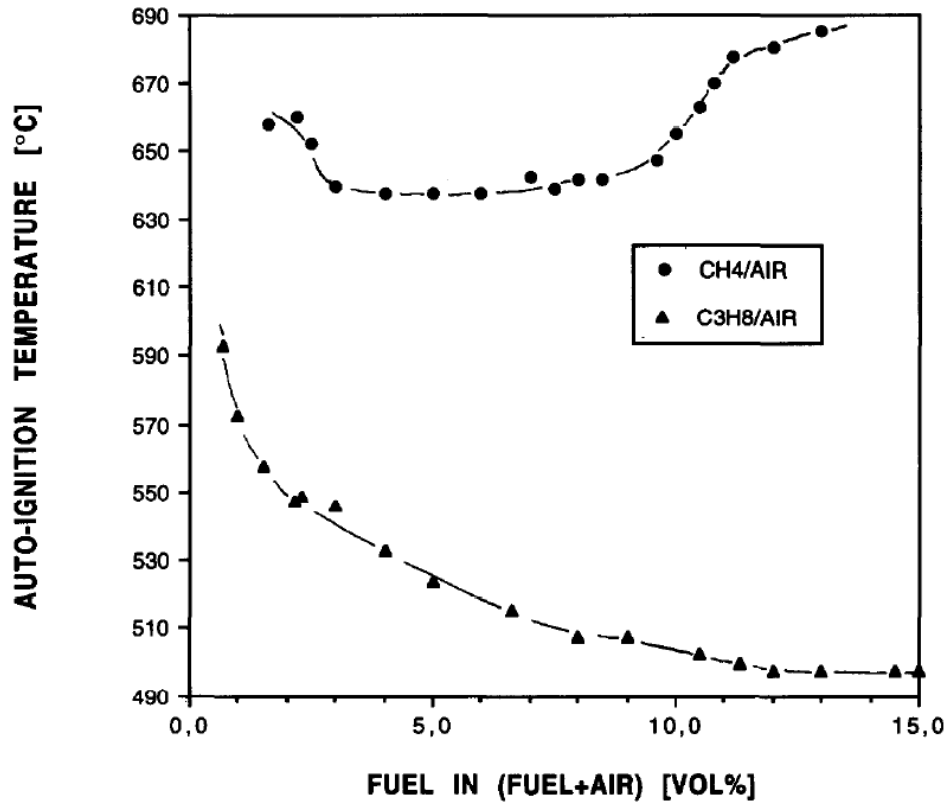


Figure 6. La température de l'auto-inflammation en fonction de la richesse pour les mélanges $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{inerte}$ et $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{inerte}$ [Kong, 1995].

Les températures d'auto-inflammation et de flamme froide de mélanges CH_4/O_2 ont été mesurées dans une bombe sphérique par Caron *et al.* aux hautes pressions (0,2 à 4,7 MPa) et pour différentes richesses (4,3 à 49) [Caron, 1999]. Les températures d'auto-inflammation et de flamme froide diminuent fortement avec la pression.

1.2 L'éthane

L'oxydation de l'éthane aux températures basses et intermédiaires

L'oxydation de l'éthane aux températures basses et intermédiaires a été largement étudiée du fait de sa formation facile par recombinaison de radicaux méthyle [Frenklach, 1984], [Petersen, 1999], [Petersen, 2007c], mais aussi car il s'agit d'un système simple pour l'étude de la formation d'alcènes par les alcanes dans ce domaine de températures. Il existe ainsi de nombreuses études sur les trois voies de formation d'éthylène, qui ont été synthétisées dans la review récente de Zador *et al.* [Zador, 2011]. On y retrouve notamment les travaux de DeSain *et al.* [DeSain, 2003] qui présentent un diagramme d'énergie potentielle pour ce système réactif, reproduit dans la figure 7.

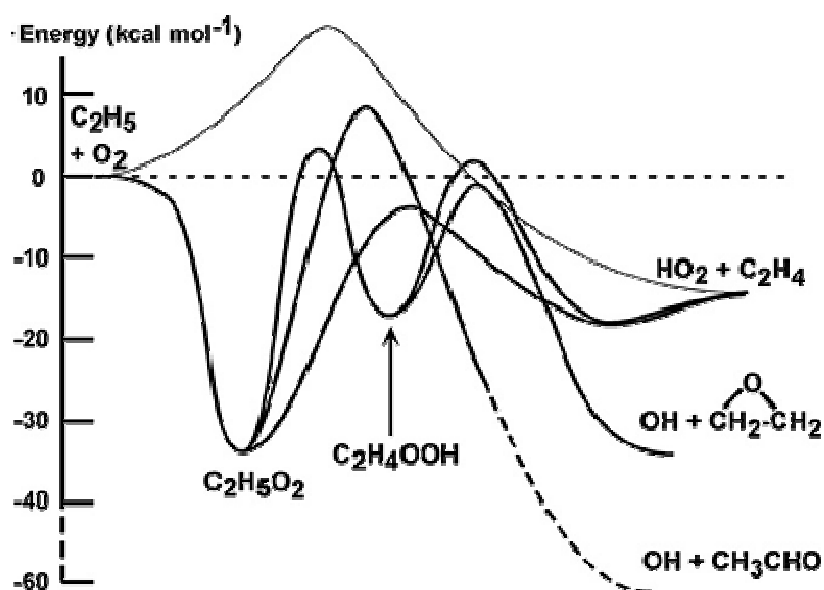


Figure 7. Schéma de la surface d'énergie potentielle de la réaction entre $C_2H_5 + O_2$ [DeSain, 2003].

On y trouve les trois voies compétitives de formation d'un alcène :

- par réaction directe du radical alkyl avec O_2 . Comme on l'observe sur la figure 7, celle-ci passe par une barrière énergétique élevée et est donc plus susceptible de se produire aux hautes températures.
- par élimination directe d' HO_2° du radical alkéthylperoxy RO_2° .
- par réaction ultérieure de l'hydroperoxyéthalkyl $^\circ QO_2H$.

Dagaut *et al.* ont étudié l'oxydation de l'éthane en réacteur parfaitement agité par jets gazeux (800 à 1200 K, 0,1 à 1 MPa, richesse de 0,1 à 2) [Dagaut, 1991]. Les profils de concentration d' H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 ont été mesurés par chromatographie en phase gazeuse et sont présentés dans la figure 8. Ces résultats sont bien reproduits par un modèle développé dans le cadre de cette étude. Une analyse de sensibilité sur la consommation du l'éthane a également été effectuée dans les conditions correspondant aux résultats expérimentaux. Il a ainsi été constaté que comme dans le cas du méthane, l'oxydation de l'éthane est avant tout initiée par les radicaux $^\circ OH$, O° et H° . Ce dernier devient plus important pour les mélanges riches.

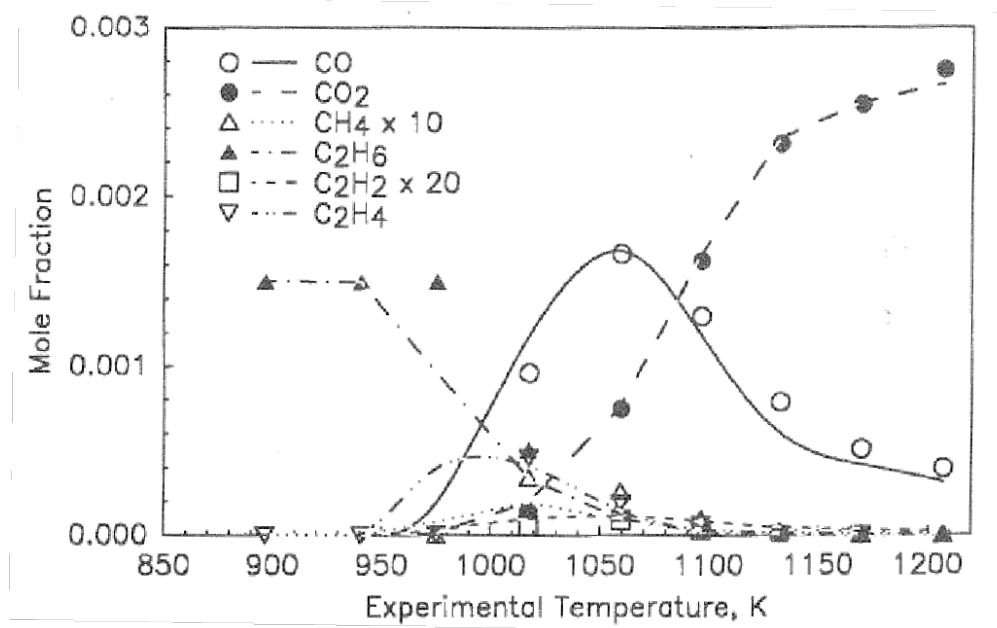


Figure 8. Profils des espèces pour l'oxydation du mélange $C_2H_6/O_2/N_2$ 0,15/5,25/94,6, à la pression 0,1 MPa et la richesse 0,1 [Dagaut, 1991].

Hunter *et al.* ont fait de même en réacteur tubulaire à des températures comprises entre 915 et 966 K et des pressions entre 0,3 et 1 MPa [Hunter, 1996]. Les fractions molaires des espèces H_2 , CO , CO_2 , CH_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_4O et CH_3CHO ont été mesurées pour trois pressions dans le réacteur : 0,3, 0,6 et 1 MPa. La richesse est de 0,2. La figure 9 montre un exemple de profils d'espèces à une pression de 0,6 MPa. Un mécanisme contenant de 47 espèces et 277 réactions a été développé à partir de GRI-Mech 1.1 pour modéliser les résultats expérimentaux. Un schéma cinétique des voies principales d'oxydation de l'éthane à une température de 927 K a été proposé dans la figure 10.

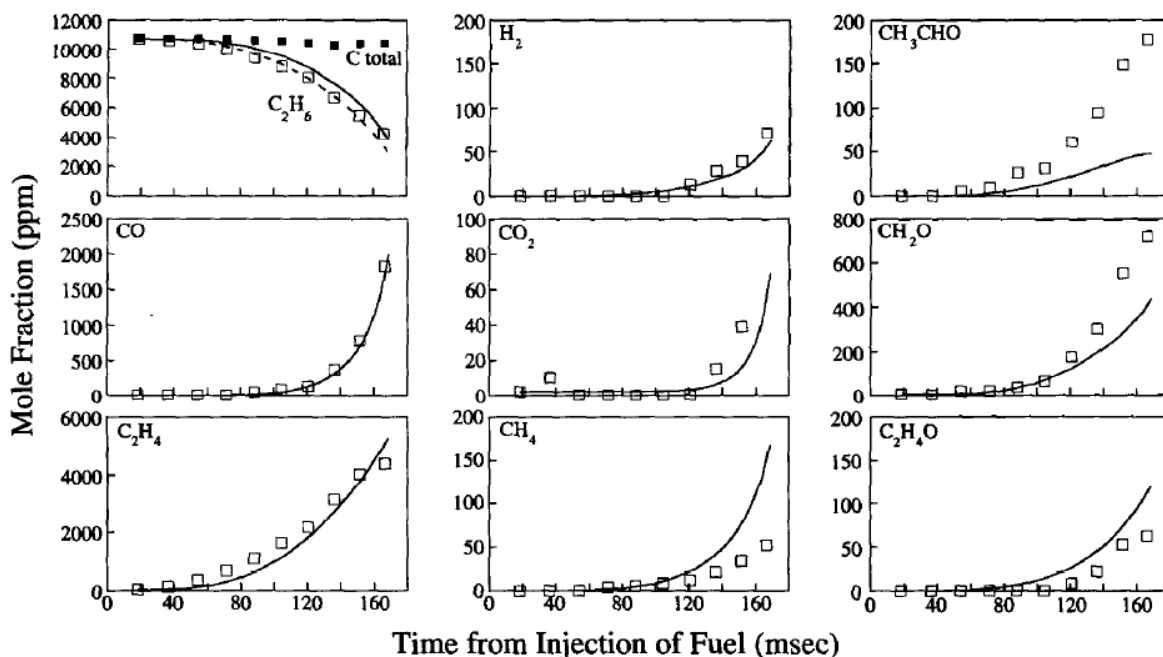


Figure 9. Profils des espèces de l'oxydation de l'éthane à la pression 0,6 MPa, à la température 925 K et à la richesse 0,18. (□) résultat expérimental, (—) modélisation [Hunter, 1996].

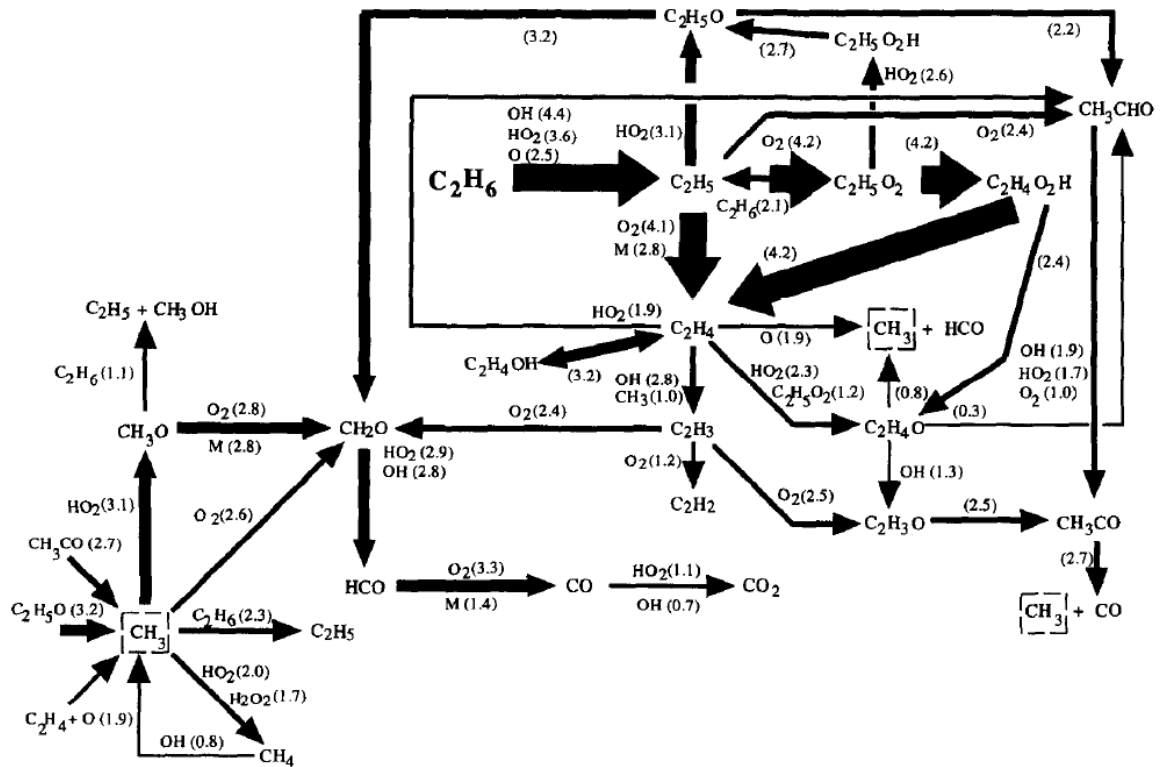


Figure 10. Schéma cinétique d'oxydation de l'éthane à la pression 0,3 MPa, à la température moyenne 927 K et à la richesse 0,18, la consommation de l'éthane 10,8% [Hunter, 1996].

Il ressort de ces deux études que l'initiation se produit comme pour le méthane par l'attaque d' O_2 , HO_2° ou $^\circ OH$, pour donner respectivement HO_2° , H_2O_2 ou H_2O . Le radical éthyl ainsi formé peut alors réagir avec le dioxygène pour former un alcène comme mentionné précédemment, ou former un radical éthylperoxy $C_2H_5O_2^\circ$. Celui-ci peut former directement un alcène, ou s'isomériser en un hydroperoxyéthyl $^\circ C_2H_4OOH$ qui pourra donner l'éthylène et HO_2° ou l'oxirane C_2H_4O et $^\circ OH$. L'oxirane est le plus petit et simple des éthers cycliques, produits typiques du régime de basse température en combustion [Pilling, 1997]. L'hydroperoxyéthyl peut également réagir :

- par addition sur O_2 pour provoquer la ramification de basse température via le radical $^\circ O_2C_2H_4OOH$.
- en arrachant un hydrogène à une molécule du milieu pour former l'hydroperoxyde d'éthyle, qui peut lui-même se décomposer en radicaux éthylperoxy et $^\circ OH$.

Ces voies ont cependant une influence limitée sur la réactivité dans nos conditions de température, comme indiqué par l'analyse de sensibilité issue des travaux de Naik et Dean [Naik et Dean, 2006] reproduite dans la figure 11. Cela est largement attribuable à l'importante tension de cycle de l'état de transition cyclique lié à la réaction d'isomérisation en hydroperoxyéthyl.

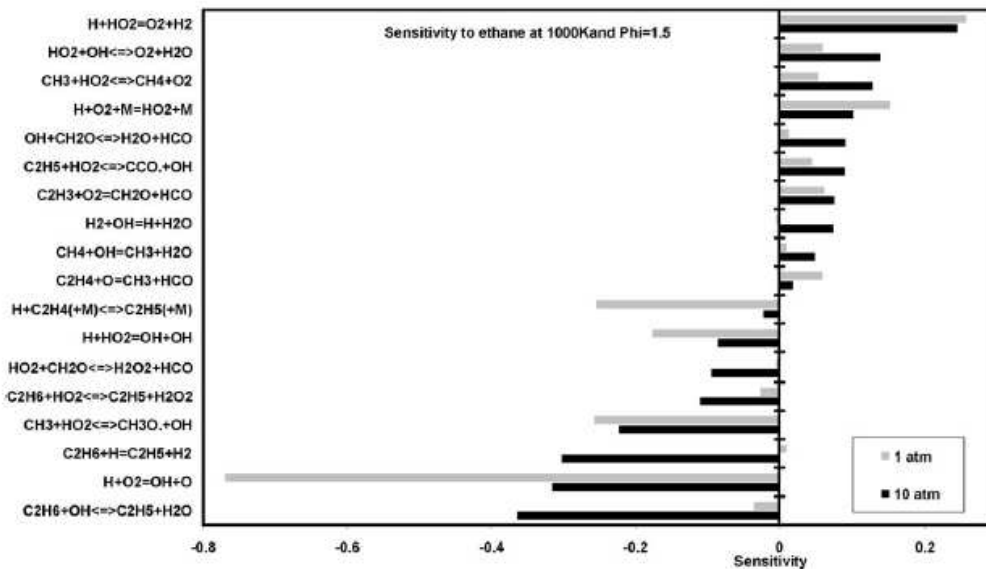


Figure 11. Analyse de sensibilité sur la consommation de l'éthane lors de son oxydation dans un réacteur parfaitement agité à une température de 1000 K et une richesse de 1,5 à deux pressions [Naik et Dean, 2006].

1.3 Le propane

L'oxydation du propane aux températures basses et intermédiaires

En Machine à Compression Rapide

La situation est cependant différente pour le propane, hydrocarbure pour lequel la chaîne plus longue permet d'observer la ramification de basse température dans des conditions similaires aux nôtres, ce qui donne lieu à une flamme froide et un coefficient négatif de température (CNT). On peut en particulier noter les travaux de Gallagher *et al.* en machine à compression rapide [Gallagher, 2008]. Le délai d'auto-inflammation de mélanges propane/«air » a été mesuré entre 680 et 970 K et pour des pressions entre 2,1 et 3,7 MPa. Trois richesses ont été étudiées : 0,5, 1 et 2. Une zone de CNT a été observée entre 730 et 850 K, comme illustré par la figure 12. Leurs résultats expérimentaux ont été modélisés par un nouveau mécanisme proposé par les auteurs. Ce mécanisme a été construit par regroupement du mécanisme de l'hydrogène proposé par O'Connaire *et al.* [O'Connaire, 2004], le mécanisme du méthane et de l'éthane proposé par Fischer *et al.* [Fischer, 2000] et le mécanisme de propane proposé par Curran *et al.* [Curran, 1998] [Curran, 2002]. Les pertes thermiques ont été prises en compte dans leur modélisation. L'amplitude de cette zone diminue quand la pression augmente. En effet, plus la pression est élevée, plus la réaction de ramification des températures intermédiaires $H_2O_2 + M = 2^{\circ}OH + M$ est rapide et se déroulera à des températures faibles [Ribaucour, 2002].

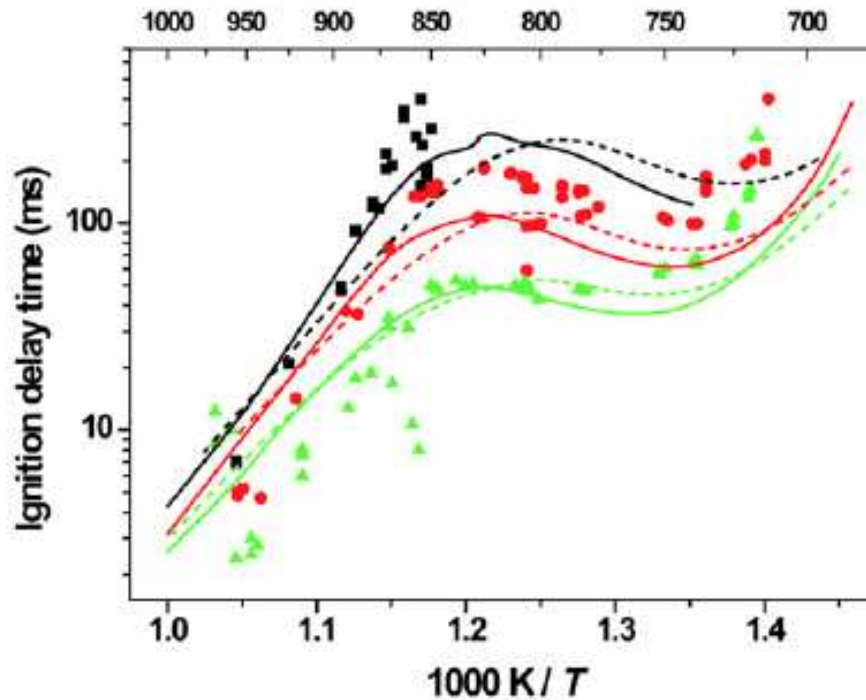
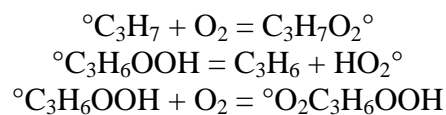


Figure 12. Délais d'auto-inflammation de mélanges C_3H_8 /« air » avec la température, $\phi = 0,5$, (■) 2,1 MPa, (●) 2,7 MPa, (▲) 3,7 MPa, (—) délais d'auto-inflammation modélisés sans perte thermique, (---) délais d'auto-inflammation modélisés avec des pertes thermiques [Gallagher, 2008]

La présence d'un CNT lors de l'auto-inflammation du propane en MCR avait déjà été observée lors de l'étude de Kim *et al.* dans leurs études de délai d'auto-inflammation des mélanges stœchiométriques propane/n-butane aux basses températures (720-900 K), et hautes pressions (1,6 – 1,8 MPa) [Kim, 2002].

En réacteur de laboratoire

Koert *et al.* ont mené une étude expérimentale et de modélisation de l'oxydation du propane aux basses températures (650-800 K) et aux hautes pressions (1-1,5 MPa) dans un réacteur parfaitement agité à hautes pressions et à une richesse de 0,4 [Koert, 1996]. Une zone de CNT a été également observée. L'analyse de sensibilité sur la concentration en propane, reproduite à la figure 13, montre que les réactions plus sensibles pour l'oxydation du propane aux basses températures sont :



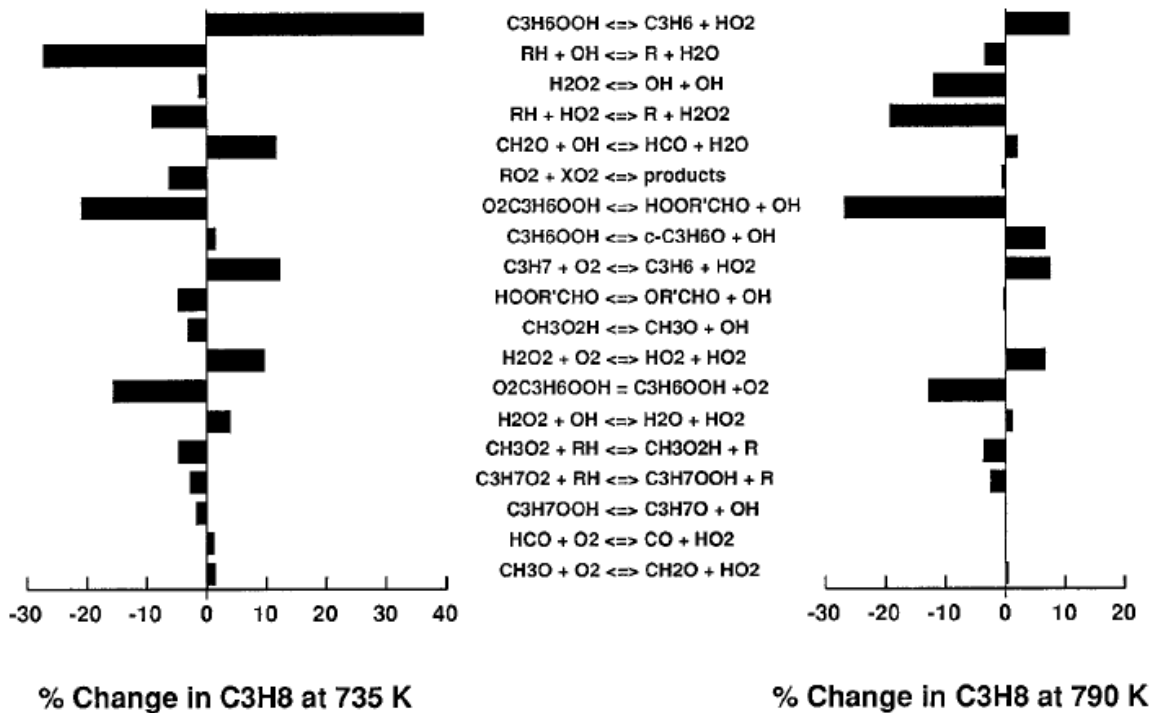


Figure 13. Analyse de sensibilité sur la consommation du propane lors de son oxydation en réacteur parfaitement agité à une pression de 1,5 MPa. °RH : propane, R° : propyl, RO₂° : CH₃O₂°, C₂H₅O₂°, C₃H₇O₂°, XO₂° : HO₂°, CH₃O₂° [Koert, 1996].

L'ensemble de ces résultats est représentatif du fait que la réactivité de basse température prend de l'importance pour cet hydrocarbure, à la différence du méthane ou de l'éthane. Le radical hydroperoxypropyl est donc formé en quantité sensibles, et pourra donc par le biais d'une seconde addition sur l'oxygène mener à la formation de ketohydroperoxydes et de radicaux °OH, provoquant ainsi la ramification dégénérée responsable de la flamme froide, comme cela est résumé dans le schéma issu de l'ouvrage de Pilling *et al.* [Pilling 1997] reproduit à la figure 14. A plus haute température, l'équilibre R° + O₂ = RO₂° se produira principalement dans le sens inverse, et les chemins de formation des alcènes seront alors compétitifs. Ces chemins ne menant à la ramification que par la formation lente de l'agent de ramification dégénérée H₂O₂, on assiste à une diminution de la réactivité globale, responsable du CNT.

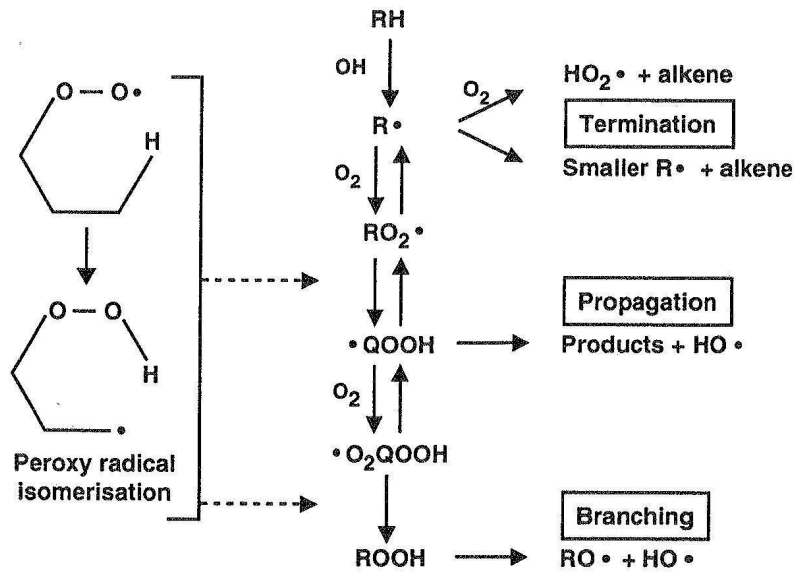


Figure 14. Schéma simplifié de l'oxydation des hydrocarbures à basse température [Pilling, 1997].

II. Chimie d'oxydation et d'auto-inflammation de mélanges d'alcane

Dans le cas d'un mélange binaire d'hydrocarbures, le délai d'auto-inflammation aux basses températures est une fonction non-linéaire des concentrations des différents hydrocarbures [Vanhove, 2006, Dagaut, 1993]. Il semble en effet que des interactions entre mécanismes d'oxydation aient lieu au travers du pool de petits radicaux, ainsi que par quelques réactions croisées de terminaison. Cependant, la majorité des travaux publiés sur les mélanges d'alcane concernent des mélanges d'n-heptane et d'isooctane, des composés qui réagissent de manière sensible dans le domaine des basses températures ; il est fort probable que les conclusions issues de ces travaux ne s'appliquent pas dans le cas de mélanges de plus petits alcane comme le méthane, l'éthane ou le propane, pour lesquels cette réactivité de basse température est plus limitée. L'effet de l'ajout des hydrocarbures supérieurs sur le délai d'auto-inflammation du méthane a cependant très tôt été étudié aux hautes températures, en tube à choc [Higgin, 1969, Burcat, 1971, Eubank, 1981, Frenklach, 1984]. Ces travaux ont pu montrer que le délai d'auto-inflammation diminue avec l'augmentation du nombre de carbone dans la molécule [Burcat, 1971].

Effet de l'ajout des hydrocarbures supérieurs aux hautes températures

En tube à choc

Lamoureux *et al.* ont mesuré dans un tube à choc les délais d'auto-inflammation d'alcane simples (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) et de leurs mélanges entre 1200 et 2700 K avec une forte dilution d'argon ($X_{\text{Ar}} = 89-99\%$), pour des pressions relativement comprises entre 0,1 et 1,8 MPa [Lamoureux, 2002]. La richesse varie entre 0,5 et 2. Pour chaque alcane étudié, une corrélation permettant de calculer le délai d'auto-inflammation en fonction de la température et la concentration des réactifs est proposée :

$$\tau_{\text{CH}_4}(\text{s}) = 2.73 \cdot 10^{-15} \exp(27250/T) [\text{CH}_4]^{0.36} [\text{O}_2]^{-1.04}$$

$$\tau_{\text{C}_2\text{H}_6}(\text{s}) = 2.46 \cdot 10^{-15} \exp(27800/T) [\text{C}_2\text{H}_6]^{0.64} [\text{O}_2]^{-1.05}$$

$$\tau_{\text{C}_3\text{H}_8}(\text{s}) = 5.06 \cdot 10^{-15} \exp(28450/T) [\text{C}_3\text{H}_8]^{0.85} [\text{O}_2]^{-1.3}$$

Les auteurs ont proposé une loi de mélange pour prédire le délai d'auto-inflammation de mélanges de ces trois alcane suite à leurs mesures de délais d'auto-inflammation de mélanges $\text{CH}_4 / \text{C}_2\text{H}_6 / \text{C}_3\text{H}_8$ dans un tube à choc :

$$\tau_{\text{mélange}} = \tau_{\text{CH}_4}^x \times \tau_{\text{C}_2\text{H}_6}^y \times \tau_{\text{C}_3\text{H}_8}^z$$

où x, y, z sont les fractions molaires de CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 dans le gaz naturel étudié, et $x + y + z = 1$. Ces travaux ont été effectués pour des températures allant de 1485 à 1900 K, des pressions comprises entre 0,03 et 0,13 MPa et des richesses de 0,5 à 2 avec une dilution d'argon variant de 95 à 99% [Lamoureux, 2003].

Frenklach *et al.* ont étudié l'effet de l'ajout de 0,19, 0,475, 0,95 et 1,9% de propane dans un mélange stœchiométrique $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ (9,5/19/71,5 en fraction molaire) en tube à choc pour des températures allant de 1300 à 1600 K [Frenklach, 1984]. Ils ont constaté que les délais d'auto-inflammation diminuent avec la fraction molaire de propane, comme le montre la

figure 15. Une analyse de sensibilité a montré que l'ajout de propane ne change pas le mécanisme d'oxydation du méthane mais accélère la phase d'initiation par la décomposition du propane : $C_3H_8 \rightarrow \cdot CH_3 + H^\circ + C_2H_4$, qui est plus rapide que la décomposition du méthane, et est la source principale de radicaux CH_3° et H° .

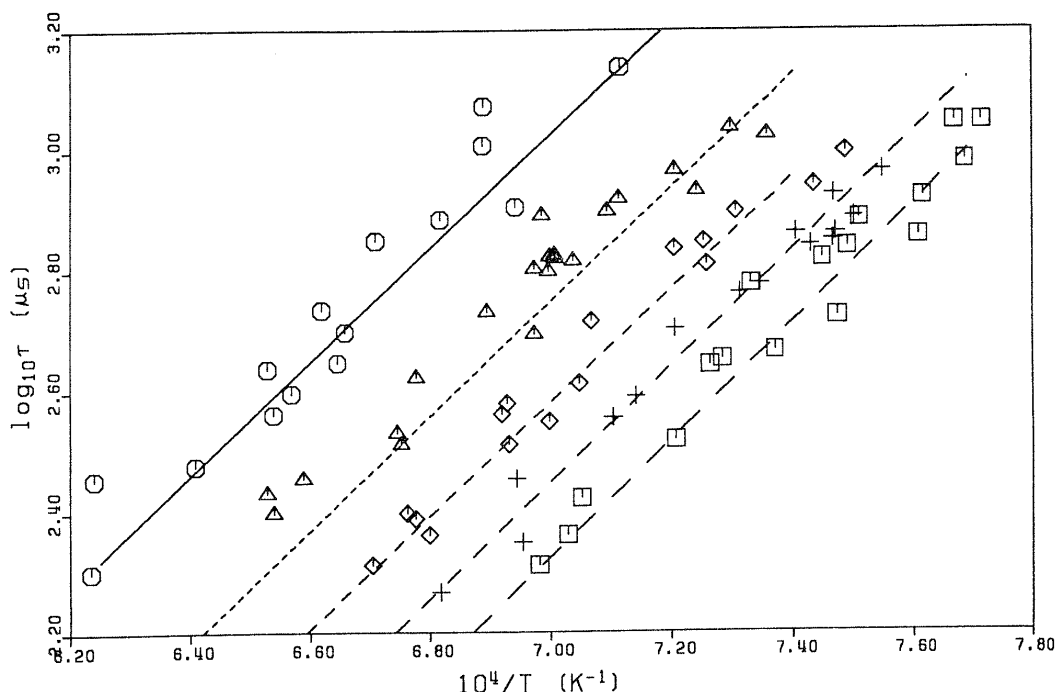
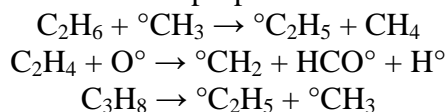


Figure 15. Effet de l'ajout de propane sur les délais d'auto-inflammation du méthane en fonction de la température. (○) 0% (Δ) 0,19% (◇) 0,475% (+) 0,95% (□) 1,9% de propane ajouté [Frenklach, 1984].

Tan *et al.* ont utilisé des mélanges CH_4 , CH_4/C_2H_6 , CH_4/C_3H_8 , $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ pour des températures variant entre 800 et 1240 K, des pressions entre 0,1 et 1 MPa et des richesses entre 0,1 et 1,5 [Tan, 1994]. Ils ont constaté que les mélanges contenant de l'éthane ou du propane réagissent à des températures plus basses que les mélanges à base de méthane. Des analyses de variation des espèces ont été effectuées pour comparer les processus d'oxydation entre les mélanges ne contenant que du méthane et les mélanges contenant également de l'éthane et du propane. Trois réactions sont considérées comme particulièrement sensibles pour les mélanges contenant de l'éthane et du propane :

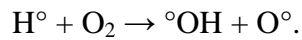


Ces résultats ont été confirmés par les travaux de Petersen *et al.* sur le méthane en mélange [Petersen, 2007a], [Petersen, 2007b].

En bombe sphérique

Kong *et al.* ont tiré les mêmes conclusions de leurs mesures de températures d'auto-inflammation de mélanges CH_4/C_3H_8 /air aux richesses 0,75, 1,0 et 2,34 au sein d'une bombe sphérique [Kong, 1995]. La fraction molaire du propane varie entre 0 à 30%. Ils expliquent cette constatation par le fait que les hydrocarbures supérieurs produisent plus de radicaux H° que le méthane à la même température. La décomposition du méthane $CH_4 = \cdot CH_3 + H^\circ$ n'est pas la seule réaction qui peut produire le radical H° quand les hydrocarbures supérieurs sont

ajoutés. Ils peuvent en effet se décomposer et produire le radical H° aux températures plus basses que celle du méthane. Par conséquent, le processus d'auto-inflammation est plus rapide et l'auto-inflammation se produit à des températures plus basses que pour le méthane pur. En effet, les concentrations de radicaux H° plus élevées augmentent la vitesse de la réaction de ramification :

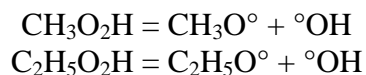


Effet de l'ajout des hydrocarbures supérieurs aux températures intermédiaires

En tube à choc

L'effet de l'ajout d'éthane et de propane à des mélanges méthane/air a été également étudié par Huang et Bushe dans un tube à choc à des températures intermédiaires et hautes (900-1400 K), et des hautes pressions (1,6-4 MPa) [Huang, 2006a]. Deux mélanges stœchiométriques sont étudiés : $CH_4/C_3H_8/O_2$ /inerte et $CH_4/C_2H_6/O_2$ /inerte. Les auteurs ont constaté que cet effet de l'ajout des hydrocarbures supérieurs sur les délais d'auto-inflammation de CH_4 n'est pas constant, mais varie suivant la température. Le modèle prévoit un effet minimal de l'ajout d'éthane aux alentours de 1100 K.

En dessous de 1100K, les décompositions des hydroperoxydes CH_3O_2H et $C_2H_5O_2H$ a lieu selon les réactions :



Celles-ci jouent un rôle important pour le déclenchement de l'auto-inflammation car elles produisent des radicaux ${}^\circ OH$ et alkoxy. Il est plus facile de former CH_3O_2H et $C_2H_5O_2H$ à partir de l'éthane qu'à partir du méthane. En effet la réaction $C_2H_6 + CH_3O_2^\circ = {}^\circ C_2H_5 + CH_3O_2H$ est plus aisée que la réaction $CH_4 + CH_3O_2^\circ = CH_3O_2H + {}^\circ CH_3$. Les mêmes conclusions s'appliquent a fortiori dans le cas du propane puisque les énergies de liaisons de H_3C-H ou $C-H$ primaire sont supérieures à celle d'une liaison $C-H$ secondaire.

En Machine à Compression Rapide

Des mélanges $CH_4 / C_2H_6 / C_3H_8$ (89/9/2 en fraction molaire) ont fait l'objet de travaux par Heyne *et al.* à l'aide de la MCR de Lille pour des pressions au point mort haut (PMH) variant entre 1,3 et 2,1 MPa et des températures entre 850 et 925 K [Heyne, 2008]. La richesse varie entre 1 et 1,6. Un mécanisme thermocinétique est développé sur la base du mécanisme GRI auquel le sous-mécanisme RAMEC a été additionné [Petersen, 1999]. Les réactions les plus sensibles pour la prédiction du délai d'auto-inflammation dans ces conditions sont identifiées à l'aide d'une analyse de sensibilité sur la température, puis les facteurs préexponentiels correspondants sont optimisés afin de reproduire les résultats expérimentaux obtenus. Le mécanisme se comporte ainsi très bien sur les conditions de température correspondant à ces expériences, bien que l'accord expérience-modélisation se dégrade à l'extérieur de ce domaine.

Healy *et al.* ont mesuré les délais d'auto-inflammation de mélanges $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ (90/6,6/3,3, 70/15/15, 70/20/10 en volume) et CH_4/C_3H_8 (90/10, 70/30 en volume) pour une gamme de températures (740-1580 K), de richesses (0,5, 1, 2, 3) et de pressions (0,1, 0,65, 1,

2, 3 MPa) très vaste dans un tube à choc et une machine à compression rapide [Healy, 2008a, 2008b], comme le montre la figure 16. Ils ont également étudié des mélanges contenant du n-butane et du pentane pour une gamme de température entre 630 et 1550 K aux hautes pressions (0,8 -3 MPa) à des richesses de 0,5, 1, et 2 [Healy, 2010a, 2010b]. Les délais d'auto-inflammation du gaz naturel diminuent avec la quantité d'hydrocarbure supérieur ajoutée (figure 17) [Healy, 2010a]. Aux mêmes pourcentages d'additif, les délais d'auto-inflammation des mélanges avec le n-butane sont plus courts que ceux avec le propane (figure 18, 19) [Healy, 2010b].

Cette étude montre que l'interaction entre différents hydrocarbures se produit essentiellement par le biais d'arrachement d'hydrogène sur les alcanes d'origine par les radicaux peroxyalkyl formés.

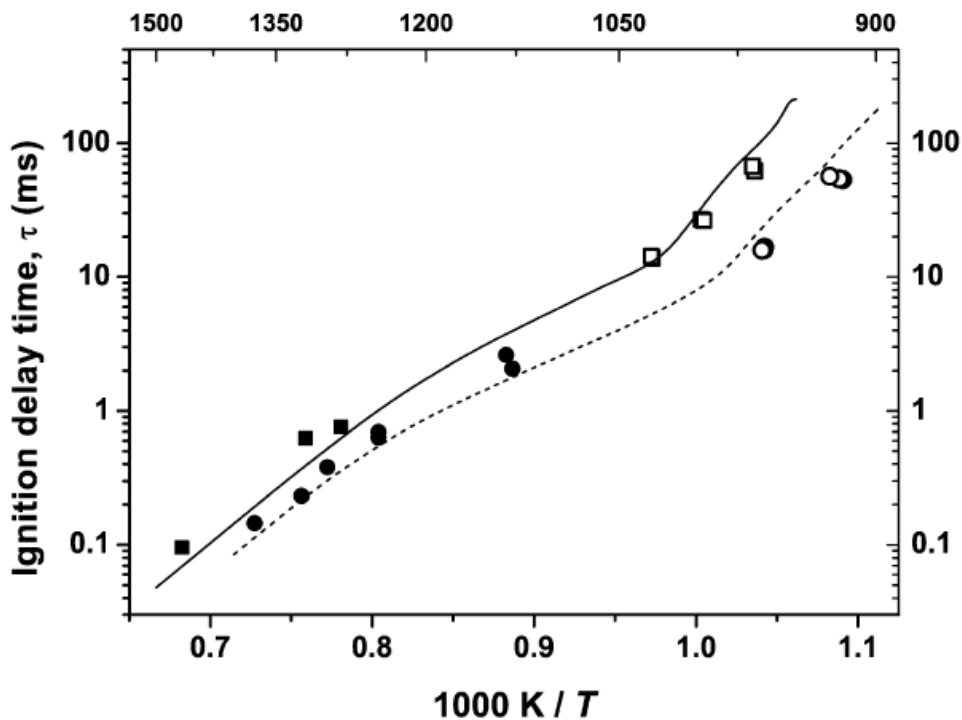


Figure 16. Délai d'auto-inflammation du mélange stœchiométrique $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ en fonction de la température à une pression de 1 MPa. (\square) MCR, 90 /10, (\blacksquare) TAC, 90 /10, (\circ) MCR, 70 /30, (\bullet) TAC, 70 /30, (—) délai d'auto-inflammation modélisé pour le mélange 90 /10, (---) délai d'auto-inflammation modélisé pour le mélange 70 /30 [Healy, 2008a].

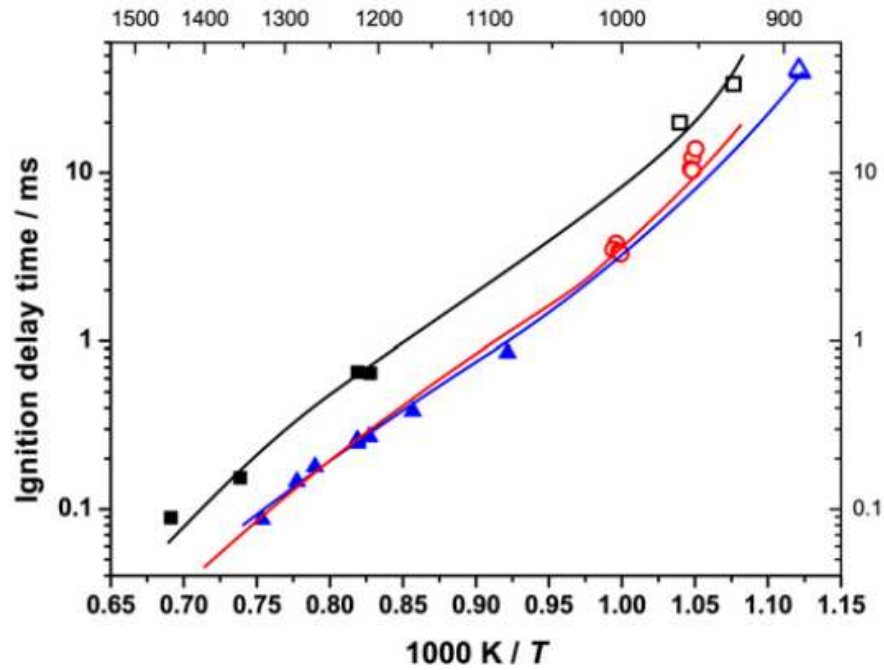


Figure 17. Délai d'auto-inflammation des mélanges stœchiométriques $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ à la pression 3 MPa. (\square) MCR, 90/6,6/3,3, (\blacksquare) TAC, 90/6,6/3,3, (\circ) MCR, 70/20/10, (Δ) MCR, 70/15/15, (\blacktriangle) TAC, 70/15/15. (—) délai d'auto-inflammation modélisé [Healy, 2008b].

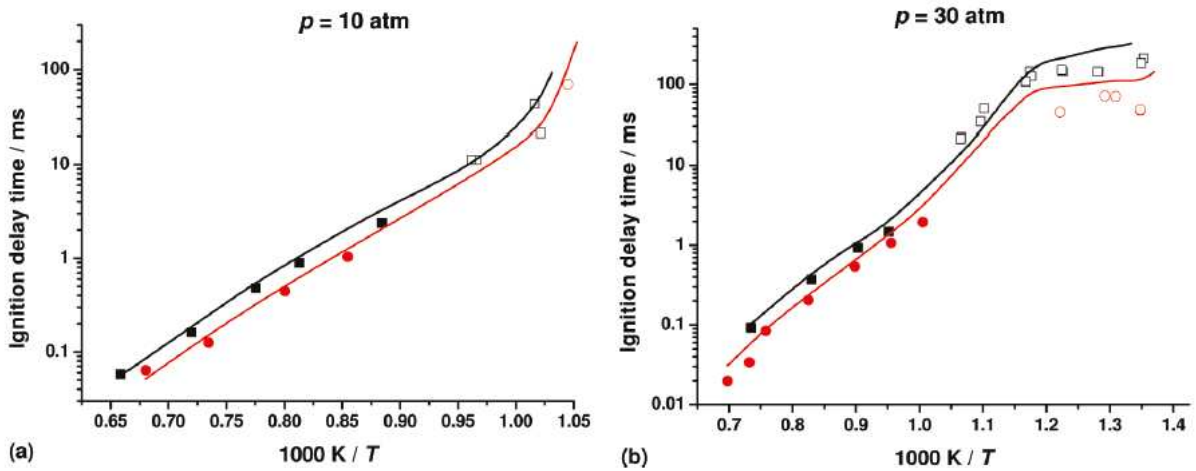


Figure 18. Délai d'auto-inflammation des mélanges stœchiométriques $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{n-C}_4\text{H}_{10}/\text{n-C}_5\text{H}_{12}$ en fonction de la température pour des différentes fractions molaires (a) 1 MPa (b) 3 MPa (\square) MCR, 81,28/10/5/2,5/1,25 (\blacksquare) TAC, 81,28/10/5/2,5/1,25 (\circ) MCR, 62,5/20/10/5/2,5 (\bullet) TAC, 62,5/20/10/5/2,5, (—) délai d'auto-inflammation modélisé [Healy, 2010a]

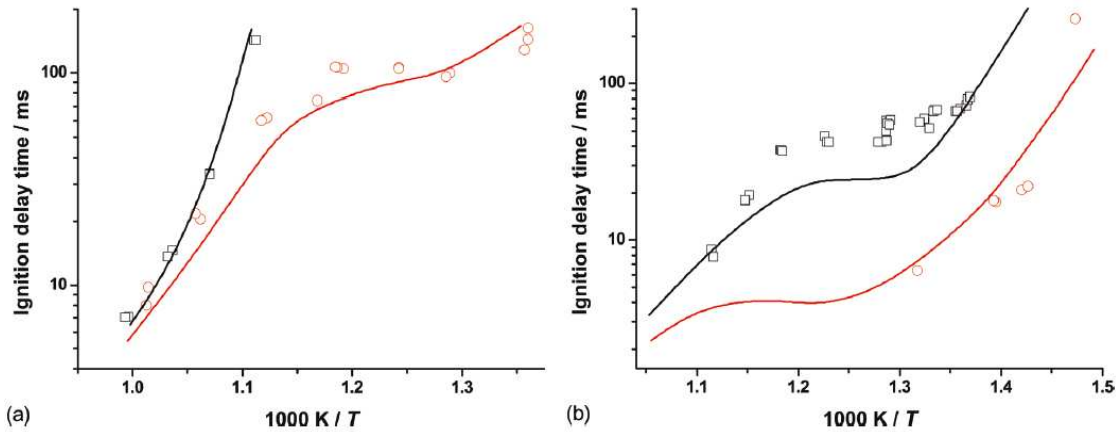


Figure 19. Délai d'auto-inflammation en fonction de la température à la pression (a) 2 MPa pour des mélanges (\square) $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$, 90/10 à la richesse 1 (\circ) 90/10, $\text{CH}_4/\text{n-C}_4\text{H}_{10}$, à la richesse 1,07 (b) 3 MPa pour des mélanges (\square) $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$, 70/30, à la richesse 2 (\circ) $\text{CH}_4/\text{n-C}_4\text{H}_{10}$, 70/30, à la richesse 2,31, (—) délai d'auto-inflammation modélisé [Healy, 2010b].

Ces auteurs ont de plus observé que les délais d'auto-inflammation diminuent lorsque la richesse augmente pour des températures relativement basses ($T < 1200$ K). Quand la température passe une certaine valeur, l'effet de la richesse est inverse, comme le montre la figure 20. Il a été constaté que la valeur de cette température augmente quand la pression augmente. Il en va de même dans l'étude de Heyne *et al.* [Heyne, 2008] pour des richesses de 1 à 1,6.

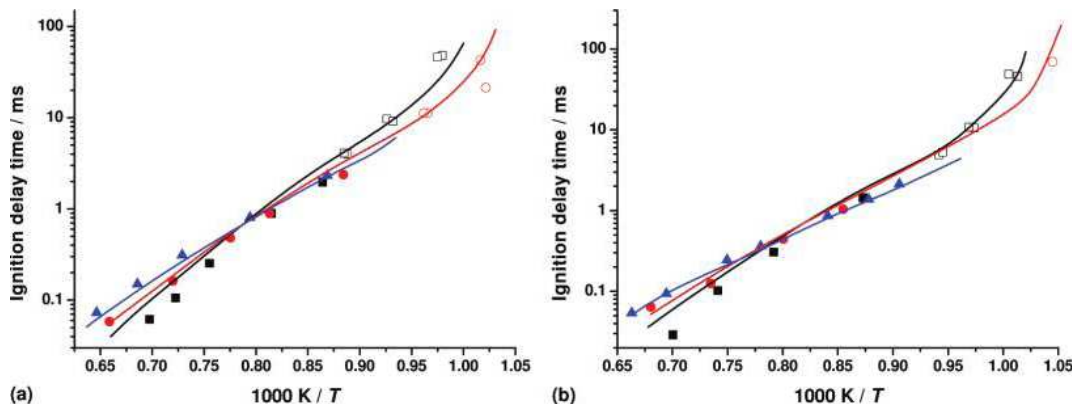


Figure 20. Effet de la richesse sur l'évolution du délai d'auto-inflammation de deux gaz naturel de composition 81,28/10/5/2,5/1,25 (a) et 62,5/20/10/5/2,5 (b) à une pression de 1 MPa, en MCR (symboles creux), et TAC (symboles pleins), à des richesses $\phi = 0,5$ (carrés), $\phi = 1$ (ronds), $\phi = 2$ (triangles). Modélisation à l'aide du code HCT (lignes) [Healy, 2010a].

III. Effet d'additifs sur l'oxydation et l'auto-inflammation du gaz naturel

3.1 L'hydrogène

Les radicaux formés par l'oxydation de l'hydrogène (H° , O° , $^{\circ}OH$, HO_2°) sont les mêmes porteurs de chaîne que dans le cas de l'oxydation des hydrocarbures. On considère ainsi que son mécanisme d'oxydation est la base de tous les autres. Il est dès lors difficile de discerner l'effet cinétique qu'aura l'hydrogène, puisque celui-ci passera non pas par la création d'espèces nouvelles, mais essentiellement par l'augmentation de la quantité de ces radicaux.

Aux hautes températures

En flammes

De Ferrières *et al.* ont étudié l'effet de l'ajout de 20% et 60% d'hydrogène au gaz naturel (à richesse constante, puis à rapport C/O constant) dans des flammes plates laminaire de mélanges gaz naturel (89% CH_4 , 9% C_2H_6 , 2% C_3H_8)/ O_2 /inerte pour des températures entre 1730 et 2265 K et à basse pression (0,0079 MPa) pour des richesses entre 0,74 à 1 [De Ferrières, 2008]. Aucun effet cinétique n'a été observé dans le cas de l'ajout de 20% d'hydrogène. Cependant, pour un ajout de 60 % d'hydrogène, l'effet est marqué et est du à la conjonction de deux effets : la réduction de la quantité d'espèces carbonées, et un effet cinétique lié à une plus grande importance du radical H° dans les réactions d'arrachement que dans le cas du gaz naturel seul, comme cela est exposé sur le schéma réactionnel reproduit dans la figure 21. Dans tous les cas les auteurs montrent que cet ajout d'hydrogène amène à une formation plus importante de CO.

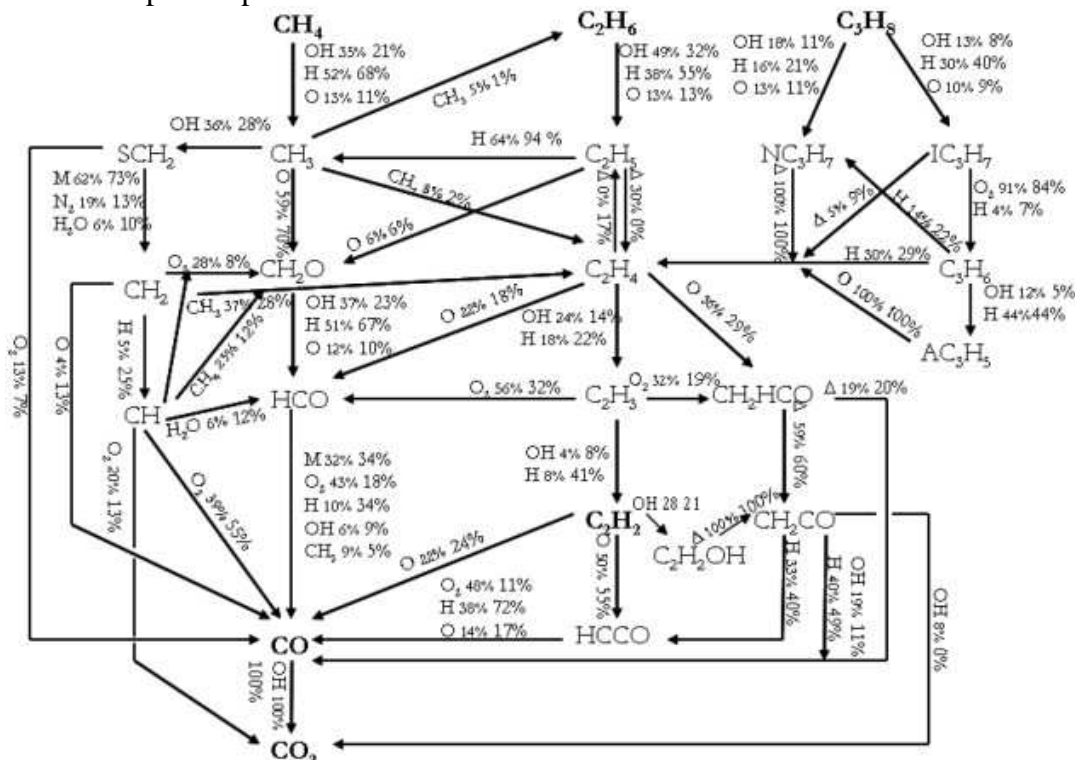


Figure 21. Schéma cinétique d'oxydation du gaz naturel dans des flammes de gaz naturel à la richesse 0,74 et de gaz naturel/60% H_2 à la richesse 1 à la pression $7,9 \cdot 10^{-6}$ MPa [De Ferrières, 2008].

En tube à choc

Huang *et al.* ont mesuré les délais d'auto-inflammation de mélanges stoechiométriques CH_4/H_2 (fraction d' H_2 dans le combustible jusque 35 %), pour des températures entre 1000 et 1300 K, et des pressions entre 1,6 et 4 MPa [Huang, 2006b]. Ils observent un raccourcissement des délais d'auto-inflammation par l'ajout d'hydrogène quelque soit la température. Cet effet est expliqué aux hautes températures par la décomposition de l'hydrogène en radicaux H° et leur participation à la réaction $\text{H}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^\circ + \text{}^\circ\text{OH}$.

Egalement en tube à choc, Petersen *et al.* ont constaté que l'ajout d'une petite quantité d'hydrogène réduit fortement le délai d'auto-inflammation dans leurs études sur des mélanges pauvres (richesse 0,5) de mélanges de $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ avec H_2 à de hautes températures (1090-2001 K) et sur un large domaine de pression (0,054 - 3 MPa) [Petersen, 2007a]. La proportion d'hydrogène dans le combustible varie de 20 à 40%. Par exemple, pour un mélange de CH_4/H_2 80/20, le délai d'auto-inflammation diminue d'un facteur 3 et pour un mélange CH_4/H_2 60/40, le délai d'auto-inflammation diminue d'un facteur 10 par rapport aux délais d'auto-inflammation du méthane pur.

Plus récemment, Zhang *et al.* ont étudié l'effet de l'ajout d'hydrogène sur le délai d'auto-inflammation du méthane (0-100% H_2 en fraction molaire) aux hautes températures (1000-2000 K) et aux hautes pressions (0,5-2 MPa) [Zhang, 2012]. La richesse est de 0,5. Comme cela est visible dans la figure 22, les délais diminuent lorsque la quantité d'hydrogène augmente. Ces délais sont simulés à l'aide du mécanisme développé par le groupe de la National University of Ireland, Galway (NUIG) [Petersen, 2007b]. Une analyse de sensibilité sur le délai est effectuée pour toutes les compositions. Celle-ci est reproduite à la figure 23 et montre que lorsque la quantité d'hydrogène augmente dans le mélange, les réactions faisant intervenir H° et HO_2° prennent plus d'importance, au détriment des réactions du radical méthyl.

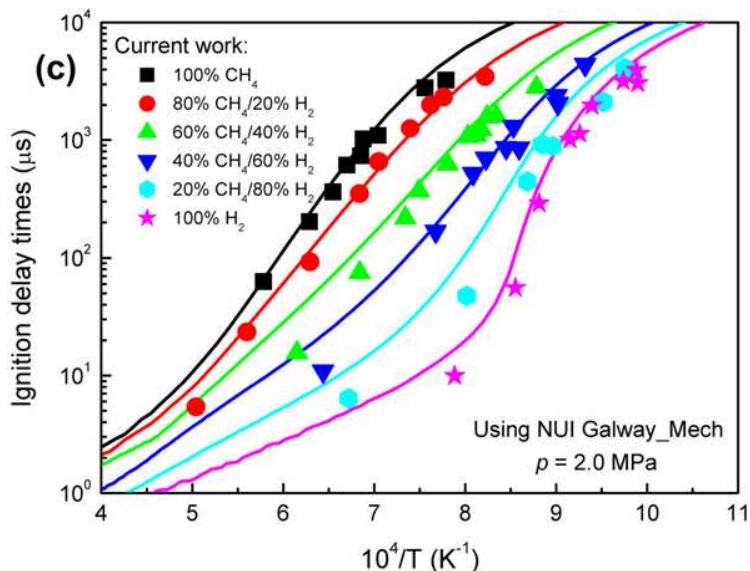


Figure 22. Effet de l'ajout d'hydrogène sur le délai d'auto-inflammation du méthane en fonction de la température [Zhang, 2012].

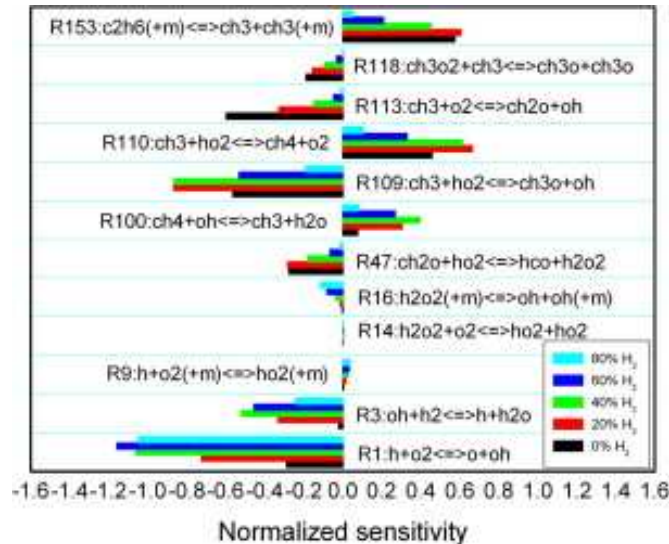


Figure 23. Analyse de sensibilité sur le délai d’auto-inflammation du méthane en tube à choc pour plusieurs proportions d’hydrogène introduites. T = 1080K, P = 2 MPa [Zhang, 2012].

Aux températures intermédiaires

En tube à choc

Dans l’article cité plus haut [Huang 2006b], Huang *et al.* attribuent la diminution des délais d’auto-inflammation du méthane par ajout d’hydrogène aux températures intermédiaires à la contribution d’H₂ à la réaction $\text{CH}_3\text{O}_2^\circ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{H}^\circ$. La liaison H-H a en effet une énergie de liaison inférieure à la liaison H-CH₃, cette réaction se produira donc plus facilement que $\text{CH}_3\text{O}_2^\circ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3^\circ$.

En Machine à Compression Rapide

Gersen *et al.* ont mesuré les délais d’auto-inflammation de mélanges CH₄ / H₂ à la stœchiométrie avec diverses fractions d’hydrogène (0-100%) dans le combustible, dans le domaine des températures intermédiaires (950-1060 K) et à haute pression (1,5 - 7 MPa) au sein d’une machine à compression rapide [Gersen, 2008]. Ils ont constaté que l’effet d’une petite quantité d’hydrogène (inférieure ou égale à 20%) sur le délai d’auto-inflammation du méthane est faible, mais devient important pour des proportions d’hydrogène plus importantes (H₂% > 50%), comme présenté dans la figure 24. Comme observé dans les travaux de Huang *et al.* [Huang, 2006b], à haute température, l’effet de l’ajout d’hydrogène est plus prononcé qu’à basse température. En s’appuyant sur les mêmes éléments de réflexion, les auteurs expliquent que la réaction $\text{H}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{O}^\circ$ et $\text{OH}^\circ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^\circ + \text{H}_2\text{O}$ devient plus importante aux hautes températures.

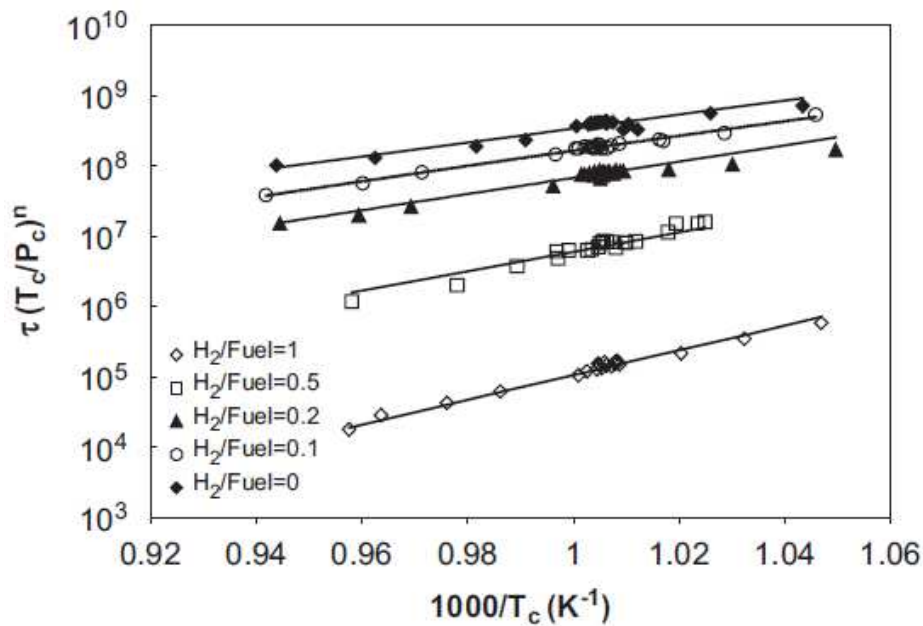
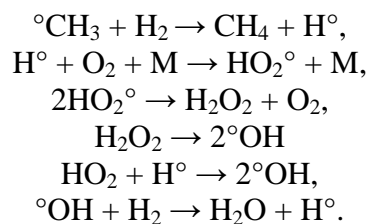


Figure 24. Effet de l'ajout d'hydrogène sur l'évolution du délai d'auto-inflammation du méthane en fonction de la température [Gersen, 2008].

Une étude expérimentale de 1969 mentionne les risques d'auto-inflammations non-homogènes dans le cas de mélanges contenant de l'hydrogène en MCR [Elsworth, 1969]. Les auteurs mentionnent que la présence de particules peut créer des centres d'inflammation qui mènent à une non-reproductibilité des délais d'auto-inflammation. L'ajout d'un filtre en amont de leur MCR permet de régler partiellement ce problème. L'utilisation d'un filtre a donc été envisagée et sera traitée dans le chapitre suivant.

En réacteur parfaitement agité

Dagaut et Dayma ont étudié l'effet de l'ajout d'hydrogène à différentes fractions molaires (0, 0,4% et 1,75%) dans un gaz naturel synthétique de composition volumique CH₄/C₂H₆ 90/10, à une pression d'1 MPa et aux températures hautes et intermédiaires (900 à 1200 K). La richesse dans leur réacteur parfaitement agité est fixée successivement à 0,3, 0,6 et 1 [Dagaut, 2006]. Ils ont constaté que l'ajout d'hydrogène augmente significativement la réactivité du gaz naturel, surtout dans le cas des mélanges pauvres. Les résultats expérimentaux ont été modélisés par un mécanisme cinétique. La modélisation a montré que l'ajout d'hydrogène augmente la réactivité du gaz naturel par l'augmentation de la concentration du radical °OH. Augmenter la concentration initiale d'hydrogène accélère aussi la formation du radical HO₂° aux basses températures. Les concentrations des espèces H₂O₂ et °OH sont en conséquence plus élevées. Les auteurs expliquent l'augmentation de la réactivité par la séquence réactionnelle ci-dessous :



3.2 Le monoxyde de carbone

En Machine à Compression Rapide

Récemment, Gersen *et al.* ont étudié l'effet de l'ajout de CO sur les délais d'auto-inflammation du méthane et de mélanges CH₄/H₂ aux hautes pressions (2-8 MPa) et aux températures intermédiaires (900-1100 K) pour une richesse de 0,5 dans une machine à compression rapide [Gersen, 2012]. Ils ont constaté expérimentalement et en modélisation que l'effet de l'ajout de 20% de CO est négligeable. Les délais d'auto-inflammation des mélanges CH₄/H₂ en mélange avec différents pourcentages de CO en fonction de la température sont présentés dans la figure 25.

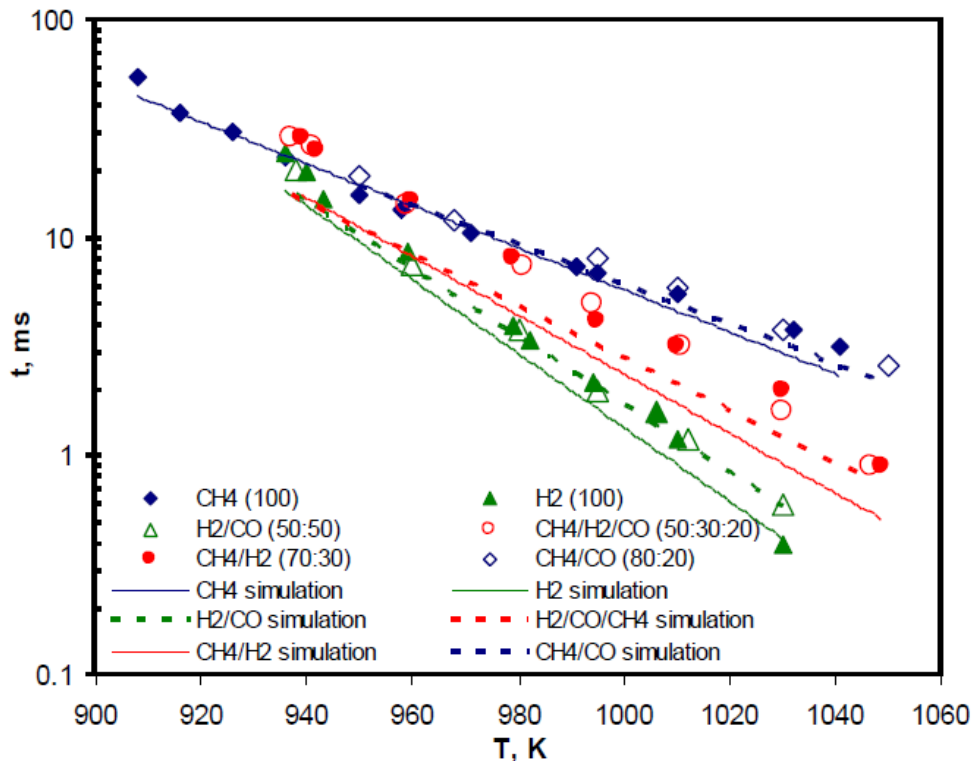
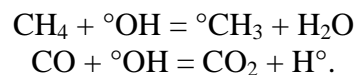


Figure 25. Délai d'auto-inflammation des mélanges stœchiométriques CH₄/CO/H₂/O₂/N₂/Ar en fonction de la température à la pression 4 MPa [Gersen, 2012].

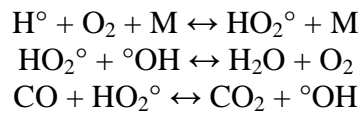
En réacteur de laboratoire

L'effet de l'ajout du monoxyde de carbone sur la réactivité du mélange CH₄/H₂/CO (0,8%CH₄/0,4%H₂/0,4%CO/O₂/N₂) a été évalué par Le Cong *et al.* dans un réacteur parfaitement agité à des pressions variant entre 0,1 et 1 MPa et des températures intermédiaires et hautes (900 – 1400 K) pour une gamme de richesse entre 0,1 et 1,5 [Le Cong, 2008]. Les résultats de modélisation ont montré que l'ajout de gaz de synthèse augmente la réactivité totale du méthane. Ils expliquent que l'ajout du monoxyde de carbone crée une compétition entre les réactions



Par contre, la réaction entre CO et $^\circ\text{OH}$ produit un radical H° qui active le système.

L'analyse de chemin réactionnel montre que les réactions les plus importantes pour l'oxydation du monoxyde de carbone dans ces conditions sont :



Le facteur de sensibilité de cette dernière réaction augmente avec la quantité de CO introduite.

3.3 Le dioxyde de carbone

Dans le cas d'études en machine à compression rapide, la nature du diluant est modifiée pour changer la température à la fin de la compression. Le dioxyde de carbone est alors souvent utilisé comme gaz de dilution pour atteindre des températures de cœur inférieures à 700 K.

En réacteur de laboratoire

L'effet de l'ajout de CO₂ dans des mélanges CH₄/O₂/inerte (N₂, Ar, He) a été étudié par Le Cong *et al.* dans un réacteur parfaitement agité pour une gamme de température entre 900 et 1450 K et à deux pressions : 0,1 et 1 MPa [Le Cong, 2008]. Ils ont comparé les températures correspondant à une consommation de la moitié du méthane pour les mélanges avec et sans CO₂. Un effet inhibiteur de l'ajout de dioxyde de carbone a été constaté. La réaction CO₂ + H[°] → CO + °OH est considérée comme la raison de cet effet car elle est compétitive avec la consommation de l'hydrogène moléculaire par : CH₄ + H[°] → °CH₃ + H₂. La vitesse de la consommation du méthane est donc réduite dans les mélanges contenant CO₂. Cet effet est plus prononcé quand la richesse augmente parce que la concentration d'H[°] augmente. Le même effet a été constaté dans le même article pour des mélanges CH₄/H₂/CO₂.

En moteur

L'effet de l'ajout de dioxyde de carbone sur la puissance de moteur à allumage commandé a été étudié par Bade Shrestha *et al.* [Bade Shrestha, 2001]. Ils ont constaté que la puissance de moteur diminue avec le pourcentage de dioxyde de carbone (figure 26).

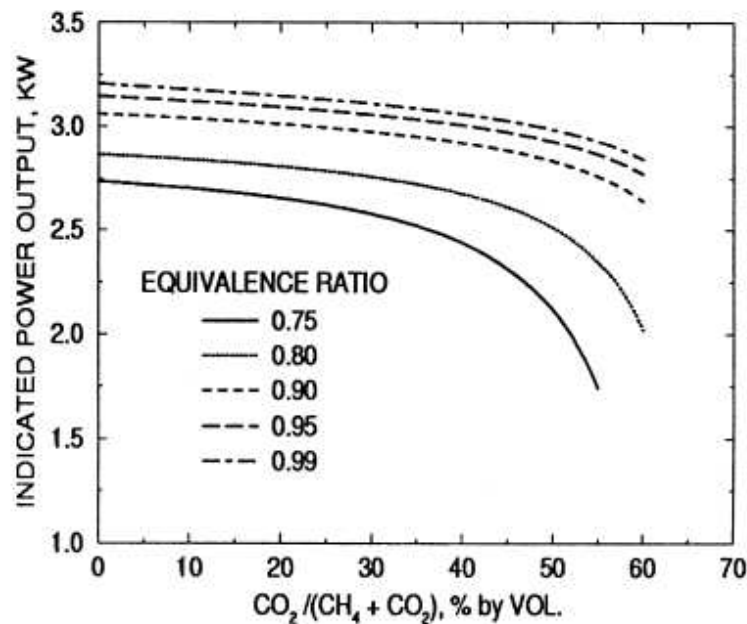


Figure 26. Effet de l'ajout de dioxyde de carbone sur la puissance de moteur à allumage commandé en fonction de la richesse [Bade Shrestha, 2001].

En bombe sphérique

Kong *et al.* ont mesuré la température d'auto-inflammation de mélanges CH₄/CO₂/air à une richesse de 0,83 pour une fraction molaire de CO₂ variant entre 2 et 7,4% [Kong, 1995]. La température d'auto-inflammation augmente quand la fraction molaire du CO₂ augmente (0 à 2%). Ce phénomène est expliqué selon les auteurs par l'action de CO₂ comme diluant pour les mélanges CH₄ / air. La capacité calorifique importante de CO₂ fait qu'un dégagement de chaleur plus important est nécessaire pour l'auto-inflammation du mélange lorsque CO₂ est présent.

3.4 L'eau

En tube à choc

Wang *et al.* ont étudié l'effet d'ajout d'eau (0-40%) sur les délais d'auto-inflammation de mélanges H₂/air (15/85) entre 900 et 1350 K pour une gamme de pression très large (0,03 à 1,7 MPa) dans un tube à choc [Wang, 2003]. Les délais d'auto-inflammation du mélange H₂/air dépendent fortement de la concentration de l'eau : ils augmentent exponentiellement avec la concentration d'eau.

3.5 Les EGR (gaz issus de l'Exhaust Gas Recirculation)

En moteur

Hu *et al.* ont étudié l'effet de l'ajout d'EGR (0 à 40% en volume) à un mélange de GN (CH₄/C₂H₆/C₃H₈/N₂/CO₂, 96,160%/1,096%/0,136%/0,001%/2,540% en fraction molaire) et

de 0 à 40% H_2 (en volume) dans un moteur de recherche [Hu, 2009]. L'ajout d'EGR ralentit la vitesse de propagation de flamme. Une diminution du dégagement de chaleur a été aussi constatée pour les mélanges contenant de l'EGR, et cette diminution s'accroît avec le pourcentage d'EGR. Le maximum de dégagement de chaleur a été retardé par l'ajout de l'EGR (figure 27).

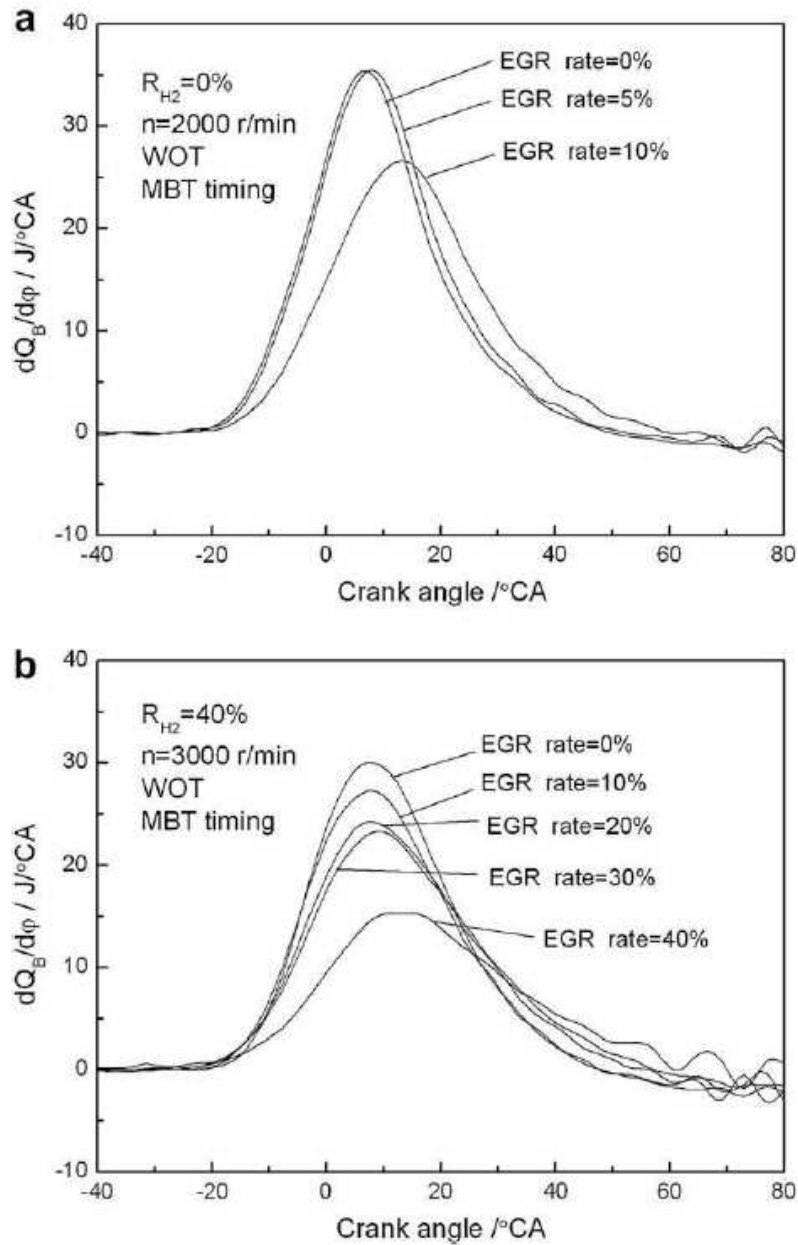
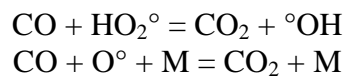


Figure 27. Dégagement de chaleur des mélanges gaz naturel/EGR avec (a) 0% H_2 , (b) 40% H_2 [Hu, 2009].

IV. Chimies d'oxydation et d'auto-inflammation du monoxyde de carbone et du gaz de synthèse

Plusieurs études ont montré que l'oxydation du monoxyde de carbone est très sensible à la présence d'espèces contenant des atomes d'hydrogène, comme par exemple l'eau, les hydrocarbures et surtout l'hydrogène [Brabbs, 1971] [Yetter, 1991a] [Yetter, 1991b] [Li, 2007]. Le monoxyde de carbone est en effet très résistant, et ne peut que difficilement former des radicaux. En revanche, la présence d'espèces contenant des atomes d'hydrogène permet la formation de radicaux H° , $^\circ OH$ ou HO_2° .

Lors de l'oxydation d'un mélange de CO et d' H_2 , l'initiation est ainsi dominée par le sous-mécanisme et les porteurs de chaîne formés lors de l'oxydation de l'hydrogène :



Un article de Dryer *et al.* [Dryer, 2008] fait également valoir que ces perturbations ainsi que celles liées à l'hydrogène et exposées plus haut peuvent mener à des erreurs d'interprétations, comme dans l'article présenté par Petersen *et al.* [Petersen, 2007c] sur l'auto-inflammation du gaz de synthèse en tube à choc et en réacteur parfaitement agité. Ce groupe a mesuré les délais d'auto-inflammation d'un gaz de synthèse $H_2 / CO / CO_2 / O_2 / N_2$ (7,33/9,71/1,98/17,01/63,97 en fraction molaire) en tube à choc et d'un gaz de synthèse H_2/CO (50/50 en fraction molaire) en réacteur parfaitement agité, à des pressions comprises entre 0,5 et 3,3 MPa et des températures comprises entre 625 et 1250 K. Ces résultats expérimentaux ont été comparés avec les résultats expérimentaux issus des travaux de Peschke et Spadaccini et Walton *et al.* [Peschke, 1985] [Walton, 2007] et modélisés par différents mécanismes ([David, 2005] [Petersen, 1999] [Saxena, 2006] [Sun, 2007] [Li, 2007]). La comparaison montre une grande déviation entre les résultats expérimentaux et les résultats de modélisation. Petersen *et al.* ont donc suggéré que ces désaccords étaient causés par l'absence de réactions et l'incertitude des paramètres cinétiques dans le mécanisme de basses températures [Petersen, 2007c]. Cette conclusion a été réfutée par Dryer *et al.* [Dryer, 2008]. Une étude détaillée des données publiées par Petersen montre que les délais mesurés sont faussés par au moins l'une des perturbations citées plus haut. Il semblerait que des inflammations douces se produisent durant le délai d'auto-inflammation, augmentant la pression durant le délai et réduisant ce délai d'autant. La prise en compte de l'effet de ces perturbations sur le profil de pression en tube à choc permet par contre la prédiction correcte des délais (figure 28).

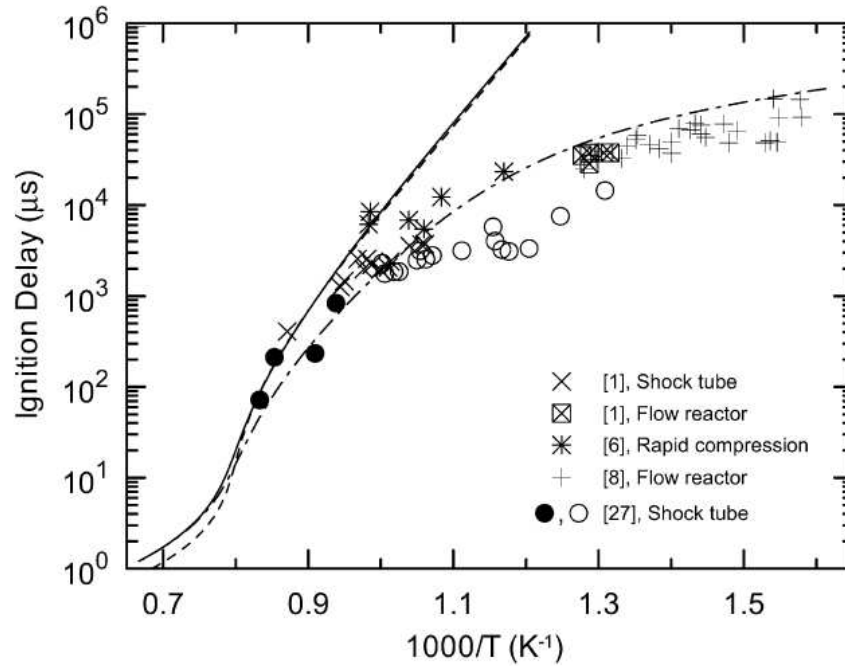


Figure 28. Délai d'auto-inflammation du gaz de synthèse en fonction de la température. (x) TAC, $H_2/CO/CO_2$, 38,6/51,1/10,3, $1,65 < P < 2,89$ MPa, $\phi = 0,5$, (⊗) RPA, H_2/CO , 50/50, $0,5 < P < 0,53$ MPa, $0,33 < \phi < 0,6$, (*) RPA, $6,7 < H_2 < 13,6\% + 4,5 < CO < 9,1 + 16,2 < O_2 < 18,7\% + 44,1 < N_2 < 63,2\% + CO_2$, $1,2 < P < 2,35$ MPa, $0,3 < \phi < 0,7$, (+) TAC, $H_2/CO/CO_2$, 38,6/51,1/10,3, $1,19 < P < 2,3$ MPa, $\phi = 0,5$, (o) 15% H_2 dans l'air $3,5 < P < 4,7$ MPa, inflammation douce (•) 15% H_2 dans l'air $3,5 < P < 4,7$ MPa, inflammation forte, (ligne) la prédiction dans la condition de Li *et al.* (ligne pointé) la prédiction dans la condition de Blumenthal *et al.* [Blumenthal, 1996], (ligne ligne-pointillé) la prédiction dans la condition de Dryer *et al.* [Dryer, 2008].

Lors des travaux sur le gaz de synthèse de Sivaramakrishnan *et al.*, aux hautes températures (1000 à 1500 K) et dans un tube à choc, les modèles de [Davis, 2005] et [Smith, GRI] ont été modifiés afin de prédire correctement les délais d'auto-inflammation expérimentaux [Sivaramakrishnan, 2007]. Il n'est cependant pas possible de savoir si ces manipulations ont été entachées d'erreur.

Dans les études de Walton *et al.* [Walton, 2007], un mélange de CO / H_2 (20% à 80% H_2) a été porté à des températures intermédiaires et hautes (T entre 855 et 1051 K), de hautes pressions (P entre 0,71 et 2,64 MPa), pour des richesses variant entre 0,1 et 1. Une équation empirique a été proposée pour prédire le délai d'auto-inflammation du mélange :

$$\tau_{ign} = 3.7 \times 10^{-6} P^{-0.5} \phi^{-0.4} \chi_{O_2}^{-0.54} \exp\left(\frac{12,5}{RT}\right)$$

Où τ_{ign} est le délai d'auto-inflammation du mélange, P est la pression (Pa), T la température (K), ϕ la richesse globale, et χ la fraction molaire d'oxygène. Leurs résultats expérimentaux ont été modélisés par un modèle développé à partir du modèle de Davis *et al.* [Davis, 2005]. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Petersen *et al.* [Petersen, 2007c].

Dans les travaux de Mittal *et al.* [Mittal, 2006], l'effet de l'ajout de monoxyde de carbone sur l'auto-inflammation de l'hydrogène (0 à 80% CO en fraction molaire) a été étudié, dans une étude en machine à compression rapide à hautes températures (950-1100 K), hautes pressions (1,5-5 MPa) et pour des richesses comprises entre 0,36 à 1,6. Dans leurs conditions,

plus la quantité de monoxyde de carbone est élevée, et plus le délai d'auto-inflammation augmente, comme présente dans la figure 29. Les résultats expérimentaux ont été modélisés par divers modèles (Li *et al.*, Davis *et al.*, GRI-Mech 3.0) [Li, 2007] [Davis, 2005] [Smith, GRI]. Tous les modèles sont incapables de reproduire les délais d'auto-inflammation du gaz de synthèse de cette étude. Les délais mesurés, plus longs que ceux publiés par les groupes de Petersen et Walton, semblent cependant plus courts que ceux prédits par les modèles.

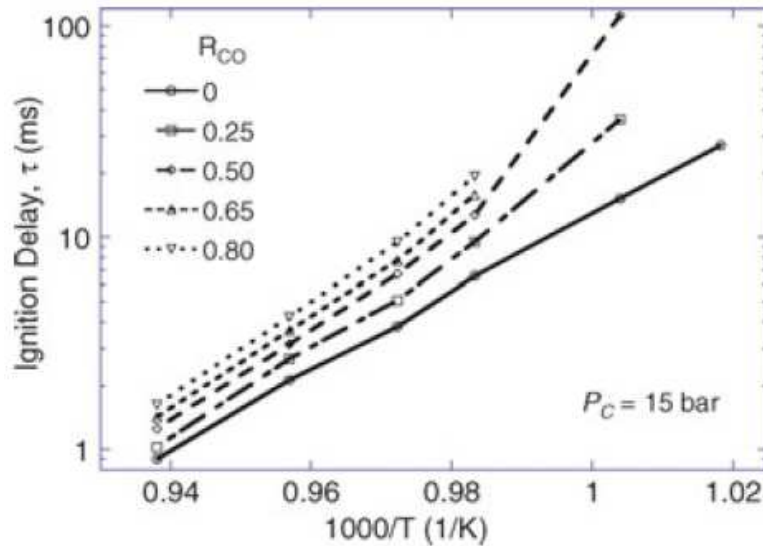


Figure 29. Délai d'auto-inflammation en fonction de la température pour les mélanges : (H₂ + CO)/O₂/N₂/Ar, 12,5/6,25/18,125/63,125, à la pression 1,5 MPa. (∇) H₂/CO, 20/80 (Δ) H₂/CO, 35/65, (\diamond) H₂/CO, 50/50 (\square) H₂/CO, 75/25, (\circ) H₂ [Mittal, 2006].

Conclusions

L'oxydation de mélanges d'hydrocarbures représentatifs du gaz naturel a été largement étudiée pour différents réacteurs et différentes conditions opératoires. L'effet de la température, de la pression ou de la richesse semblent dorénavant bien connus. Les effets de certains additifs ont été également étudiés dans plusieurs dispositifs expérimentaux. Les études sur les effets de l'ajout de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et des gaz issus de l'EGR au gaz naturel restent limitées. De plus il n'existe que très peu de travaux concernant l'oxydation du gaz naturel en mélange avec l'eau. La synthèse de ces différents travaux permet de tirer ces quelques tendances :

- L'oxydation des hydrocarbures aux hautes températures commence par la décomposition de molécules d'hydrocarbure en petits fragments par l'action de radicaux $^{\circ}\text{OH}$, O° , H° . Par contre, aux températures basses et intermédiaires, l'initiation de l'oxydation des molécules d'hydrocarbure se fait principalement par l'attaque de la molécule O_2 ou du radical HO_2° . La molécule H_2O_2 devient l'espèce plus importante pour cette gamme de température en jouant le rôle d'agent de ramification dégénéré.
- La température et la pression ont une grande influence sur les délais d'auto-inflammation. Les délais d'auto-inflammation des hydrocarbures diminuent avec l'augmentation de la pression et de la température (sauf dans le cas du propane seul, puisqu'il présente une zone de CNT).
- L'effet de la richesse sur les délais d'auto-inflammation dépend de la température. Aux températures basses et intermédiaires, les délais d'auto-inflammation diminuent quand la richesse croît. Cet effet est moins évident quand la température augmente et s'inverse pour des températures suffisamment élevées. L'ajout des hydrocarbures supérieurs dans les mélanges de méthane diminue les délais d'auto-inflammation du méthane pour toutes les températures. Aux hautes températures, les décompositions des hydrocarbures supérieurs (ex : éthane, propane) produisent un radical alkyl et un radical H° , cette réaction est plus rapide que la décomposition du méthane. Aux basses températures, la formation des peroxydes RO_2H est plus facile à partir de l'arrachement par un peroxyalkyl RO_2° d'un hydrogène à l'éthane ou au propane que par la même réaction appliquée au méthane.
- L'ajout de l'hydrogène à toutes les températures diminue les délais d'auto-inflammation par l'augmentation de la fraction molaire des radicaux H° et HO_2° . Cet effet est plus prononcé aux hautes températures.
- Les études sur l'effet de l'ajout du monoxyde de carbone sont très peu nombreuses. Les études existantes suggèrent que l'ajout de monoxyde de carbone (jusqu'à 20%) dans les mélanges CH_4/H_2 n'a pas d'effet sur les délais d'auto-inflammation.
- L'ajout du dioxyde de carbone montre un effet inhibiteur pour l'oxydation du méthane en réacteur parfaitement agité. Cet effet est expliqué par la compétition entre la réaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ et la réaction $\text{CH}_4 + \text{H}_2$.
- Peu d'études ont été réalisées sur les effets de l'ajout de l'eau et des EGR. Jusqu'à présent, il a été observé que l'auto-inflammation de l'hydrogène est très sensible à la présence d'eau, les délais augmentent exponentiellement avec la fraction molaire de l'eau. L'ajout des EGR diminue le dégagement de chaleur dans un moteur de gaz naturel.

Le but des travaux expérimentaux de cette thèse est de combler cette vacance par le biais d'une étude de l'auto-inflammation du gaz naturel en présence d'hydrogène, d'eau, de

monoxyde et de dioxyde de carbone, ainsi que d'un mélange de tous ceux-là dans des conditions de hautes pressions et des températures basses et intermédiaires.

Références

- Amano T., Dryer F.L.,** *Effect of dimethyl ether, NO_x, and ethane on CH₄ oxidation: High pressure, intermediate-temperature experiments and modeling*, Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, 397-404, **1998**
- Bade Shrestha S.O., Karim G.A.,** *Predicting the effects of the presence of diluents with methane on spark ignition engine performance*, Applied Thermal Engineering, 21, 331-342, **2001**
- Bhaskaran K.A., Frank P., Just Th.,** *Shock tubes and waves*, Proceedings of the 12th International Symposium on Shock Tubes and Waves, Jerusalem, 503, **1980**
- Blumenthal R., Fieweger K., Komp K., Adomeit G., Gelfand B.,** *Self-ignition of H₂-air mixtures at high pressure and low temperature*, 20th International Symposium Shock Waves, 935-940, **1996**
- Brabbs T.A., Belles F.E., Brokaw R.S.,** *Shock-tube measurements of specific reaction rates in the branched-chain H₂-CO-O₂ system*, Symposium (International) on Combustion, 13, 129-136, **1971**
- Burcat A., Scheller K. et Lifshitz A.,** *Shock-tube investigation of comparative ignition delay times for C1-C5 alkanes*, Combustion and Flame, 16, 29-33, **1971**
- Caron M., Goethals M., De Smedt G., Berghmans J., Vliegen S., Van't Oost E., Van den Aarssen A.,** *Pressure dependence of the auto-ignition temperature of methane / air mixtures*, Journal of Hazardous Materials, 65, 233-244, **1999**
- Cheng R.K., Oppenheim A.K.,** *Autoignition in methane-hydrogen mixtures*, Combustion and Flame, 58, 125-139, **1984**
- Crossley R.W., Dorko E.A., Scheller K., Burcat A.,** *The effect of higher alkanes on the ignition of methane-oxygen-argon mixtures in shock waves*, Combustion and Flame, 19, 373-378, **1972**
- Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K.,** *A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation*, Combustion and Flame, 114, 149-177, **1998**
- Curran H. J., Fischer S. L., Dryer F. L.,** *The reaction kinetics of dimethyl ether. II: Low temperature oxidation in flow reactors*, International Journal Chemistry Kinetic, 32, 741-759, **2000**
- Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.,** *Kinetics of ethane oxidation*, International Journal of Chemical Kinetics, 23, 437-455, **1991**
- Dagaut P., Reuillon M., Cathonnet M.,** *High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperature. 1. n-heptane and iso-octane*, Combustion Science and Technology, 95, 233-260, **1993**

Dagaut P., Nicolle A., *Experimental and detailed kinetic modeling study of hydrogen-enriched natural gas blend oxidation over extended temperature and equivalence ratio ranges*, Proceedings of the Combustion Institute, 30, 2631-2638, **2005**

Dagaut P., Dayma G., *Hydrogen-enriched natural gas blend oxidation under high-pressure conditions: Experimental and detailed chemical kinetic modelling*, International Journal of Hydrogen Energy, 31, 505-515, **2006**

Davis S.G., Joshi A.V., Wang H., Egolfopoulos F., *An optimized kinetic model of H₂/CO combustion*, Proceedings of the Combustion Institute, 30, 1283-1292, **2005**

De Ferrières S., El Bakali A., Lefort B., Montero M., Pauwels J.-F., *Experimental and numerical investigation of low-pressure laminar premixed synthetic natural gas/O₂/N₂ and natural gas/H₂/O₂/N₂ flames*, Combustion and Flame, 154, 601-623, **2008**

DeSain J.D., Klippenstein S.J., Miller J.A., Taatjes C.A., *Measurements, theory, and modeling of OH formation in ethyl + O₂ and propyl + O₂ reactions*, The Journal of Chemical Physics A, 107, 4415-4427, **2003**

Dryer F.L., Chaos M., *Ignition of syngas/air and hydrogen/air mixtures at low temperatures and high pressures: Experimental data interpretation and kinetic modelling implications*, Combustion and Flame, 152, 293-299, **2008**

Elsworth J.E., Haskell W.W., Read I.A., *Non-uniform ignition processes in rapid-compression machines*, Combustion and Flame, 13, 437-438, **1969**

Eubank C.S., Rabinowitz M.J., Gardiner J.W.C., Zellner R.E., *Shock-initiated ignition of natural gas / air mixtures*, Eighteenth Symposium (International) on Combustion, 18, 1767-1774, **1981**

Fischer S.L., Dryer F.L., Curran H.J., *The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors*, International Journal of Chemical Kinetics, 32, 713-740, **2000**

Frenklach M. et Bornside D.E., *Shock-initiated ignition in methane-propane mixtures*, Combustion and Flame, 56, 1-27, **1984**

Gallagher S.M., Curran H.J., Metcalfe W.K., Healy D., Simmie J.M., Bourque G., *A rapid compression machine study of the oxidation of propane in the negative temperature coefficient regime*, Combustion and Flame, 153, 316-333, **2008**

Gersen S., Anikin N.B., Mokhov A.V., Levinsky H.B., *Ignition properties of methane / hydrogen mixtures in a rapid compression machine*, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 1957-1964, **2008**

Gersen S., Darmeveil H., Mokhov A.V., Levinsky H.B., *The effects of CO addition on the autoignition of H₂, CH₄ and CH₄/H₂ fuels at high pressure in an RCM*, Combustion and Flame, 159, 3472-3475, **2012**

Healy D., Curran H.J., Simmie J.M., Kalitan D.M., Zinner C.M., Barrett A.B., Petersen E.L., Bourque G., *Methane / propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperature*, Combustion and Flame, 155, 441-448, **2008a**

Healy D., Curran H.J., Simmie J.M., Kalitan D.M., Zinner C.M., Barrett A.B., Petersen E.L., Bourque G., *Methane / ethane / propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperature*, Combustion and Flame, 155, 451-461, **2008b**

Healy D., Kopp M.M., Polley N.L., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J., *Methane / n-butane ignition delay measurements at high temperature and detailed chemical kinetic simulations*, Energy Fuels, 24, 1617-1627, **2010a**

Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J., *Oxidation of C1-C5 alkane quinary natural gas mixtures at high pressures*, Energy and Fuels, 24, 1521-1528, **2010b**

Heyne S., Roubaud A., Ribaucour M., Vanhove G., Minetti R., Favrat D., *Development of a natural gas reaction mechanism for engine simulations based on rapid compression machine experiments using a multi-objective optimisation strategy*, Fuel, 87, 3046-3054, **2008**

Higgin R.M.R. et Williams A., *A shock-tube investigation of the ignition of lean methane and n-butane mixtures with oxygen*, Twelfth Symposium (International) on Combustion, 12, 579-590, **1969**

Hu E., Huang Z., Liu B., Zheng J., Gu X., *Experimental study on combustion characteristics of a spark-ignition engine fueled with natural gas-hydrogen blends combining with EGR*, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 1035-1044, **2009**

Huang J., Hill P.G., Bushe W.K., Munshi S.R., *Shock-tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: Experiments and modelling*, Combustion and Flame, 136, 25-42, **2004**

Huang J., Bushe W.K., *Experimental and kinetic study of autoignition in methane / ethane / air and methane / propane / air mixtures under engine-relevant conditions*, Combustion and Flame, 144, 74-88, **2006a**

Huang J., Bushe W.K., Hill P.G., Munshi S.R., *Experimental and kinetic study of shock initiated ignition in homogeneous methane-hydrogen-air mixtures at engine-relevant conditions*, International Journal of Chemical Kinetics, 38, 221-233, **2006b**

Hunter T.B., Litzinger T.A., Wang H., Frenklach M., *Ethane oxidation at elevated pressures in the intermediate temperature regime: Experiments and modelling*, Combustion and Flame, 104, 505-523, **1996**

Khachatryan A., Niazyan O.M., Mantashyan A.A., Vedenev V.I., Teitel'boim M.A., *Experimental determination of the equilibrium constant of the reaction $CH_3 + O_2 = CH_3O_2$ during the gas-phase oxidation of methane*, International Journal of Chemical Kinetics, 14, 1231-1241, **1982**

Kim H., Lim Y., Min K., *Investigation of Autoignition of Propane and n-Butane Blends Using a Rapid Compression Machine*, KSME International Journal, 16, 1127-1134, **2002**

Koert D.N., Pitz W.J., Bozzelli J.W., Cernansky N.P., *Chemical kinetic modelling of high-pressure propane oxidation and comparison to experimental results*, Twenty-sixty Symposium (International) on Combustion, 633-640, **1996**

Kong D., Eckhoff R.F., Alfert F., *Autoignition of CH₄/ air, C₃H₈/ air, CH₄/ C₃H₈/ air and CH₄/ CO₂/ air using a 1l ignition bomb*, Journal of Hazardous Materials, 40, 69-84, **1995**

Law C.K., Egolfopoulos F.N., *A kinetic criterion of flammability limits: The C-H-O-Inert System*, Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, 23, 413-421, **1990**

Lamoureux N., Paillard C.E., Vaslier V., *Low hydrocarbon mixtures ignition delay times investigation behind reflected shock waves*, Shock Waves, 11, 309-320, **2002**

Le Cong T., Dagaut P., Dayma G., *Oxidation of natural gas, natural gas/syngas mixtures, and effect of burnt gas recirculation: experimental and detailed kinetic modeling*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 130, 041502, **2008**

Li J., Zhao Z., Kazakov A., Chaos M., Dryer F L., Scire J J., *A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion*, International Journal of Chemical Kinetics, 39, 109-136, **2007**

Lifshitz A., Scheller K., Burcat A., Skinner G.B., *Shock-tube investigation of ignition in methane-oxygen-argon mixtures*, Combustion and Flame, 16, 311-321, **1971**

Mittal G., Sung C., Yetter R.A., *Autoignition of H₂ / CO at elevated pressures in a rapid compression machine*, International Journal of Chemical Kinetics, 38, 516-529, **2006**

Naik C.V., Dean A.M., *Detailed kinetic modelling of ethane oxidation*, Combustion and Flame, 145, 16-37, **2006**

O'Connaire M., Curran H.J., Simmie J.M., Pitz W.J., Westbrook C.K., *A comprehensive modelling study of hydrogen oxidation*, International Journal of Chemical Kinetics, 36, 603–622, **2004**

Peschke W.T., Spadaccini L.J., *Determination of autoignition and flame speed characteristics of coal gases having medium heating values*, Report No. EPRI AP-4291, Electric Power Research Institute, **1985**

Petersen E.L., Röhrig M., Davidson D.F., Hanson R.K., Bowman C.T., *High-pressure methane oxidation behind reflected shock waves*, Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, 26, 799-806, **1996**

Petersen E.L., Davidson D.F., Hanson R.K., *Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH₄/O₂ mixtures at high pressures and intermediate temperatures*, Combustion and Flame, 117, 272-290, **1999**

Petersen E.L., Hall J.M., Smith S.D., De Vries J., *Ignition of lean methane-based fuel blends at gas turbine pressures*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 129, 937-944, **2007a**

Petersen E.L., Kalitan D.M., Simmons S., Bourque G., Curran H.J., Simmie J.M., *Methane / propane oxidation at high pressures: Experimental and detailed chemical kinetic modeling*, Proceeding of the Combustion Institute, 31, 447-454, **2007b**

Petersen E.L., Kalitan D.M., Barrett A.B., Reel S.C., Merters J.D., Beerer D.J., Hack R.L., McDonell V.G., *New syngas / air ignition data at lower temperature and elevated pressure and comparison to current kinetics models*, Combustion and Flame, 149, 44-247, **2007c**

Pilling M.J., *Low-temperature combustion and autoignition*, Comprehensive Chemical Kinetics, **35**, Elsevier, New York. **1997**

Ribaucour M., *Auto-inflammation et oxydation de divers hydrocarbures entre 600 et 1000 K à haute pression*, Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Lille 1, **2002**

Saxena P., Williams F.A., *Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide*, Combustion and Flame, 145, 316–323, **2006**

Sivaramakrishnan R., Comandini A., Tranter R.S., Brezinsky K., Davis S.G., Wang H., *Combustion of CO / H₂ mixtures at elevated pressures*, Proceedings of the Combustion Institute, 31, 429-437, **2007**

Skinner G.B., Lifshitz A., Scheller K., Burcat A., *Kinetics of methane oxidation*, The Journal of Chemical Physics, 56, 3853-3861, **1972**

Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner W.C., Lissianski V.V., Qin Z., http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

Sokolov O.V., Parfenov Y.V., Arutyunov V.S., Basevich V.V., Vedeneev V.L., *Study of cool flame phenomena during self-ignition of methane-oxygen mixtures*, Russian Chemical Bulletin, 45, 2316-2320, **1996**

Sun H., Yang S.I., Jomaas G., Law C.K., *High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion*, Proceedings of the Combustion Institute, 31, 439-446, **2007**

Tan Y., Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C., Bachman J.S., Carlier P., *Natural gas and blends oxidation and ignition : Experiments and modelling*, Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, 1563-1569, **1994**

Vanhove G., Petit G., Minetti R., *Experimental study of the kinetic interactions in the low-temperature autoignition of hydrocarbon binary mixtures and a surrogate fuel*, Combustion and Flame, 145, 521–532, **2006**

Walton S.M., He X., Zigler B.T., Wooldridge M.S., *An experimental investigation of the ignition properties of hydrogen and carbon monoxide mixtures for syngas turbine applications*, Proceedings of the Combustion Institute, 31, 3147-3154, **2007**

Wang B.L., Olivier H., Grönig H., *Ignition of shock-heated H₂-air-steam mixtures,* Combustion and Flame, 133, 93–106, **2003**

Warnatz J., Maas U., Dibble R.W., Combustion, ISBN 3-540-60730-7, New York, **1995**

Westbrook C.K., Dryer F.L., *Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion,* Progress in Energy and Combustion Science, 10, 1-57, **1984**

Yetter R.A., Dryer F. L., Rabitz H., *A comprehensive reaction mechanism for carbon monoxide/hydrogen/oxygen kinetics,* Combustion Science Technology, 79, 97-128, **1991a**

Yetter R.A., Dryer F. L., Rabitz H., *Flow reactor studies of carbon monoxide/hydrogen/oxygen kinetic,* Combustion Science Technology, 79, 129-140, **1991b**

Zádor J., Taatjes C.A., Fernandes R.X., *Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistr,* Progress in Energy and Combustion Science, 37, 371-421, **2011**

Zhang Y., Huang Z., Wei L., Zhang J., Law C.K., *Experimental and modelling study on ignition delay of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures,* Combustion and Flame, 159, 918-931, **2012**

Chapitre III. Dispositif expérimental utilisé : la machine à compression rapide

1. Description de la MCR de Lille	60
1.1 Aspects techniques de la MCR.....	60
1.2 Préparation des mélanges introduits dans la MCR.....	62
1.2.1 Préparation des mélanges	62
1.2.2 Composition des mélanges.....	64
2. Grandeurs expérimentales	66
2.1 Acquisition des données	66
2.2 La pression dans la chambre de combustion	67
2.3 La température dans la chambre de combustion	67
3. Validation et procédures.....	69
3.1 Changement du piston compresseur.....	69
3.2 Prise en compte des pertes thermiques.....	72
3.3 Choix du temps de compression.....	74
3.4 Modélisation de la phase de compression	76
3.5 Influence de la présence éventuelle de particules	78
3.6 Vérification des paramètres opératoires	79
Conclusions	81
Références	82

La Machine à Compression Rapide (MCR) de Lille a été utilisée pour obtenir les données expérimentales originales de ce travail. Cet appareillage a déjà été décrit par le passé [Ribaucour, 2002 ; Vanhove, 2004]. Les bases et les nouveautés dans son fonctionnement, son instrumentation et les procédures liées à sa validation seront cependant détaillées dans le chapitre qui suit.

I. Description de la MCR de Lille

1.1 Aspects techniques de la MCR

La machine à compression rapide (MCR) de Lille a été développée de 1987 à 1992 dans le but de mesurer des délais d'auto-inflammation à températures basses et intermédiaires (600 à 1000 K) pour des pressions élevées, et cela dans des conditions quasiment adiabatiques [Ribaucour, 1992, 2002].

Son fonctionnement repose sur deux pistons : le piston compresseur et le piston moteur, dont les mouvements sont liés par une came comme schématisé sur la figure 1. Lors d'une expérience en MCR, le canon à air est rempli par de l'air comprimé jusqu'à une certaine pression pouvant aller de 2 à 6 bar. La chambre de combustion, à l'origine sous vide (10^{-3} torr), est remplie par le mélange combustible étudié. Pour initier la compression, la descente du doigt pneumatique par ordinateur est commandée. La came est ainsi entraînée par le piston moteur et se déplace entre deux glissières grâce à quatre galets. Le mouvement du piston moteur est ainsi transmis au piston compresseur, tout en assurant un arrêt du piston compresseur sans rebond en fin de course. Le volume de la chambre de combustion est par conséquent rigoureusement constant à la fin de compression.

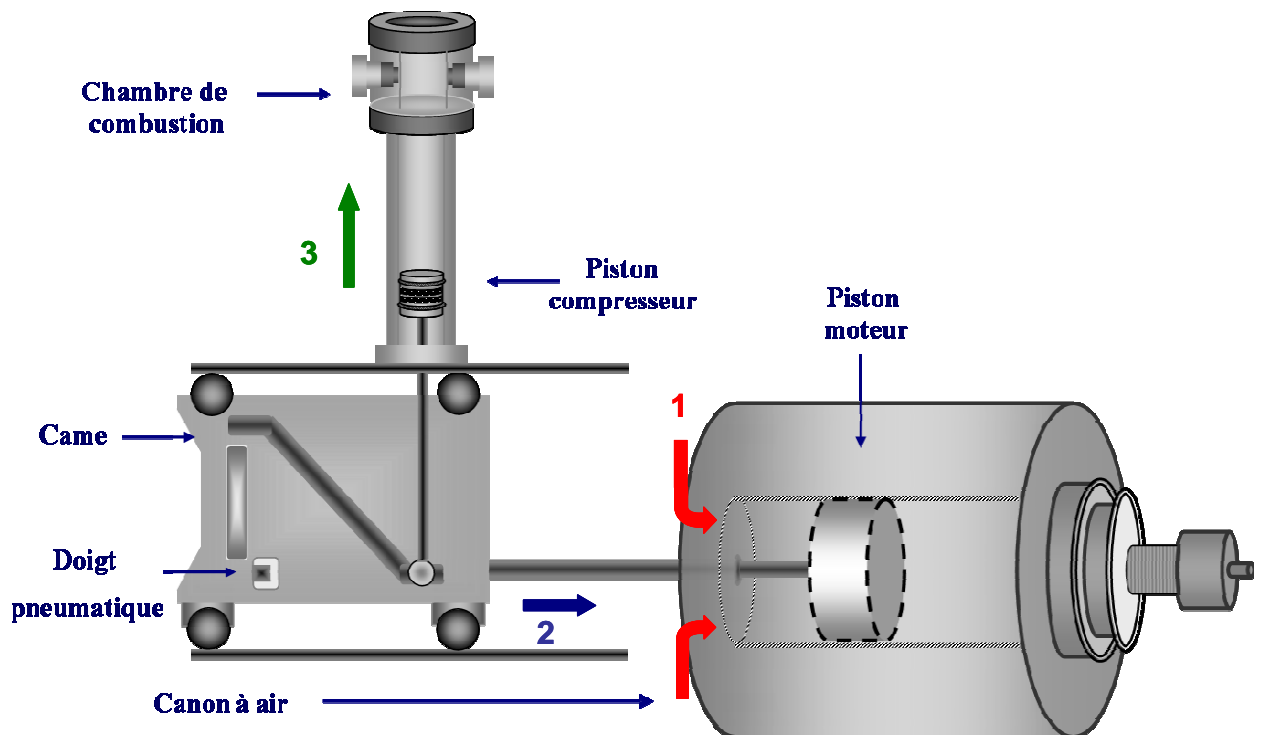


Figure 1. Schéma de la machine à compression rapide de Lille. 1. le canon à air est rempli avec l'air comprimé, 2. le piston moteur tire la came horizontalement, 3. le mouvement de la came provoque un mouvement vertical du piston compresseur.

Le canon à air fournit l'énergie motrice de la machine. La figure 2 présente un schéma du canon à air et de l'amortisseur hydraulique. Le freinage du piston moteur est réalisé par l'amortisseur hydraulique. Son fonctionnement repose sur la compression hydrostatique de l'huile contenue dans celui-ci et du ressort installé en butée. Le cylindre d'amortisseur hydraulique à la forme d'une portion de cône : la pression d'huile qui oppose résistance augmente donc avec le déplacement du piston dans l'amortisseur.

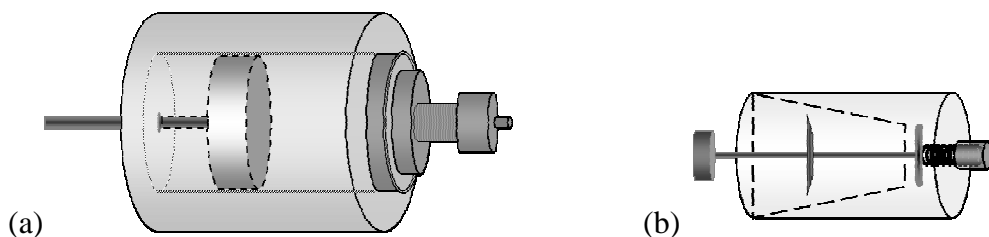


Figure 2. Schéma du canon à air (a) et de l'amortisseur hydraulique (b).

La figure 3 représente le profil de la chambre de combustion de la MCR. La chambre de combustion est équipée d'un capteur de pression piézo-électrique, d'une vanne d'introduction des gaz, de deux hublots latéraux et d'une culasse amovible en inox. Deux hublots latéraux en pyrex peuvent être installés afin de mesurer l'émission lumineuse à l'aide d'un photomultiplicateur pendant l'auto-inflammation. Dans le cas d'études à hautes pressions comme ici, ceux-ci sont remplacés par deux pièces métalliques de même géométrie.

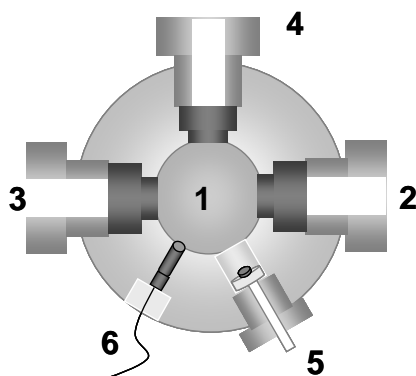


Figure 3. Schéma de la chambre de combustion de la MCR. 1 : culasse centrale, 2, 3 : hublot latéral, 4 : orifice d'échantillonnage, 5 : vanne d'introduction des gaz, 6 : capteur de pression piézo-électrique.

1.2 Préparation des mélanges introduits dans la MCR

1.2.1 Préparation des mélanges

Les mélanges gazeux à introduire dans la MCR sont préparés dans deux bancs de dilution en pyrex par la méthode des pressions partielles. Le premier de ces deux bancs est équipé de 10 ballons de 10 L, de 3 ballons de 20 L, ainsi que de deux jauges capacitives de pression de gammes respectives 0-100 Torr (Tylan) et 0-1000 Torr (MKS Baratron) et d'une pompe à vide. Il est représenté schématiquement à la figure 4.

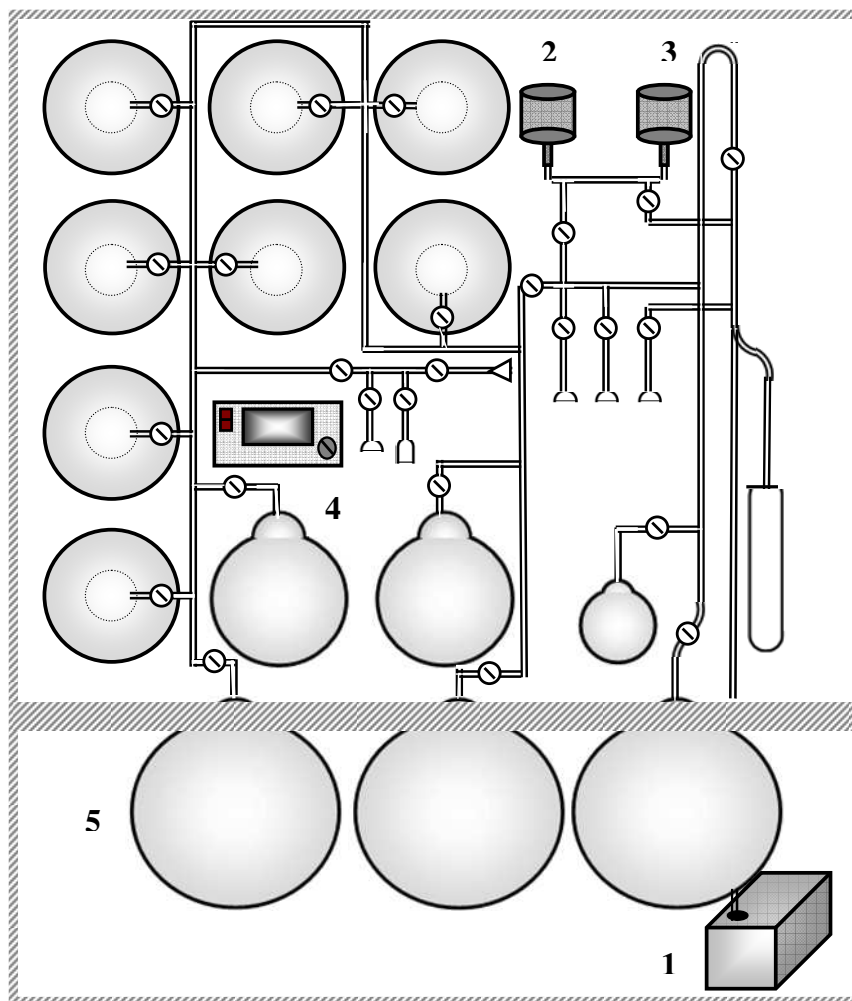


Figure 4. Schéma du banc de dilution. 1 : pompe à vide, 2 : jauge de pression 0-100 torr, 3 : jauge de pression 0-1000 torr, 4 : lecteur de pression, 5 : ballon à mélange gazeux.

Les mélanges contenant de l'eau ont été préparés dans un banc de dilution placé dans une enceinte thermostatée afin d'éviter des problèmes de condensation. Les détails de ce bâti sont présentés dans [Roubaud, 1999], mais seront rappelés brièvement ici. Ce banc, représenté à la figure 5, contient trois ballons en pyrex de 15 L, est équipé de deux jauges capacitives de pressions de type MKS Baratron chauffées, et est placé dans une enceinte chauffée par une résistance à ailettes d'une puissance de 1000 W. La température dans ce banc est mesurée par un thermocouple de type K collé sur la paroi d'un ballon, et régulée par un régulateur PID. Un ventilateur assure l'homogénéité de la température au sein de l'enceinte. La loi d'Antoine a été utilisée afin de vérifier que la pression de vapeur saturante de l'eau est suffisante à la température du bâti pour obtenir la pression partielle nécessaire à la préparation des mélanges. Le calcul donne une température minimale de 32°C. La température intérieure du banc est elle fixée à 80°C, ce qui est donc suffisant pour s'assurer de l'absence de condensation de l'eau. Le tube qui relie la sortie du bâti et la vanne d'introduction des gaz de la MCR est lui aussi chauffé à une température de 80°C. Pour assurer l'homogénéité des mélanges, ils sont tous préparés la veille des manipulations.

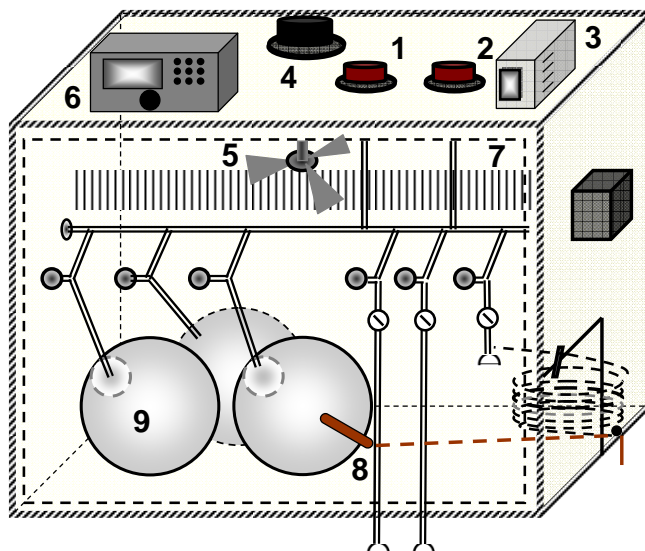


Figure 5. Schéma du banc de dilution chauffé. 1 : jauge de pression de 100 torr, 2 : jauge de pression de 1000 torr, 3 : régulateur de température, 4 : moteur du ventilateur, 5 : ventilateur, 6 : lecteur de pression, 7 : résistance à ailettes, 8 : thermocouple, 9 : ballon

1.2.2 Composition des mélanges

Le gaz naturel utilisé dans ces travaux est un mélange de méthane, d'éthane et de propane avec des fractions molaires respectives de 89 %, 9 %, et 2 %. Les gaz sont fournis par Air Liquide avec les puretés présentées dans le Tableau 1.

Gaz	Pureté
Gaz naturel	9,00 ± 0,18 % C ₂ H ₆ , 2,00 ± 0,18 % C ₃ H ₈ dans le CH ₄
CH ₄	99,95%
H ₂	99,99%
O ₂	99,99%
N ₂	99,99%
Ar	99,99%
CO	99,91%
CO ₂	99,95%

Tableau 1. Puretés des gaz utilisés pour la préparation des mélanges.

L'eau utilisée pour la préparation des mélanges, de pureté 99,99%, a été dégazée par solidification congélation dans l'azote liquide et liquéfaction à température ambiante au moins trois fois avant d'être introduite dans les mélanges gazeux.

Les mélanges combustible/comburant sont dilués par des gaz inertes (Ar, N₂) dans des proportions semblables à celles de l'air. La composition de l'inerte est modifiée afin de varier la température à la fin de la compression. A titre d'exemple, le tableau 2 montre les températures obtenues à la fin de compression en fonction de la composition de la fraction inerte pour des mélanges gaz naturel / O₂ / inerte.

Le détail des mélanges est disponible en annexe I.

		X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{Ar}	X _{N2}	T _c / K
M ₁	φ = 1	0,0777	0,0078	0,0017	0,1917	0,7211	0	950
	φ = 0,7	0,0559	0,0056	0,0013	0,1968	0,7404	0	990
M ₂	φ = 1	0,0777	0,0078	0,0017	0,1917	0,6706	0,0505	930
	φ = 0,7	0,0559	0,0056	0,0013	0,1968	0,6885	0,0519	970
M ₃	φ = 1	0,0777	0,0078	0,0017	0,1917	0,6129	0,1082	917
	φ = 0,7	0,0559	0,0056	0,0013	0,1968	0,6298	0,1106	948
M ₄	φ = 1	0,0777	0,0078	0,0017	0,1917	0,5408	0,1803	894
	φ = 0,7	0,0559	0,0056	0,0013	0,1968	0,5553	0,1851	926
M ₅	φ = 0,7	0,0559	0,0056	0,0013	0,1968	0,4739	0,2665	894

Tableau 2. Température à la fin de compression en fonction de la composition du gaz inerte pour des mélanges gaz naturel / O₂ / inerte à la pression initiale de 800 torr.

II. Grandeurs expérimentales

2.1 Acquisition des données

L'acquisition de données expérimentales est effectuée à l'aide d'un instrument virtuel développé au laboratoire sous Labview 8.5. Les signaux du déplacement du piston et de la pression sont enregistrés avec un pas temporel de $40 \mu\text{s}$ à l'aide d'une carte d'acquisition PCI-6229 reliée à un ordinateur. Dans le cas où les manipulations sont effectuées avec des hublots installés sur la chambre de combustion, on enregistre également l'émission lumineuse avec le même pas temporel, et ce à l'aide d'un photomultiplicateur RCA IP2I. Cependant, dans le cas de cette étude, les pressions atteintes dans la chambre de combustion n'étaient pas compatibles avec l'utilisation de hublots. La figure 6 est un exemple de profil des signaux acquis en fonction du temps. Le temps de compression est défini comme le temps entre le début et la fin du déplacement du piston. Le délai d'auto-inflammation est défini comme le temps entre l'arrêt du piston et le maximum de la dérivée de la pression dP/dt . A l'aide de ce profil, on mesure également la pression au point mort haut.

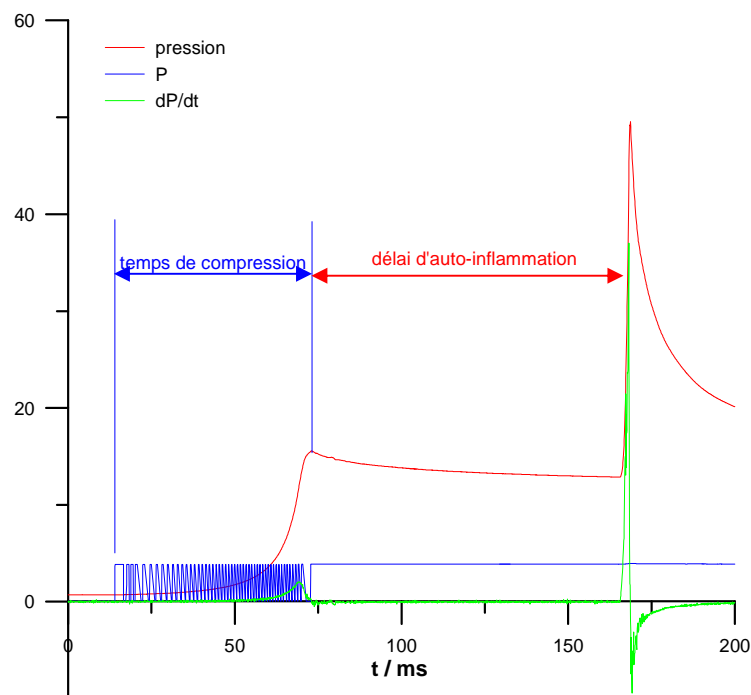


Figure 6. Profil des capteurs de déplacement, de pression, et de la dérivée du signal de pression en fonction du temps lors d'un tir en MCR.

2.2 La pression dans la chambre de combustion

La pression dans la chambre de combustion est mesurée par un capteur piézoélectrique de pression (KISTLER 601A). Un amplificateur de charge (Kistler 5018A) transforme la charge engendrée par le capteur en une tension proportionnelle à la pression. Cette tension dépend de la sensibilité du capteur, exprimée en pC / bar. L'amplificateur permet de travailler à différentes échelles allant de 0,5 à 50 bar/V. Dans notre cas l'échelle est fixée à 10 bar / V. La tension en sortie d'amplificateur variant entre 0 et 10 V, ceci permet la mesure de pressions comprises entre 0 et 100 bar. La pression est calculée à l'aide de la tension à la sortie de l'amplificateur par la formule suivante :

$$Q = P_d \times S_{\text{capteur}}$$

$$U \propto Q$$

$$P = P_0 + U \times ech$$

où :

Q : la charge du capteur piézoélectrique (pC)

S_{capteur} : la sensibilité du capteur (pC / bar)

P_d : la pression dynamique dans la chambre de combustion (bar)

P : la pression absolue enregistrée par le système d'acquisition (bar)

P_0 : la pression initiale dans la chambre de combustion (bar)

U : la tension fournie par l'amplificateur (V)

ech : l'échelle de l'amplificateur de charge (bar / V)

On définit comme P_1 la pression obtenue au point mort haut.

2.3 La température dans la chambre de combustion

La température au sein de la MCR ne peut être mesurée qu'avec des techniques complexes, telles que l'introduction de microthermocouples [Desgroux, 1996], la diffusion Rayleigh [Desgroux, 1995], ou la Fluorescence Induite par Laser d'un traceur [Clarkson, 2001]. Certaines de ces techniques sont intrusives, d'autres nécessitent l'introduction d'un traceur dans le mélange initial qui est susceptible de modifier la réactivité [Pichon, 2009]. Dans le cadre de ces travaux, la température est donc calculée à partir des données expérimentales, selon le modèle de cœur adiabatique, validé et largement accepté en MCR [Desgroux, 1995, 1996].

Si l'on considère la compression adiabatique du mélange gazeux, c'est-à-dire sans échange thermique avec l'extérieur, l'équation de conservation d'énergie donne :

$$dU = dQ - PdV \quad (1)$$

$$dQ = 0$$

donc

$$dU = -PdV = C_v dT \quad (2)$$

On suppose que les mélanges gazeux dans la chambre de combustion sont des gaz parfaits, pour 1 mole de gaz :

$$PV = RT \quad (3)$$

$$C_p / C_v = \gamma \quad (4)$$

$$C_p - C_v = R \quad (5)$$

. donc

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V} = \frac{C_p - C_v}{V} \quad (6)$$

En utilisant l'équation (2) divisé par T, on obtient :

$$-P \frac{dV}{T} = C_v \frac{dT}{T} \quad (7)$$

Avec les équations (6) et (7), on obtient :

$$\frac{dT}{T} = -\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right) \frac{dV}{V} \quad (8)$$

On introduit l'équation $C_p / C_v = \gamma$ dans l'équation (8) :

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \quad (9)$$

Le rapport de capacité calorifique γ est exprimé sous la forme d'un polynôme dans le formalisme de la NASA :

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (10)$$

On suppose qu'il existe une zone où le gaz est moins affecté par la perte thermique vers la paroi, que l'on appelle cœur adiabatique. Entre le gaz de ce cœur et la paroi, il existe une couche limite, et la perte thermique n'affecte que cette zone. La perte thermique réduit progressivement le volume du cœur adiabatique, et la couche limite devient plus en plus épaisse. On définit ainsi la température du cœur adiabatique T_C , qui sera utilisée comme température de référence pour l'état initial des gaz à la fin de la compression. Cette température est calculée à partir de l'équation (9) et de la loi des gaz parfaits avec la pression mesurée P_1 .

Avec la loi des gaz parfaits $V = \frac{RT}{P}$, on obtient :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \quad (11)$$

En introduisant l'équation (11) dans l'équation (9), on aboutit à :

$$\int_{T_0}^{T_C} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = \int_{P_0}^{P_1} \frac{dP}{P} = \ln \frac{P_1}{P_0} \quad (12)$$

III. Validation et procédures

3.1 Changement du piston compresseur

Plusieurs études expérimentales et de modélisation traitent de l'homogénéité des champs de température pendant et après la compression [Desgroux, 1996 ; El Bakkali, 1994 ; Lee, 1997 ; Mittal, 2006 ; Würmel, 2005]. Desgroux *et al.* ont mesuré la température dans la MCR après la compression à l'aide de micro-thermocouples et de la technique de diffusion Rayleigh [Desgroux, 1996, 1996]. Ils ont constaté la présence d'une couche limite entre la tête de piston et la paroi de chambre de combustion, ont pu valider le modèle de cœur adiabatique et estimer sa durée de vie à quelques centaines de millisecondes. Les travaux de Clarkson *et al.* [Clarkson, 2001] mettent aussi en évidence l'existence d'une zone plus froide au centre de la chambre, dans leur machine au piston plat et au temps de compression de l'ordre de 20 ms. Ces observations ont été justifiées dans les travaux de Lee [Park et Keck, 1990 ; Lee et Hochgreb, 1998] par l'existence d'un vortex lors de la compression qui mélange la couche limite avec le cœur adiabatique, engendrant d'importantes inhomogénéités de température, ce qui est illustré à la figure 7.

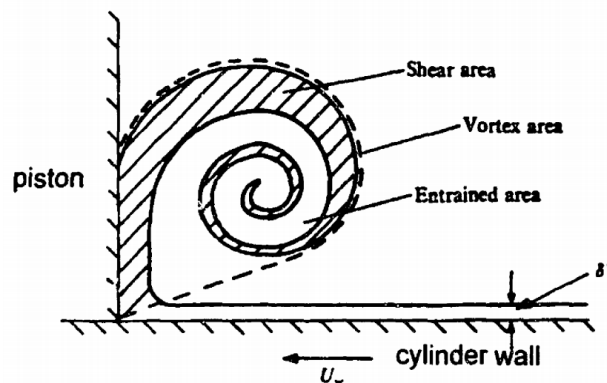


Figure 7. Vortex induit par la compression d'un mélange gazeux par un piston plat en MCR [Park et Keck, 1990].

Lee et Hochgreb [Lee et Hochgreb, 1998] ont proposé une nouvelle géométrie de tête de piston afin d'avaler la couche limite et empêcher ainsi la formation de ce vortex. L'effet de suppression de ce vortex a été confirmé par leur étude de modélisation à l'aide du code KIVA III [Amsden, 1993], ainsi que par des études de RANS effectuées par Mittal [Mittal, 2006] ou Würmel [Würmel, 2005]. Dans le cadre de nos travaux, deux géométries de piston compresseur ont été testées : un piston plat et un piston rainuré, tous deux présentés à la figure 8. Le piston rainuré a été fabriqué d'après la géométrie recommandée par Lee et Hochgreb [Lee et Hochgreb, 1998]. Les deux pistons sont de hauteurs différentes afin de préserver autant que possible le taux volumétrique de compression.

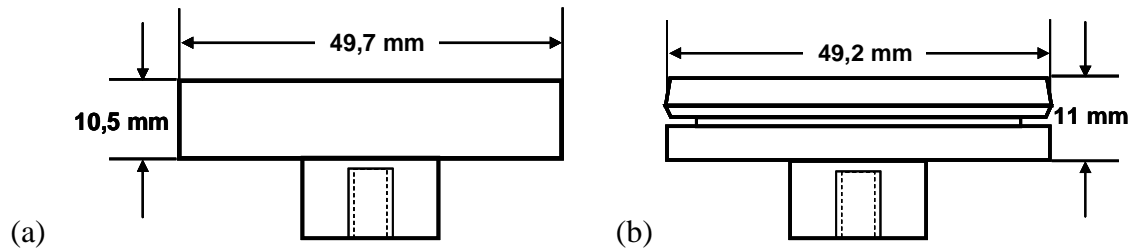


Figure 8. Schéma des deux pistons utilisés dans le cadre de nos études. (a) : Piston plat, (b) : Piston rainuré

La figure 9 représente une comparaison de l'évolution des délais d'auto-inflammation du gaz naturel avec la température à la richesse 1 entre ceux mesurés expérimentalement et ceux calculés à partir du modèle de NUIG pour les deux géométries de piston étudiées [Healy, 2010]. On n'observe pas de différences significatives entre les deux courbes. On peut attribuer cette absence d'effet de la géométrie de piston sur le délai d'auto-inflammation à deux causes principales :

- Tout d'abord, la géométrie du corps de piston utilisé sur la MCR depuis sa construction. Celle-ci est présentée à la figure 10. On note que le profil des joints de piston utilisés présente un important volume mort qui peut avoir agi comme la rainure recommandée par Lee et Hochgreb.

- Le temps de compression volontairement long utilisé (60 ms) dès le début des expériences effectuées sur la MCR qui a pour effet de limiter la formation du vortex incriminé. Ce point sera développé plus en détail à la partie 3.3.

Il est à noter que dans le cas de l'auto-inflammation du gaz naturel, qui ne présente pas d'interactions thermocinétiques telles qu'un coefficient négatif de température, les effets thermiques ont un effet particulièrement important sur le délai d'auto-inflammation, et leurs conséquences seront donc magnifiées. En effet, les travaux de Griffiths *et al.* [Griffiths, 1993] ont montré par modélisation que dans le cas d'un coefficient négatif de température, la flamme froide peut se développer dans la couche limite, et par ce biais mener à une uniformisation du champ de température. On observe ainsi que les délais mesurés dans le cas d'une auto-inflammation en deux stades sont plus reproductibles que dans le cas d'une auto-inflammation en un stade. On peut donc postuler que si aucun effet n'est observé dans ce cas, il en sera de même pour d'autres combustibles. Ceci renforce donc l'importante base de données déjà acquise sur la MCR de Lille depuis sa construction.

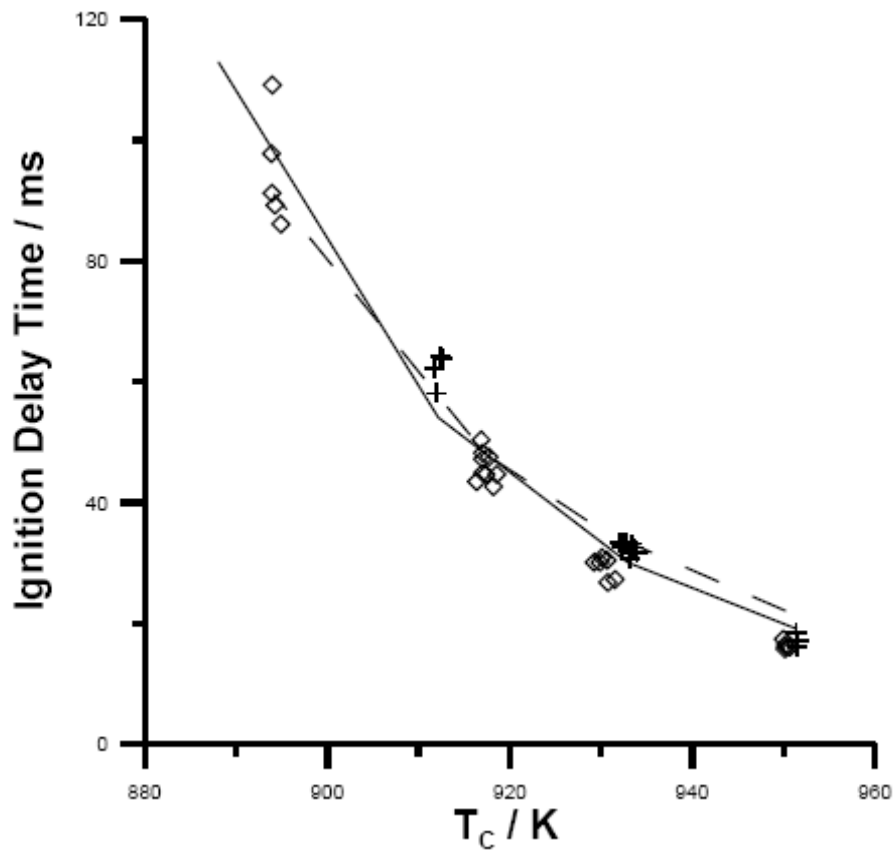


Figure 9. Comparaison de l'évolution des délais d'auto-inflammation d'un mélange gaz naturel / O_2 / inerte avec la température expérimentalement (symbole) et par modélisation (ligne), avec le piston plat (+, ligne pleine) et le piston rainuré (\diamond , ligne pointillée). $P_0 = 800$ torr.

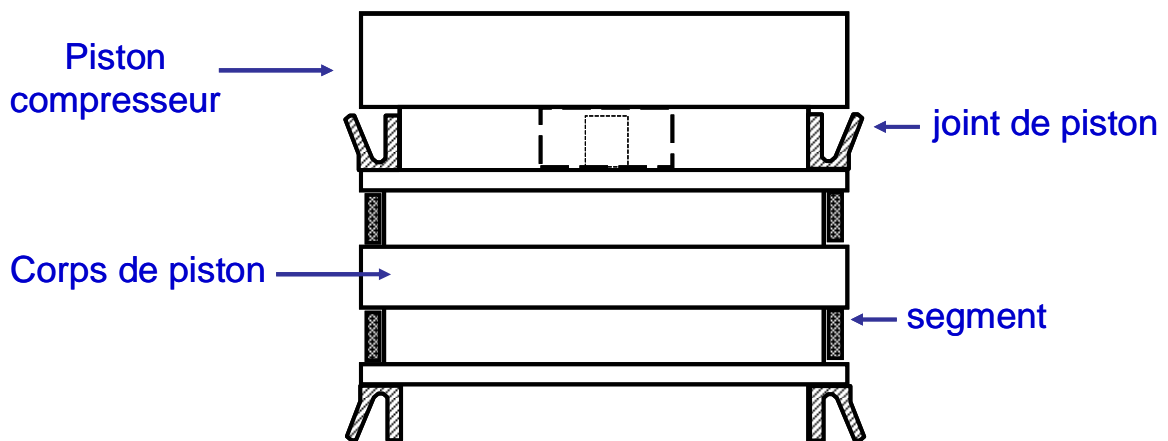


Figure10. Plan du corps de piston utilisé en MCR.

En revanche, la comparaison de l'évolution de la pression après le point mort haut présentée à la figure 11 montre des différences, et cela en particulier pour des temps supérieurs à 50 ms. Il est donc possible que l'effet de la géométrie du piston soit plus sensible pour des délais très longs. C'est donc le piston rainuré qui sera utilisé pour les mesures de délais d'auto-inflammation. Il convient cependant dans tous les cas de prendre en compte la décroissance de la pression après le point mort haut, ce qui est fait dans ces travaux par le biais de la procédure présentée ci-après.

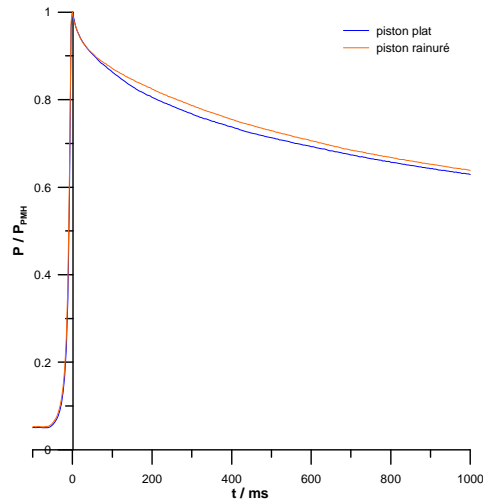


Figure 11. Comparaison de profils de $P_{(t)}/P_{PMH}$ obtenus lors de la compression d'air avec les deux pistons compresseurs utilisés. $P_0 = 760$ Torr.

3.2 Prise en compte des pertes thermiques

En MCR, les échelles de délai d'auto-inflammation (1-200 ms) sont trop longues pour que l'on puisse négliger les pertes thermiques. L'hypothèse du cœur adiabatique suggère que les pertes thermiques réduisent progressivement le volume de ce cœur. Pour reproduire fidèlement les phénomènes observés en MCR, les simulations devront prendre en compte cette évolution de volume. Une méthode empirique de simulation de ces processus lors de la modélisation 0D des expériences en MCR a été proposée par Tanaka *et al.* [Tanaka, 2003]. Cette méthode reproduit la réduction du cœur adiabatique en considérant qu'après l'arrêt du piston au point mort haut, celui-ci se détend dans toutes les directions d'une distance δ qui est fonction du temps comme montré à la figure 12, et selon l'équation :

$$\delta = \sqrt{\alpha t}$$

où :

δ : la distance de détente du cœur adiabatique (m)

α : une grandeur d'ajustement homogène à une diffusivité thermique ($m^2.s^{-1}$)

t : le temps après l'arrêt du piston (s)

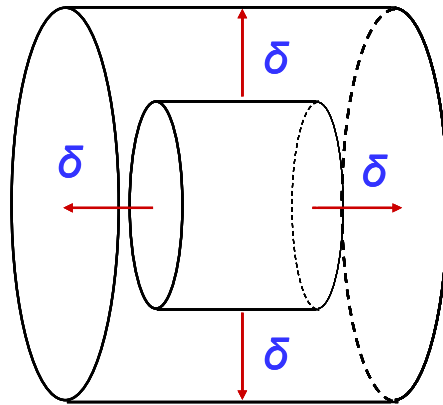


Figure 12. Hypothèse de l'expansion homogène du cœur adiabatique.

L'évolution de la pression après le point mort haut est obtenue à partir de l'évolution du volume en fonction du temps par l'équation qui résulte d'une transformation isentropique :

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

Pour chaque mélange réactif étudié, on prépare également un mélange non-réactif. Dans ce dernier, l'oxygène est remplacé par de l'azote, ces deux gaz ayant des capacités calorifiques proches. Le paramètre α utilisé pour la modélisation est ainsi déterminé par optimisation à l'aide de la méthode des moindres carrés de la comparaison du profil de pression calculé au profil mesuré pour les 200 ms qui suivent le point mort haut. Une comparaison du profil de pression calculé avec celui obtenu expérimentalement est présentée à la figure 13.

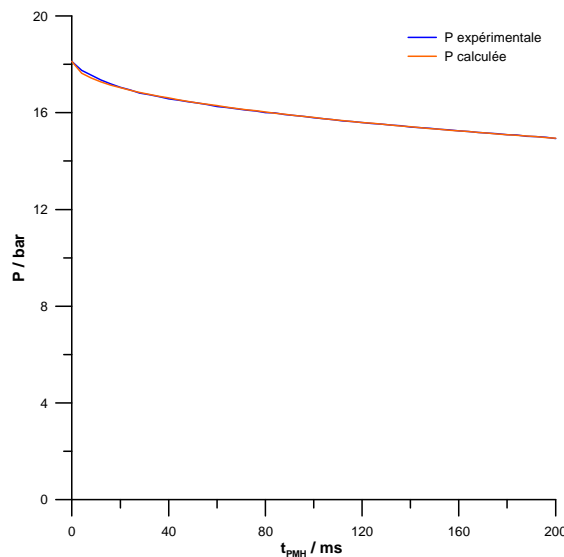


Figure 13. Profil de pression après le point mort haut calculé et mesuré.

3.3 Choix du temps de compression

Le temps de compression, défini comme le temps entre le départ et l'arrêt du piston compresseur, peut très aisément être modifié en variant la pression dans le canon à air, et ceci indépendamment des autres paramètres de la MCR comme le rapport volumétrique de compression. Plus le temps de compression est court, plus la compression se rapproche des conditions adiabatiques. En le réduisant on accroît cependant les risques de mouvements de fluides importants pendant et après la compression, comme cela a été observé lors de la modélisation des champs de vitesse et de température dans la chambre de combustion de la MCR effectuée par El Bakkali grâce au code KIVA II [El Bakkali, 1994]. A l'inverse, un temps de compression trop élevé aurait pour effet de créer une incertitude sur le temps auquel la réactivité débute, et donc sur le délai d'auto-inflammation.

Une étude expérimentale de l'effet du temps de compression sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel a donc été effectuée afin de choisir le temps de compression présentant le meilleur compromis entre définition précise du début du délai d'auto-inflammation et homogénéité de la température. Dans cette étude, la pression dans le canon à air est comprise entre 2 et 6 bar afin d'obtenir un temps de compression compris entre 32 et 80 ms. Les résultats ainsi obtenus lors de la compression d'un mélange stoechiométrique Gaz Naturel / O₂ / Argon sont synthétisés aux figures 14 et 15.

Une diminution du délai d'auto-inflammation a été observée quand le temps de compression diminue. Sur les profils de pression correspondant aux temps de compression courts ($t < 40$ ms), plusieurs phénomènes parasites ont été observés : On remarque tout d'abord que la pression au point mort haut est plus élevée dans le cas des temps de compression courts, ce qui peut expliquer la réduction du délai lorsque le temps de compression diminue. Ceci s'accompagne d'une décroissance de la pression en deux étapes, qui peut être observée sur d'autres MCR [Healy, 2010]. Ces profils de pression sont particulièrement difficiles à reproduire correctement à l'aide du formalisme de Tanaka *et al.* [Tanaka, 2003], comme cela est présenté à la figure 16. D'autre part, aux temps de compression courts, d'importantes oscillations de la pression après le PMH (Point Mort Haut) ont été observées. L'origine de ce phénomène peut être due à des vibrations de la MCR lors des compressions particulièrement violentes. Il devient alors difficile de mesurer la pression au point mort haut précisément. On observe enfin à la figure 15 qu'aux temps de compression inférieurs à 50 ms, les délais d'auto-inflammation mesurés sont moins reproductibles. Ceci peut s'expliquer par des mouvements de fluides accrus aux temps de compression courts, entraînant un mélange du cœur adiabatique avec la couche limite, et ainsi d'importantes hétérogénéités de température. Suite à cette étude, nous avons choisi un temps de compression voisin de 60 ms.

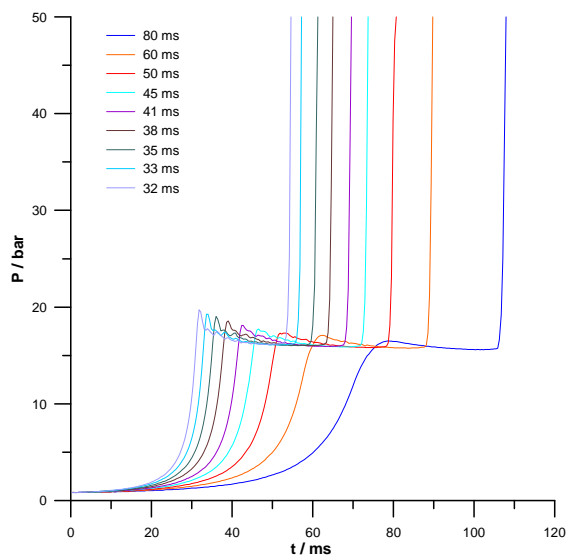


Figure 14. Effet du temps de compression sur le profil de pression pour le mélange gaz naturel / O₂ / Ar à la pression initiale 600 torr.

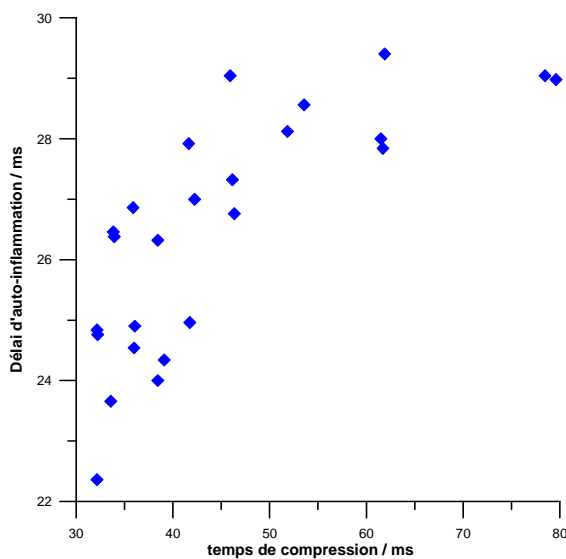


Figure 15. Effet du temps de compression sur les délais d'auto-inflammation d'un mélange gaz naturel / O₂ / Ar à la pression initiale 600 torr.

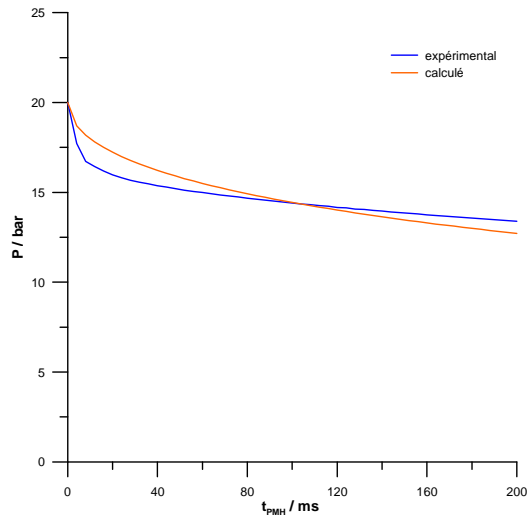


Figure 16. Comparaison entre un profil de pression obtenu à un temps de compression de 30 ms et le profil calculé par le formalisme de Tanaka [Tanaka, 2003].

3.4 Modélisation de la phase de compression

Des tests préliminaires ont montré que dans le cas de mélanges contenant de l'hydrogène, une réactivité préalable pouvait avoir lieu durant la phase de compression, rendant la modélisation des résultats compliquée. Ceci est illustré à la figure 17 qui compare des profils de pression modélisés avec et sans phase de compression dans le cas du gaz naturel et du gaz naturel en mélange avec de l'hydrogène. On note une différence dans le délai d'auto-inflammation prévu pour le mélange contenant de l'hydrogène, mais pas dans le cas du mélange contenant le gaz naturel comme unique combustible. Pour le cas particulier des mélanges contenant de l'hydrogène, la phase de compression a donc été prise en compte dans les calculs, sur la base d'une évolution du volume de la chambre de combustion calculée à partir du profil de position du piston. Il est à noter qu'aucun effet de la phase de compression n'a été observé pour les autres additifs.

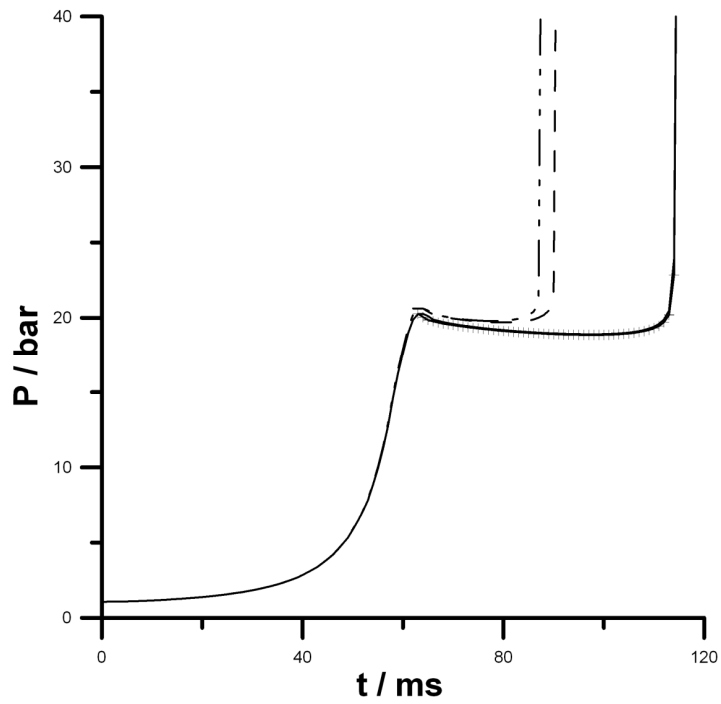


Figure 17. Comparaison des profils de pression calculés dans le cas d'un mélange gaz naturel/O₂/Ar avec (trait plein) et sans la phase de compression (croix), et dans le cas d'un mélange GN/H₂(40/60)/O₂/Ar avec (trait pointillé alterné) et sans phase de compression (trait pointillé simple).

3.5 Influence de la présence éventuelle de particules

L'effet de l'ajout d'hydrogène sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel est étudié dans le cadre de ces travaux. Il est bien connu que les délais d'auto-inflammation de mélanges contenant de l'hydrogène sont très sensibles à la présence de particules dans la chambre de combustion [Elsworth, 1969]. On a donc testé l'utilisation d'un filtre de 0,5 μm entre le bâti de préparation des mélanges et la chambre de combustion de la MCR. Les résultats de la comparaison entre les délais d'auto-inflammation avec ou sans filtre pour un mélange 40% Gaz Naturel / 60% Hydrogène / O_2 / Ar sont présentés à la figure 18. On remarque que la présence du filtre n'a qu'un effet très limité sur le délai d'auto-inflammation, en particulier aux hautes pressions. Une différence apparaît cependant aux basses pressions, où les délais d'auto-inflammation mesurés avec le filtre sont plus longs et moins reproductibles. Ceci peut s'expliquer par le long temps de remplissage de la chambre dans le cas de l'utilisation du filtre, qui peut aller de 10 à 20 minutes et varie très peu quelle que soit la pression initiale introduite. Les inévitables micro-fuites de la chambre de combustion vont alors engendrer l'introduction de petites quantités d'air ambiant qui vont diluer le milieu, et ainsi allonger le délai d'auto-inflammation, en particulier aux basses pressions. Les délais d'auto-inflammation seront par la suite mesurés sans filtre afin de s'abstraire de ce problème potentiel.

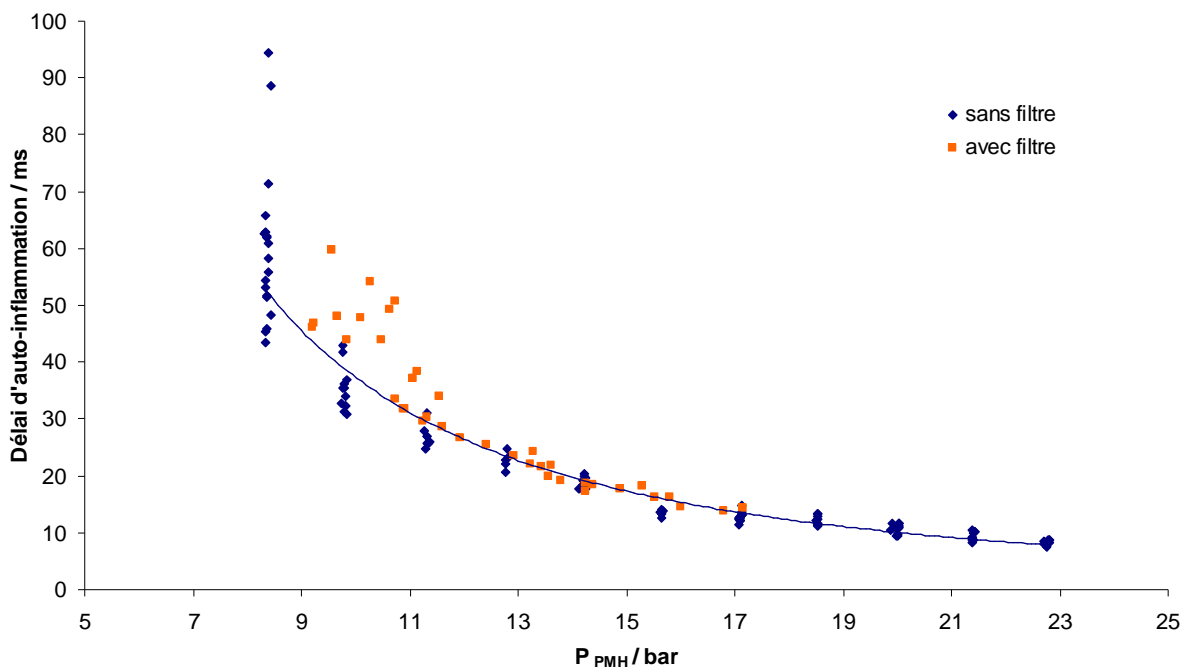


Figure 18. Effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation du mélanges gaz naturel / 60% H_2 à la richesse 1 avec et sans utilisation d'un filtre et sans.

3.6 Vérification des paramètres opératoires

Les paramètres opératoires de la MCR nécessitent une surveillance attentive et constante. Les températures initiales du cylindre et de la chambre de combustion sont ajustées par un régulateur de température qui contrôle trois colliers chauffants (cf. figure 19), et sont mesurées par un thermocouple installé sur la paroi du cylindre et un thermocouple intérieur à la chambre de combustion.

Le taux de compression est mesuré à chaque fois que l'on opère des changements mécaniques (ex : changement de galet, changement de piston et des joints de piston). Les taux de fuite sous vide et à haute pression sont également vérifiés quotidiennement. Les procédures servant à ces vérifications seront maintenant détaillées.

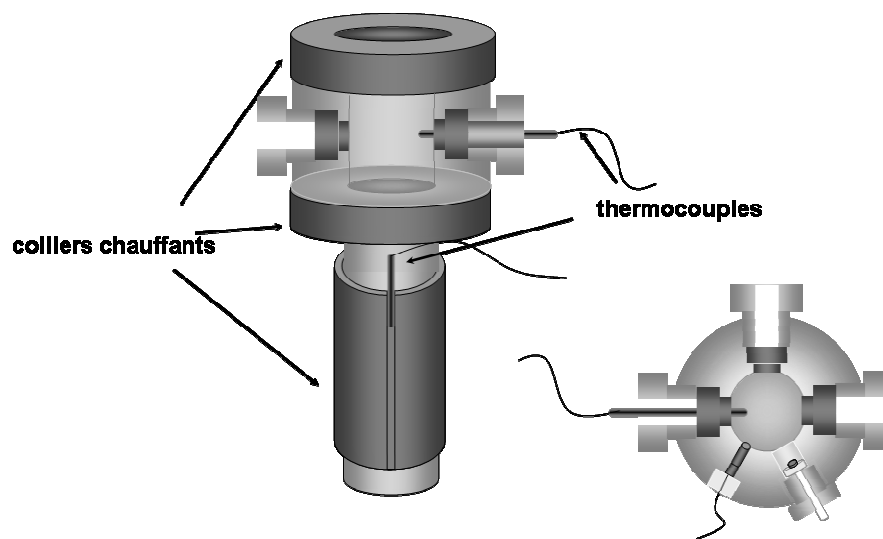


Figure 19. Schéma des colliers chauffants et des thermocouples installés sur le cylindre et la chambre de combustion.

a. Vérification du taux de fuite à haute pression

Le taux de fuite à haute pression est mesuré par la réalisation d'une compression d'air à une pression initiale atmosphérique. Le paramètre α présenté au 3.2 est alors calculé à l'aide de ces données et est utilisé comme critère pour déterminer si une fuite à haute pression existe dans ce cas. La figure 20 présente une comparaison des profils de pression obtenus ainsi et pour plusieurs valeurs d' α . Nous considérons qu'il y a fuite importante quand $\alpha > 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas de cette compression d'air.

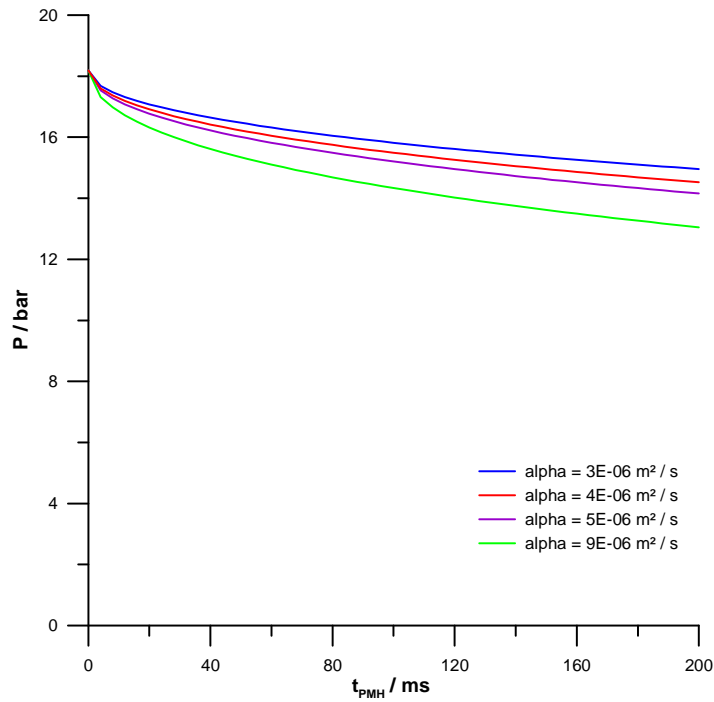


Figure 20. Comparaison de profils de pression après le point mort haut pour différentes valeurs d' α .

b. Mesure du taux de compression

Le taux de compression peut varier lors du démontage de la chambre de combustion. Il est donc vérifié après chaque changement de pièce mécanique. On le mesure par détente d'air dans la chambre de combustion suivant les étapes présentées à la figure 21. Tout d'abord la chambre de combustion est vidée avec le piston compresseur au point mort haut. Le banc de dilution et le tube reliant celui-ci et la MCR sont sous la pression atmosphérique P_0 . On laisse ensuite cette pression d'air se détendre dans le volume de la chambre de combustion au point mort haut et le banc de dilution : on obtient ainsi la pression P_1 . On ramène enfin le piston compresseur au point mort bas, et on mesure la pression P_2 . Le taux de compression est alors donné par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{\frac{P_0}{P_2} - 1}{\frac{P_0}{P_1} - 1}$$

Dans le cadre de nos études, et en fonction du piston utilisé, le taux de compression est compris entre 9,5 et 11.

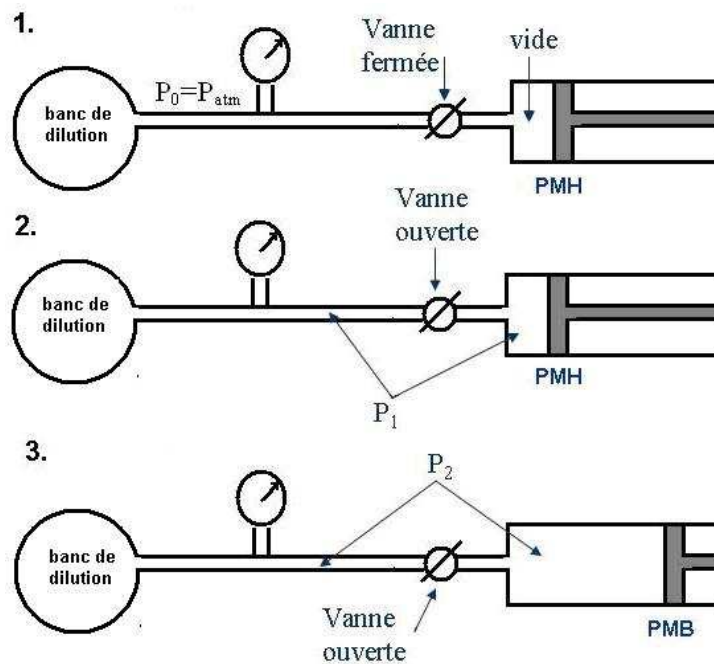


Figure 21. Mesure du taux de compression.

Conclusions

La MCR de Lille, bien que sa conception date de la fin des années 1980, est toujours de part sa conception originale (conception à angle droit, système de prélèvement) un dispositif expérimental parfaitement fiable pour la mesure de données cinétiques globales telles que le délai d'auto-inflammation, mais aussi de profils de concentrations pendant ce même délai. Elle a en effet fait l'objet d'une validation en détail dans le passé, par le biais de mesures de températures [Desgroux 1995, 1996], de simulations numériques [El Bakkali, 1994], mais aussi d'analyses du milieu réactionnel en fin de compression.

Face à l'apparition de nouvelles MCR dans le monde, elles-mêmes présentant des caractéristiques uniques, quelques modifications se devaient cependant d'être faites ou au moins envisagées. C'est le cas notamment du piston rainuré, de la procédure de prise en compte des pertes thermiques, mais aussi de l'influence du temps de compression. Des procédures ont ainsi été mises en place afin de répondre aux besoins accrus de reproduction fidèle des résultats expérimentaux par les modèles.

On peut enfin noter que malgré ces modifications, ce dispositif reste auto-cohérent vis-à-vis des résultats obtenus précédemment, puisque les modifications apportées restent compatibles avec les méthodes appliquées depuis le début des études menées sur cette MCR.

Références

Amsden A. A., *Kiva-3: A KIVA Program with block-structured mesh for complex geometries*, Report LA-12503-MS, Los Alamos National Laboratory, **1993**

Clarkson J., Griffiths J.F., Macnamara J.P., Whitaker B.J., *Temperature fields during the development of combustion in rapid compression machine*, Combustion and Flame, 125, 1162-1175, **2001**

Desgroux P., Casnot L., Sochet L.R., *Instantaneous temperature measurement in a rapid compression machine using laser Rayleigh scattering*, Applied Physics B, 61, 69-72, **1995**

Desgroux P., Minetti R., Sochet L.R., *Temperature distribution induced by pre-ignition reactions in a rapid compression machine*, Combustion Science and Technology, 113, 193-203, **1996**

El Bakkali A., *Etude numérique d'écoulements turbulents non réactifs dans une machine à compression rapide et confrontation expérimentale*, Thèse de doctorat, Université Lille 1, **1994**

Griffiths J.F., Jiao Q., Kordylewski W., Schreiber M., Meyer J., Knoche K.F., *Experimental and numerical studies of ditertiary butyl peroxide combustion at high pressures in a rapid compression machine*, Combustion and Flame, 93, 303-315, **1993**

Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J., *Oxidation of C1–C5 alkane quaternary natural gas mixtures at high pressures*, Energy Fuels, 24, 1521-1528, **2010**

Lee D., *Autoignition measurement and modelling in a rapid compression machine*, Thèse de doctorat, Massachusetts institute of technology, **1997**

Lee D., Hochgreb S., *Rapid compression machines: Heat transfer and suppression of corner vortex*, Combustion and Flame, 114, 531-545, **1998**

Mittal G., Sung C.-F., *Aerodynamics inside a rapid compression machine*, Combustion and Flame, 145, 160-180, **2006**

Park P., Keck J., *Rapid Compression Machine Measurements of ignition delays for primary reference fuels*, SAE paper 900027, **1990**

Pichon S., Black G., Chaumeix N., Yahyaoui M., Simmie J.M., Donohue R., *The combustion chemistry of a fuel tracer: Measured flame speeds and ignition delays and a detailed chemical kinetic model for the oxidation of acetone*, Combustion and Flame, 156, 494–504, **2009**

Ribaucour M., *Autoinflammation et cliquetis dans les moteurs études en machine à compression rapide de l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur les délais d'auto-inflammation*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, **1992**

Ribaucour M., *Auto-inflammation et oxydation de divers hydrocarbures entre 600 et 1000 K à haute pression*, Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Lille 1, **2002**

Roubaud-Bernard A., *Etude de l'oxydation et la combustion de quelques hydrocarbures aromatiques entrant dans la composition des carburants automobiles*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, **1999**

Tanaka S., Ayala F. Keck J.C., *A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine*, Combustion and Flame, 133, 467-481, **2003**

Vanhove G., *Oxydation, co-oxydation et auto-inflammation à basses températures d'alcènes et aromatiques types. Etude expérimentale des interactions au sein d'un carburant-modèle*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, **2004**

Würmel J., Simmie J.M., *CFD studies of a twin-piston rapid compression machine*, Combustion and Flame, 141, 417-430, **2005**

Chapitre IV. Evaluation et validation du nouveau mécanisme GDF-kin[®]

I. Evaluation du mécanisme GDF-Kin [®] existant	86
1.1 Historique de l'évolution de GDF-Kin [®]	86
1.2 Insuffisances du mécanisme GDF-Kin [®] 4 dans les conditions de ce travail	88
1.3 Changements apportés au mécanisme	89
1.3.1. $H + CH_2O (+ M) \rightarrow CH_3O (+ M)$ (1).....	90
1.3.2. $HO_2^\circ + HO_2^\circ = H_2O_2 + O_2$ (2).....	92
1.3.3 $H_2O_2 (+M) = 2^\circ OH (+M)$ (3)	94
1.3.4. $C_2H_6 + HO_2^\circ = ^\circ C_2H_5 + H_2O_2$ (4).....	95
1.3.5. $C_3H_8 + HO_2^\circ = n^\circ C_3H_7 + H_2O_2$ et $C_3H_8 + HO_2^\circ = i^\circ C_3H_7 + H_2O_2$ (5a et 5b) ...	96
1.3.6. $CO + HO_2^\circ = CO_2 + ^\circ OH$ (6).....	98
1.3.7. $CO + ^\circ OH = CO_2 + H^\circ$ (7)	100
1.4 Validation du nouveau mécanisme et comparaison avec GDF-Kin [®] 4	103
1.4.1 Validation sur nos résultats expérimentaux	103
1.4.2 Validation sur la base de non régression	133
II. Analyse des résultats expérimentaux et de modélisation	142
2.1. Analyse de sensibilité sur l'auto-inflammation du méthane	142
2.2. Analyse de sensibilité sur l'auto-inflammation du gaz naturel	145
2.3. Analyse de sensibilité sur l'auto-inflammation du gaz naturel en présence d'hydrogène.....	148
Conclusions	155
Références	156

Dans ce chapitre seront rassemblés l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de ces travaux. La capacité du mécanisme GDF-Kin[®] 4 à simuler ces résultats sera évaluée, les améliorations qui y ont été apportées seront détaillées, et les performances du nouveau mécanisme développé seront enfin prouvées en regard de résultats expérimentaux issus de ces travaux et une partie de la base de non-régression développée par GDF SUEZ.

I. Evaluation du mécanisme GDF-Kin[®] existant

1.1 Historique de l'évolution de GDF-Kin[®]

Le modèle thermocinétique GDF-Kin[®] a été développé afin de comprendre les mécanismes de formation des émissions polluantes lors des procédés de combustion du gaz naturel, ainsi que de prédire l'influence des composés minoritaires du gaz sur ces mêmes procédés. Le développement de celui-ci a fait l'objet de plusieurs collaborations entre le Centre de Recherche et Innovation Gaz et Energies Nouvelles CRIGEN de GDF SUEZ et les laboratoires PC2A (Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère) et ICARE (Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement), dans le cadre de plusieurs thèses de doctorat.

La première version de GDF-Kin[®] a été mise au point pendant les travaux de thèse de Turbiez [Turbiez, 1998], à partir des travaux de Tan *et al.* [Tan, 1994]. Le mécanisme de Tan *et al.*, qui décrit l'oxydation d'un gaz combustible composé d'hydrocarbures de type C₁ à C₃, a été construit par regroupement de mécanismes individuels proposés par Dagaut *et al.* [Dagaut, 1991, Dagaut, 1992] pour la combustion du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propane et du propène. Ce modèle, comprenant 65 espèces et 453 réactions, a été validé expérimentalement dans le cadre de l'oxydation d'un gaz naturel synthétique CH₄/C₂H₆/C₃H₈ en milieu riche ($1 < \phi < 1,5$), au sein d'un réacteur parfaitement agité, pour des pressions comprises entre 0,1 et 1 MPa et des températures allant de 800 à 1300 K.

Les recherches de Turbiez *et al.* ont porté sur la mesure de profils de concentration d'espèces stables et réactives dans des flammes laminaires prémélangées de CH₄/O₂/Ar, CH₄/C₂H₆/O₂/Ar, CH₄/C₂H₆/C₃H₈/O₂/Ar, et CH₄/C₂H₆/C₃H₈/n-C₄H₁₀/i-C₄H₁₀/n-C₅H₁₂/i-C₅H₁₂/n-C₆H₁₄/O₂/Ar stabilisées à de basses pressions (0,0053 à 0,04 MPa) pour des richesses allant de 0,5 à 1,3. Cette étude a permis d'étendre la validité du mécanisme de Tan *et al.* en y ajoutant la chimie d'oxydation des hydrocarbures lourds de type C₄ à C₆ (n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀, n-C₅H₁₂, n-C₆H₁₄), le portant ainsi à 91 espèces et 653 réactions et donnant ainsi naissance à GDF-Kin[®] 1.

Le domaine de validation de GDF-Kin[®] 1 a par la suite été étendu par les études d'El Bakali *et al.* [El Bakali, 2004]. Cette nouvelle version du mécanisme, appelée GDFKin[®] 2 et comprenant 99 espèces et 671 réactions, a été validée expérimentalement à l'aide de mesures :

- de délais d'auto-inflammation du méthane et de mélanges CH₄/C₂H₆ en tube à choc, à pression atmosphérique pour des richesses allant de 0,5 à 1,5 [Burcat, 1971, Lifshitz, 1971, Crossley, 1972],
- de vitesses de flamme du méthane, de l'éthane et du propane à pression atmosphérique [Andrews et Bradley, 1972, Günther et Janisch, 1972, Norbert et Bend, 1993, Davis et Law, 1998],
- et de profils de fraction molaire des espèces formées dans des flammes plates prémélangées et en réacteur parfaitement agité [Turbiez, 1998, Turbiez, 2004, El Bakali, 2004].

La version 3 de GDF-Kin[®] a été développée par Pillier pendant les travaux de sa thèse, portant sur la mesure de profils de fraction molaire de NO et de °CH dans des flammes prémélangées de méthane, CH₄/C₂H₆, CH₄/C₃H₈, et CH₄/C₂H₆/C₃H₈ stabilisées à basse pression [Pillier, 2003]. Ce mécanisme a été construit en complétant la version précédente par l'ajout de la chimie des oxydes d'azote. La partie relative à la chimie du radical °CH du mécanisme de Dagaut *et al.* [Dagaut, 1998] a également été améliorée, ce qui a ainsi porté le mécanisme à 121 espèces et 883 réactions. En supplément des données expérimentales obtenues dans le cadre de la thèse, la nouvelle version du mécanisme a également été validée sur des résultats issus de la littérature portant sur les structures de flammes [Berg, 1998, Berg, 2000, Thoman et McIlroy, 2000].

La dernière version du mécanisme, GDFKin[®] 4, a été créée par la fusion de deux mécanismes distincts :

- Le mécanisme réactionnel proposé par Nicolle lors de son étude de la combustion du gaz naturel dans les conditions de combustion sans flamme [Nicolle, 2005], comprenant 122 espèces et 1037 réactions. Ce mécanisme a été validé pour des températures entre 800 et 1200 K, des pressions entre 0,001 et 0,1 MPa et des richesses comprises entre 0,1 et 10.
- Une version optimisée de GDF-Kin[®] 3 proposée par De Ferrières suite à une étude de flammes prémélangées de gaz naturel en mélange avec de l'hydrogène (0-60% d'hydrogène en fraction molaire) [De Ferrières, 2008]. Cette étude expérimentale a été effectuée pour une gamme de pressions allant de 0,0079 à 0,1 MPa, et des richesses allant de 0,64 à 1,35. Le mécanisme comprend 192 espèces et 1287 réactions. C'est le premier mécanisme permettant de reproduire l'effet de l'ajout d'hydrogène dans une flamme de gaz naturel. Ce mécanisme a été validé pour des températures entre 800 et 2000 K, des pressions comprises entre 0,003 et 0,2 MPa et des richesses allant de 0,3 à 2.

Le mécanisme GDF-Kin[®] 4 a donc été validé sur une large gamme de températures, de pressions et de richesses, dans le cas de réacteurs parfaitement agités, de tubes à choc, de flammes et de réacteurs à écoulement. Il est capable de reproduire l'effet de l'ajout d'hydrocarbures lourds (C₄-C₆) ou d'hydrogène dans l'oxydation du méthane aux hautes températures. Il intègre enfin une description complète de la chimie des oxydes d'azote, qui intègre les développements les plus récents comme par exemple la réactivité du radical NCN[°] [Lamoureux, 2010].

L'objectif de ce travail est ainsi d'étendre le domaine de validité du mécanisme GDF-Kin[®] aux domaines des hautes pressions (0,5 à 2,4 MPa) et basses températures (860 à 1000 K) par la révision des données cinétiques des réactions sensibles dans ces conditions, et la validation d'une nouvelle version du mécanisme sur des données issues d'une machine à compression rapide. Pour ce faire, différents mélanges gazeux de combustibles ont été étudiés à l'aide de ce dispositif expérimental : méthane, gaz naturel synthétique (CH₄/C₂H₆/C₃H₈), gaz naturel synthétique contenant des hydrocarbures lourds (C₄, C₅), mélanges gaz naturel/hydrogène, gaz naturel/CO, gaz naturel/CO₂, gaz naturel/H₂O, et gaz de synthèse (mélange CO/H₂). La nouvelle version du mécanisme comprend 192 espèces et 1287 réactions, et a été développée sur la base de la version GDF-Kin[®] 4. Celle-ci sera validée à partir des résultats expérimentaux de ce travail, mais il sera également vérifié que l'accord n'a pas été détérioré pour les bases de données expérimentales de validation des versions précédentes.

1.2 Insuffisances du mécanisme GDF-Kin[®] 4 dans les conditions de ce travail

Afin d'entamer ces travaux, les performances de la version 4 de GDF-Kin[®] ont été évaluées face à un échantillon de résultats expérimentaux obtenus en MCR lors de cette étude. Cette comparaison résultats expérimentaux-modélisation par GDF-Kin[®] 4 a été effectuée sur les mesures de délais d'auto-inflammation de mélanges gazeux à base de méthane et de gaz naturel. Pour des raisons de facilité de lecture, l'ensemble des résultats expérimentaux sera présenté en détail ultérieurement, conjointement avec les résultats de modélisation de la nouvelle version de GDF-Kin[®] développée dans le cadre de ces travaux.

La figure 1 présente la comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du méthane et du gaz naturel expérimentaux et modélisés à l'aide du mécanisme GDF-Kin[®] 4, à la stœchiométrie et à une richesse de 0,7. On voit que les délais d'auto-inflammation sont largement surestimés dans tous les cas d'un minimum de 25% pour le méthane jusqu'à un maximum de 200% pour le gaz naturel. Les déviations entre les résultats expérimentaux et de modélisation se trouvent plus prononcées aux basses températures et aux basses pressions. Il est à noter que bien que ne soient présentés ici que ces exemples, ces déviations sont communes à tous les mélanges étudiés dans le cadre de ces travaux.

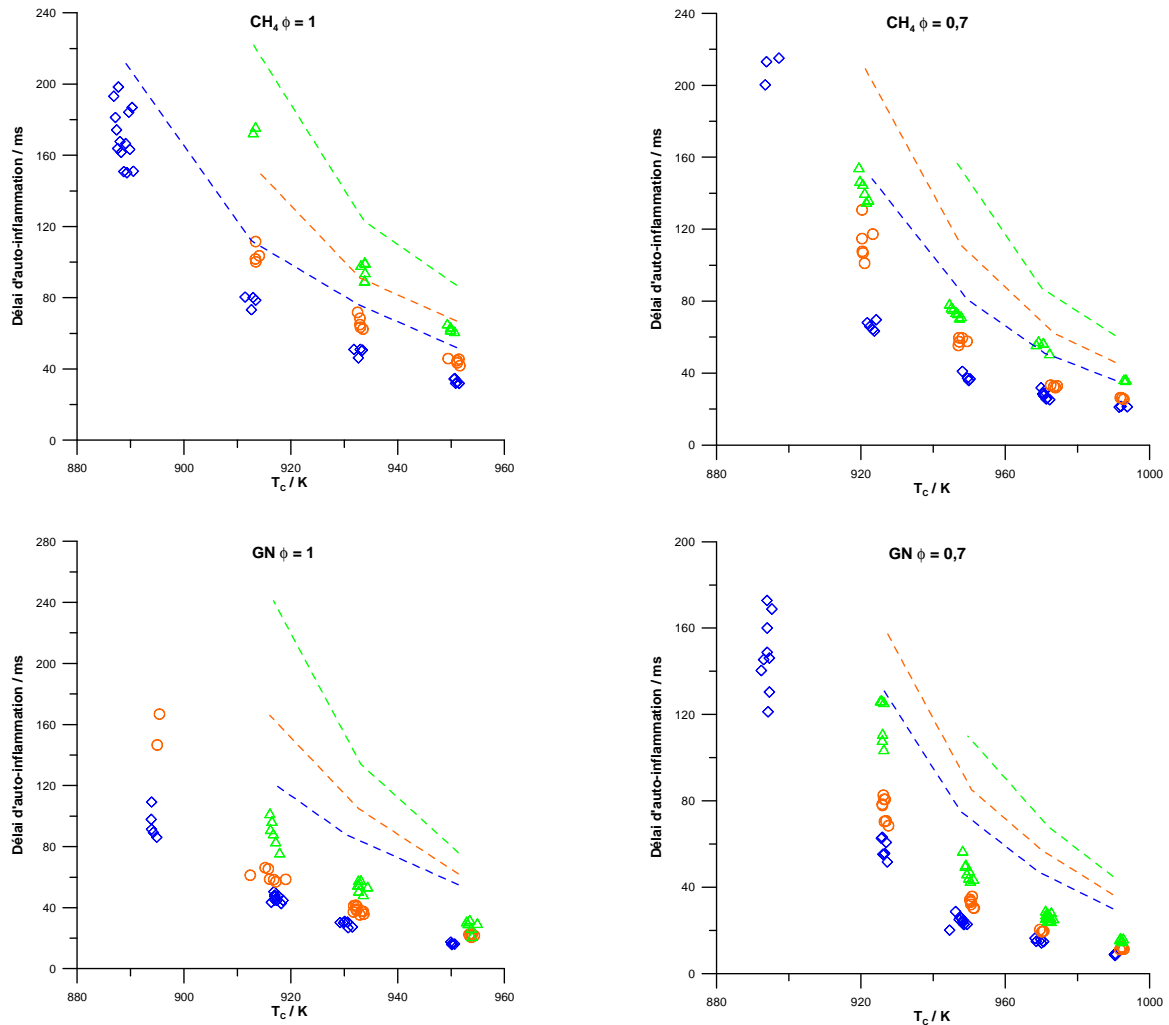


Figure 1. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation entre les résultats expérimentaux (symboles) et modélisés par GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

Il s'agira donc dans un premier temps d'évaluer les manques de GDF-Kin[®] 4 et les réactions pour lesquelles il est nécessaire de réviser les paramètres cinétiques. Celui-ci a en effet été validé pour des cas de hautes températures et de basses pressions. Les performances de la version ainsi modifiée de GDF-Kin[®] seront ensuite évaluées vis-à-vis du corpus de résultats expérimentaux obtenus dans ces travaux. Une vérification de la capacité de la version modifiée à prévoir les résultats issus de la base de non-régression sera ensuite effectuée pour une série de données représentatives. Une analyse détaillée de la réactivité des mélanges étudiés sera enfin proposée sur la base de résultats de modélisation.

1.3 Changements apportés au mécanisme

Afin de cibler les réactions susceptibles d'être responsables de l'important écart entre les résultats expérimentaux et modélisés, une brève étude bibliographique permet d'isoler les réactions qui ont l'effet le plus important sur le calcul de délai d'auto-inflammation. Une

analyse de sensibilité détaillée est par exemple présente dans les travaux de Heyne *et al.* [Heyne, 2008]. La liste des 25 réactions les plus sensibles dans le cas de l'étude d'un gaz naturel de synthèse en MCR extraite de ces travaux est reproduite au Tableau 1. Elle est en accord avec celle que l'on trouve dans le cas du méthane pur dans une publication de Healy *et al.* [Healy, 2010a]. Pour chacune de ces réactions, une comparaison entre les paramètres adoptés dans GDF-Kin[®] 4 et ceux préconisés dans les compilations de données cinétiques [Baulch, 2005] ou dans des publications récentes a été effectuée, et a amené à réviser les constantes cinétiques du mécanisme pour cinq réactions élémentaires.

Sensitive reactions, uncertainty factors u_j , and initial and optimised pre-exponential factors A_{init} and A_{opt} .

No.	Reaction	u_j	References	A_{init} mol cm ⁻³ s ⁻¹	A_{opt} mol cm ⁻³ s ⁻¹
32	O ₂ + CH ₂ O = HO ₂ + HCO	3.2	[29]	1.00 × 10 ¹⁴	1.00 × 10 ¹⁴
33	H + O ₂ + M = HO ₂ + M	3.2	[29]	2.80 × 10 ¹⁸	3.69 × 10 ¹⁸
34	H + 2O ₂ = HO ₂ + O ₂	3.2	[29]	2.08 × 10 ¹⁹	5.02 × 10 ¹⁹
38	H + O ₂ = O + OH	1.6	[30]	2.65 × 10 ¹⁶	3.29 × 10 ¹⁶
57	H + CH ₂ O(+M) = CH ₃ O(+M)	2.0	[29] ^{a,b}	5.40 × 10 ¹¹ /2.20 × 10 ³⁰	5.40 × 10 ¹¹ /2.20 × 10 ³⁰ ^c
85	2 OH(+M) = H ₂ O ₂ (+M)	2.5	[29] ^b	7.40 × 10 ¹³ /2.30 × 10 ¹⁸	1.75 × 10 ¹⁴ /5.05 × 10 ¹⁸
98	OH + CH ₄ = CH ₃ + H ₂ O	1.4	[30]	1.00 × 10 ⁸	1.00 × 10 ⁸
101	OH + CH ₂ O = HCO + H ₂ O	10.0	[30]	3.43 × 10 ⁹	8.05 × 10 ⁸
113	OH + C ₂ H ₆ = C ₂ H ₅ + H ₂ O	1.4	[30]	3.54 × 10 ⁶	4.16 × 10 ⁶
115	2 HO ₂ = O ₂ + H ₂ O ₂	1.4	[29]	1.30 × 10 ¹¹	1.88 × 10 ¹¹
116	2 HO ₂ = O ₂ + H ₂ O ₂	2.5	[29]	4.20 × 10 ¹⁴	6.44 × 10 ¹⁴
118	HO ₂ + CH ₃ = O ₂ + CH ₄	10.0	[30] ^a	1.00 × 10 ¹²	5.98 × 10 ¹²
119	HO ₂ + CH ₃ = OH + CH ₃ O	10.0	[30]	3.78 × 10 ¹³	3.04 × 10 ¹⁴
121	HO ₂ + CH ₂ O = HCO + H ₂ O ₂	3.2	[30]	5.60 × 10 ⁶	1.69 × 10 ⁷
144	CH ₂ (S) + O ₂ = H + OH + CO	2.0	[29]	2.80 × 10 ¹³	3.96 × 10 ¹³
157	CH ₃ + H ₂ O ₂ = HO ₂ + CH ₄	5.0	[31]	2.45 × 10 ⁴	2.02 × 10 ⁴
165	CH ₃ + C ₂ H ₆ = C ₂ H ₅ + CH ₄	1.6	[30]	6.14 × 10 ⁶	5.03 × 10 ⁶
170	CH ₃ O + O ₂ = HO ₂ + CH ₂ O	2.0	[29]	4.28 × 10 ⁻¹³	4.94 × 10 ⁻¹³
209	OH + C ₃ H ₈ = C ₃ H ₇ + H ₂ O	1.5	[32]	3.16 × 10 ⁷	2.88 × 10 ⁷
210	C ₃ H ₇ + H ₂ O ₂ = HO ₂ + C ₃ H ₈	5.0	[32]	3.78 × 10 ²	5.34 × 10 ²
225	CH ₃ O ₂ + CH ₃ = CH ₃ O + CH ₃ O	3.0	[31]	3.00 × 10 ¹³	7.24 × 10 ¹³
226	CH ₃ O ₂ + H ₂ O ₂ = CH ₃ O ₂ H + HO ₂	5.0	[31]	2.40 × 10 ¹²	3.09 × 10 ¹²
227	CH ₃ O ₂ + CH ₂ O = CH ₃ O ₂ H + HCO	5.0	[31]	2.00 × 10 ¹²	5.55 × 10 ¹²
228	CH ₃ O ₂ + CH ₄ = CH ₃ O ₂ H + CH ₃	5.0	[31]	1.80 × 10 ¹¹	8.31 × 10 ¹¹
232	C ₂ H ₆ + HO ₂ = C ₂ H ₅ + H ₂ O ₂	2.0	[30]	1.30 × 10 ¹³	1.65 × 10 ¹³

^a Reverse rate constant uncertainty factor taken.

^b Set of two reactions with pressure dependence (57a/57b and 85a/85b, respectively).

^c Set back to original value in optimised mechanism as the value differed very little.

Tableau 1. Liste des 25 réactions les plus sensibles pour le calcul du délai d'auto-inflammation du gaz naturel aux basses températures et aux hautes pressions dans une machine à compression rapide [Heyne, 2008].

Parallèlement, les réactions élémentaires associées à l'oxydation du monoxyde de carbone par les radicaux °OH et °HO₂ ont aussi fait l'objet d'un examen attentif. En effet, un réexamen des données expérimentales associées à ce système réactif ainsi qu'au gaz de synthèse a poussé à de nouvelles études théoriques [You, 2007, Yu, 2001]. Les données recommandées dans le cadre de ces études ont donc également été évaluées. Le mécanisme modifié est reproduit dans son intégralité en annexe III.

1.3.1. H° + CH₂O (+ M) → CH₃O° (+ M) (1)

La réaction (1) est largement décrite dans la littérature, bien qu'elle soit d'ordinaire écrite dans le sens inverse. Les paramètres cinétiques alors généralement utilisés dans les modèles thermocinétiques sont ceux suggérés par Baulch *et al.* [Baulch, 2005]. Ces auteurs recommandent des paramètres cinétiques pour la réaction de décomposition du radical méthoxy qui amènent pour la réaction telle qu'elle est déclarée dans GDF-Kin à une énergie d'activation de 2600 cal/mol. La figure 2 représente la comparaison des constantes de vitesses de la décomposition du radical méthoxy pour des différents mécanismes de la littérature. On retrouve ainsi pour la réaction (1), telle qu'elle est écrite dans GDF-Kin, cette énergie d'activation dans la plupart des modèles de la littérature [GRI3.0, Healy, 2010, Heyne, 2008],

quand bien même des paramètres pré-exponentiels différents peuvent être utilisés. La valeur de l'énergie d'activation de cette réaction dans GDF-Kin[®] 4 est de 26000 cal/mol, ce qui explique la grande divergence visible à la figure 2 entre les constantes calculées. Une énergie d'activation de 2600 cal/mol a donc été adoptée. L'effet de cette modification est variable, et surtout sensible dans le cas du méthane seul : les délais sont plus longs à richesse 1, et plus courts à richesse 0,7, aux hautes températures. Ceci est illustré à la figure 3.

Paramètres adoptés : $A = 5,40 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $n = 0,45$
 $E_A = 2600 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

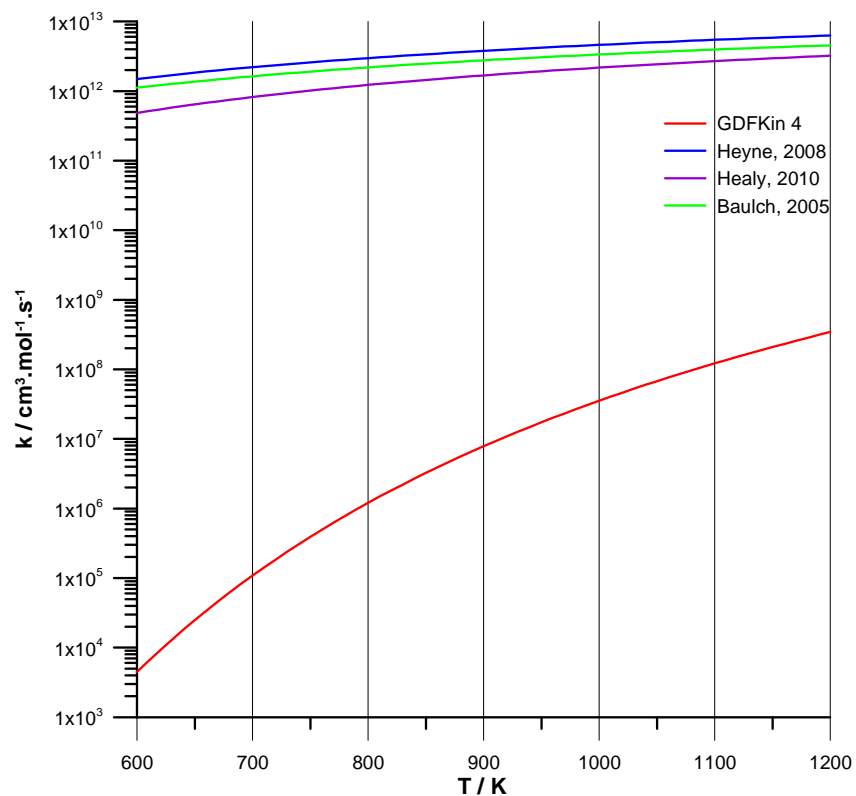


Figure 2. Comparaison de l'évolution des constantes de vitesse pour la réaction (1) du mécanisme GDF-Kin[®] 4 et des mécanismes de la littérature avec la température. Bleu : [Heyne, 2008], violet : [Healy, 2010], vert : [Baulch, 2005], rouge : GDF-Kin[®] 4.

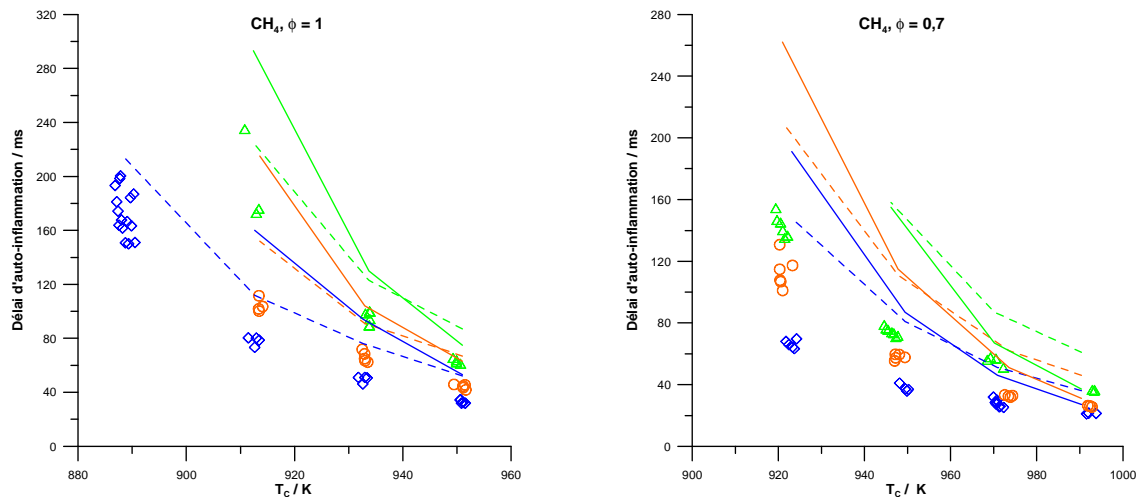


Figure 3. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du méthane modélisé par les mécanismes GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée) et GDF-Kin[®] 4 avec la modification (1) (ligne solide). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

1.3.2. $\text{HO}_2^\circ + \text{HO}_2^\circ = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (2)

La réaction (2) est considérée comme une des plus importantes sources de consommation du radical HO_2° et de formation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 aux basses températures et hautes pressions. Ceci en fait une réaction importante pour le développement de la ramification dégénérée des températures intermédiaires, qui se déclenche par la décomposition du peroxyde d'hydrogène en deux radicaux $^\circ\text{OH}$. Kappel *et al.* ont mesuré la constante de vitesse de la réaction (2) dans un tube à choc pour une gamme de température entre 800 et 1100 K [Kappel, 2002]. Les concentrations des radicaux $^\circ\text{OH}$, HO_2° et d' H_2O_2 ont été mesurées expérimentalement lors de la décomposition d' H_2O_2 par une technique de spectroscopie d'absorption dans l'UV. Ces résultats ont donc permis de définir deux jeux de paramètres cinétiques qui reproduisent la constante de vitesse expérimentale de la réaction (2). La réaction est alors déclarée deux fois dans le mécanisme, en tant que « duplicate ». Ces paramètres cinétiques sont utilisés notamment dans le mécanisme de la National University of Ireland, Galway (NUIG) [Healy, 2010]. On note sur la figure 4 que les paramètres recommandés par cette étude dévient largement de ceux utilisés dans GDF-Kin[®] 4 en dessous de 800 K. L'utilisation des paramètres cinétiques proposés par cette étude engendre une réduction sensible des délais calculés pour tous les mélanges étudiés, comme cela est illustré pour le gaz naturel à la figure 5.

Paramètres adoptés :

$A_1 = 1,94 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$A_2 = 1,03 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$n_1 = 0$	$n_2 = 0$
$E_{A1} = 1410 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_{A2} = 11000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

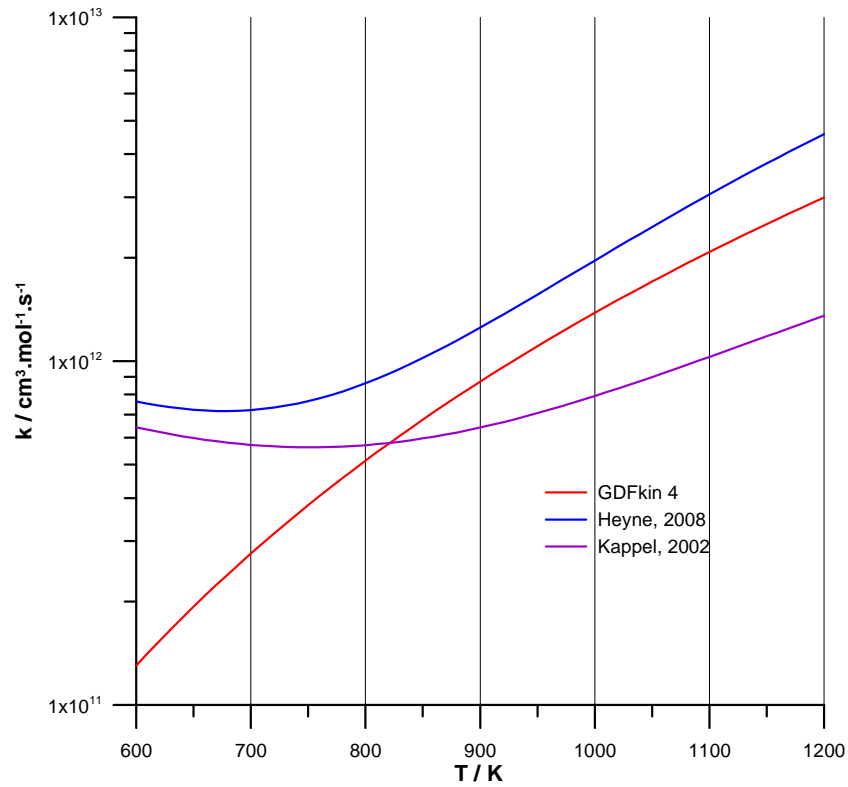


Figure 4. Comparaison de l'évolution des constantes de vitesse du mécanisme GDF-Kin[®] 4 et des mécanismes dans littérature avec la température pour la réaction (2). Bleu : [Heyne, 2008], violet : [Kappel, 2002], rouge : GDF-Kin[®] 4.

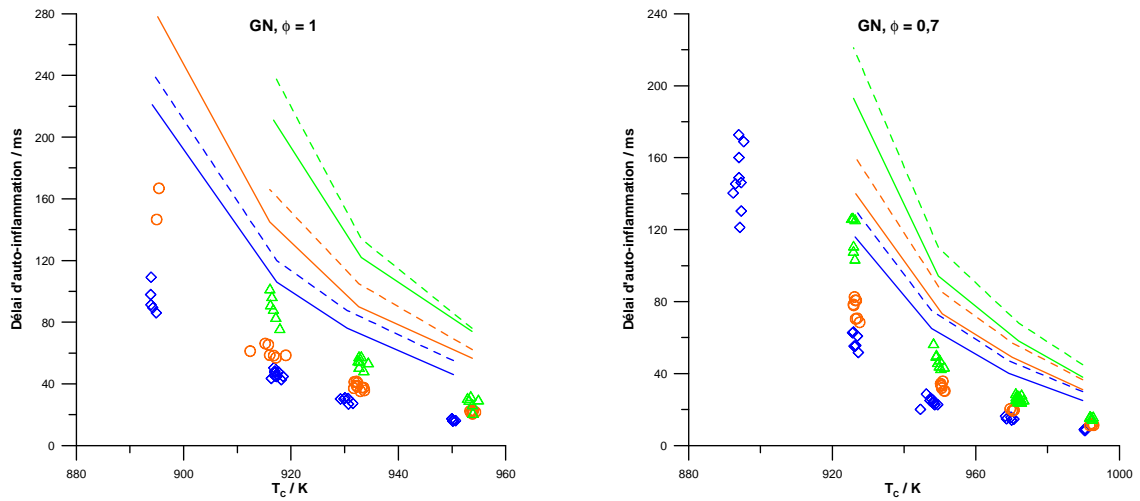


Figure 5. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel modélisé par les mécanismes GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée) et GDF-Kin[®] 4 avec la modification (2) (ligne solide). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

1.3.3 $\text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M}) = 2^\circ\text{OH} (+\text{M})$ (3)

La réaction (3) est de grande importance pour la prédiction de délais d'auto-inflammations en MCR, puisque c'est elle qui provoque la ramification aux températures intermédiaires en décomposant l'agent de ramification dégénérée H_2O_2 et en formant par la même occasion deux radicaux $^\circ\text{OH}$. Elle a récemment fait l'objet d'une étude exhaustive par Troe [Troe, 2011]. A l'aide d'une compilation de résultats provenant de la littérature, l'auteur propose une nouvelle expression à même de décrire de vastes domaines de température et de pression. On note effectivement une importante disparité des valeurs de constantes disponibles dans la littérature, comme l'illustre la figure 6. La constante adoptée dans GDF-Kin[®] 4 est à ce titre faible, tandis que la recommandation de Troe *et al.* est sensiblement plus élevée. Logiquement, cette modification réduit les délais calculés dans toutes les conditions étudiées, comme illustré dans le cas du gaz naturel à la figure 7.

Paramètres adoptés : $A = 2,00 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $n = 0,9$
 $E_A = 48700 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

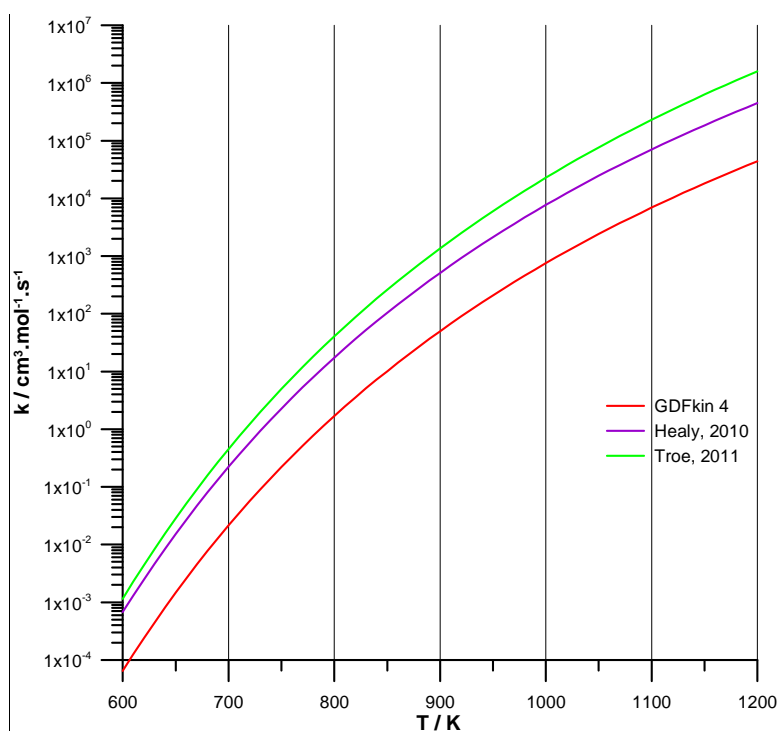


Figure 6. Comparaison de l'évolution des constantes de vitesse du mécanisme GDF-Kin[®] 4 et issues de la littérature avec la température pour la réaction (3). Violet : [Healy, 2010], vert : [Troe, 2011], rouge : GDF-Kin[®] 4.

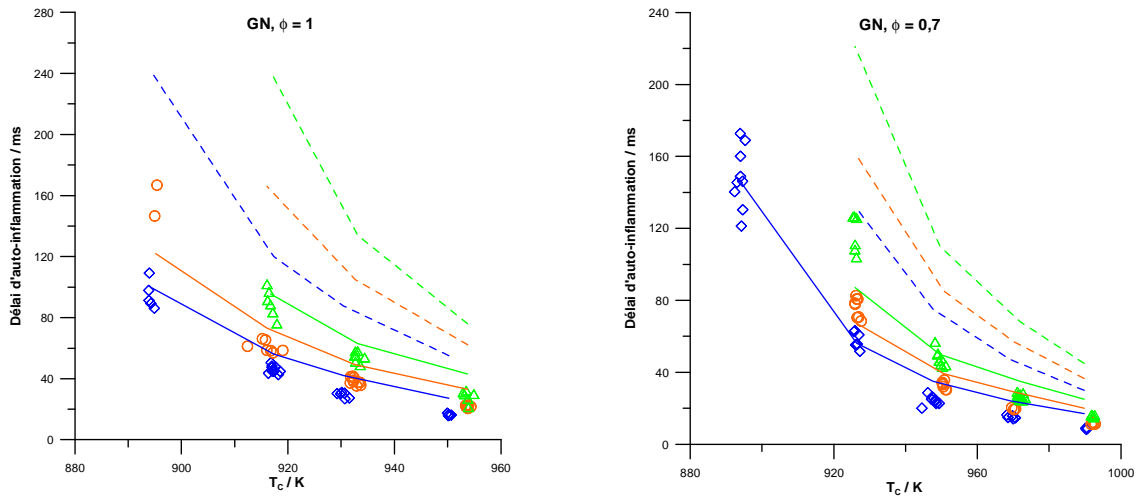


Figure 7. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel modélisé par les mécanismes GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée) et GDF-Kin[®] 4 avec la modification (3) (ligne solide). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

1.3.4. $C_2H_6 + HO_2^\circ = {}^\circ C_2H_5 + H_2O_2$ (4)

Aguilera-Iparraguirre *et al.* ont étudié la réaction (4) d'arrachement d'un atome d'hydrogène sur une série d'alcanes par le radical HO_2° à l'aide de calculs de chimie théorique [Aguilera-Iparraguirre, 2008]. Des valeurs sont proposées pour calculer les paramètres d'Arrhenius dans le cas des différentes configurations possibles pour les atomes d'hydrogène. Nous avons choisi ces paramètres pour calculer les coefficients pour C_2H_6 dans notre mécanisme actuel. La réaction (4) est également décrite dans la compilation de données cinétiques de Baulch *et al.* [Baulch, 1992]. Une comparaison des constantes de vitesse calculées selon ces différentes sources est présentée à la figure 8. On note que la constante calculée selon les recommandations d'Aguilera-Iparraguirre *et al.* est supérieure aux autres, ce qui est en accord avec le fait que le modèle prédise des délais plus courts une fois qu'elle est substituée à la valeur précédente.

Paramètres adoptés :

$$A = 6,92 \times 10^1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$n = 3,61$$

$$E_A = 16900 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

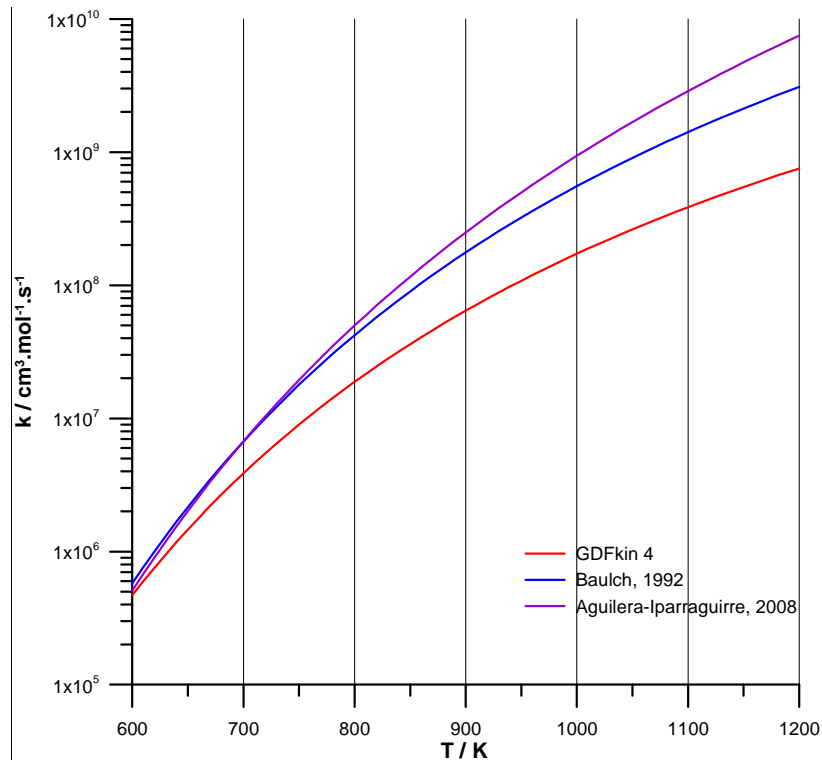


Figure 8. Comparaison de l'évolution des constantes de vitesse du mécanisme GDF-Kin[®] 4 et des mécanismes dans littérature avec la température pour la réaction (4). Bleu : [Baulch, 1992], violet : [Aguilera- Iparraguirre, 2008], rouge : GDF-Kin[®] 4.

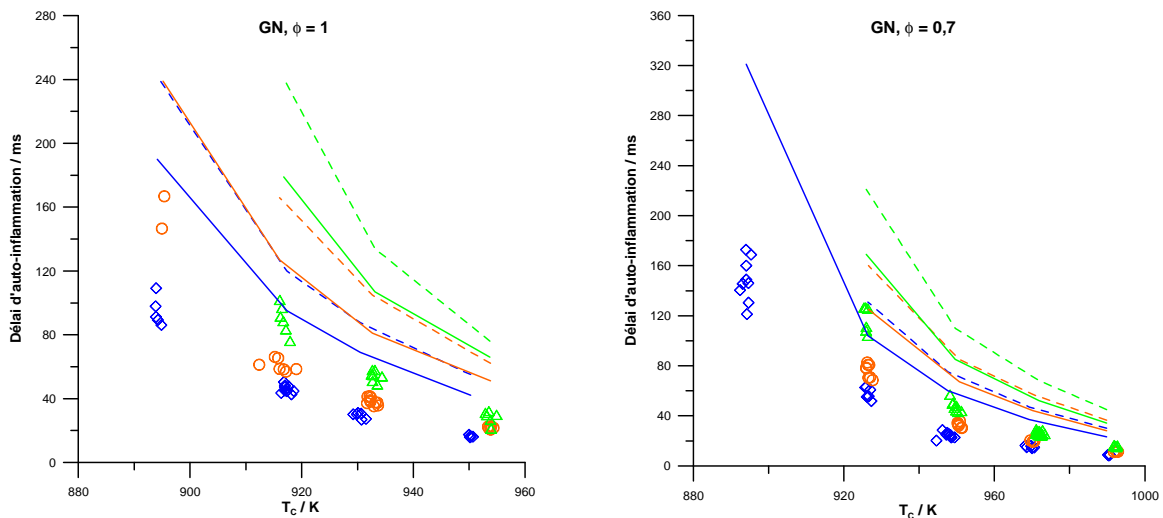


Figure 9. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel modélisé par les mécanismes GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée) et GDF-Kin[®] 4 avec la modification (4) (ligne solide). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

1.3.5. $C_3H_8 + HO_2^\circ = n^\circ C_3H_7 + H_2O_2$ et $C_3H_8 + HO_2^\circ = i^\circ C_3H_7 + H_2O_2$ (5a et 5b)

Les paramètres recommandés par Aguilera- Iparraguirre *et al.* ont également été appliqués dans le cas des réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène sur la molécule de propane pour donner les radicaux n-propyl (5a) et isopropyl (5b). On note à l'aide de la comparaison

exposée figure 10 que les constantes calculées avec ces paramètres sont inférieures à celles obtenues à l'aide des paramètres provenant de GDF-Kin[®] 4. Ceci se traduit par le fait que globalement, le mécanisme GDF-Kin[®] 4 prédit des délais d'auto-inflammation plus longs avec cette modification que sans pour le gaz naturel, comme on l'observe à la figure 11. Il est cependant plus logique d'adopter cette modification par souci de cohérence avec la modification précédente.

Paramètres adoptés :

	réaction (5a)	réaction (5b)
	$A = 4,08 \times 10^1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$A = 6,32 \times 10^1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$n = 3,59$	$n = 3,37$
	$E_A = 17200 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_A = 13700 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

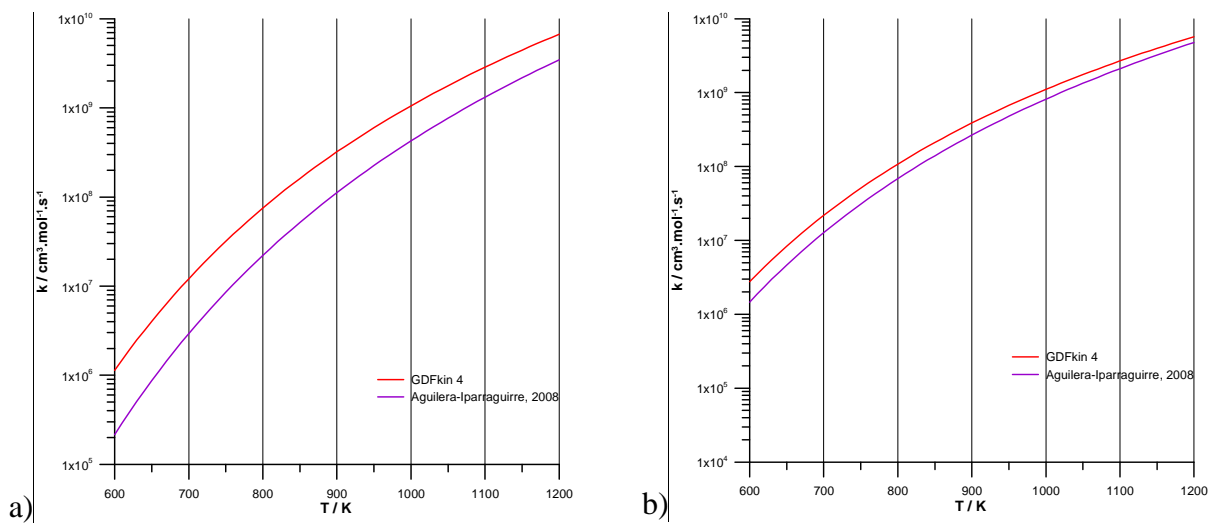


Figure 10. Comparaison de l'évolution des constantes de vitesse du mécanisme GDF-Kin[®] 4 et issues de la littérature avec la température pour la réaction (5). Violet : [Aguilera-Iparraguirre, 2008], vert : [USC], rouge : GDF-Kin[®] 4.

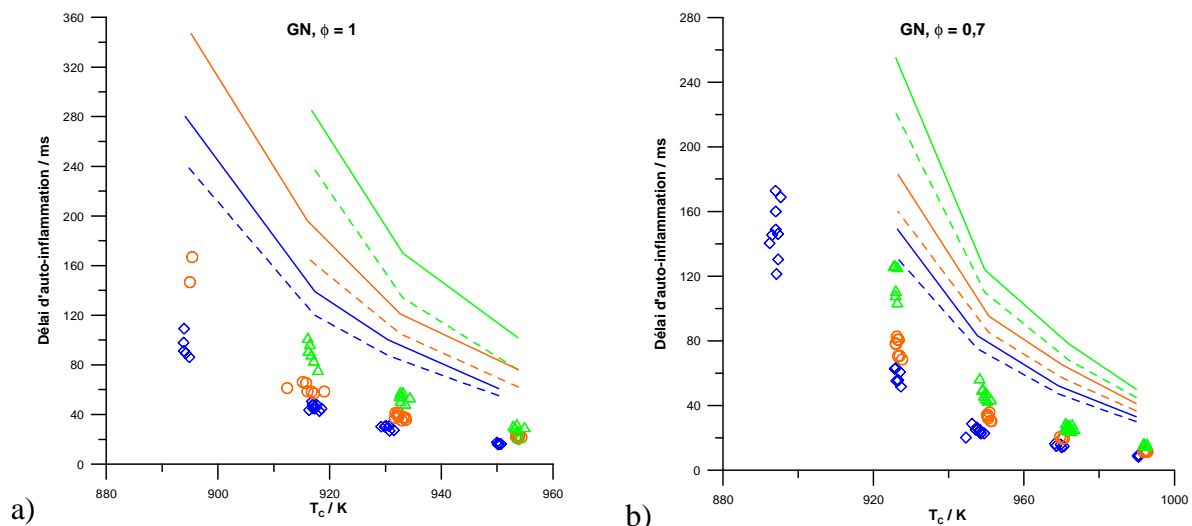
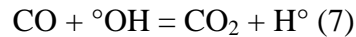
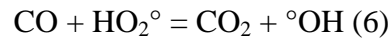


Figure 11. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel modélisé par les mécanismes GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée) et GDF-Kin[®] 4 avec la modification (5) (ligne solide). $P_0 = 107 \text{ kPa}$ (bleu), $P_0 = 93 \text{ kPa}$ (orange), $P_0 = 80 \text{ kPa}$ (vert).

1.3.6. $\text{CO} + \text{HO}_2^\circ = \text{CO}_2 + ^\circ\text{OH}$ (6)

Dans notre domaine de températures et de pressions, il est reconnu que les deux réactions principales pour l'oxydation du monoxyde de carbone sont :



Le rôle de la réaction (6) est à ce titre d'autant plus important aux basses températures et hautes pressions, où le radical HO_2° est présent en quantités importantes [Mittal, 2007]. La réaction $\text{H}^\circ + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^\circ + \text{M}$ y est en effet dominante par rapport à la réaction de ramification des hautes températures $\text{H}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow ^\circ\text{OH} + \text{O}^\circ$.

Les paramètres de la réaction (6) dans le mécanisme GDF-Kin[®] 4 sont ceux proposés par Baulch *et al.* [Baulch, 1973]. Ces paramètres sont également utilisés dans le mécanisme GRI 3.0, et dans celui développé par Heyne *et al.* [GRI 3.0, Heyne, 2008]. Mittal *et al.* ont quant à eux suggéré que le facteur pré-exponentiel proposé par Baulch pour cette réaction est très élevé et proposent une valeur 10 fois plus petite. Cette hypothèse est confirmée par une étude *ab initio* de You et Wang [You, 2007], qui fournissent une corrélation permettant de calculer la constante de vitesse de cette réaction entre 300 et 2500 K. Les constantes de vitesse calculées à l'aide des deux jeux de paramètres cinétiques sont représentées à la figure 12. Ces paramètres ont été adoptés dans les mécanismes de Healy *et al.* [Healy, 2010] et de l'University of Southern California (USC) [USC]. On voit à la figure 13 que cette modification produit des délais d'auto-inflammation plus longs que ceux calculés par GDF-Kin[®] 4 et les résultats expérimentaux pour un mélange Gaz Naturel/CO.

Paramètres adoptés :

$$A = 1,57 \times 10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$
$$n = 2,18$$
$$E_A = 17900 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

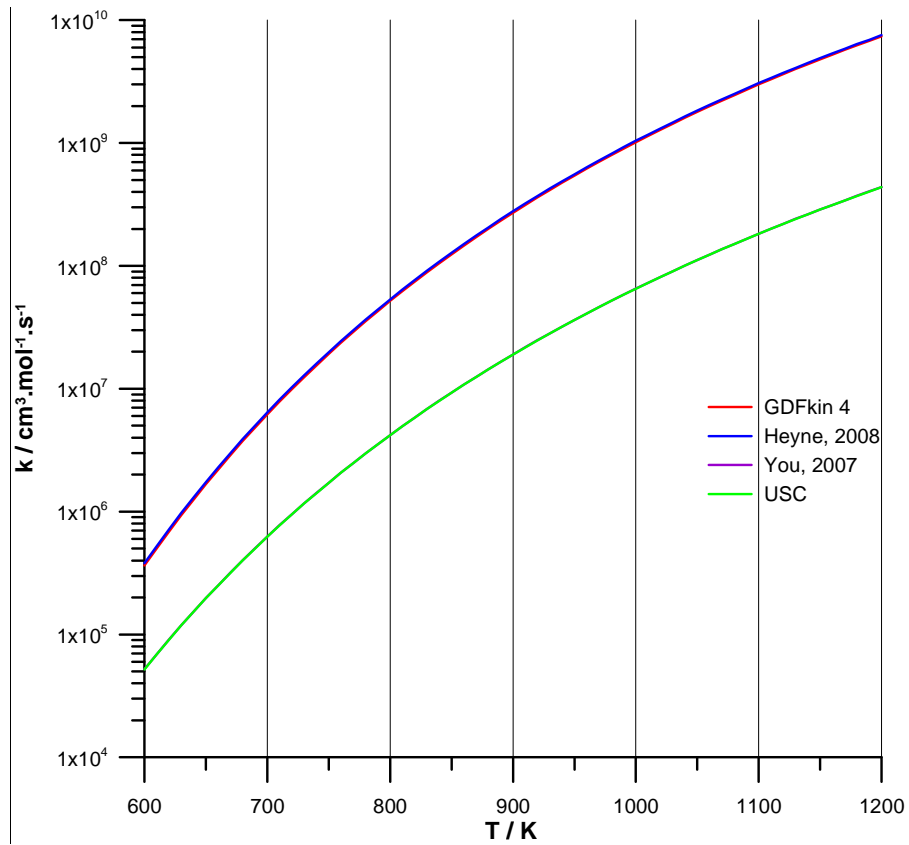


Figure 12. Comparaison de l'évolution des constantes de vitesse du mécanisme GDF-Kin® 4 et des mécanismes dans littérature avec la température pour la réaction (5). Bleu : [Heyne, 2008], violet : [Healy, 2010], vert : [USC], rouge : GDF-Kin® 4.

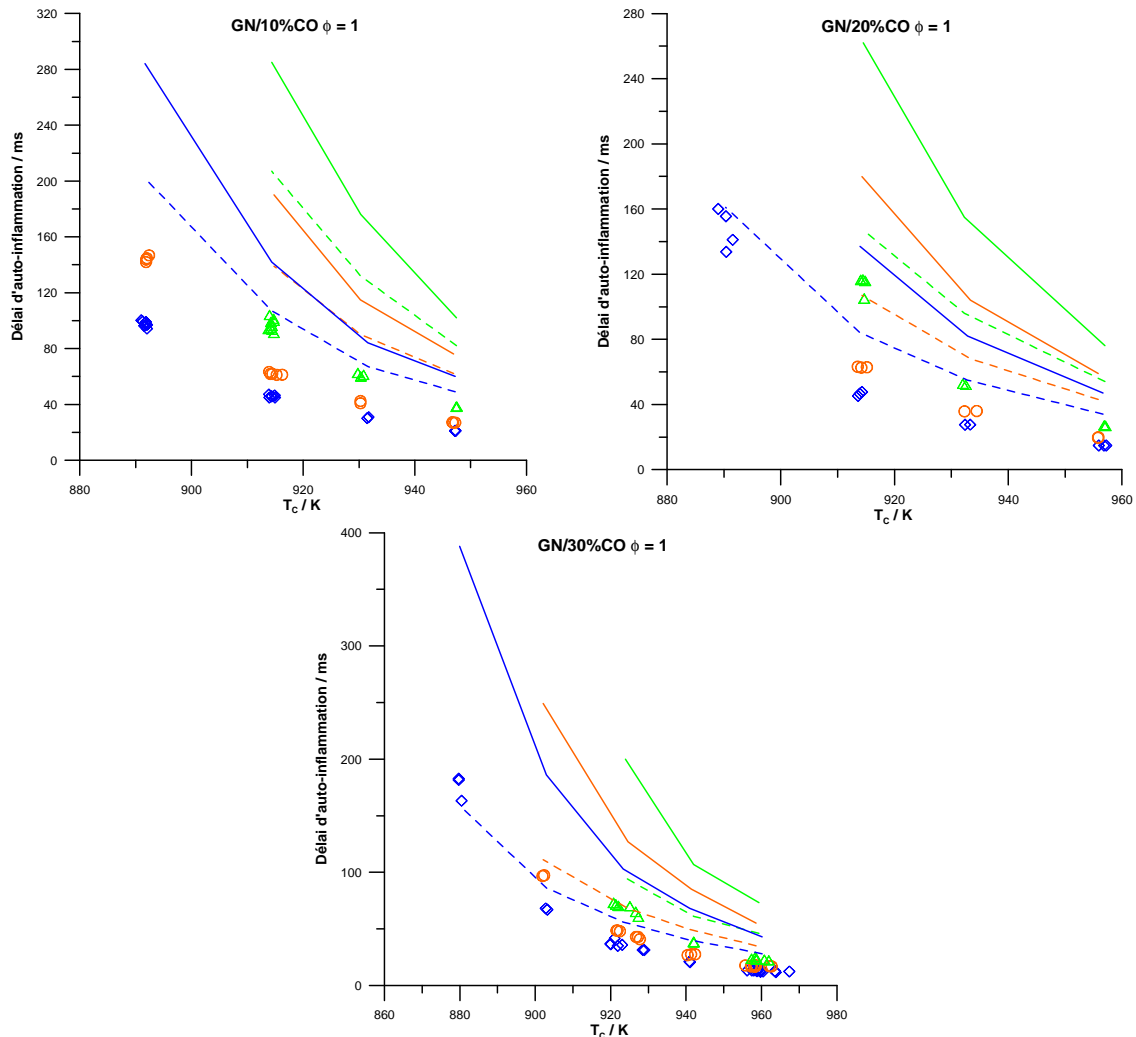


Figure 13. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel en mélange avec le monoxyde de carbone modélisé par les mécanismes GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée) et GDF-Kin[®] 4 avec la modification (5) (ligne solide). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

1.3.7. $\text{CO} + \text{}^\circ\text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}^\circ$ (7)

Les travaux récents sur l'auto-inflammation du gaz de synthèse (cf. le chapitre 2.3 de ce manuscrit) ont amené à une réévaluation des constantes cinétiques de l'oxydation du monoxyde de carbone. Il semble que la réaction (7) ait peu d'influence aux hautes pressions, toutefois elle constitue aux basses pressions une source d'hydrogène atomique qui est susceptible de réagir pour former des radicaux hydroperoxydes [Kim, 1994, Mueller, 1994]. Joshi et Wang [Joshi et Wang, 2006] ont proposé des nouveaux coefficients pour la réaction (7) sur la base des études ab initio de Yu *et al.* [Yu, 2001]. Ces paramètres cinétiques ont été validés sur les données expérimentales dans la littérature sur une large gamme de température (80-2500 K) et de pression ($1,3 \cdot 10^{-4}$ - 0,8 MPa). Leurs résultats ont par ailleurs été confirmés par Davis *et al.*, Mueller *et al.* [Davis, 2005, Mueller, 1999], et ont été intégrés dans le mécanisme de l'USC [USC]. Les paramètres cinétiques présents dans GDF-Kin[®] 4 pour cette réaction sont ceux issus des travaux de Warnatz en 1984 [Warnatz, 1984]. Nous avons donc choisi de tester les nouveaux coefficients de Joshi et Wang. Une comparaison des constantes calculées est présentée à la figure 14. La figure 15 montre l'effet du changement des

paramètres cinétiques sur la prévision des délais d'un mélange Gaz Naturel/CO. On peut noter que le changement seul des paramètres de la réaction 7 n'influence pas sur les prédictions de GDF-Kin[®] 4. Par contre, en conjonction avec toutes les modifications suscitées, les modifications 6 et 7 améliorent la prédiction des délais d'auto-inflammation pour les mélanges gaz naturel/CO. Ces changements ont un effet quasi-nul sur la prédiction des délais d'auto-inflammation des autres mélanges.

Paramètres adoptés :

$A_1 = 7,05 \times 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$A_2 = 5,76 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$n_1 = 2,053$	$n_2 = -0,664$
$E_{A1} = 356 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_{A2} = 332 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

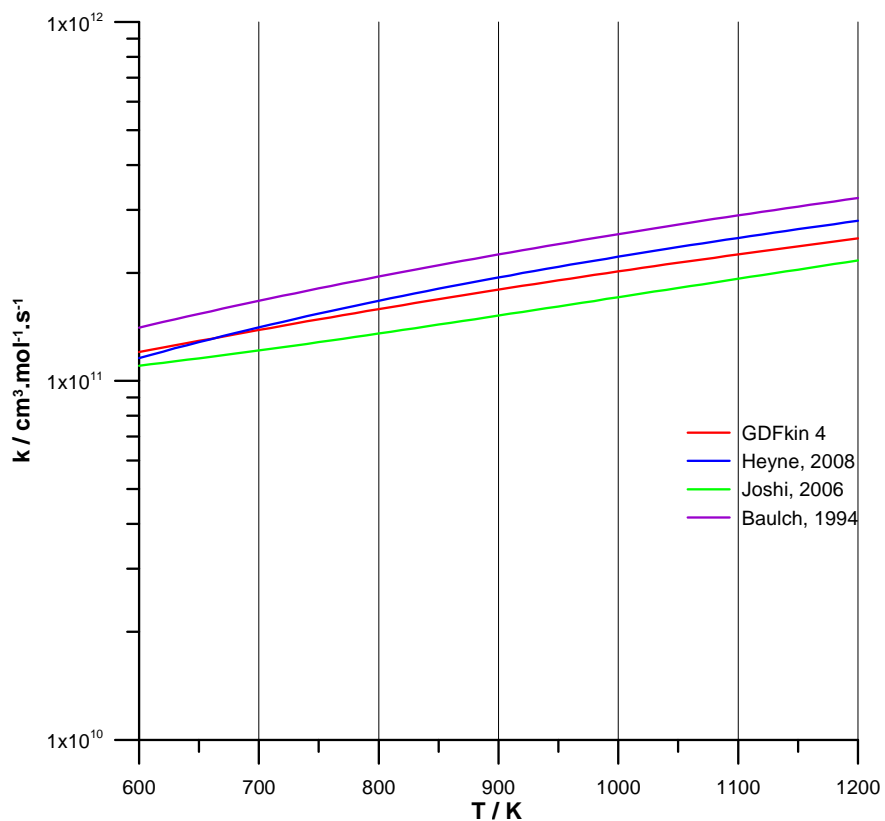


Figure 14. Comparaison de l'évolution des constantes de vitesse du mécanisme GDF-Kin[®] 4 et des mécanismes dans littérature avec la température pour la réaction (6). Bleu : [Heyne, 2008], vert : [Joshi, 2006], violet : [Baulch, 1994], rouge : GDF-Kin[®] 4.

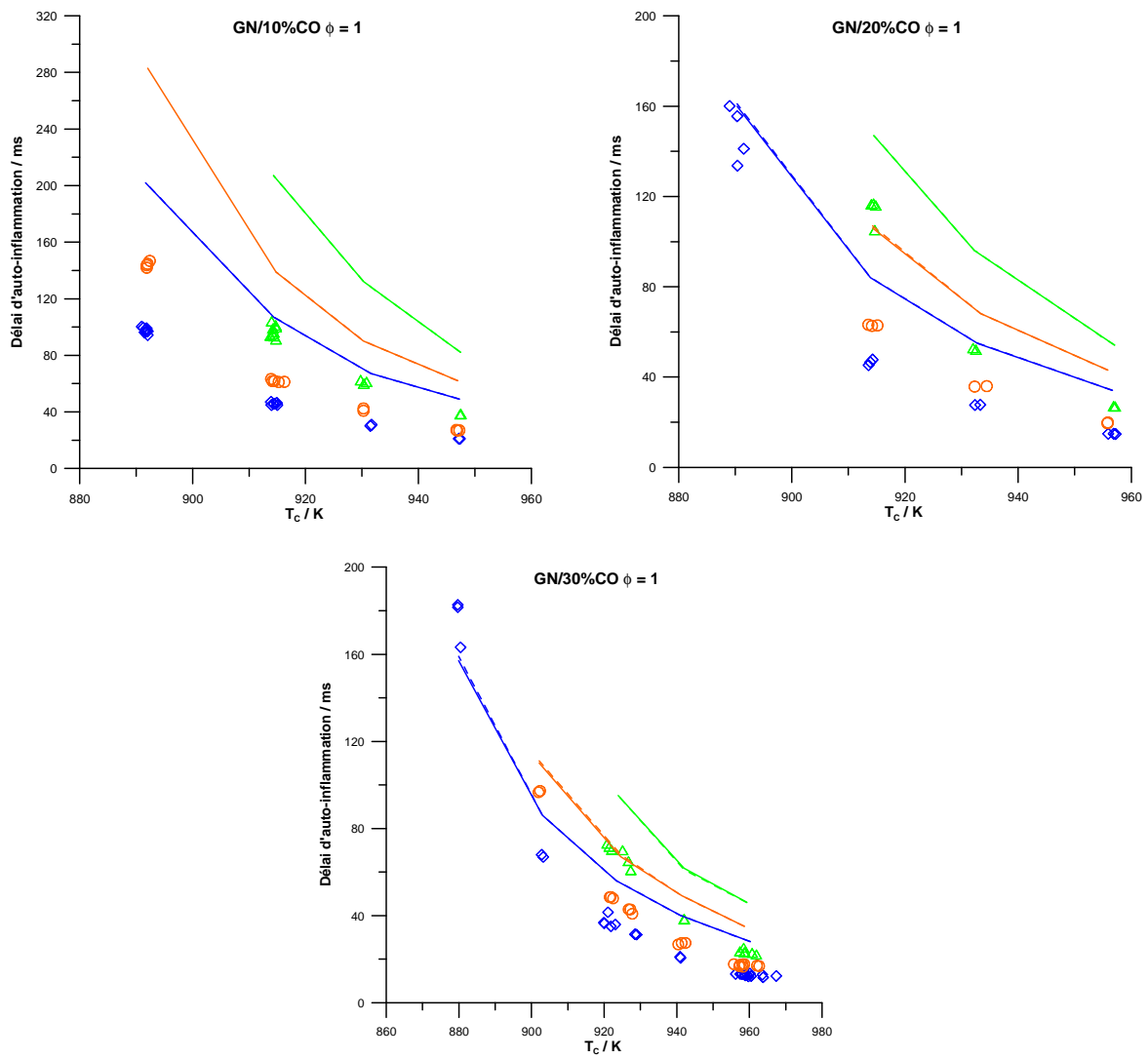


Figure 15. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel modélisé par le mécanisme GDF-Kin@ 4 (ligne pointillée) et le GDF-Kin@ 4 avec la modification (5) (ligne solide). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

1.4 Validation du nouveau mécanisme et comparaison avec GDF-Kin[®] 4

1.4.1 Validation sur nos résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux obtenus lors de ces travaux seront ici exposés de manière exhaustive, regroupés suivant plusieurs sections relevant de l'effet des paramètres variés : tout d'abord la température, puis la pression, la richesse et enfin la proportion d'additif.

a) Effet de la température

L'effet de la température et de la pression sur les délais d'auto-inflammation des hydrocarbures ont été largement étudiés dans la littérature. D'après la loi d'Arrhenius, si l'on considère une réaction globale de combustion, le délai d'auto-inflammation d'un combustible peut être considéré comme variant selon une fonction exponentielle de la température. Ceci est pourtant contredit dans des cas de comportements non-Arrhenius comme le CNT (Coefficient Négatif de Température) qui est observé dans le cas de certaines molécules comme les alcanes à longue chaîne. Dans le cas d'un mélange d'hydrocarbures, le délai d'auto-inflammation est une fonction non-linéaire des concentrations des différents hydrocarbures [Vanhove, 2004]. Pendant ces travaux de thèse, ces effets ont également été étudiés pour plusieurs mélanges basés sur des compositions classiques de gaz naturels, mais aussi d'autres mélanges gazeux combustibles. Les détails des conditions expérimentales abordées sont présentés dans l'annexe I. Pour tous les mélanges et les conditions étudiées, les délais d'auto-inflammation diminuent avec l'augmentation de la température : Aucune zone de CNT n'a été constatée.

On peut noter pour tous les mélanges gazeux que les délais d'auto-inflammation aux basses températures sont moins reproductibles : ceci peut s'expliquer par les importantes pertes thermiques dans la chambre de combustion après la fin de compression, lorsque les délais deviennent longs. On sort alors des hypothèses d'un cœur adiabatique qui ne serait pas affecté par les pertes thermiques. Dans le cas d'un comportement « Arrhenius » comme celui observé pour les mélanges étudiés dans ces travaux, cela se traduit par une plus grande dispersion des résultats expérimentaux. C'est pourquoi on considère généralement qu'une valeur de 200 ms est la limite haute des mesures de délais fiables en MCR.

Les figures 16 à 22 présentent les comparaisons de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation de tous les mélanges étudiés, expérimentaux et modélisés à l'aide de GDF-Kin[®] 4 et du nouveau mécanisme.

Méthane

La prédiction des délais d'auto-inflammation du méthane à la richesse 1 et 0,7 est largement améliorée par rapport à GDF-Kin[®] 4. Les délais d'auto-inflammation sont reproduits pour toutes les conditions étudiées.

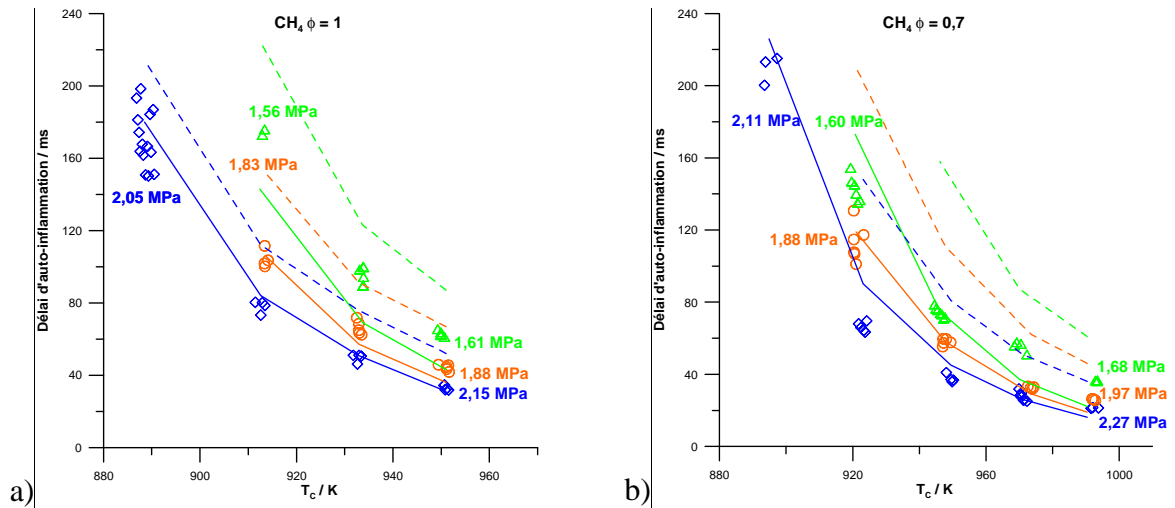


Figure 16. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation entre les résultats expérimentaux (symbole) et ceux de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin® 4 (ligne pointillée). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

Gaz naturel

Dans le cas du gaz naturel synthétique méthane/éthane/propane (89/9/2), le nouveau mécanisme reproduit nettement mieux les résultats expérimentaux que GDF-Kin® 4 pour les trois pressions initiales et deux richesses étudiées, comme cela est illustré à la figure 17.

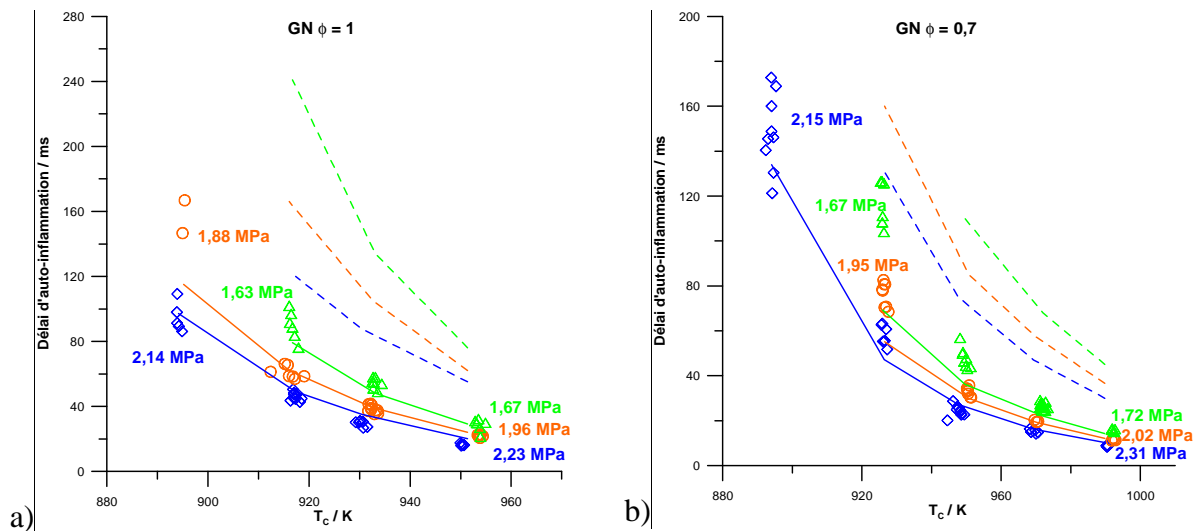


Figure 17. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation entre les résultats expérimentaux (symbole) et ceux de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin® 4 (ligne pointillée). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

Gaz naturel/hydrogène

Les délais d'auto-inflammation pour les mélanges gaz naturel/H₂ sont eux aussi bien mieux prédits par le nouveau mécanisme que par GDF-Kin[®] 4. Les délais calculés sont toutefois surestimés, en particulier dans le cas des fractions molaires les plus grandes en hydrogène.

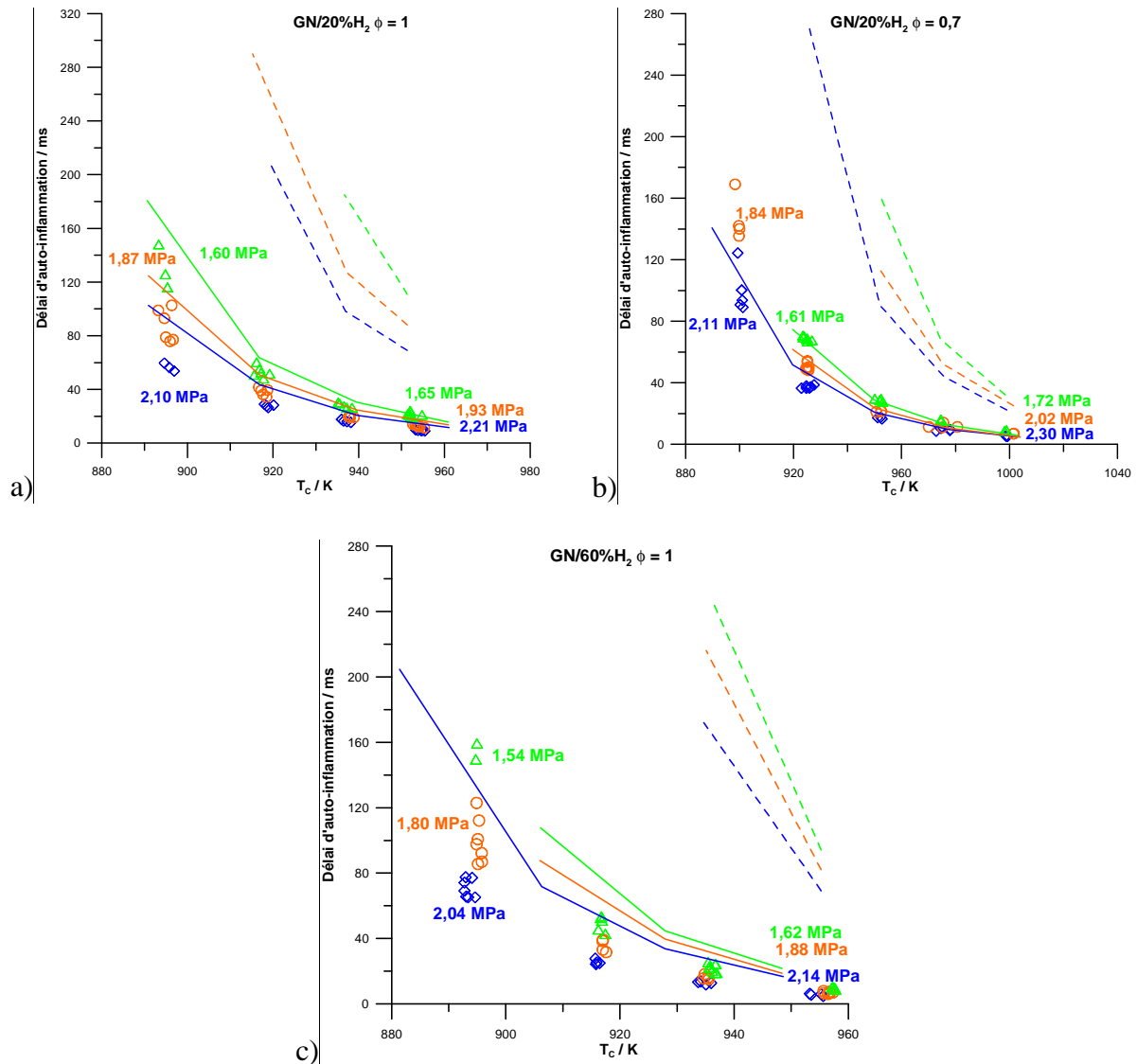


Figure 18. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation entre les résultats expérimentaux (symboles) et ceux de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée). P₀ = 107 kPa (bleu), P₀ = 93 kPa (orange), P₀ = 80 kPa (vert).

Gaz naturel/CO

Pour les mélanges gaz naturel/monoxyde de carbone, les délais d'auto-inflammation sont dans l'ensemble bien reproduits, bien que les délais aux plus hautes pressions soient légèrement surestimés. On peut noter que les modifications apportées à GDF-Kin[®] 4 ont un effet important sur l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation.

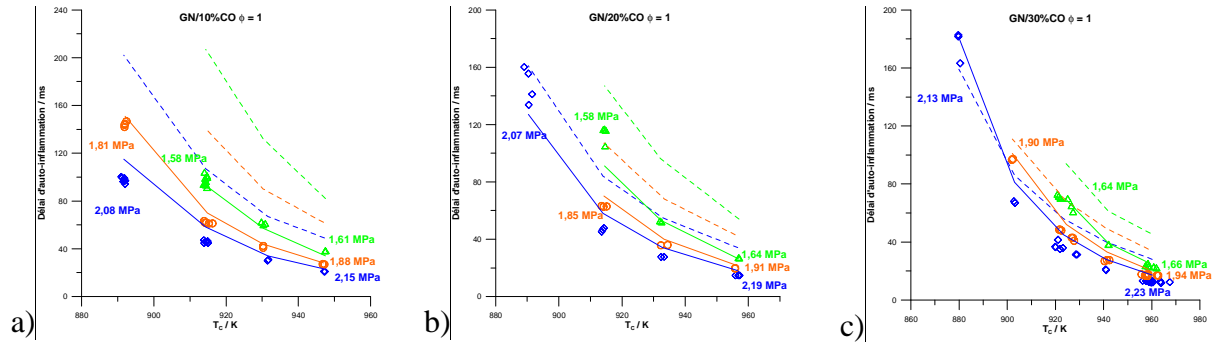


Figure 19. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation entre les résultats expérimentaux (symbole) et ceux de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

Gaz naturel/CO₂

Dans le cas des mélanges de gaz naturel avec du dioxyde de carbone, les délais d'auto-inflammation sont bien reproduits pour les pressions initiales de 107 et 93 kPa. Ils sont cependant légèrement sous-estimés pour la pression initiale de 80 kPa, avec les mélanges stœchiométriques.

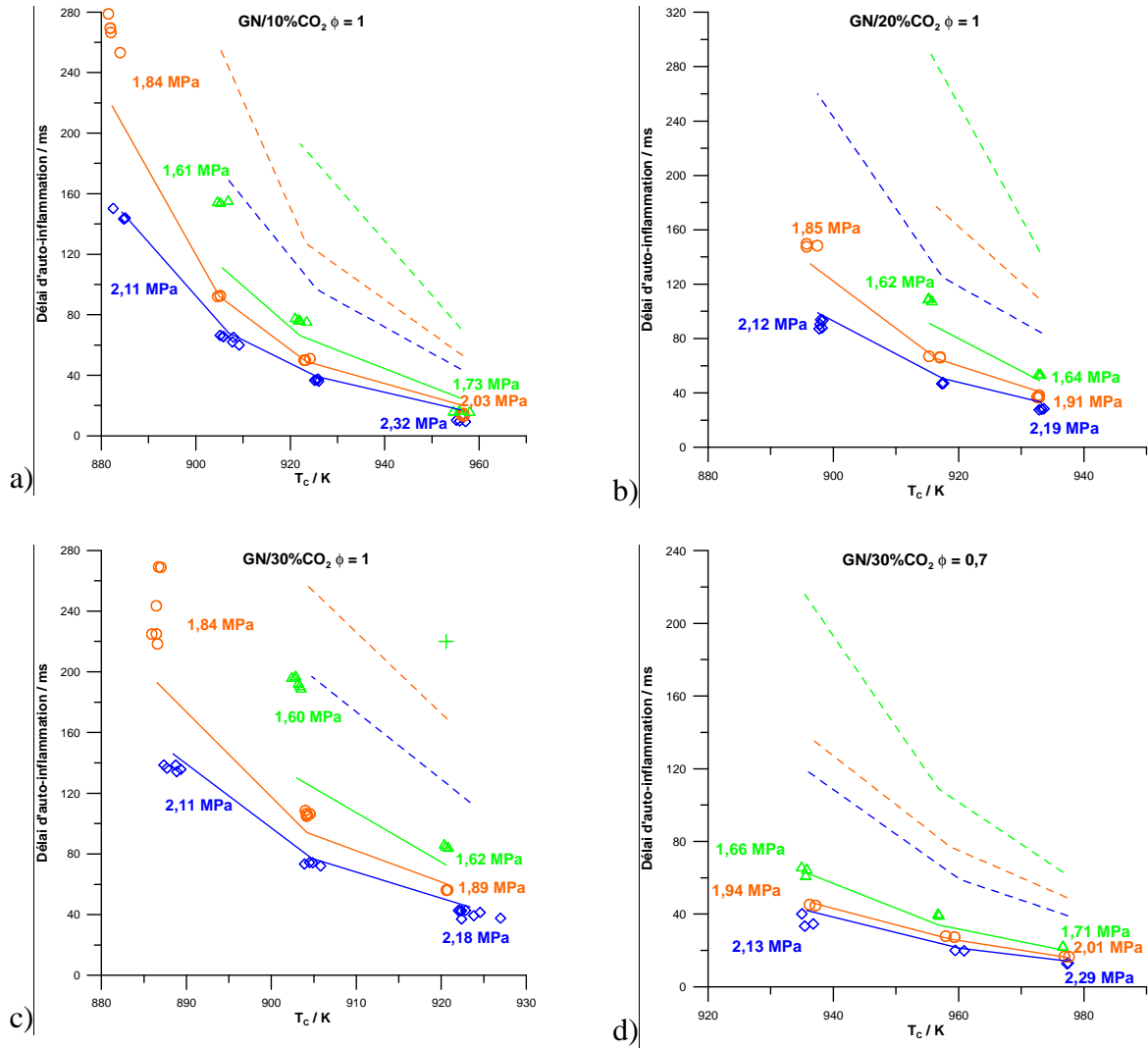


Figure 20. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation entre les résultats expérimentaux (symbole) et ceux de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin@ 4 (ligne pointillée). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

Gaz naturel/eau

Le nouveau mécanisme prédit des délais d'auto-inflammation légèrement plus longs que ceux mesurés dans le cas des mélanges gaz/naturel/eau. C'est particulièrement notable dans le cas des plus hautes pressions étudiées.

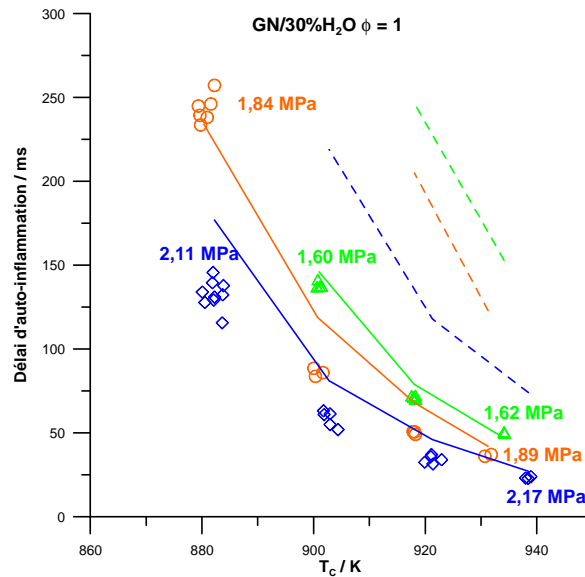


Figure 21. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation entre les résultats expérimentaux (symbole) et ceux de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin® 4 (ligne pointillée). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

Gaz naturel « lourd » (de type B)

Les délais d'auto-inflammation d'un mélange représentatif d'un gaz naturel « lourd » (ou de type B) ont également été mesurés dans le cadre de ces travaux. Ce mélange est un mélange $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}/i\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{N}_2$ de composition 87,9/7,3/2,9/0,7/0,8/0,1/0,1/0,2 en fraction molaire. Ni le mécanisme GDF-Kin® 4, ni le nouveau mécanisme ne contiennent de sous-mécanisme pour l'oxydation de l'isobutane, du n -butane, de l'isopentane ou du n -pentane aux basses températures. Il est donc logique que les délais d'auto-inflammation du gaz naturel lourd ne soient pas précisément reproduits pour les deux richesses étudiés. Le nouveau mécanisme reproduit toutefois les délais expérimentaux bien mieux que GDF-Kin® 4, avec un facteur 2 d'écart dans le pire des cas et une erreur de 20% dans le meilleur des cas. Il est évident que le développement d'un sous-mécanisme de basses températures pour ces composés permettrait d'améliorer l'accord, mais il n'a pas été possible d'effectuer ce travail dans le temps imparti pour cette thèse.

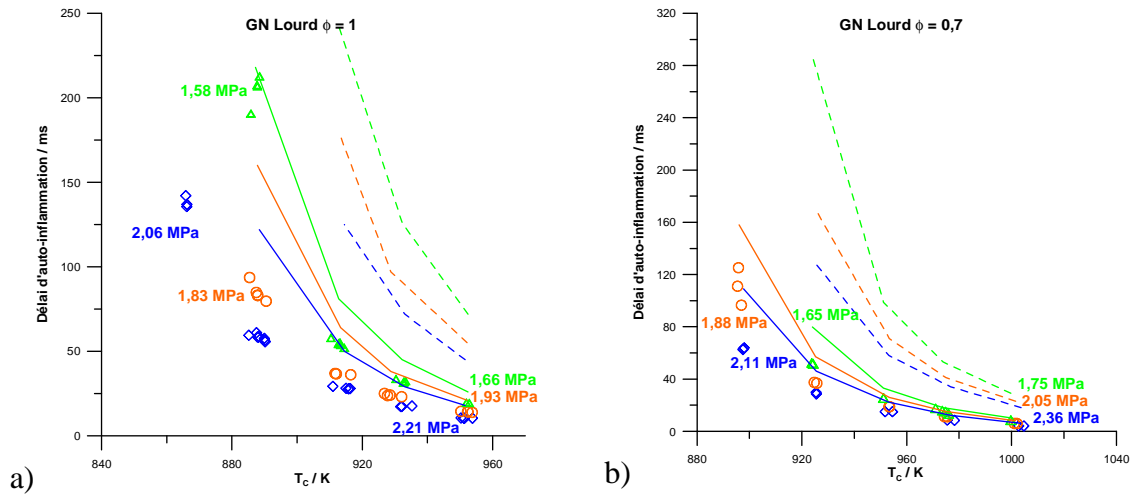


Figure 22. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation entre les résultats expérimentaux (symbole) et ceux de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée). $P_0 = 107$ kPa (bleu), $P_0 = 93$ kPa (orange), $P_0 = 80$ kPa (vert).

En guise de conclusion, on peut remarquer que pour tous les mélanges étudiés, les délais d'auto-inflammation modélisés par le mécanisme GDF-Kin[®] 4 sont supérieurs aux délais expérimentaux. Pour un mélange fixé, la déviation entre les résultats expérimentaux et modélisés est plus prononcée aux basses pressions qu'aux hautes pressions. Le mécanisme GDF-Kin[®] 4 est ainsi incapable de reproduire correctement les délais d'auto-inflammation aux pressions faibles.

Par contre, le nouveau mécanisme reproduit précisément les délais d'auto-inflammation du méthane, du gaz naturel seul et en mélange avec le dioxyde de carbone pour les deux richesses étudiées. La prédiction des délais d'auto-inflammation pour les mélanges de gaz naturel avec l'hydrogène, avec le monoxyde de carbone et avec l'eau ont été largement améliorées, mais le nouveau mécanisme surestime encore légèrement les délais pour ces trois cas.

b) Effet de la pression

Pour certains des mélanges, l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation a également été étudié en détail, à température T_c constante. Il est présenté dans les figures 23 à 31. Pour tous les mélanges étudiés, le délai d'auto-inflammation diminue quand la pression augmente. Les mélanges à base de gaz naturel s'enflamment rarement en dessous de 0,8 MPa. Quand la pression est inférieure à 1,0 MPa, les délais d'auto-inflammation sont déjà difficiles à mesurer, car ils sont souvent plus longs que 200 ms. Le gaz de synthèse étudié (CO/H₂ 50/50) est vivement plus réactif que le gaz naturel. De manière générale, la prédiction de l'effet de la pression est améliorée dans le cas du nouveau mécanisme. On observe cependant un écart aux plus basses pressions, quand les délais deviennent longs.

Méthane

Le mécanisme GDF-Kin[®] 4 surestime grandement les délais d'auto-inflammation du méthane pour les deux richesses étudiées. Ceux-ci sont par contre reproduits par le nouveau mécanisme aux hautes pressions. L'écart entre expérience et modélisation augmente cependant aux plus basses pressions, comme on peut l'observer à la figure 23.

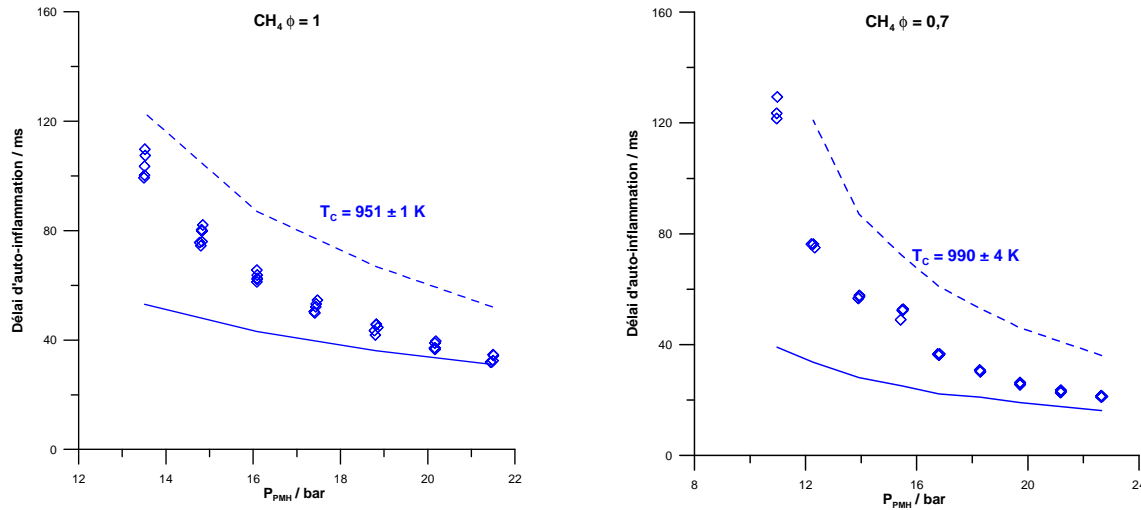


Figure 23. Comparaison de l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation du méthane entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée).

Gaz naturel

On peut observer sur la figure 24 que l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel a été largement amélioré par le nouveau mécanisme par rapport à GDF-Kin[®] 4. Aux pressions supérieures à 1,4 MPa, le nouveau mécanisme reproduit précisément les résultats expérimentaux. Il sous estime toutefois légèrement les délais d'auto-inflammation pour les pressions inférieures à 1,2 MPa.

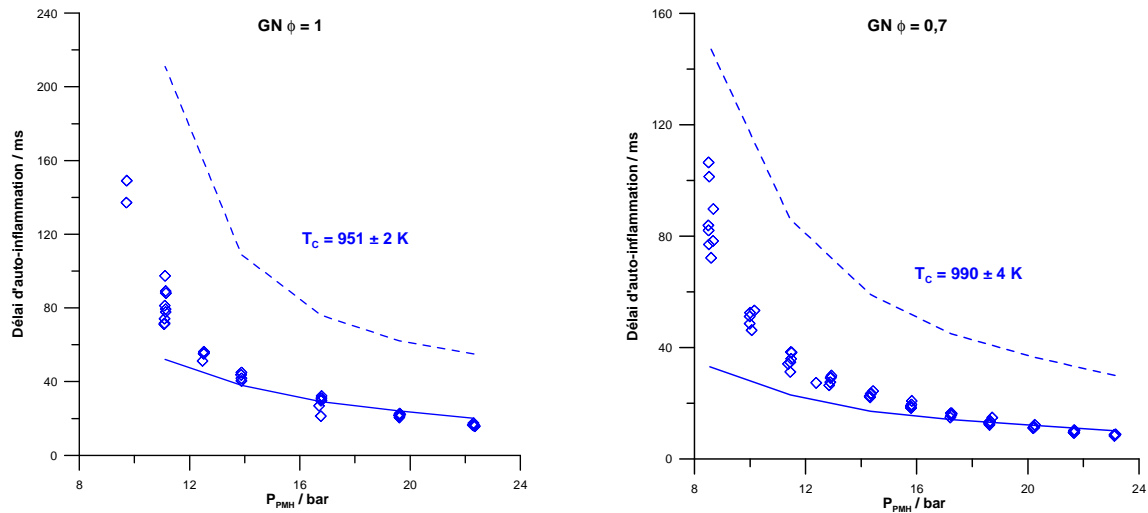


Figure 24. Comparaison de l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée).

Gaz naturel/hydrogène

Comme on peut le voir sur la figure 25, les délais des mélanges gaz naturel/hydrogène 80/20 sont très bien reproduits par le nouveau mécanisme aux deux richesses étudiées, là où GDF-Kin[®] 4 les surestimait d'un facteur 3 au minimum. L'accord est cependant moins bon pour les mélanges 40/60 : Le nouveau mécanisme surestime alors les délais.

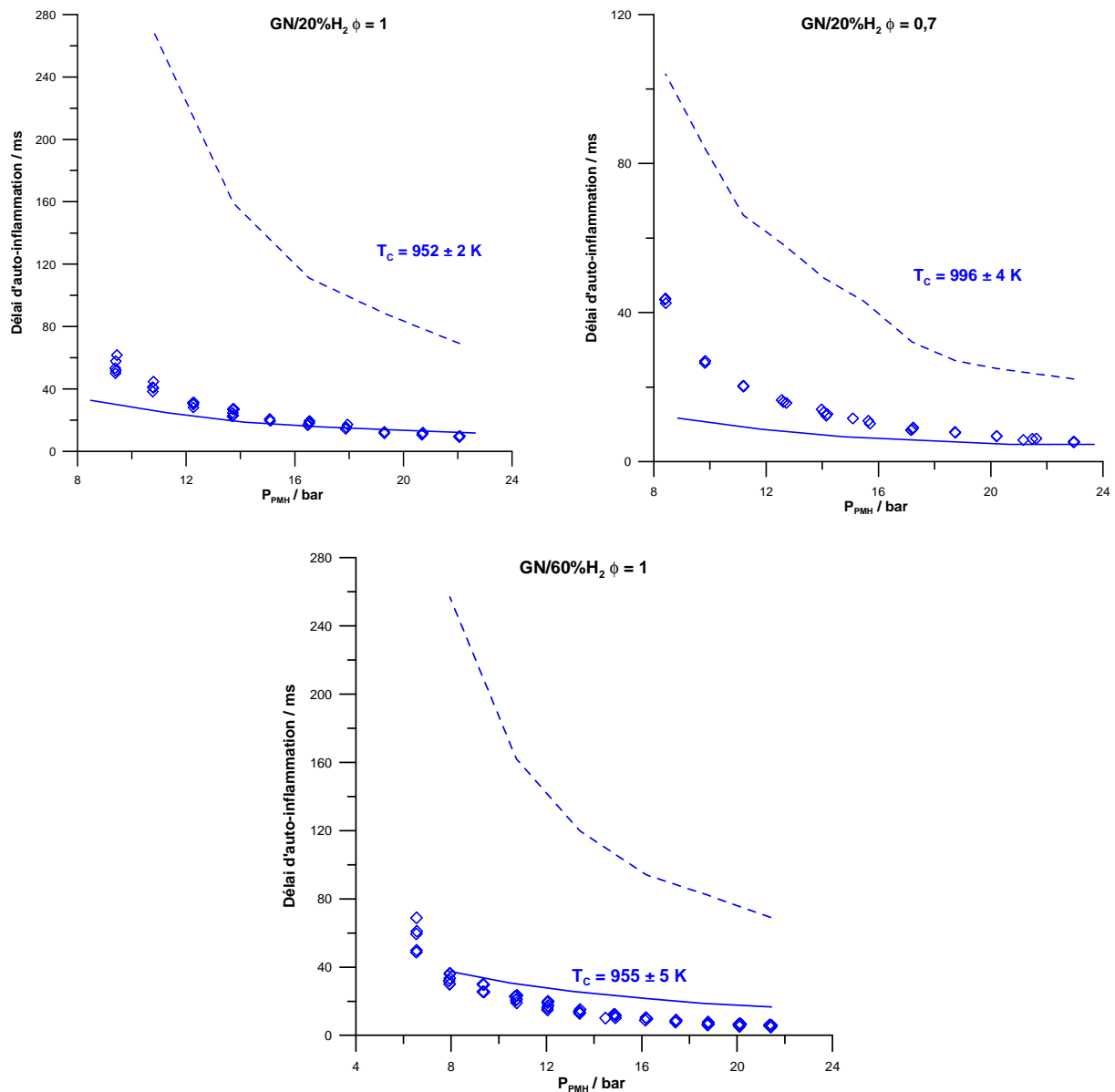


Figure 25. Comparaison de l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation de mélanges gaz naturel/ H_2 entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin@ 4 (ligne pointillée).

Gaz naturel/CO

Dans l'ensemble, et comme présenté à la figure 26, l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation de mélanges gaz naturel/monoxyde de carbone est bien capturé par le nouveau mécanisme pour toutes les fractions de combustible en CO.

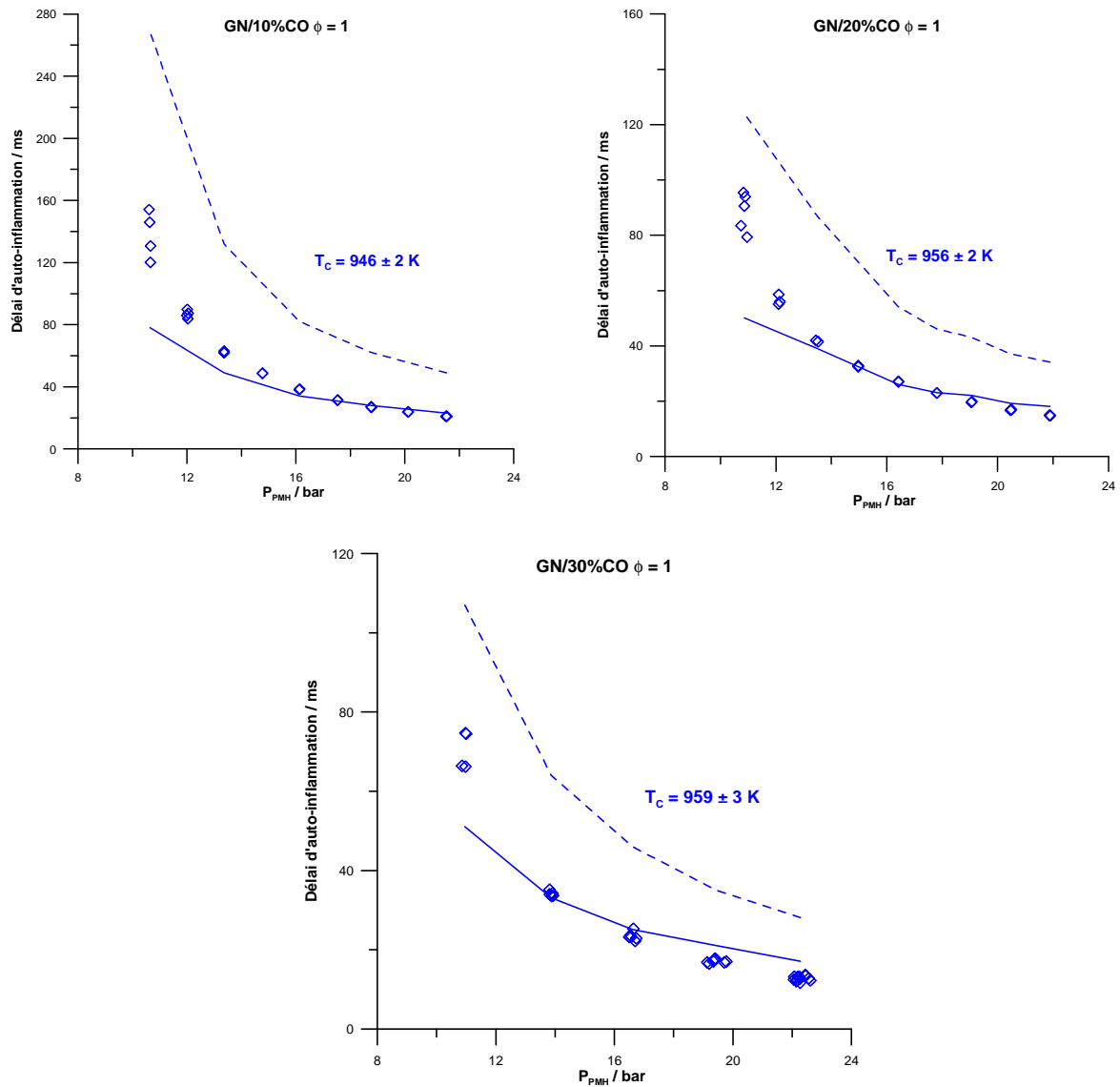


Figure 26. Comparaison de l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation de mélanges gaz naturel/CO entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin@ 4 (ligne pointillée).

Gaz naturel/CO₂

L'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation des mélanges gaz naturel en présence de différentes quantités de dioxyde de carbone (GN/CO₂, 90/10, 80/20, 70/30 en fraction de combustible) est également bien reproduit, et ceci particulièrement aux hautes pressions. Ceci est illustré à la figure 27.

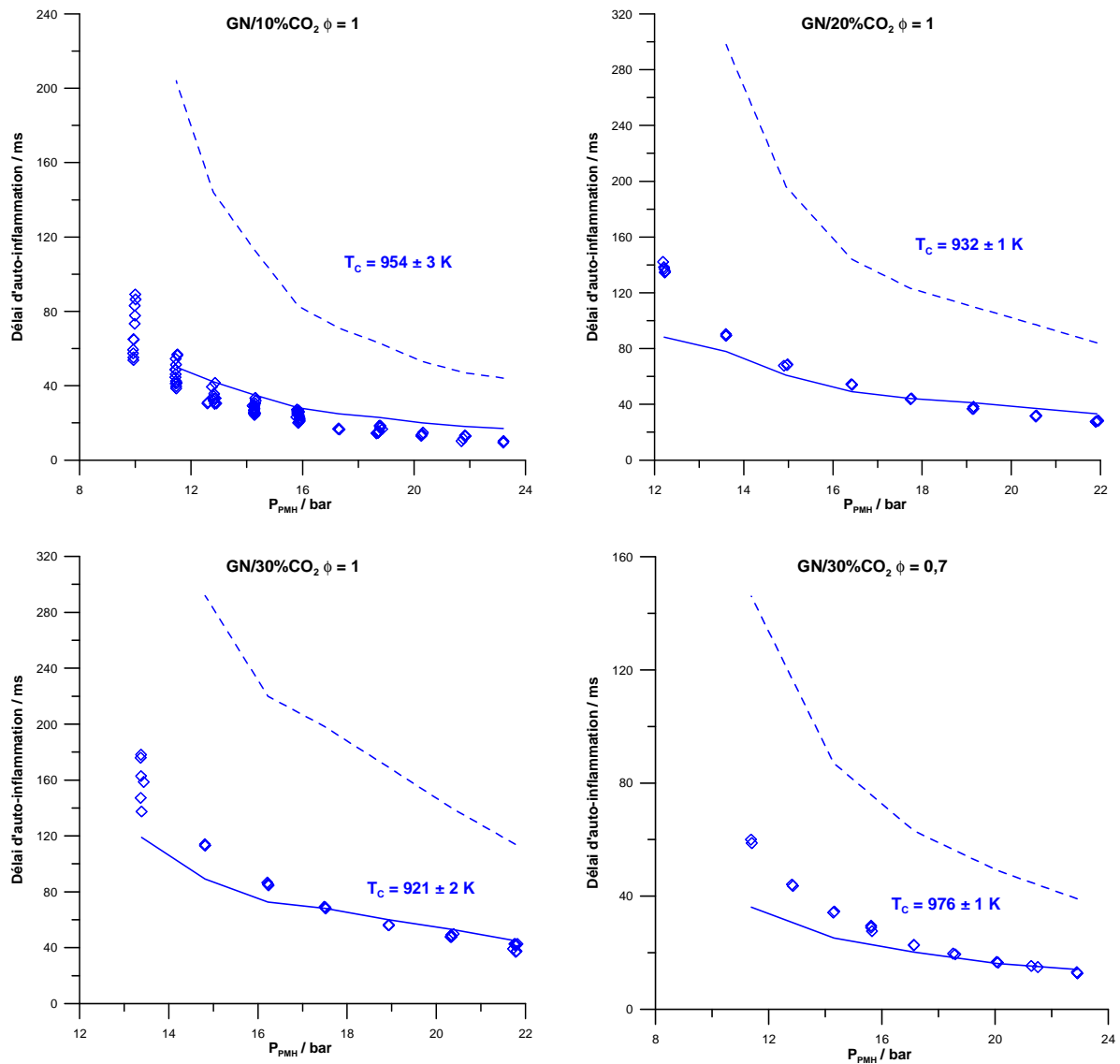


Figure 27. Comparaison de l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation de mélanges gaz naturel/CO₂ entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin@ 4 (ligne pointillée).

Gaz naturel/eau

Les délais d'auto-inflammation de mélanges gaz naturel/H₂O (90/10, 80/20, 70/30) ont été mesurés pour des pressions variant entre 8 et 24 bar, et sont représentés à la figure 28. Globalement, le nouveau mécanisme reproduit bien les résultats expérimentaux dans tous les cas.

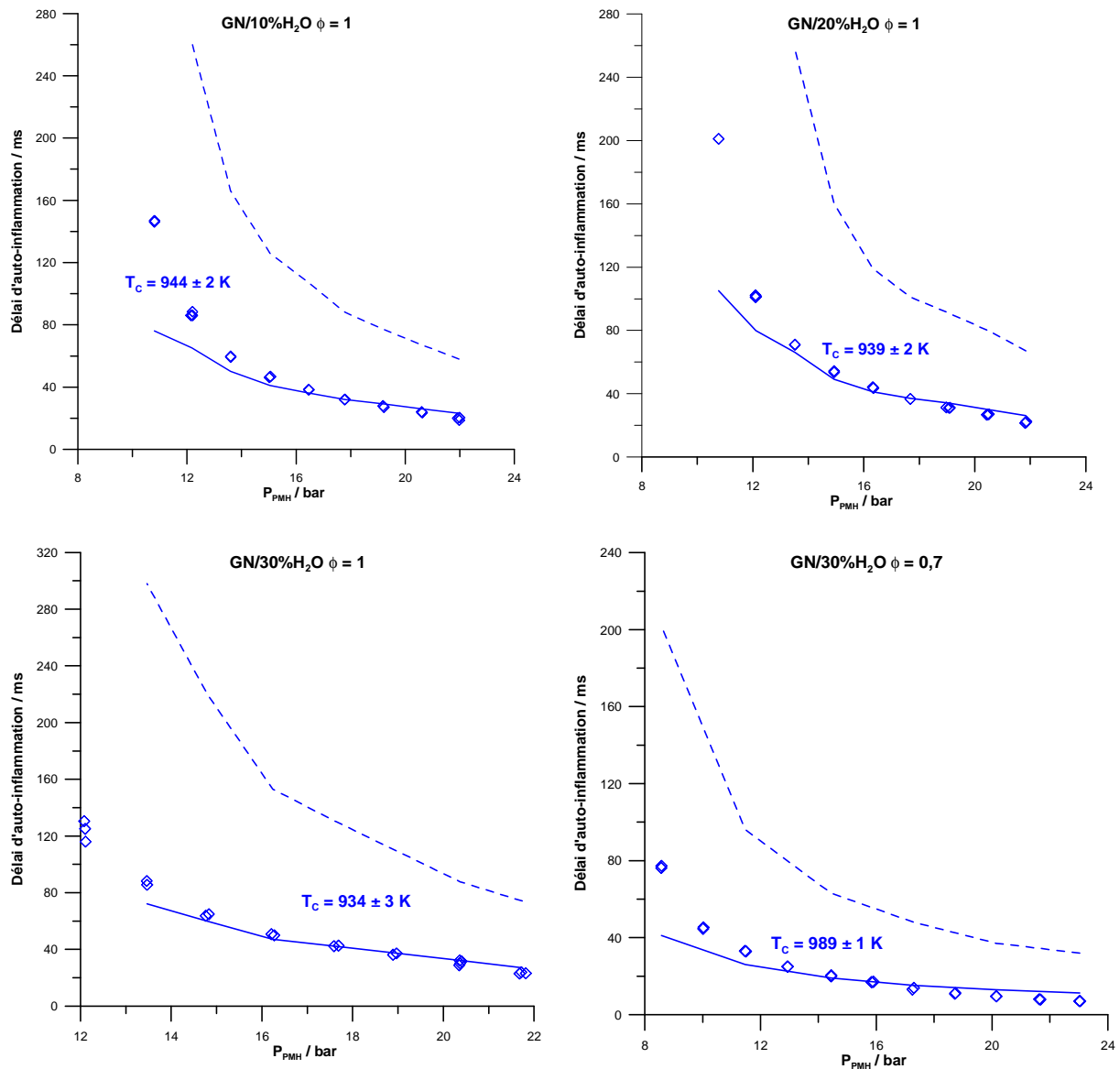


Figure 28. Comparaison de l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation de mélanges gaz naturel/H₂O entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin® 4 (ligne pointillée).

Gaz naturel/EGR

Afin de tester l'effet de la recirculation de gaz brûlés sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel, une composition type de gaz EGR (Exhaust Gas Recirculation) a été déterminée. Nous avons ainsi utilisé pour cette thèse un mélange N₂/H₂/CO/H₂O/CO₂ de composition 70/2/3/18/7 en % fraction molaire. L'effet de l'ajout de 20% de ce mélange sur l'évolution des délais d'auto-inflammation du gaz naturel avec la pression a ainsi été étudié. Les résultats expérimentaux et de modélisation sont présentés à la figure 29. On remarque qu' l'accord expérience-modélisation est très bon pour les pressions supérieures à 1,2 MPa, là où GDF-Kin® 4 surestimait les délais une fois de plus.

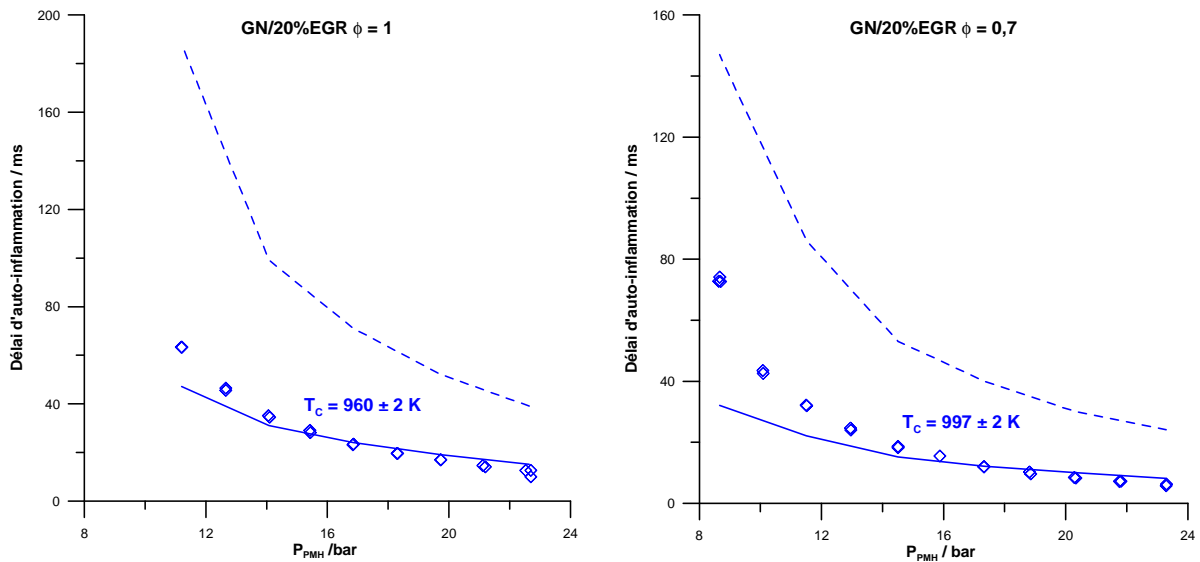


Figure 29. Comparaison de l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation de mélanges gaz naturel/EGR entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée).

Gaz naturel « lourd » (de type B)

Dans le cas du gaz naturel de type B étudié dans ces travaux, l'effet de la pression est globalement bien reproduit, même si les délais sont légèrement surestimés à haute pression (en particulier pour le cas stœchiométrique) et sous-estimés à basse pression.

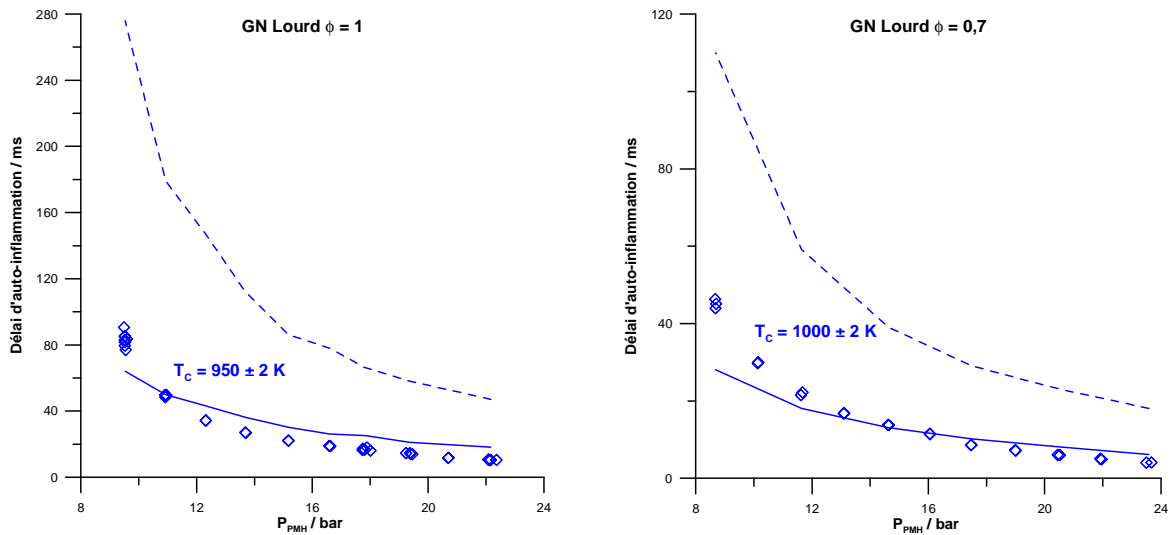
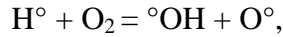


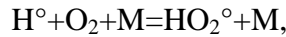
Figure 30. Comparaison de l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel lourd entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et par GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée).

Gaz de synthèse

Le gaz de synthèse utilisé dans ces travaux de thèse est un mélange H₂/CO, 50/50 en % fraction molaire. Les résultats sont présentés en fonction de la pression à la figure 31. On note que les deux mécanismes prévoient un effet inverse de la pression sur les délais d'auto-inflammation que celui qui est observé expérimentalement, aux pressions inférieures à 10 bar. Au vu du peu de données disponibles dans la littérature sur ce sujet, il est difficile d'infirmer ou de confirmer ces résultats expérimentaux. Il est à noter que si, comme montré à la figure 31, on reproduit ces résultats à l'aide d'un autre mécanisme [NUIG], les délais sont mieux reproduits. Cela peut être dû à l'équilibre entre les réactions de ramification à hautes températures et basse pression :



et la réaction de formation d'HO₂[°] :



caractéristique des températures intermédiaires et hautes pressions. Cette dernière réaction, qui fait partie des réactions identifiées comme sensibles dans les travaux de Heyne *et al.* [Heyne, 2008], n'a pas été modifiée lors de la création du nouveau mécanisme. Les paramètres présents dans GDF-Kin[®] 4 [Mueller, 1998] sont en effet largement utilisés dans d'autres mécanismes.

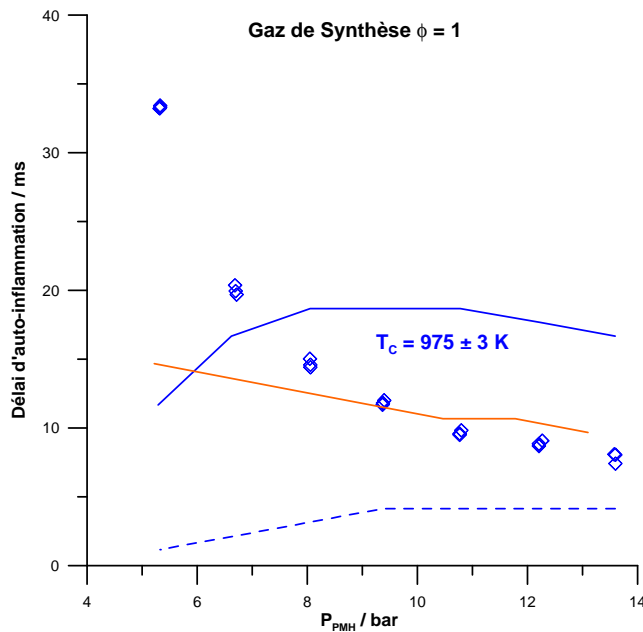


Figure 31. Comparaison de l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation du gaz de synthèse entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne), par GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée) et par le modèle NUIG (orange).

c) Effet de la richesse

Les mélanges à base de méthane, de gaz naturel de type B (C_1-C_5), et de gaz naturel, seul ou en mélange avec 20% d'hydrogène ou 30% de dioxyde de carbone, ont été étudiés à deux richesses : 1 et 0,7. Les figures 32 à 36 montrent ainsi les comparaisons entre les résultats expérimentaux et de modélisation aux deux richesses pour des pressions initiales de 107, 93 et 80 kPa. On a constaté expérimentalement que les délais d'auto-inflammation mesurés à la richesse 1 sont plus courts qu'à la richesse 0,7 pour tous les mélanges étudiés. L'effet de la richesse varie avec la température. Dans nos conditions expérimentales, la température n'est cependant pas assez élevée pour voir l'inversement des courbes aux deux richesses observé dans les travaux de Healy *et al.* [Healy, 2010a]. Malgré des déviations évidentes entre les délais d'auto-inflammation mesurés et modélisés, le mécanisme GDF-Kin[®] 4 reproduit l'effet de la richesse sur les délais d'auto-inflammation. L'accord est cependant bien meilleur avec le nouveau mécanisme.

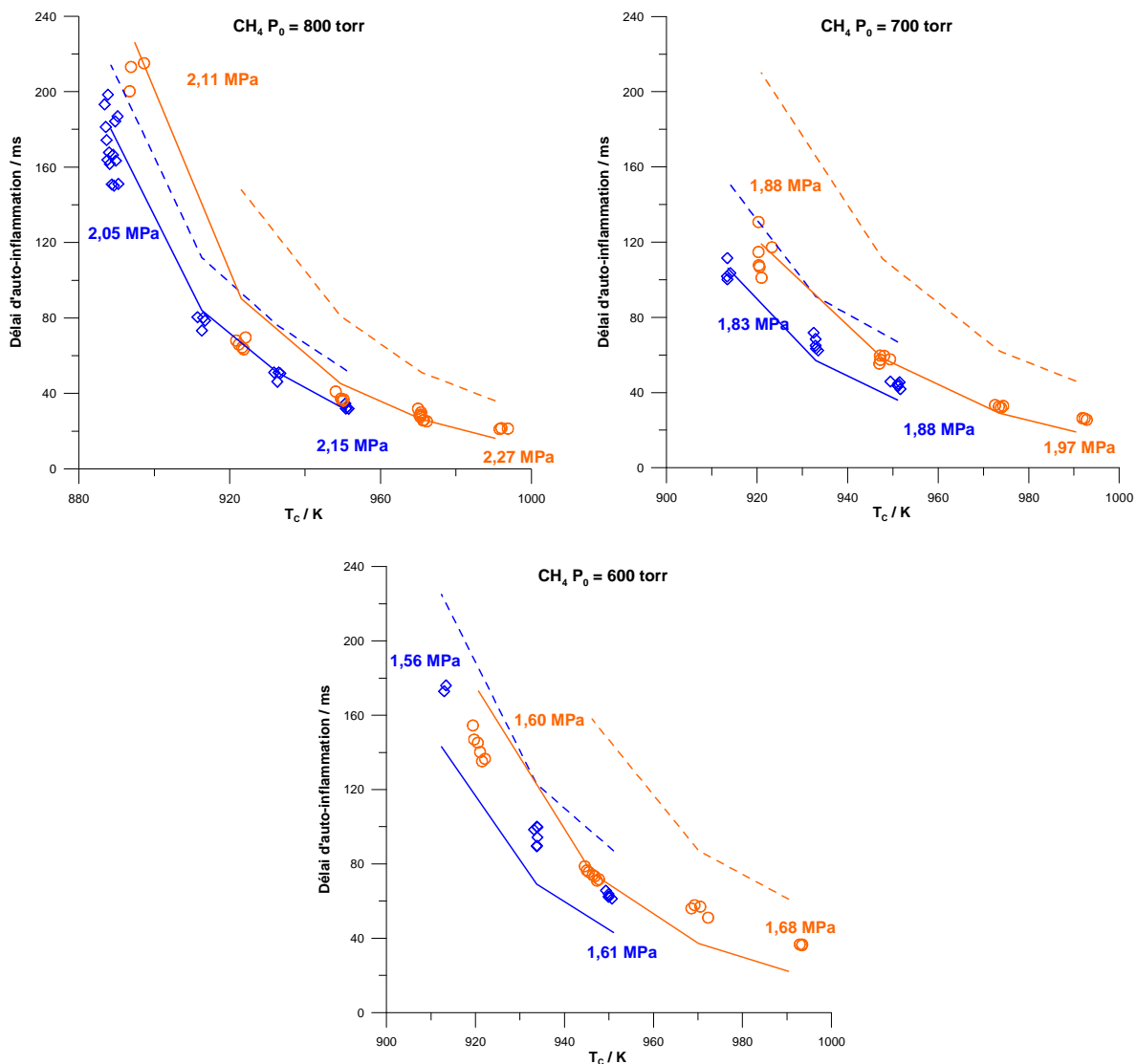


Figure 32. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du méthane entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée). (bleu) mélanges stœchiométriques (orange) $\phi = 0,7$.

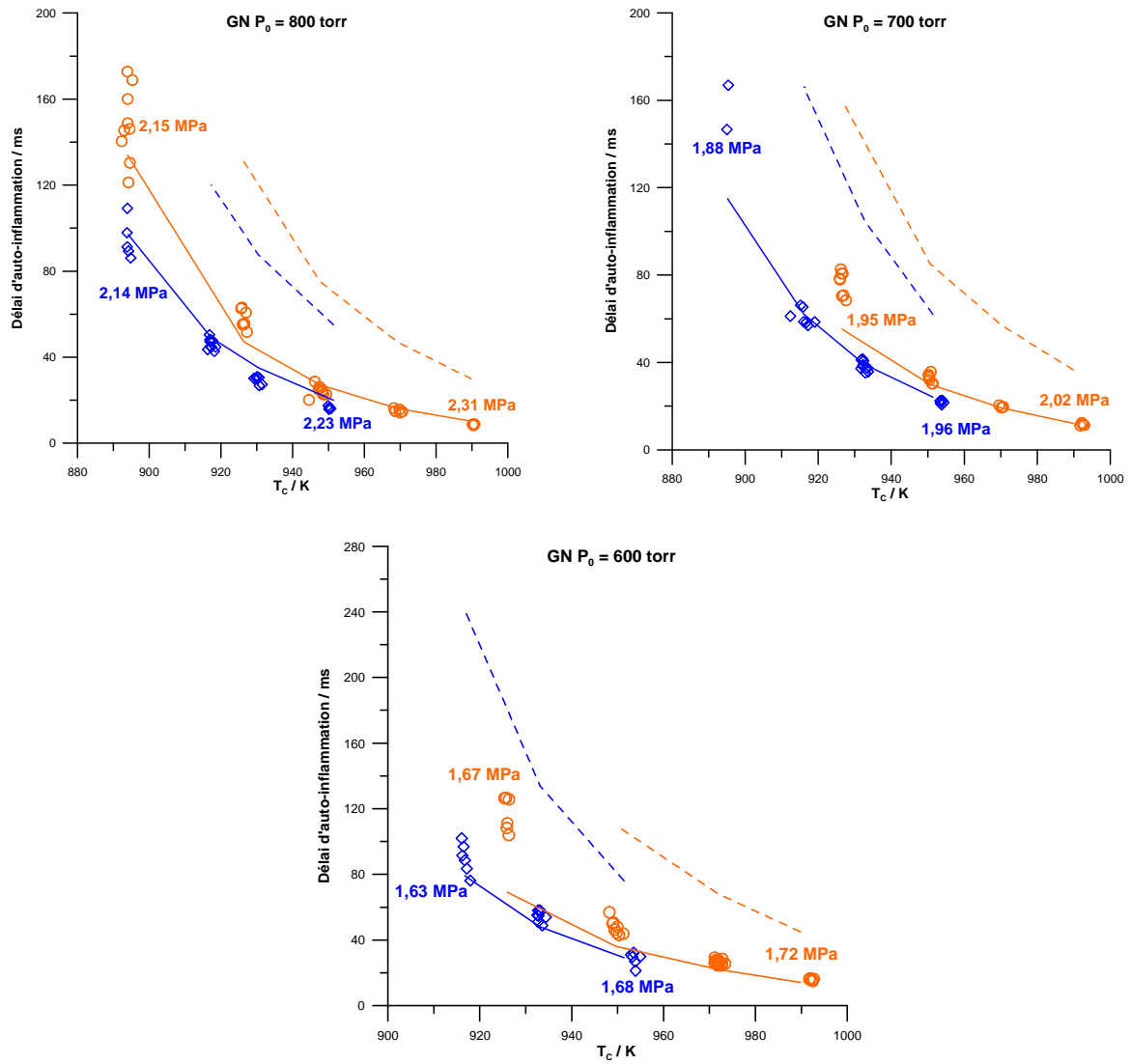


Figure 33. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée). (bleu) mélanges stœchiométriques (orange) $\phi = 0,7$.

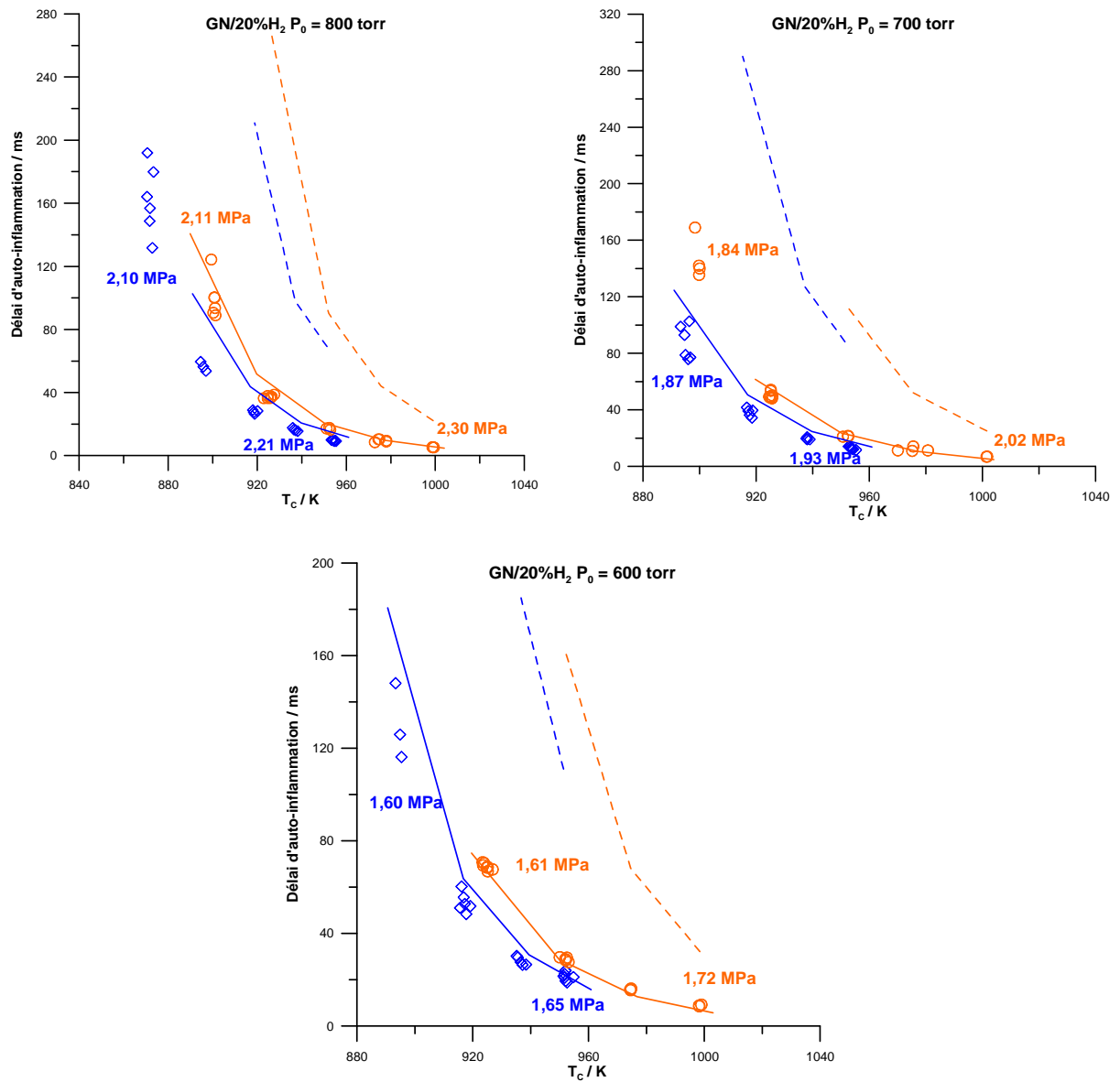


Figure 34. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel/20% H_2 entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin® 4 (ligne pointillée). (bleu) mélanges stœchiométriques (orange) $\phi = 0,7$.

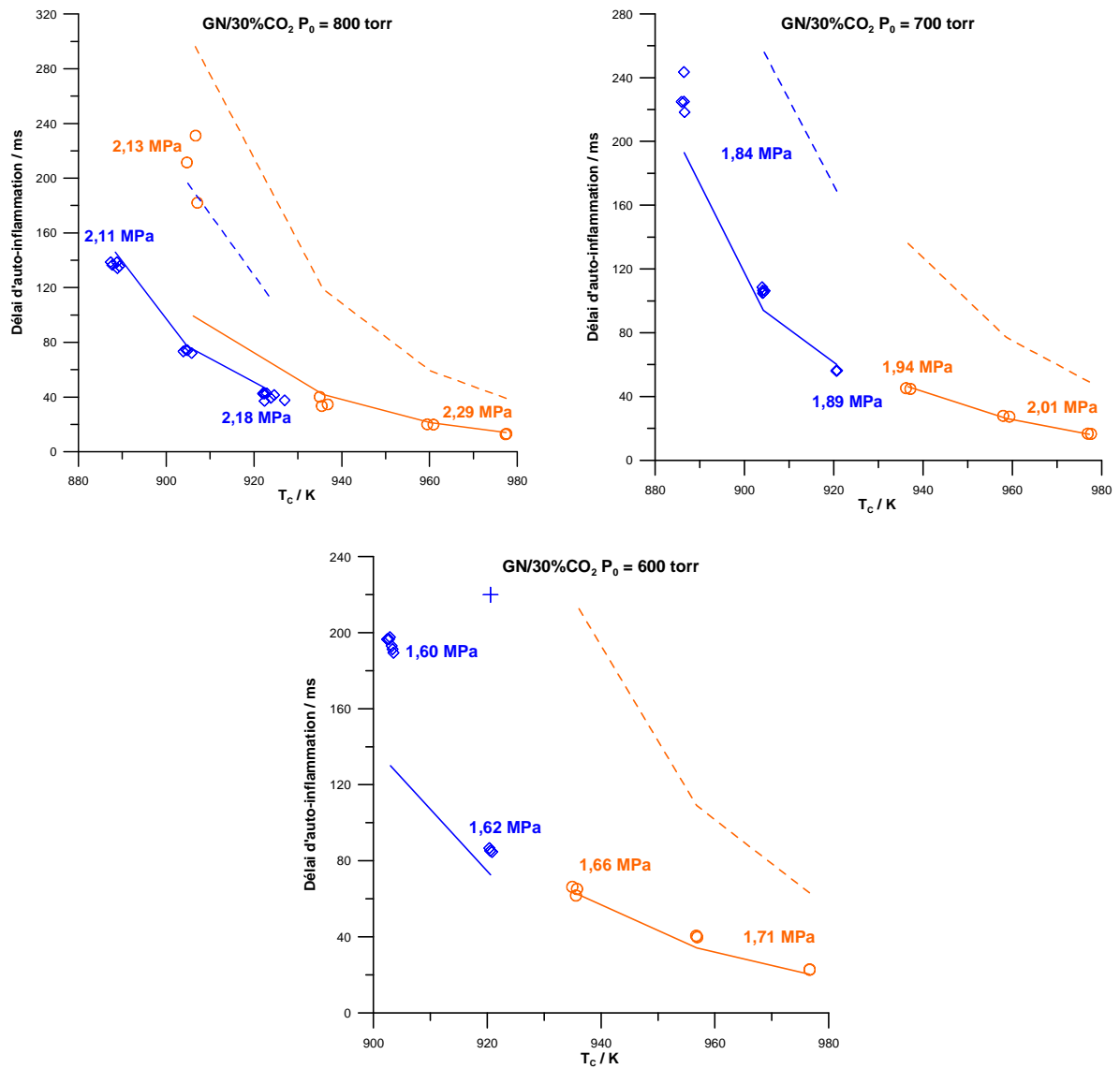


Figure 35. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel/CO₂ entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée, symbole +). (bleu) mélanges stœchiométriques (orange) $\phi = 0,7$.

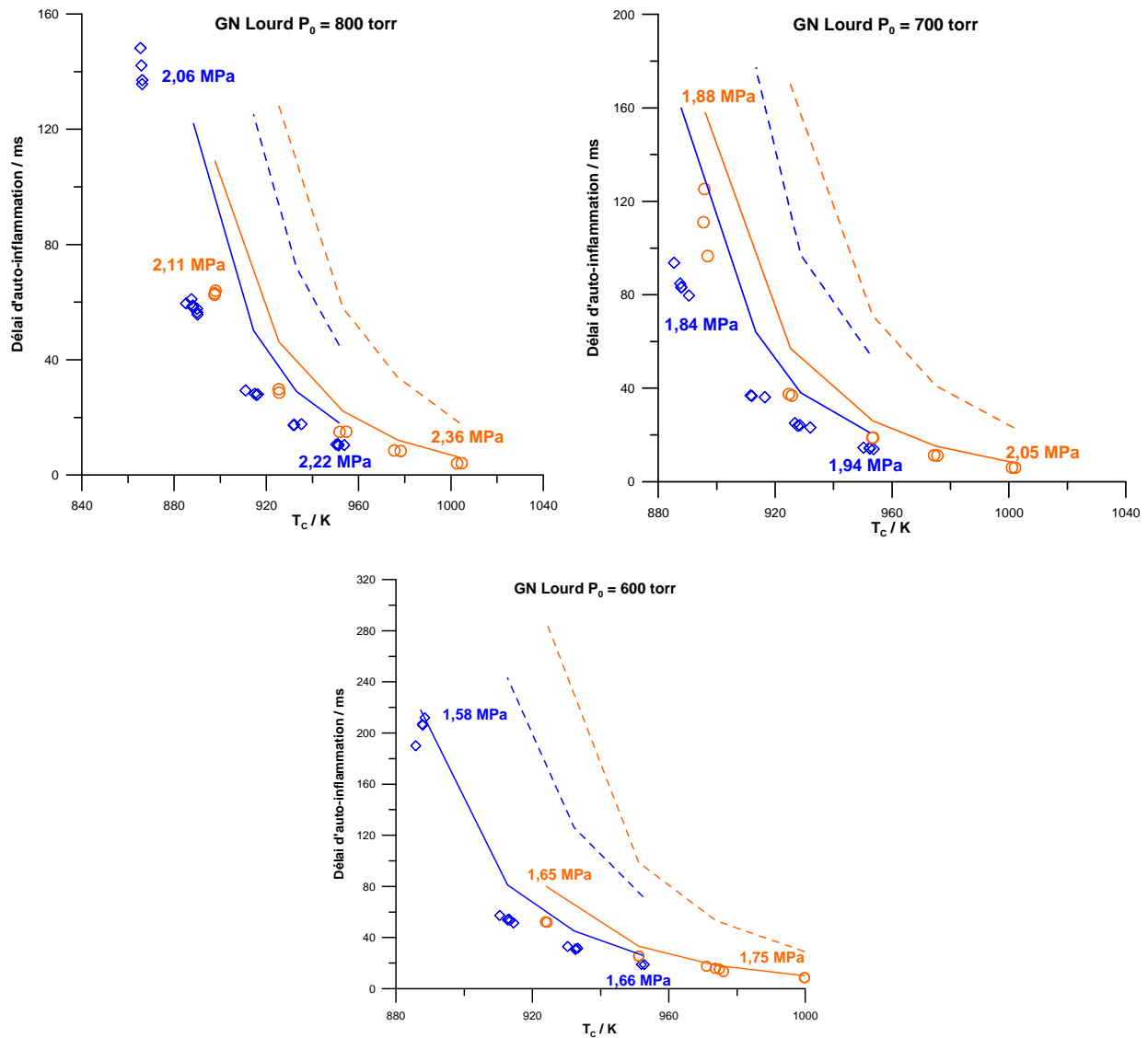


Figure 36. Comparaison de l'effet de la température sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel lourd entre les résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin@ 4 (ligne pointillée). (bleu) mélanges stœchiométriques (orange) $\phi = 0,7$.

d) Effet des additifs

L'ajout de composés aux mélanges combustibles a pour effet immédiat de modifier la capacité calorifique globale du mélange. Les températures atteintes en fin de compression dans notre MCR (dont le taux de compression est constant) seront donc différentes également. Afin de discerner l'éventuel effet de ces ajouts, les résultats seront donc comparés au sein de graphiques représentant l'évolution des délais d'auto-inflammation aux différentes compositions en fonction de la température.

i. Ajout d'hydrocarbures supérieurs

Il est bien connu qu'à conditions expérimentales similaires, les délais d'auto-inflammation d'alcane linéaires décroissent quand la longueur de la chaîne alkyle augmente. De même la présence d'alcane plus longs dans un mélange combustible tend à raccourcir le délai. Ceci a

été exposé en détail dans l'étude bibliographique au II.2 de ce manuscrit. Il est possible de vérifier cet effet à l'aide des résultats expérimentaux de ce manuscrit, de deux façons :

- en comparant les délais d'auto-inflammation du méthane avec ceux du gaz naturel de synthèse. C'est ce qui est fait à la figure 37. On observe que dans tous les cas, les délais du gaz naturel sont effectivement inférieurs à ceux du méthane. Cet effet est bien prédit par le nouveau mécanisme. A contrario, on note que GDF-Kin[®] 4 prédit un effet contraire à celui observé et largement accepté dans la littérature.
- en comparant les délais d'auto-inflammation du gaz naturel de synthèse avec ceux du gaz naturel de type B. On a effectué cette comparaison à la figure 38. On note que les délais d'auto-inflammation du gaz naturel de type B sont constamment inférieurs à ceux du gaz naturel de synthèse. Cet effet est cependant plus mal capturé par le nouveau mécanisme. Comme expliqué au a), l'ajout d'un sous-mécanisme d'oxydation aux basses températures des alcanes plus lourds présents dans ce mélange de type B permettrait d'améliorer l'accord avec les résultats expérimentaux. Ceci tend également à montrer que la présence de ces composés, même pour des quantités inférieures à 1% dans les mélanges de combustible, a un effet sensible sur le délai d'auto-inflammation.

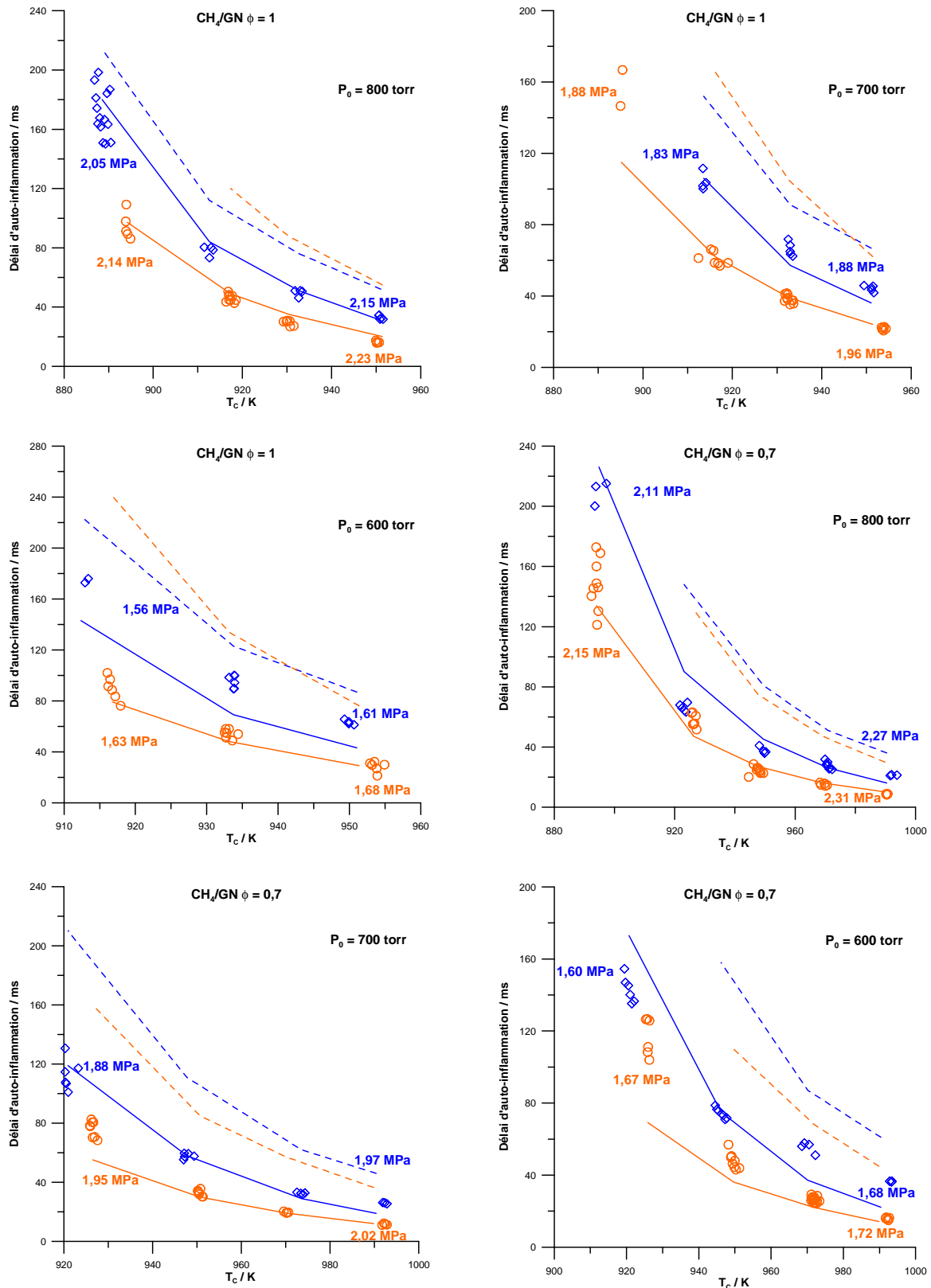


Figure 37. Comparaison de l'effet de l'ajout des hydrocarbures supérieurs sur les délais d'auto-inflammation du méthane (bleu) et du gaz naturel de synthèse (orange). Résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin@ 4 (ligne pointillée).

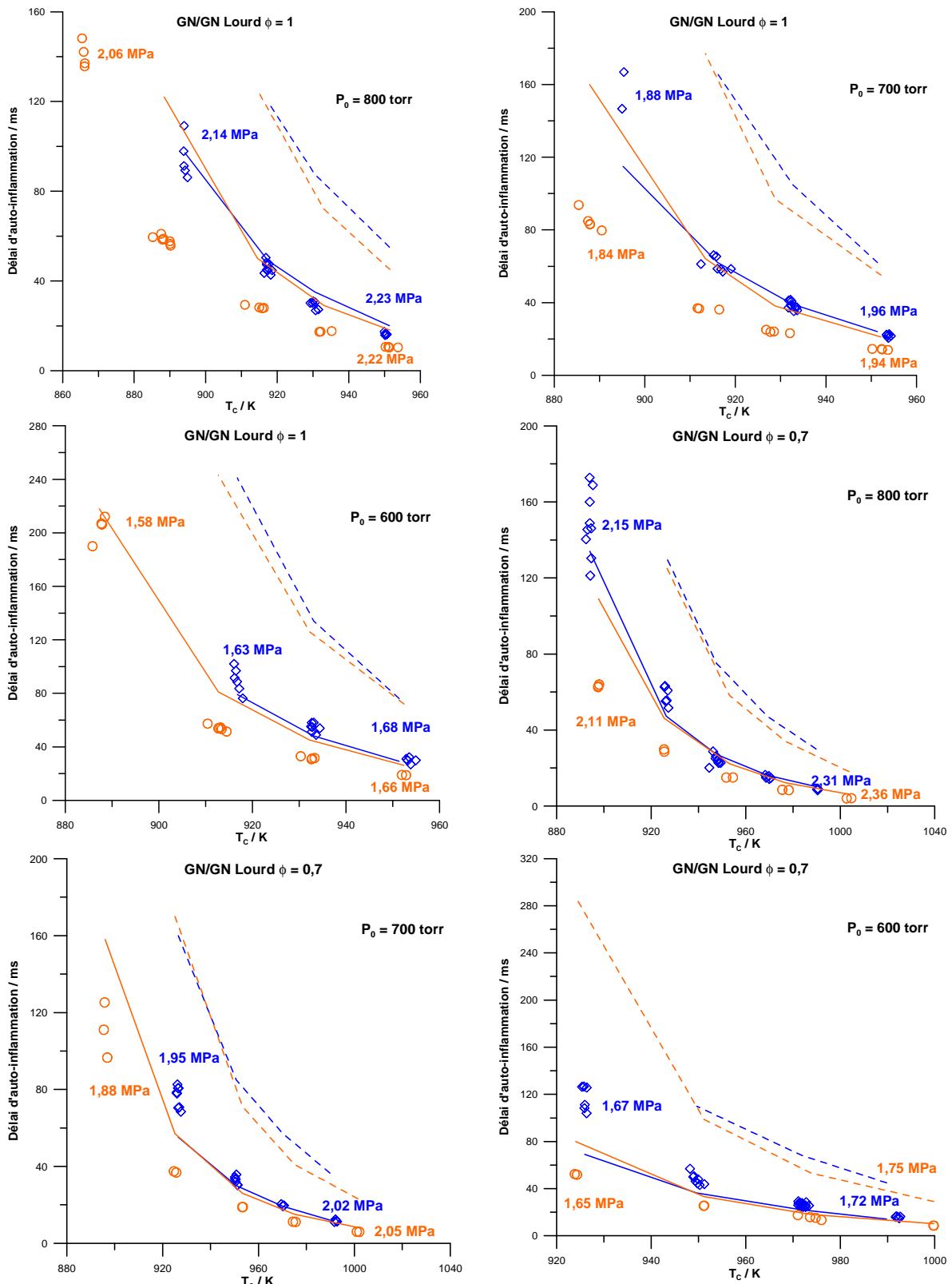


Figure 38. Comparaison de l'effet de l'ajout des hydrocarbures supérieurs sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel de synthèse (bleu) et du gaz naturel de type B (orange). Résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin® 4 (ligne pointillée).

ii. Ajout d'hydrogène

Les résultats concernant des mélanges contenant de l'hydrogène ont été regroupés afin de discerner l'effet de l'hydrogène sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel. Ces résultats sont regroupés à la figure 39. De manière générale, les délais d'auto-inflammation pour des mélanges contenant de l'hydrogène sont plus courts que ceux du gaz naturel seul. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature pour des mélanges CH_4/H_2 [Huang, 2006, Dagaut et Dayma, 2006, Petersen, 2007]: aux températures les plus élevées, les délais d'auto-inflammation diminuent pour une fraction de combustible d'hydrogène variant entre 0 et 60%. Cet effet est moins évident quand la température diminue, où il semble que les délais des mélanges GN/ H_2 60/40 soient plus longs que ceux des mélanges 80/20. A ces températures, les délais sont toutefois longs et les mesures ont une dispersion trop importante pour tirer une conclusion définitive à ce sujet. Cette observation est toutefois cohérente avec les études de Gersen *et al.* [Gersen, 2008] sur l'effet de l'ajout de l'hydrogène au méthane, où ils ont constaté que l'effet de l'hydrogène est plus prononcé aux hautes températures. La figure 39 montre que le mécanisme GDF-Kin[®] 4 n'est pas capable de reproduire correctement l'effet de l'ajout de l'hydrogène dans nos cas d'étude. Il prédit un effet inverse : la réactivité diminue quand la quantité d'hydrogène augmente. Le nouveau mécanisme, quant à lui, même s'il sous-estime cet effet, le prédit toutefois à toutes les richesses. On peut également noter que l'inversion d'ordre de réactivité qu'on observe aux températures plus basses entre les mélanges 80/20 et 40/60 est prédite dans plusieurs cas par le modèle.

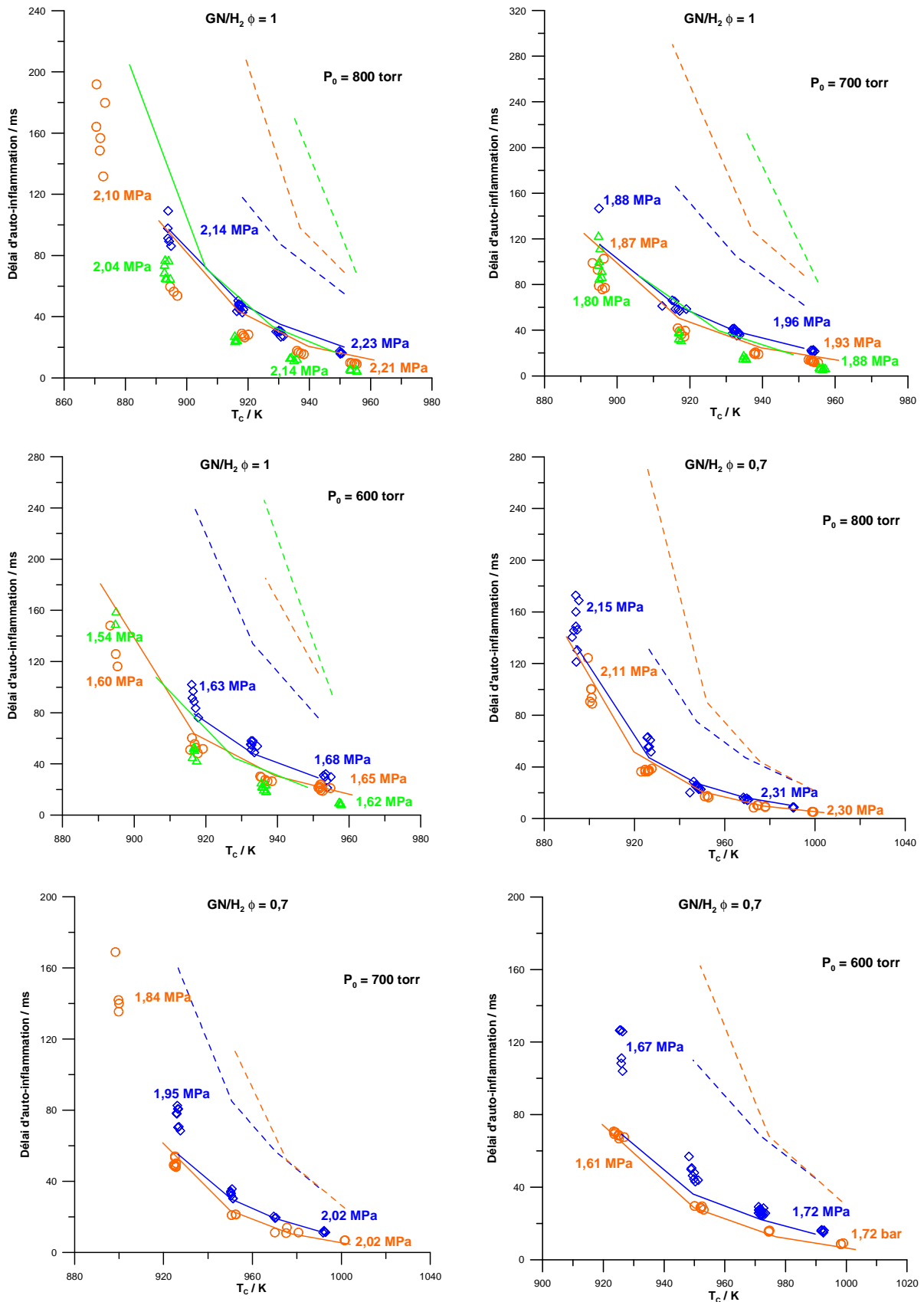


Figure 39. Effet de l'ajout d'hydrogène sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel. Résultats expérimentaux (symboles) et de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin@ 4 (ligne pointillée). (bleu) gaz naturel, (orange) gaz naturel/ H_2 80/20, (vert) gaz naturel/ H_2 60/40.

iii. Ajout d'une composition-type EGR

Contrairement à l'effet de l'ajout d'hydrocarbures ou d'hydrogène, il n'existe que peu d'études traitant de l'effet de l'ajout de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone ou d'eau sur l'auto-inflammation du méthane ou du gaz naturel dans la littérature. Plusieurs composés présents dans une composition-type de gaz issus de l'EGR (Exhaust Gas Recirculation) ont donc été ajoutés séparément, puis en mélange, au gaz naturel pour constater leur effet sur les délais d'auto-inflammation. Différentes compositions ($x_{\text{add}}/(x_{\text{GN}}+x_{\text{add}}) = 10\%$, 20% , 30%) ont été étudiées. Il s'agit dans ce cas de discerner un possible effet cinétique d'un effet thermique. L'ajout des différents composants modifie en effet la capacité calorifique du mélange, et ainsi la température atteinte à la fin de la compression, ce qui influe sur le délai d'auto-inflammation. Modifier la capacité calorifique d'un mélange à température T_C constante peut également engendrer une variation du délai d'auto-inflammation comme cela a été observé dans les travaux de Würmel *et al.* [Würmel, 2007]. Dans notre cas, on note l'absence d'un effet cinétique visible des additifs sur le délai d'auto-inflammation, puisqu'une fois l'évolution des délais d'auto-inflammation représentée en fonction de la température, les courbes de délais avec ou sans additif sont confondues.

Gaz naturel/CO

L'étude de Gersen *et al.* sur l'ajout de monoxyde de carbone au méthane a montré que celui-ci n'a pas n'influence sur les délais d'auto-inflammation pour des proportions atteignant 20% en fraction de combustible, dans le cas du méthane seul et de mélanges méthane/hydrogène [Gersen, 2012]. Nos travaux sur les mélanges gaz naturel/CO, représentés à la figure 40, montrent qu'il n'y a pas d'effet de l'ajout de CO, y compris pour des fractions de combustible allant jusqu'à 30% en monoxyde de carbone. Ceci est toutefois mal reproduit par GDF-Kin[®] 4, pour lequel les résultats de modélisation montrent un effet de diminution des délais d'auto-inflammation du gaz naturel par l'ajout de monoxyde de carbone. Le nouveau mécanisme est lui en accord bien meilleur avec les résultats expérimentaux.

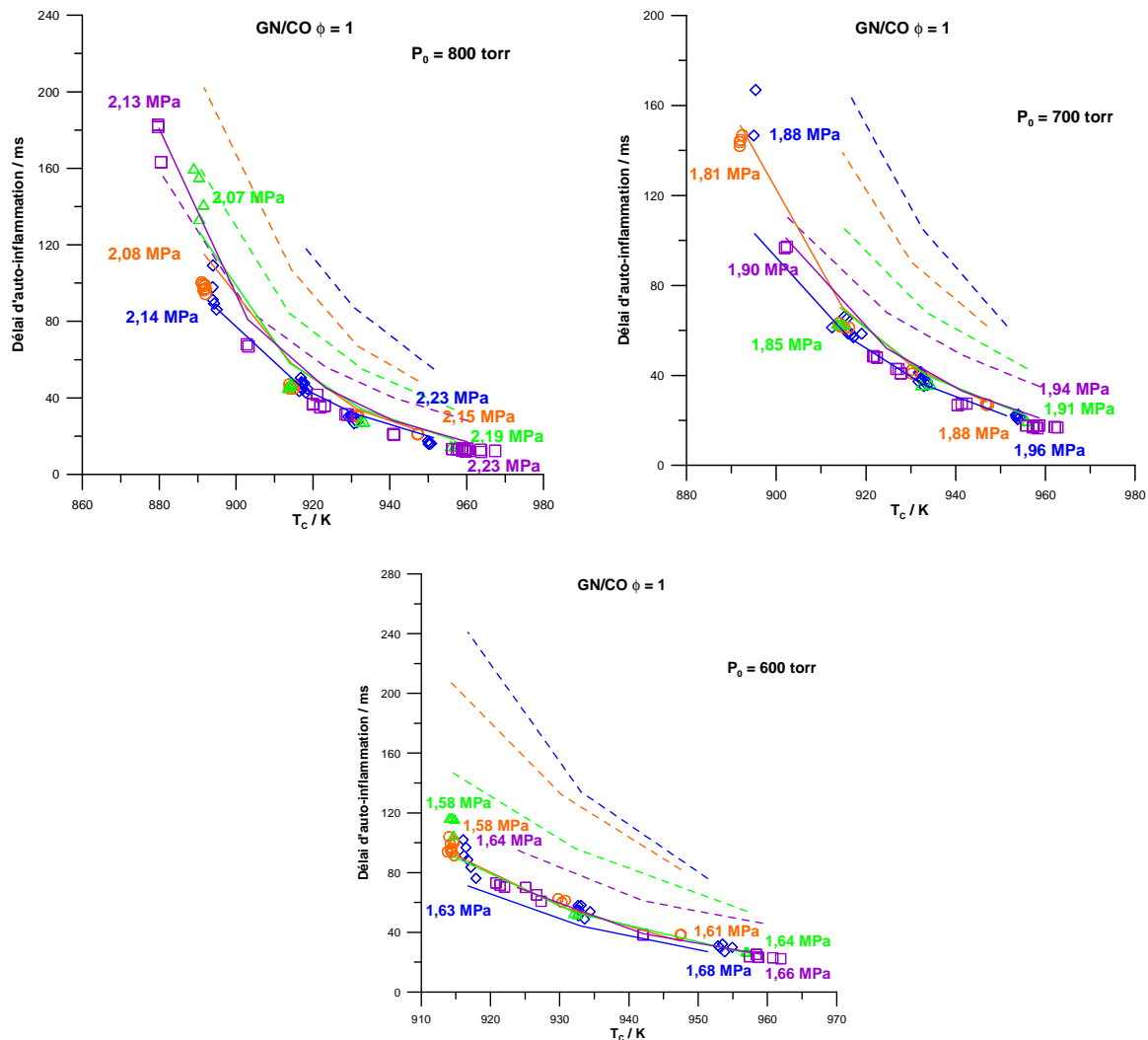


Figure 40. Comparaison de l'effet de l'ajout de CO sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel entre les résultats expérimentaux (symbole) et ceux de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin@ 4 (ligne pointillée). (bleu) gaz naturel (orange) 10% d'additif dans le gaz naturel (vert) 20% d'additif dans le gaz naturel (violet) 30% d'additif dans le gaz naturel.

Gaz naturel/CO₂

L'effet de l'ajout de dioxyde de carbone a également été mis en œuvre à des fins de comparaison (GN/CO₂, 90/10, 80/20, 70/30). Les résultats sont regroupés dans la figure 41. Aucun effet n'a été constaté expérimentalement, et cela quelle que soit la richesse. Les deux mécanismes sont en accord avec cette constatation, mais seul le nouveau mécanisme prédit les délais expérimentaux correctement.

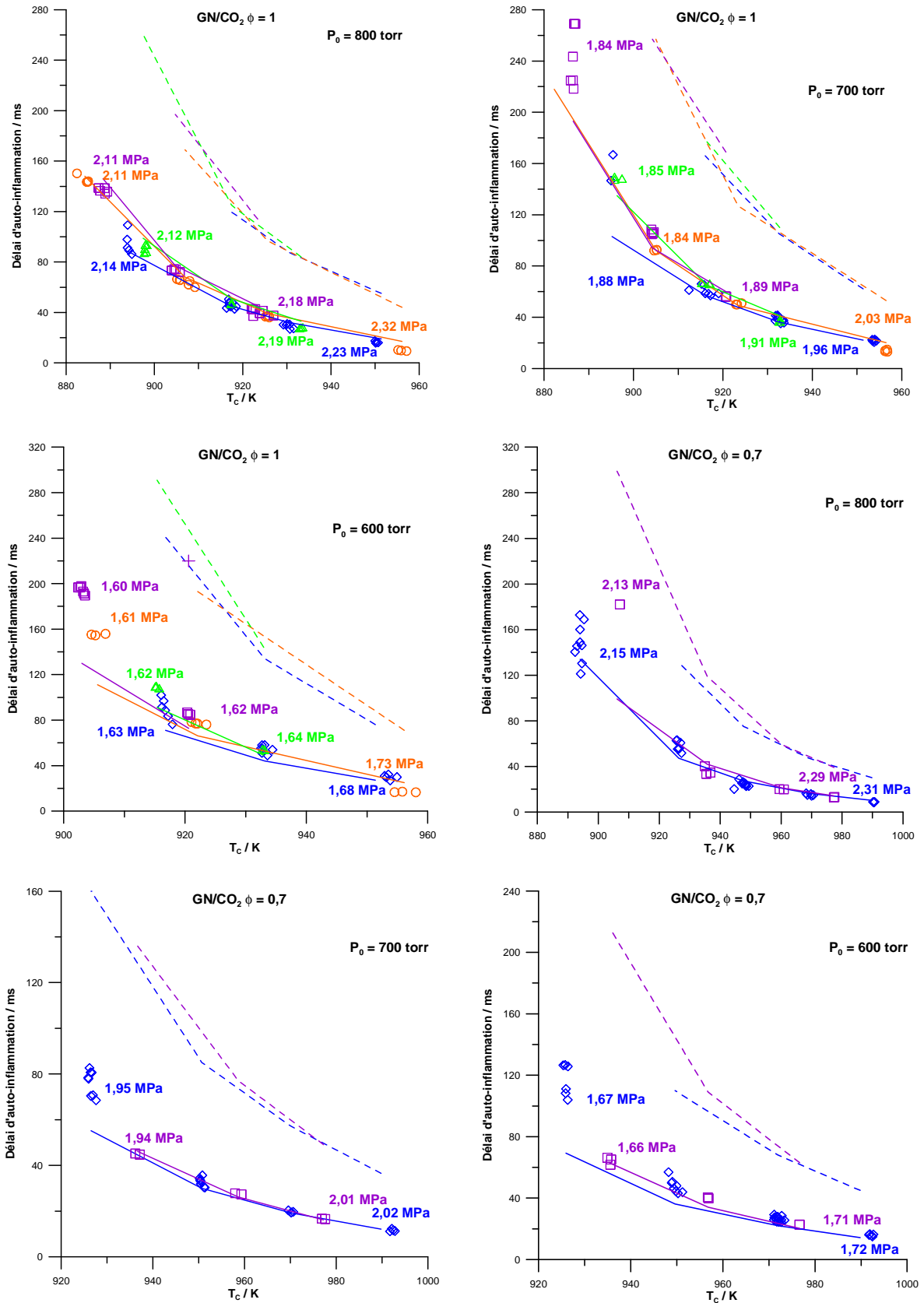


Figure 41. Comparaison de l'effet de l'ajout de CO₂ sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel entre les résultats expérimentaux (symbole) et ceux de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin@4 (ligne pointillée). (bleu) gaz naturel (orange) 10% d'additif dans le gaz naturel, (vert) 20% d'additif dans le gaz naturel, (violet) 30% d'additif dans le gaz naturel (crois violet) 30% d'additif dans le gaz naturel à la pression initiale de 80kPa.

Gaz naturel/H₂O

Expérimentalement, les résultats présentés à la figure 42 ne mettent pas en évidence de variation notable du délai d'auto-inflammation du gaz naturel lorsque de l'eau est ajoutée (GN/H₂O, 70/30). Les résultats de modélisation sont en accord avec cette constatation.

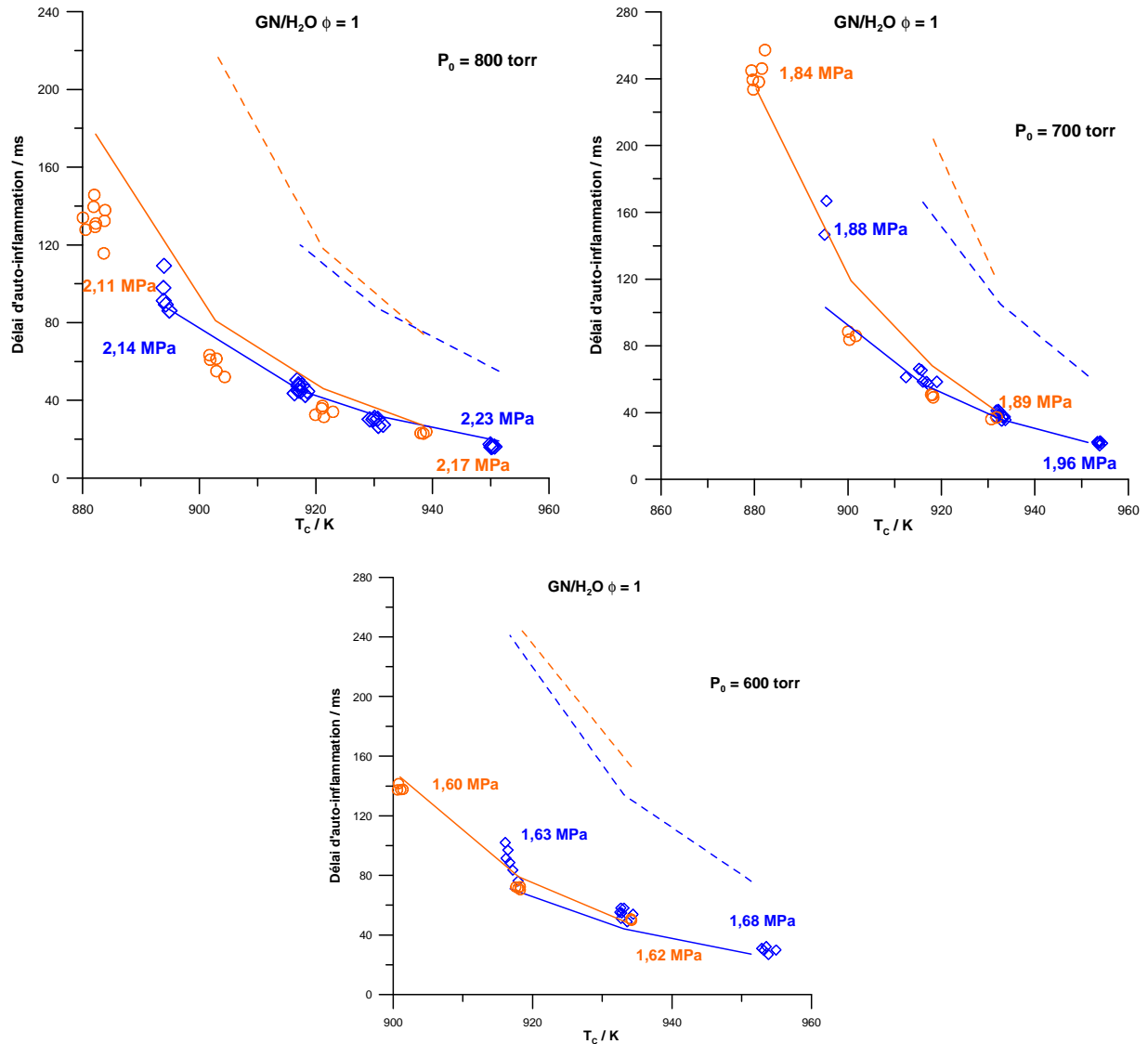


Figure 42. Comparaison de l'effet de l'ajout d'eau sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel entre les résultats expérimentaux (symbole) et ceux de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin@ 4 (ligne pointillée) (bleu) gaz naturel, (orange) 30% d'eau dans le gaz naturel.

Gaz naturel/EGR

La figure 43 montre les résultats expérimentaux et de modélisation de l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation des mélanges gaz naturel/EGR ($x_{EGR}/(x_{GN}+x_{EGR}) = 20\%$) aux richesses 1 et 0,7. Si les températures obtenues en fin de compression sont différentes de 10 K pour les deux mélanges, les résultats expérimentaux ne laissent toutefois pas apparaître d'effet de l'ajout d'EGR sur les délais d'auto-inflammation. Pour les deux

richesses étudiées, le nouveau mécanisme reproduit très bien les résultats observés pour de pressions supérieures à 1,2 MPa. En deçà de cette pression, les délais sont sous-estimés.

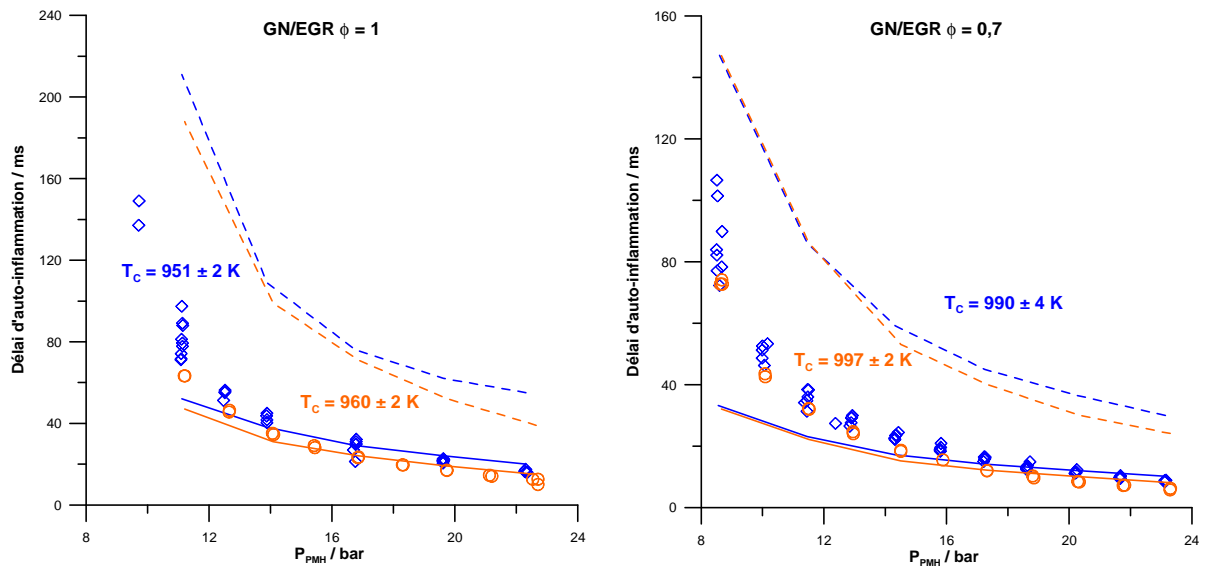


Figure 43. Comparaison de l'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel et du gaz naturel/ EGR entre les résultats expérimentaux (symbole) et ceux de modélisation par le nouveau mécanisme (ligne) et GDF-Kin® 4 (ligne pointillée). (bleu) gaz naturel, (orange) 20% d'EGR dans le gaz naturel.

En somme, et à l'exception du cas particulier du gaz de synthèse, on observe que le nouveau mécanisme prédit convenablement l'ensemble des résultats expérimentaux acquis au cours de ces travaux.

1.4.2 Validation sur la base de non régression

Il est important de s'assurer que les modifications apportées au mécanisme n'altèrent pas sa capacité à reproduire les résultats expérimentaux sur lesquels il a été précédemment validé. Pour cela le nouveau mécanisme a été utilisé pour reproduire quelques résultats issus de la base de non-régression de GDF-Kin[®]. Par souci de concision, seul un exemple de chaque type de réacteur sera présenté ici. Les détails des conditions des études et des compositions des mélanges sont présentés dans l'annexe II.

a) Délais d'auto-inflammation en tube à ondes de choc

i. Gaz naturel

La figure 44 représente des comparaisons entre les délais d'auto-inflammation mesurés pendant les études expérimentales de Lamoureux et Paillard [Lamoureux et Paillard, 2003] et ceux modélisés par GDF-Kin[®] 4 et par le nouveau mécanisme. Le gaz naturel utilisé dans ces études est un mélange $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/i\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{N}_2$, de composition 89,91/5,44/3,16/0,67/0,75/0,03/0,04 en % molaire. Les délais d'auto-inflammation ont été mesurés comme le temps entre le passage de l'onde de choc réfléchie et 50% du maximum d'émission du radical $^{\circ}\text{OH}$.

Les comparaisons montrent que le nouveau mécanisme prédit précisément les délais d'auto-inflammation du gaz naturel pour toutes les richesses abordées dans cette étude, au vu de la dispersion des points expérimentaux. On peut noter que le nouveau mécanisme ne change pas la prédiction du mécanisme GDF-Kin[®] 4, puisque les deux courbes sont en tous cas confondues.

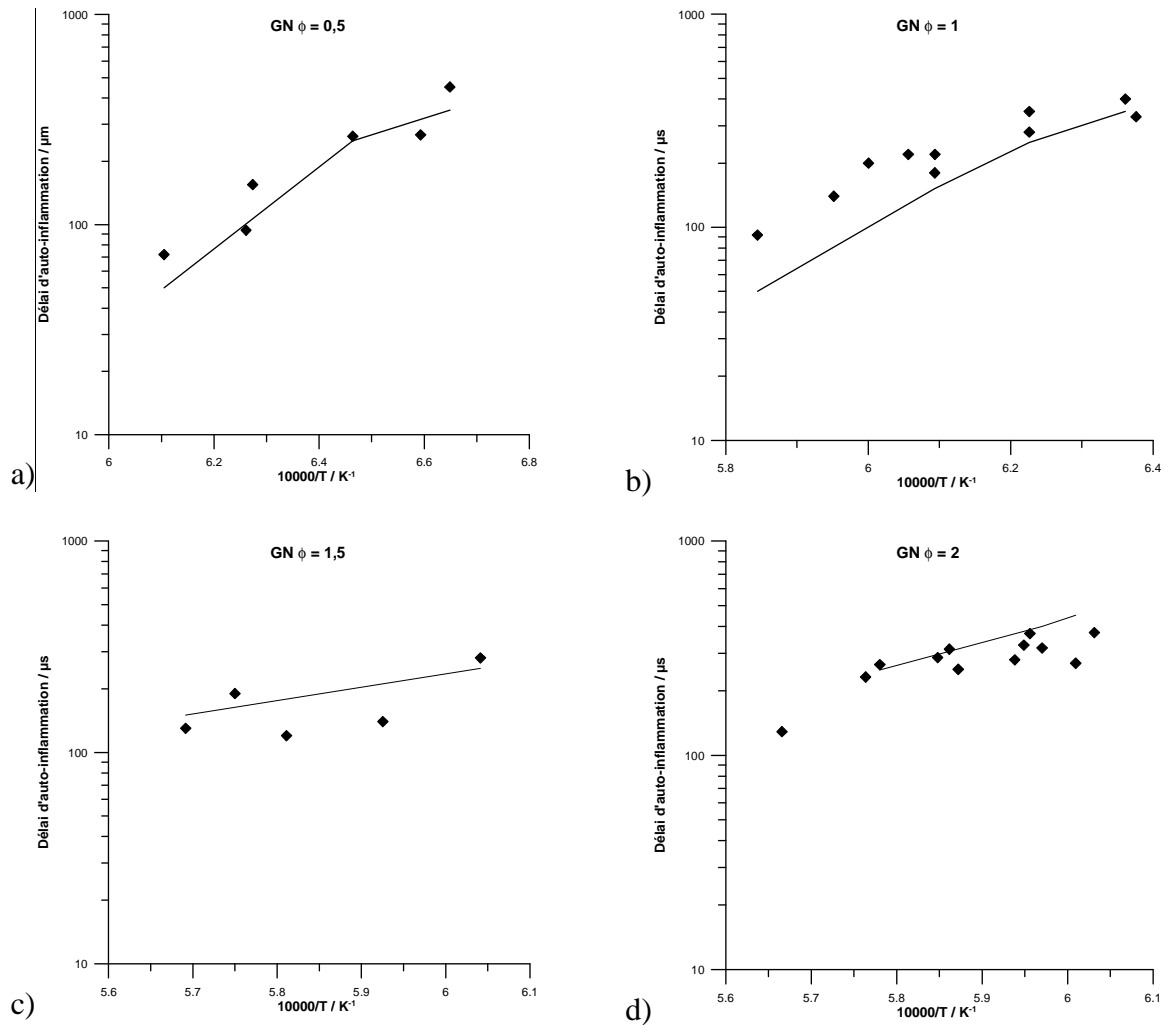


Figure 44. Comparaison des délais d’auto-inflammation expérimentaux (symboles) obtenus en tube à choc dans le cas des mélanges GN/O₂/Ar [Lamoureux et Paillard, 2003] avec les prédictions du mécanisme GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée) et du nouveau mécanisme (ligne solide). $\phi = 0,5$ (a), $\phi = 1$ (b), $\phi = 1,5$ (c) et $\phi = 2$ (d)

ii. Délai d’auto-inflammation du gaz naturel en mélange avec l’hydrogène

Les délais d’auto-inflammation du méthane en mélange avec différentes quantités d’hydrogène ont été mesurés par Chaumeix *et al.* [Chaumeix, 2007]. Les pourcentages d’hydrogène dans le méthane varient entre 20 et 60%. Leurs résultats ont été modélisés à l’aide de GDF-Kin[®] 4 et du nouveau mécanisme. La comparaison des délais obtenus est présentée aux figures 45 et 46. On peut noter que l’accord est très bon à toutes les richesses, et que comme plus haut, les courbes correspondant aux deux modèles sont confondues.

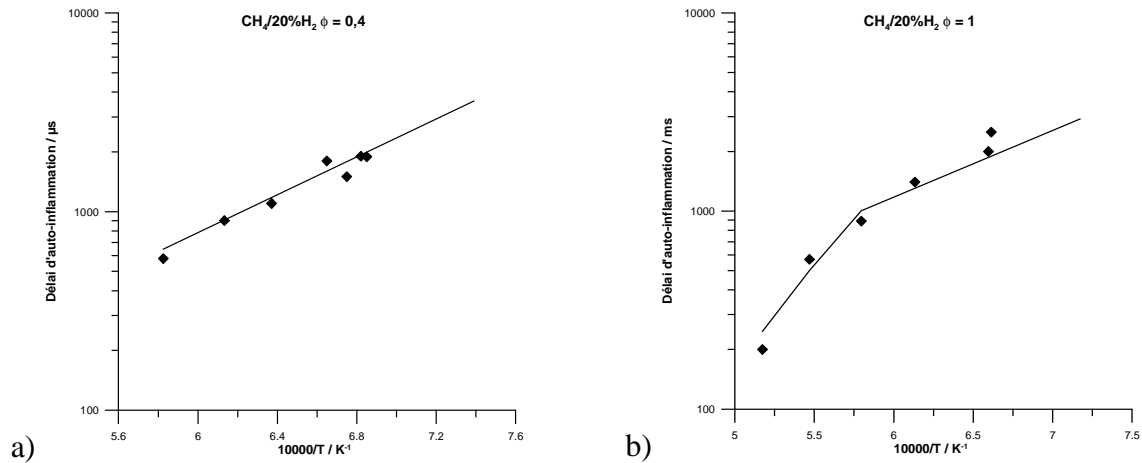


Figure 45. Comparaison des délais d'auto-inflammation expérimentaux (symboles) obtenus en tube à choc dans le cas des mélanges CH_4/H_2 80/20 [Chaumeix, 2007] avec les prédictions de GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée) et du nouveau mécanisme (ligne). $\phi = 0,4$ (a) et $\phi = 1$ (b).

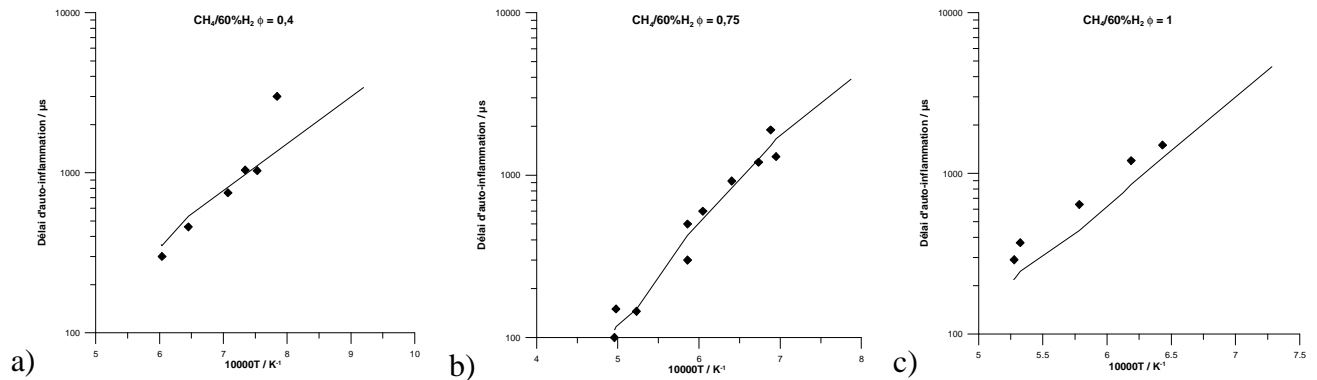


Figure 46. Comparaison des délais d'auto-inflammation expérimentaux (symboles) obtenus en tube à choc dans le cas des mélanges GN/H_2 60/40 [Chaumeix, 2007] avec les prédictions de GDF-Kin[®] 4 (ligne pointillée) et du nouveau mécanisme (ligne). $\phi = 0,4$ (a), $\phi = 0,75$ (b) et $\phi = 1$ (c).

b) Profils de concentrations d'espèces au sein d'une flamme plate basse pression

Les résultats de simulations effectuées avec les deux mécanismes sont comparés aux résultats expérimentaux de Turbiez dans des études de flammes de gaz naturel aux richesses 1 et 1,3 dans les figures 47 et 48 [Turbie, 1998]. Les modifications apportées lors de la création du nouveau mécanisme ne changent les prédictions du mécanisme GDF-Kin 4 dans aucun des profils modélisés. L'accord observé pour les profils de CO , CO_2 et H_2O , ainsi que le dioxygène, est conservé. Comme GDF-Kin[®] 4, le nouveau mécanisme sous estime les concentrations des réactifs CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 et surestime celles des produits intermédiaires C_2H_2 et C_2H_4 .

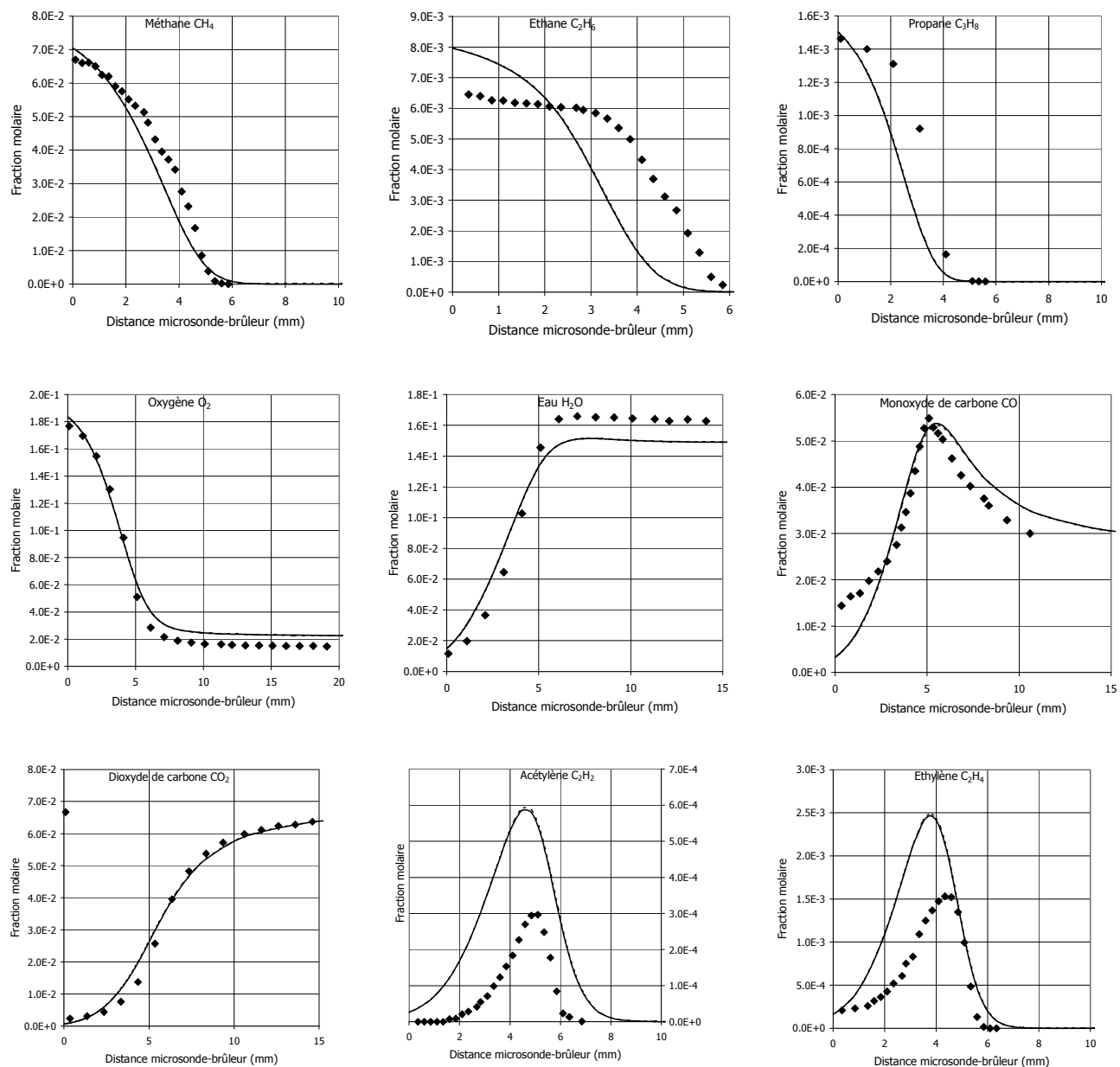


Figure 47. Comparaison des profils de fraction molaire des espèces obtenues dans une flamme stœchiométrique de gaz naturel à la pression de 40 torr : Résultats expérimentaux [Turbiez, 1998] (symboles), simulation avec le mécanisme GDF-Kin® 4 (ligne pointillée), simulation avec le nouveau mécanisme (ligne).

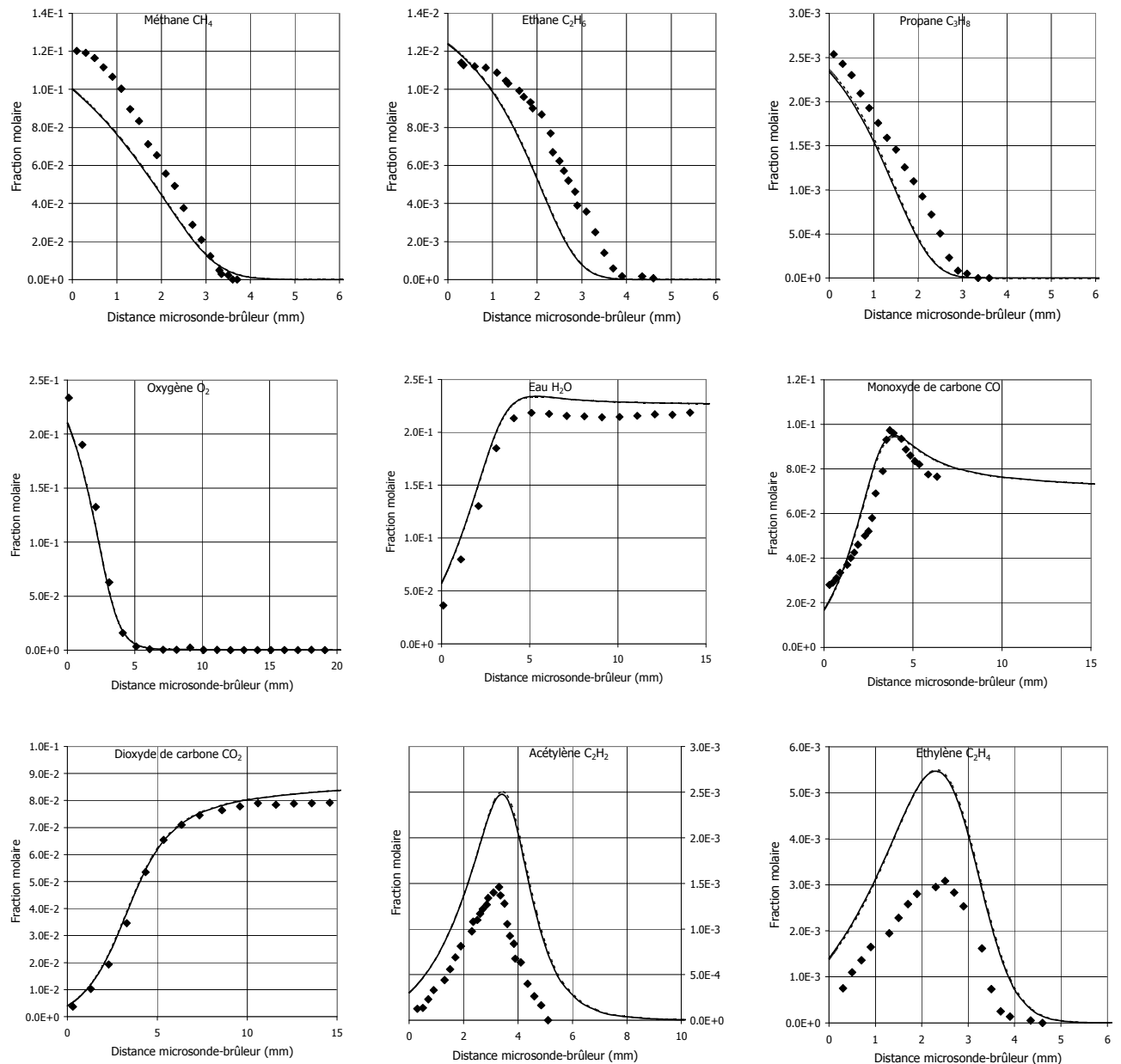


Figure 48. Comparaison des profils de fraction molaire des espèces obtenues dans une flamme riche ($\phi = 1,3$) de gaz naturel à la pression de 80 torr : Résultats expérimentaux [Turbiez, 1998] (symboles), simulation avec le mécanisme GDF-Kin 4 (ligne pointillée), simulation avec le nouveau mécanisme (ligne).

c) Profils de concentration d'espèces dans un réacteur parfaitement agité

i. Oxydation du gaz naturel

Les profils d'espèces issus des travaux expérimentaux de Dagaut et Nicolle ont été modélisés à l'aide du mécanisme GDF-Kin[®] 4 et du nouveau mécanisme. Les résultats sont comparés aux figures 49 à 51. On note que les modifications apportées au mécanisme ont un effet sensible en particulier aux faibles richesses. Le nouveau mécanisme prévoit ainsi une plus grande réactivité aux basses températures. Dans l'ensemble, les profils des produits intermédiaires sont mieux reproduits par le nouveau mécanisme, même si la réactivité est un peu trop importante aux basses températures. L'accord expérience-modélisation reste correct.

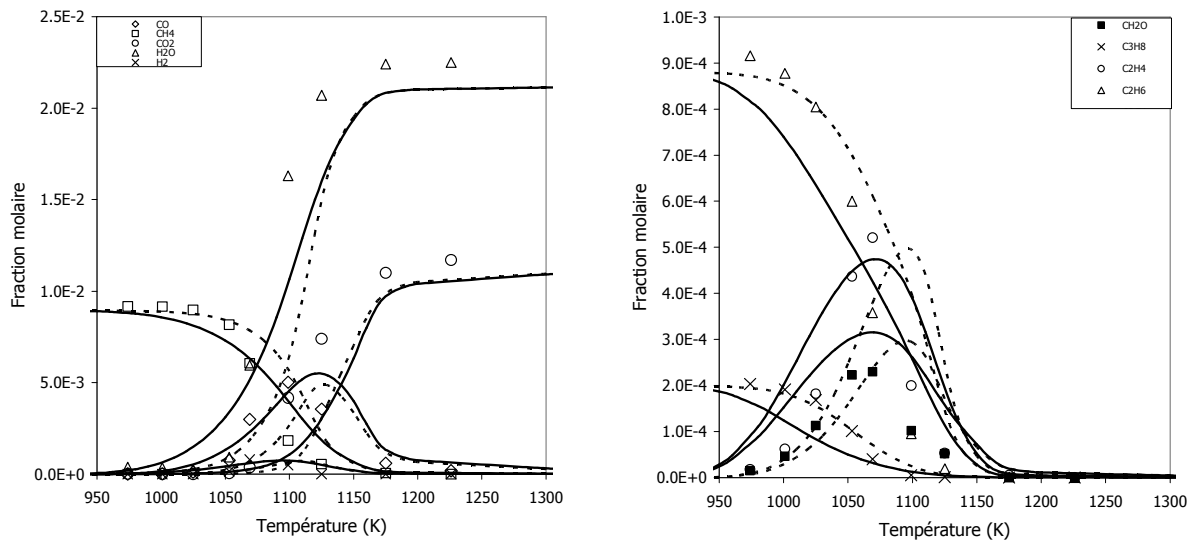


Figure 49. Comparaison des profils de fraction molaire des espèces lors de l'oxydation du gaz naturel à la richesse 0,3 et à la pression atmosphérique dans un réacteur parfaitement agité. Données expérimentales [Dagaut et Nicolle, 2005] (symboles), modélisation à l'aide de GDF-Kin[®] 4 (lignes pointillées), modélisation à l'aide du nouveau mécanisme (lignes pleines).

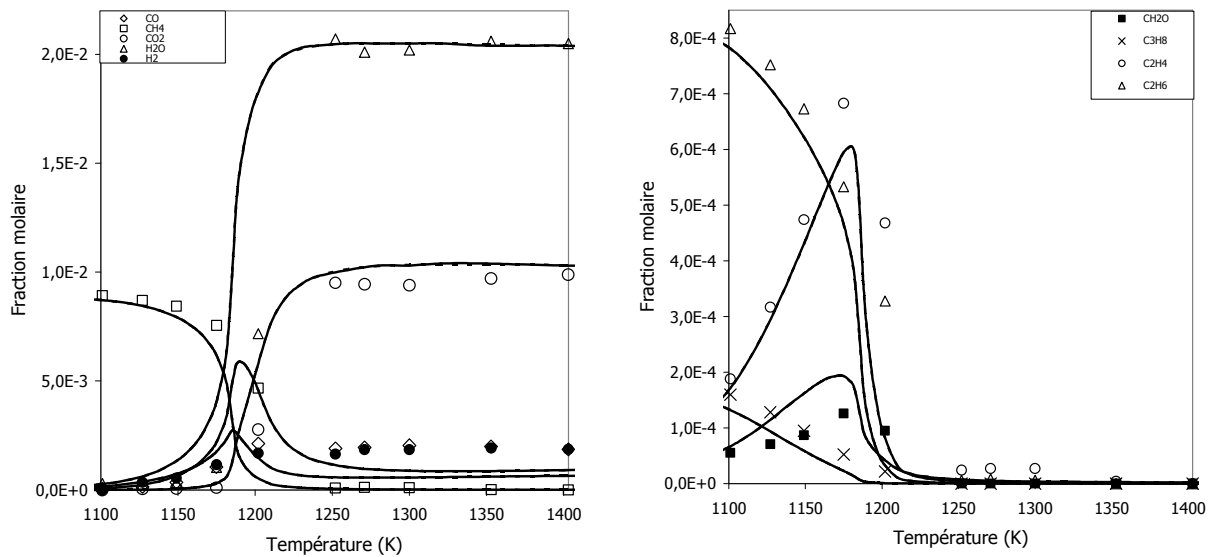


Figure 50. Comparaison des profils de fraction molaire des espèces lors de l'oxydation du gaz naturel à la richesse 1 et à la pression atmosphérique dans un réacteur parfaitement agité. Données expérimentales [Dagaut et Nicolle, 2005] (symboles), modélisation à l'aide de GDF-Kin[®] 4 (lignes pointillées), modélisation à l'aide du nouveau mécanisme (lignes pleines).

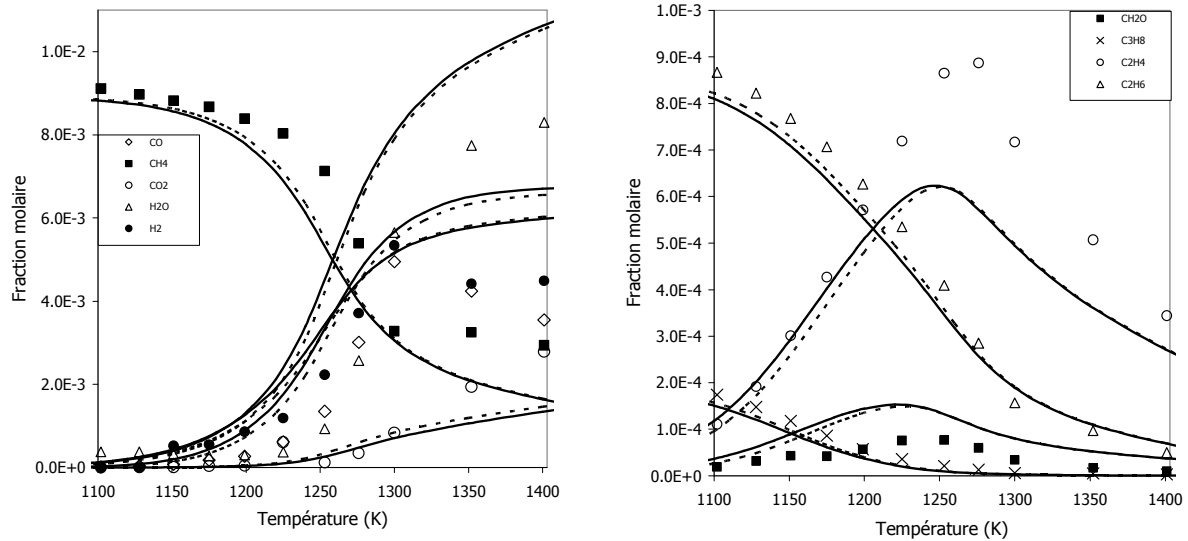


Figure 51. Comparaison des profils de fraction molaire des espèces lors de l'oxydation du gaz naturel à la richesse 2 et à la pression atmosphérique dans un réacteur parfaitement agité. Données expérimentales [Dagaut et Nicolle, 2005] (symboles), modélisation à l'aide de GDF-Kin[®] 4 (lignes pointillées), modélisation à l'aide du nouveau mécanisme (lignes pleines).

ii. Oxydation du gaz naturel en mélange avec l'hydrogène

Dagaut et Nicolle ont également mesuré les profils d'espèces en fonction de la température lors de l'oxydation de mélanges de gaz naturel comprenant 40% et 75% d'H₂ [Dagaut et Nicolle, 2005] en réacteur parfaitement agité. Leurs résultats expérimentaux ont aussi été modélisés par les deux mécanismes, et présentés aux figures 52 à 55. L'oxydation des mélanges contenant de l'hydrogène est mieux décrite par le nouveau mécanisme dans tous les cas étudiés, et cela en particulier dans les cas des plus fortes proportions en hydrogène.

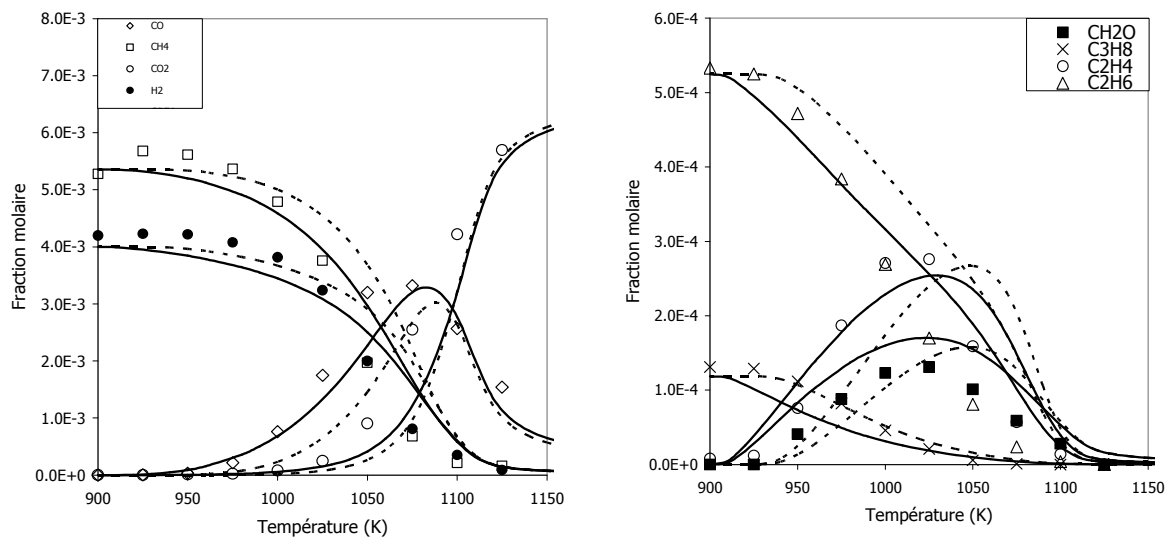


Figure 52. Comparaison des profils de fraction molaire des espèces lors de l'oxydation du gaz naturel en mélange avec 40% d'hydrogène à la richesse 0,3 et à la pression atmosphérique dans un réacteur parfaitement agité. Données expérimentales [Dagaut et Nicolle, 2005] (symboles), modélisation à l'aide de GDF-Kin[®] 4 (lignes pointillées), modélisation à l'aide du nouveau mécanisme (lignes pleines).

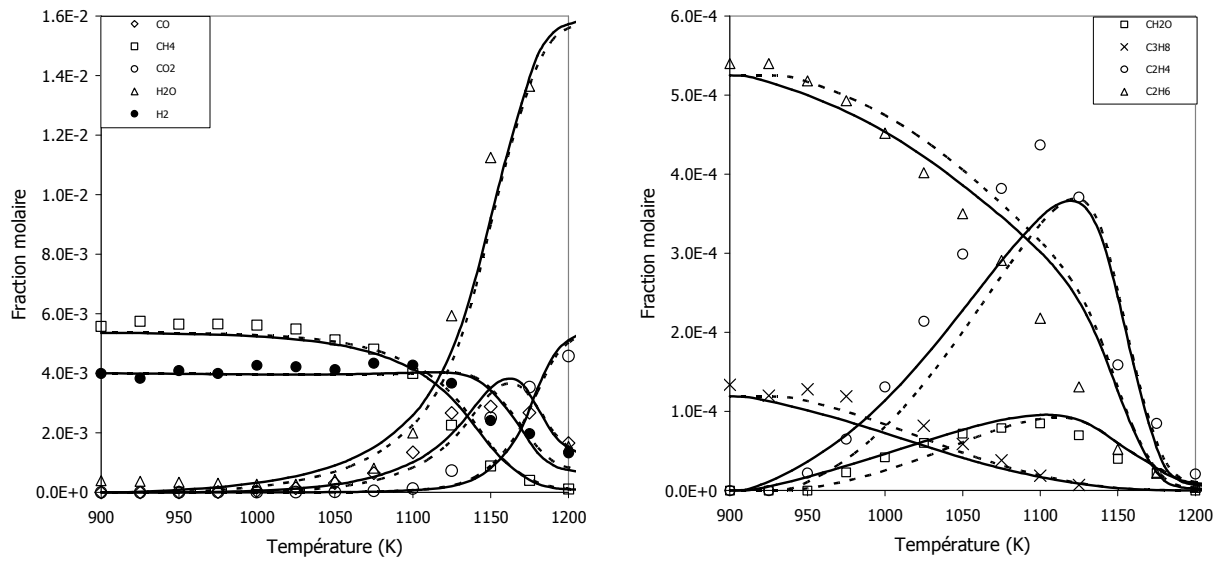


Figure 53. Comparaison des profils de fraction molaire des espèces lors de l'oxydation du gaz naturel en mélange avec 40% d'hydrogène à la richesse 1 et à la pression atmosphérique dans un réacteur parfaitement agité. Données expérimentales [Dagaut et Nicolle, 2005] (symboles), modélisation à l'aide de GDF-Kin[®] 4 (lignes pointillées), modélisation à l'aide du nouveau mécanisme (lignes pleines).

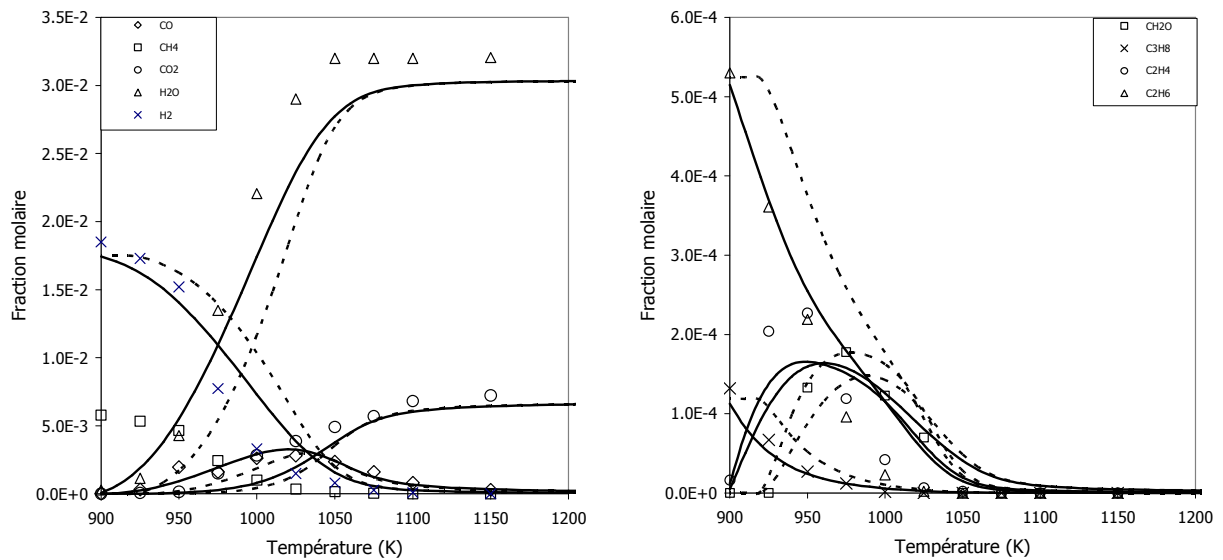


Figure 54. Comparaison des profils de fraction molaire des espèces lors de l'oxydation du gaz naturel en mélange avec 75% d'hydrogène à la richesse 0,3 et à la pression atmosphérique dans un réacteur parfaitement agité. Données expérimentales [Dagaut et Nicolle, 2005] (symboles), modélisation à l'aide de GDF-Kin[®] 4 (lignes pointillées), modélisation à l'aide du nouveau mécanisme (lignes pleines).

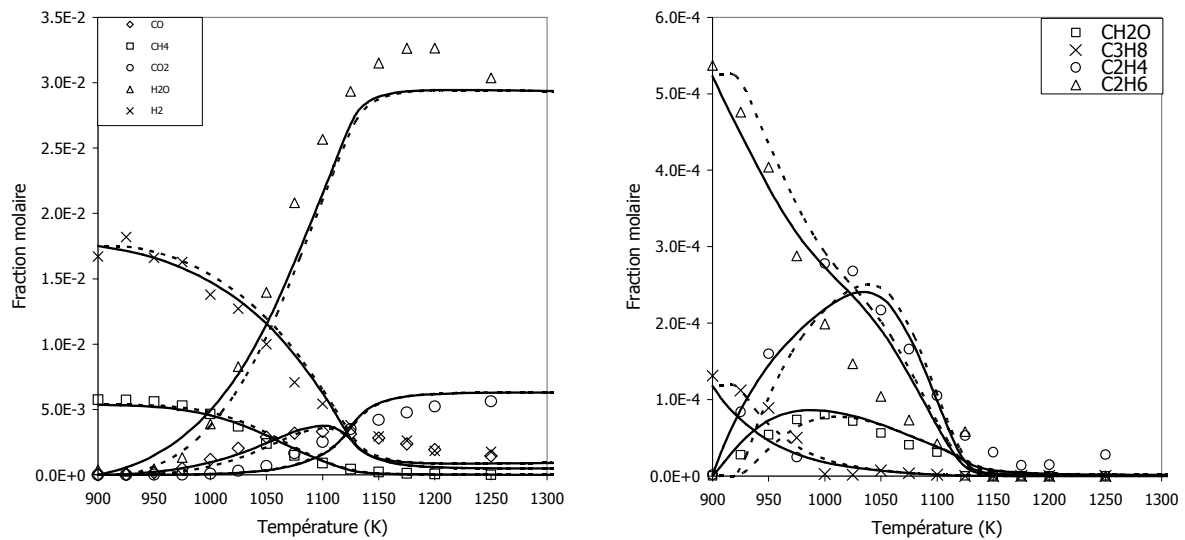


Figure 55. Comparaison des profils de fraction molaire des espèces lors de l'oxydation du gaz naturel en mélange avec 75% d'hydrogène à la richesse 1 et à la pression atmosphérique dans un réacteur parfaitement agité. Données expérimentales [Dagaut et Nicolle, 2005] (symboles), modélisation à l'aide de GDF-Kin[®] 4 (lignes pointillées), modélisation à l'aide du nouveau mécanisme (lignes pleines).

En somme, on observe que le nouveau mécanisme est en accord acceptable avec les résultats issus de la base de non-régression. Il peut donc être considéré comme validé, et utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus. Ceci est effectué à l'aide d'analyses de sensibilité dans la section suivante.

II. Analyse des résultats expérimentaux et de modélisation

Afin de comprendre les processus cinétiques impliqués dans les résultats obtenus, des analyses de sensibilités ont été effectuées. Afin de séparer les effets observés, on a observé la sensibilité sur la formation d'espèces mais aussi sur la température, à deux pressions, dans trois cas :

- Pour le méthane
- Pour le gaz naturel
- Pour le mélange gaz naturel/hHydrogène 40/60

2.1. Analyse de sensibilité sur l'auto-inflammation du méthane

Des analyses de sensibilité ont été effectuées pour un mélange stœchiométrique méthane/O₂/Ar, aux pressions 2,02 MPa et 1,02 MPa, et à une température de 970 K. Les délais d'auto-inflammation calculés à ces deux pressions sont de 41 ms (P = 1,02 MPa) et 22 ms (P = 2,02 MPa). Les figures 56 à 59 présentent les résultats de sensibilité pour la formation des espèces CH₄, H₂O₂, HO₂^o, et pour la température :

- à 90% du délai pour la pression au point mort haut de 2,02 MPa. La température est alors de 970 K.

- à 86% du délai pour la pression au point mort haut de 1,01 MPa. La température est alors de 971 K.

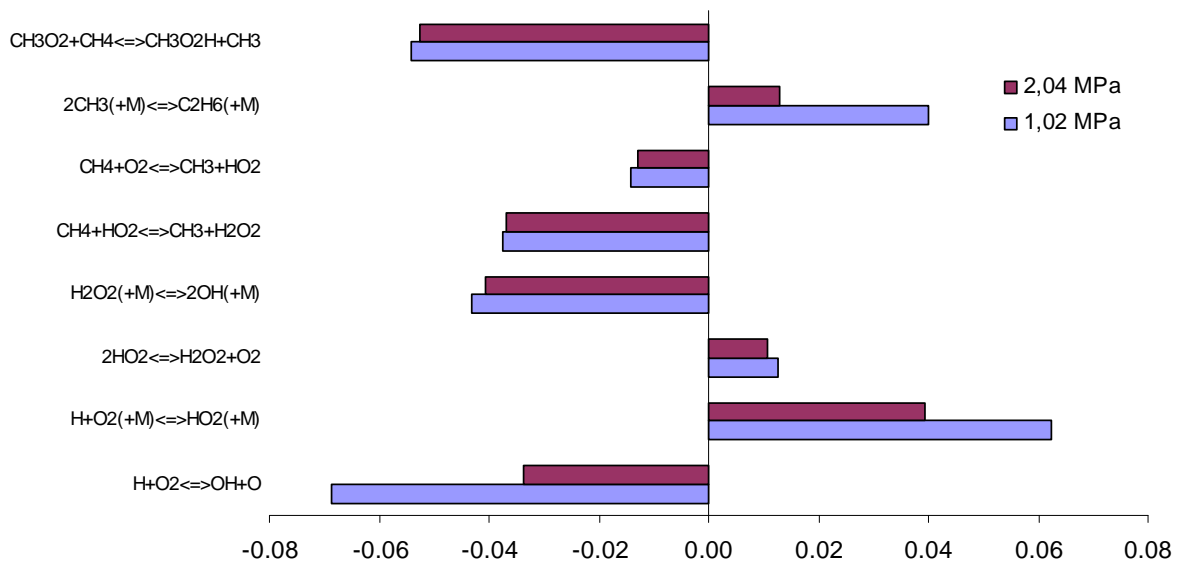


Figure 56. Analyse de sensibilité sur la production du méthane lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique CH₄/O₂/Ar aux pressions au point mort haut de 2,04 MPa et 1,02 MPa.

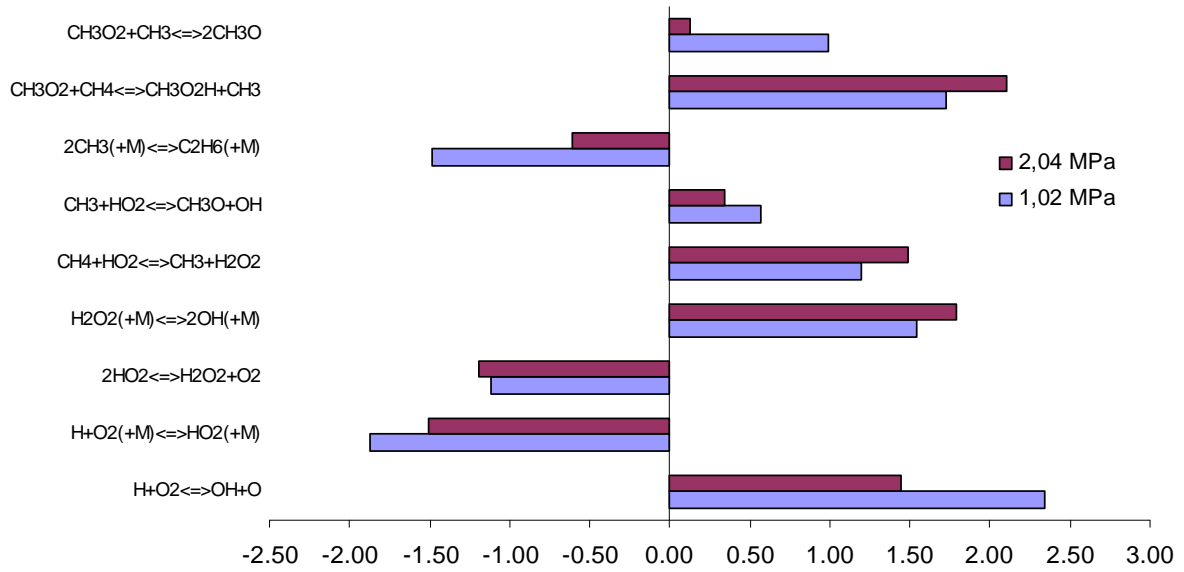


Figure 57. Analyse de sensibilité sur la production d'HO₂^o lors de l'auto-inflammation du mélange stoechiométrique CH₄/O₂/Ar aux pressions au point mort haut de 2,04 MPa et 1,02 MPa.

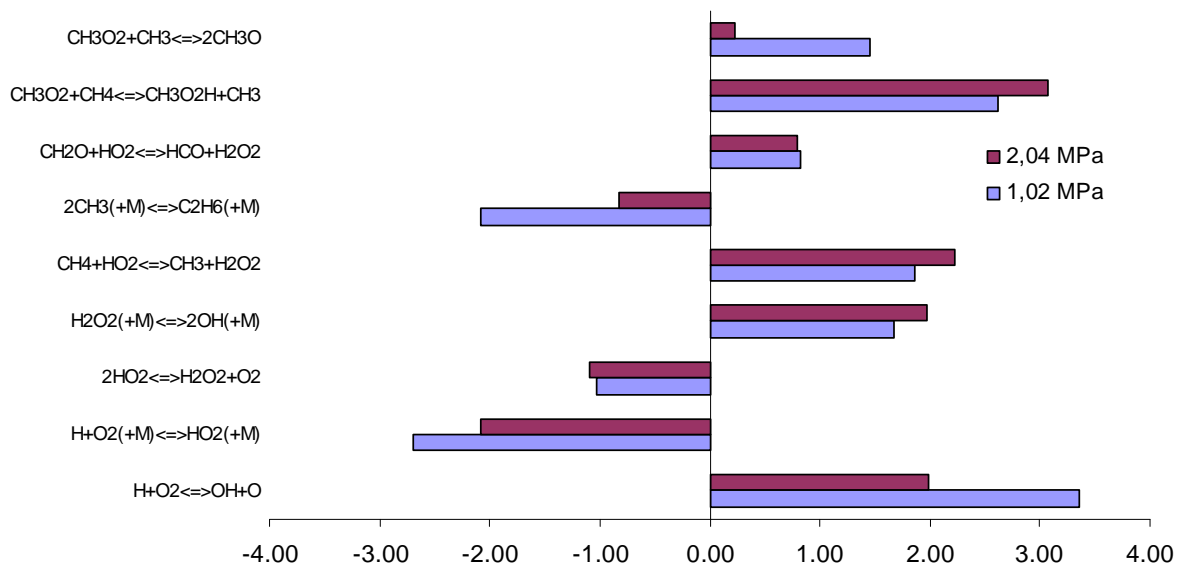


Figure 58. Analyse de sensibilité sur la production d'H₂O₂ lors de l'auto-inflammation du mélange stoechiométrique CH₄/O₂/Ar aux pressions au point mort haut de 2,04 et 1,02 MPa.

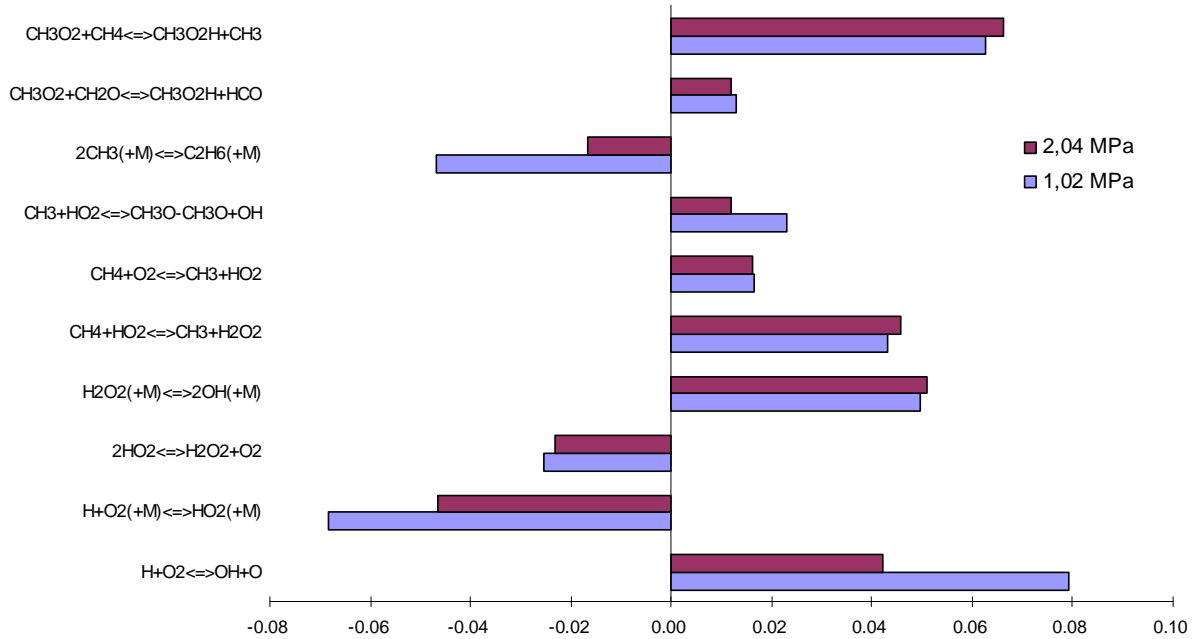
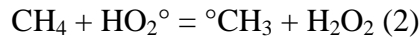
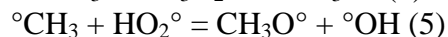
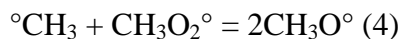


Figure 59. Analyse de sensibilité sur la température lors de l'auto-inflammation du mélange stoechiométrique CH₄/O₂/Ar aux pressions au point mort haut de 2,04 et 1,02 MPa.

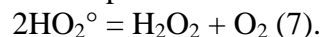
Pour les deux différentes pressions au point mort haut, la consommation du méthane se déroule principalement par ces deux réactions :



Dans ces conditions, ce sont donc les radicaux HO₂[°] et CH₃O₂[°], mais aussi la molécule d'O₂, dans une moindre mesure, qui sont les espèces plus importantes pour l'arrachement d'hydrogène au méthane. Mais elles interviennent également dans l'oxydation ultérieure du radical méthyle :



La comparaison entre les deux pressions étudiées montre qu'il y a peu d'effet de la pression sur l'importance relative des réactions (1), (2), et (3). La réaction de recombinaison de deux radicaux [°]CH₃ qui produit une molécule d'éthane est, comme l'indiquait notre étude bibliographique, la réaction de terminaison la plus importante pour les deux pressions étudiées. Elle intervient effectivement dans toutes les analyses de sensibilité en tant qu'inhibitrice de la réactivité. Son importance est cependant fortement dépendante de la pression. Elle est accompagnée dans ce rôle par une autre réaction de terminaison :



Cette réaction apparaît ici en trompe l'œil : H₂O₂ étant l'agent de ramification dégénérée, sa formation aura à terme comme conséquence le déclenchement de l'auto-inflammation. Cependant, la réaction (7) consomme deux radicaux HO₂[°] qui ne pourront alors pas réagir avec le méthane, par exemple.

2.2. Analyse de sensibilité sur l'auto-inflammation du gaz naturel

Les figures 60 à 65 présentent les résultats des analyses de sensibilité sur la production de CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2O_2 , HO_2° , et sur la température dans le cas de l'oxydation d'un mélange stœchiométrique de gaz naturel/ O_2 /Ar, à 970 K, et à des pressions de 1,02 et 2,04 MPa. Les délais d'auto-inflammation calculés à ces deux pressions sont 30,1 ms (1,02 MPa) et 16,1 ms (2,05 MPa). Les analyses de sensibilité ont été effectuées :

- à 88% du délai pour la pression au point mort haut de 2,02 MPa. La température est alors de 971 K.

- à 87% du délai pour la pression au point mort haut de 1,01 MPa. La température est alors de 971 K.

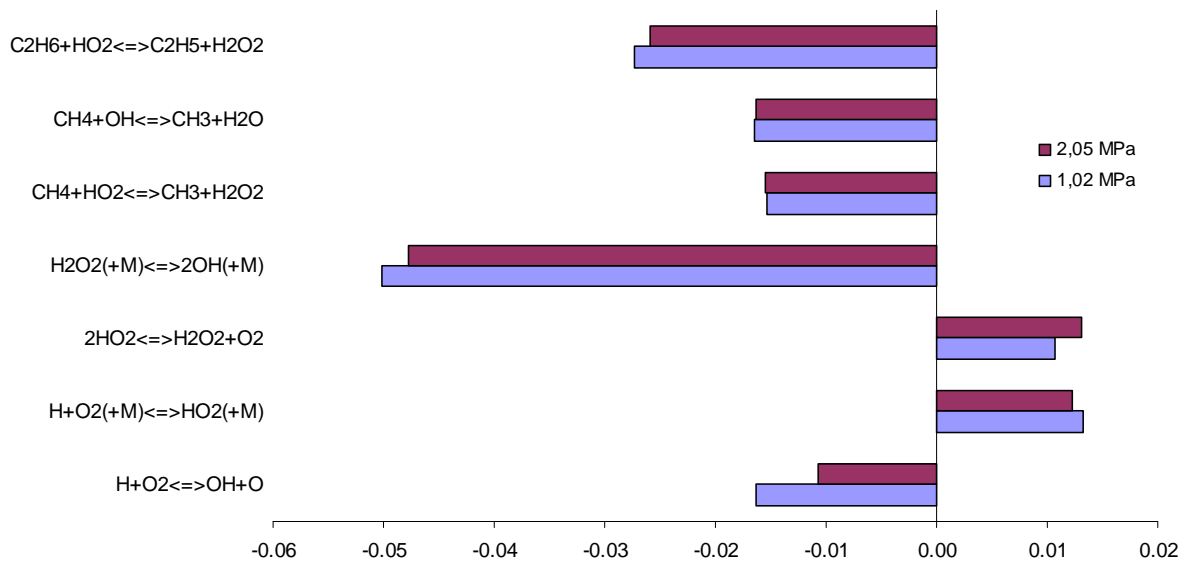


Figure 60. Analyse de sensibilité sur la production du méthane lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique GN/ O_2 /Ar aux pressions au point mort haut de 2,05 et 1,02 MPa.

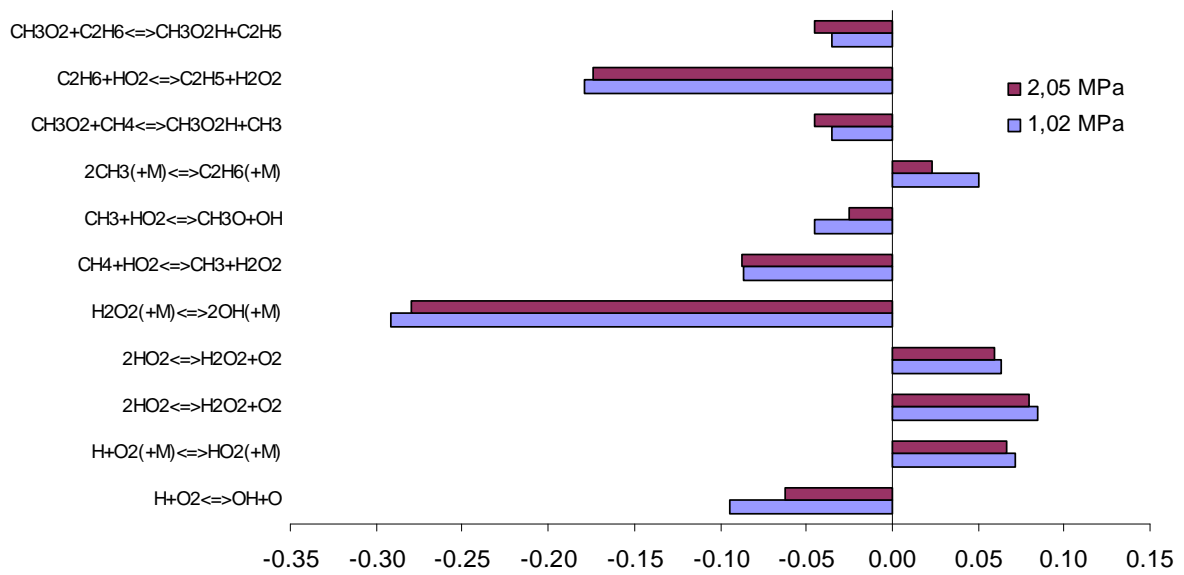


Figure 61. Analyse de sensibilité sur la production de l'éthane lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique GN/O₂/Ar aux pressions au point mort haut de 2,05 et 1,02 MPa.

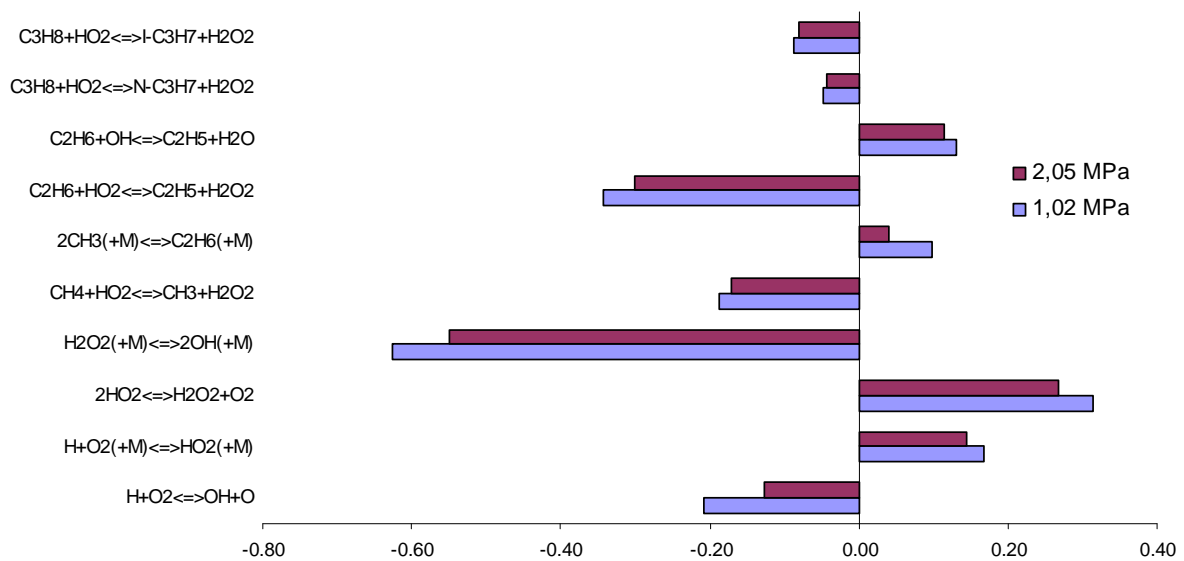


Figure 62. Analyse de sensibilité sur la production du propane lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique GN/O₂/Ar aux pressions au point mort haut de 2,05 et 1,02 MPa.

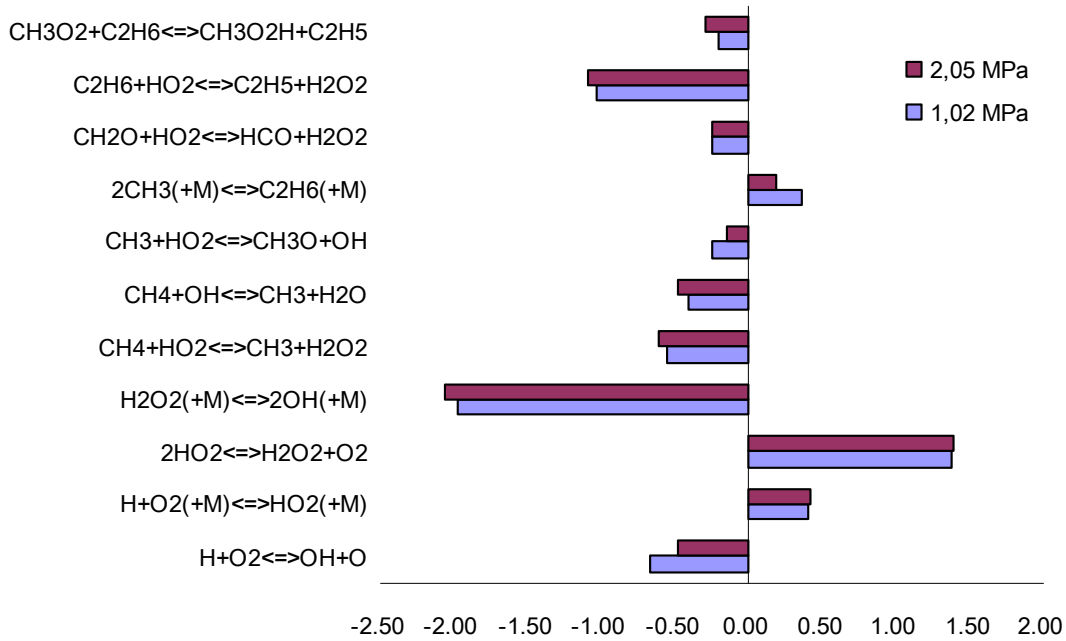


Figure 63. Analyse de sensibilité sur la production de l' H_2O_2 lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique GN/ O_2 /Ar aux pressions au point mort haut de 2,05 et 1,02 MPa.

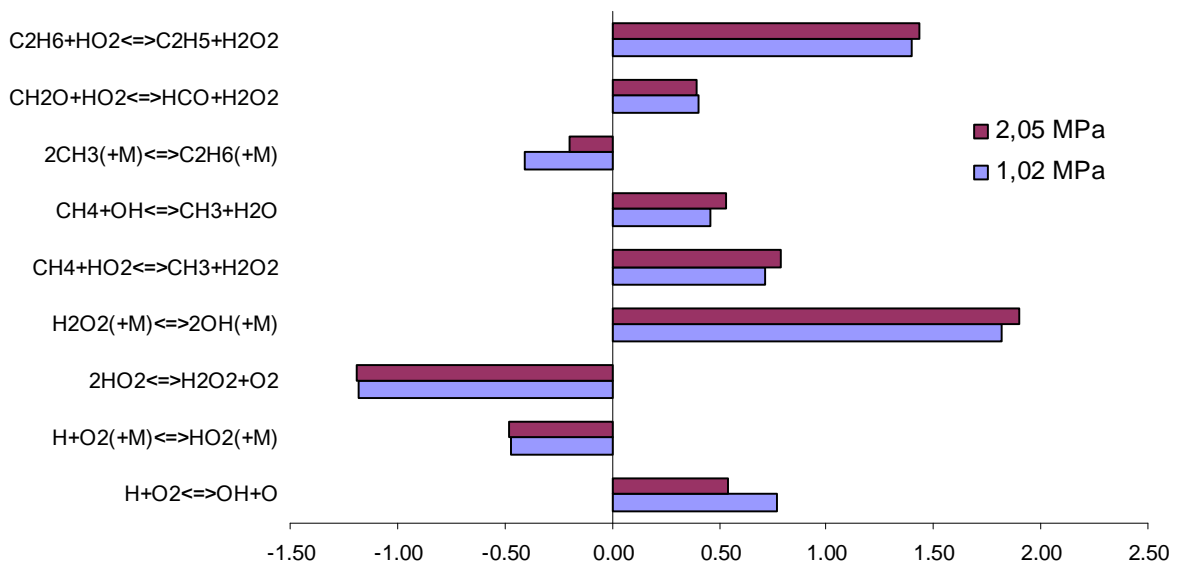


Figure 64. Analyse de sensibilité sur la production de l' H_2O_2 lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique GN/ O_2 /Ar aux pressions au point mort haut de 2,05 et 1,02 MPa.

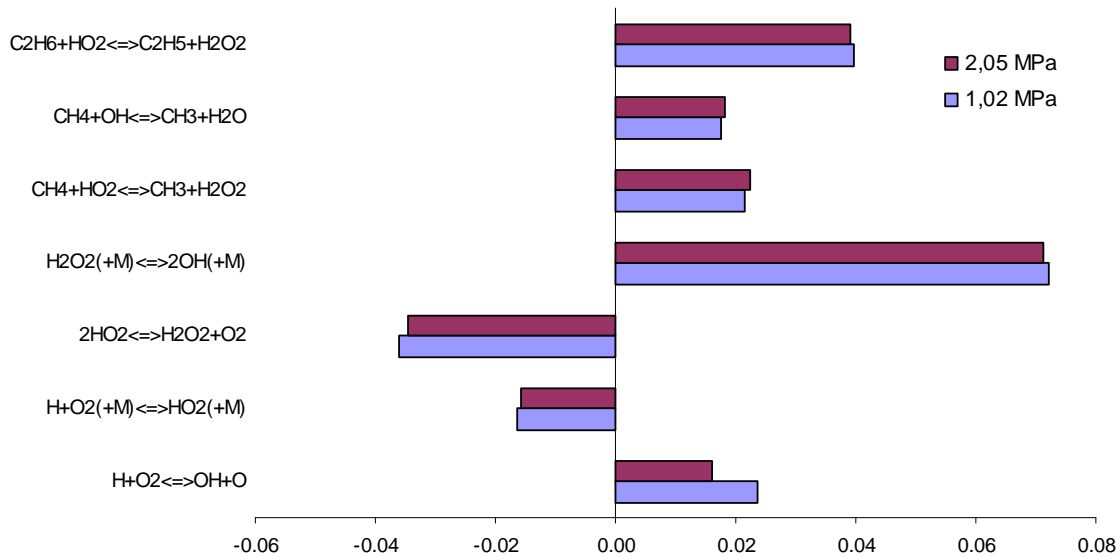
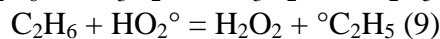


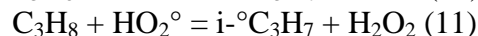
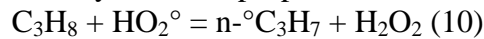
Figure 65. Analyse de sensibilité sur la température lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique GN/O₂/Ar aux pressions au point mort haut de 2,05 et 1,02 MPa.

La figure 60 montre le résultat de l'analyse de sensibilité sur la formation du méthane dans le cas de l'oxydation du gaz naturel. Lorsqu'il est seul, le méthane est consommé principalement par ses réactions avec O₂ et les radicaux HO₂[°] et CH₃O₂[°]. Dans le cas du gaz naturel, ce sont ici °OH et HO₂[°] qui sont le plus susceptibles d'arracher un hydrogène au méthane. Il est probable que la présence d'éthane et de propane engendre une formation accrue de radicaux °OH. L'éthane est lui consommé par les réactions :



La source principale d'éthane est la recombinaison de deux radicaux méthyl.

Les réactions dominantes pour l'oxydation du propane sont :



Bien qu'ils interviennent dans toutes les réactions d'arrachement d'hydrogène sur les hydrocarbures, les radicaux HO₂[°] sont principalement consommés par la réaction $2HO_2^\circ = H_2O_2 + O_2$ (7). Dans chacune de ces réactions une molécule de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ est formée.

2.3. Analyse de sensibilité sur l'auto-inflammation du gaz naturel en présence d'hydrogène

Les résultats des analyses de sensibilité dans le cas de l'oxydation de deux mélanges stœchiométriques, de gaz naturel et de gaz naturel/H₂ (40/60 en fraction molaire), à deux pressions (1,04 et 2,10 MPa), et à une température moyenne de 995 K sont comparés dans les figures 64 à 69. Les délais d'auto-inflammation pour les deux cas sont de 22,1 ms (1,04 MPa) et de 14,1 ms (2,10 MPa). Les analyses de sensibilité ont été effectuées :

- Pour le Gaz naturel, à 94% du délai pour la pression au point mort haut de 2,02 MPa. La température est alors de 989 K

- Pour le Gaz naturel, à 93% du délai pour la pression au point mort haut de 1,01 MPa. La température est alors de 990 K.

- Pour le Gaz naturel/H₂ 40/60, à 95% du délai pour la pression au point mort haut de 2,02 MPa. La température est alors de 999 K
- Pour le Gaz naturel/H₂ 40/60, à 95% du délai pour la pression au point mort haut de 1,01 MPa. La température est alors de 999 K.

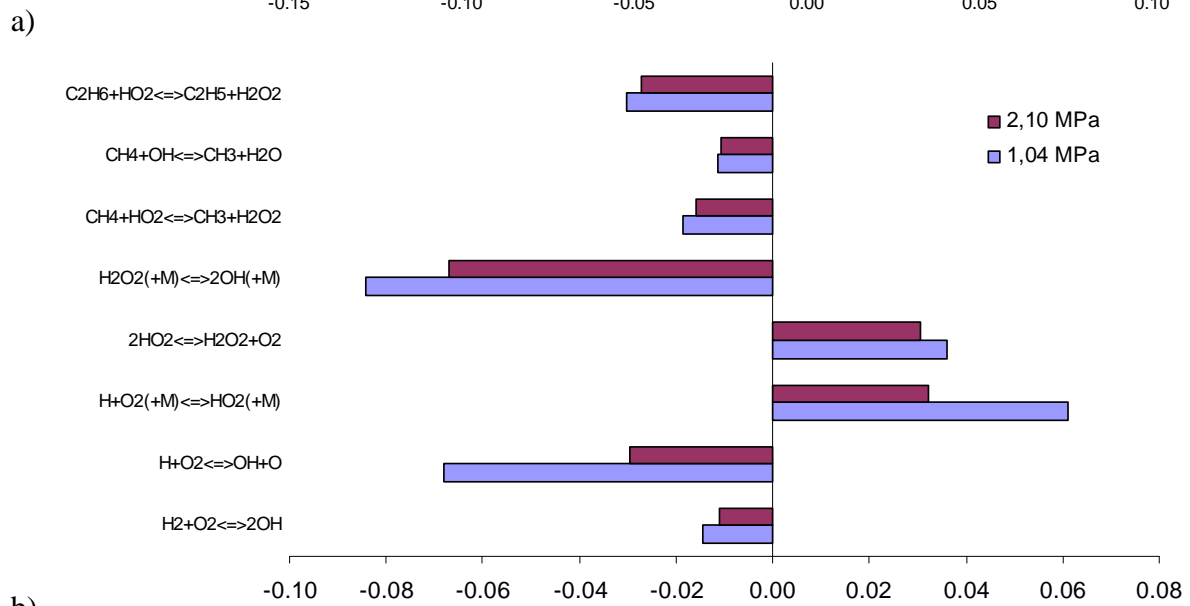
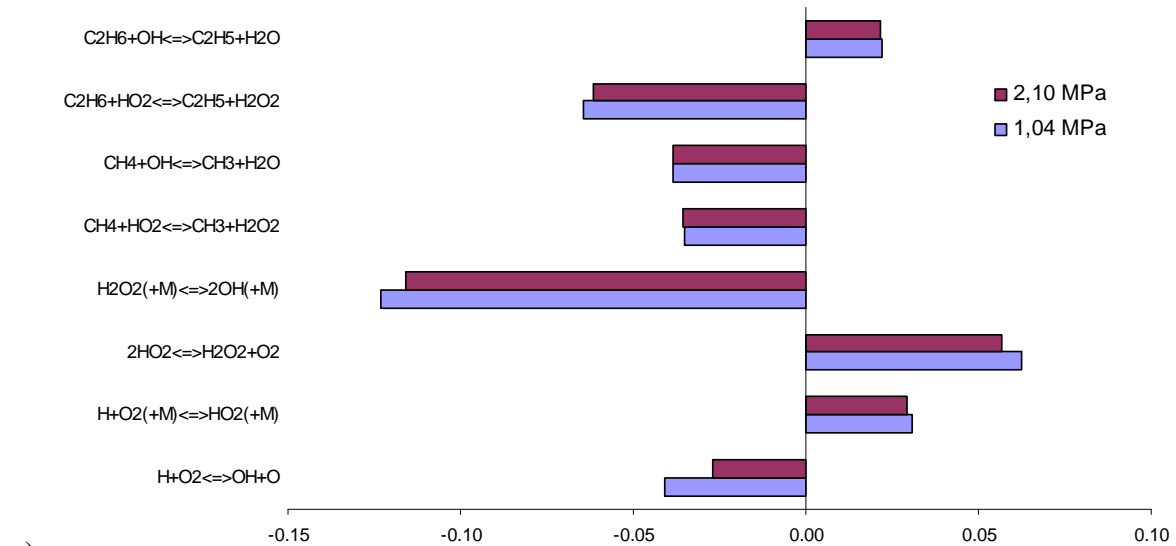


Figure 66. Comparaison des analyses de sensibilité sur la production du méthane lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique gaz naturel/O₂/Ar (a) et GN/60%H₂/O₂/Ar (b) aux pressions au point mort haut de 2,10 et 1,04 MPa.

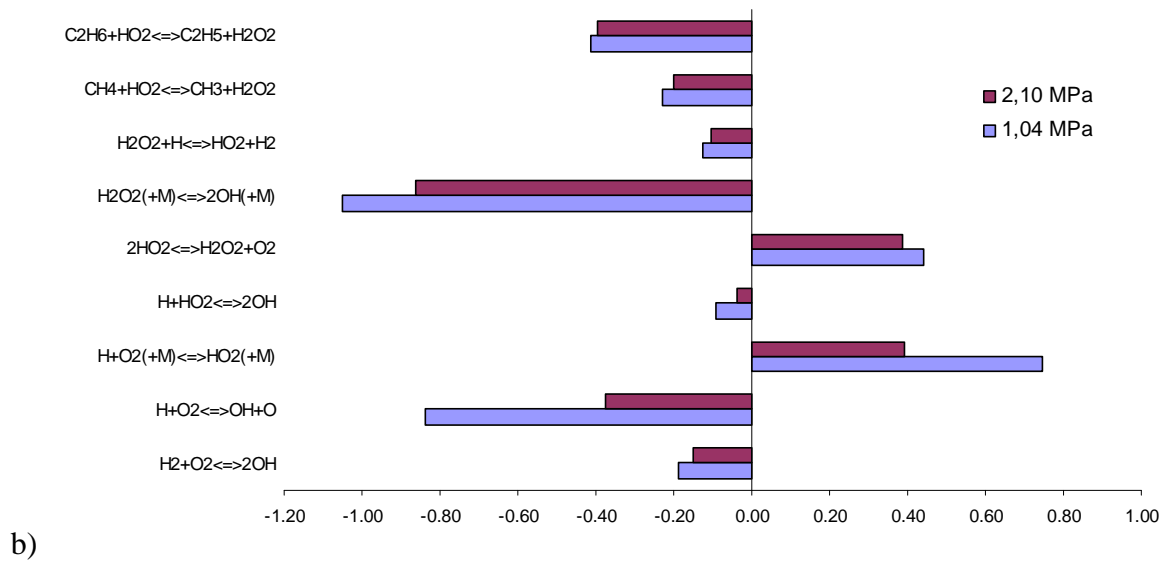
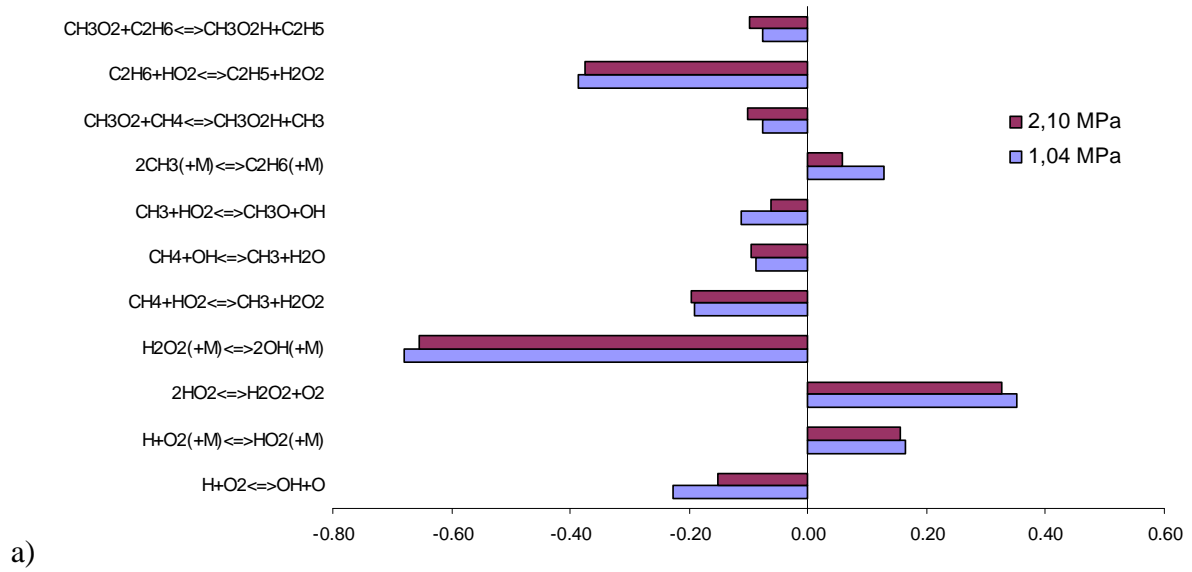
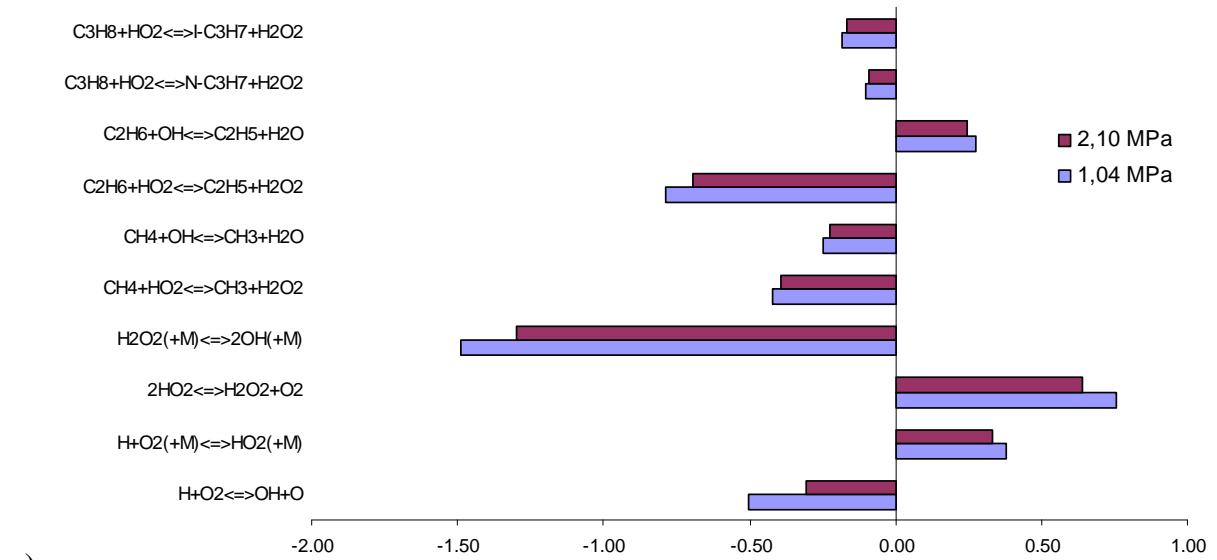
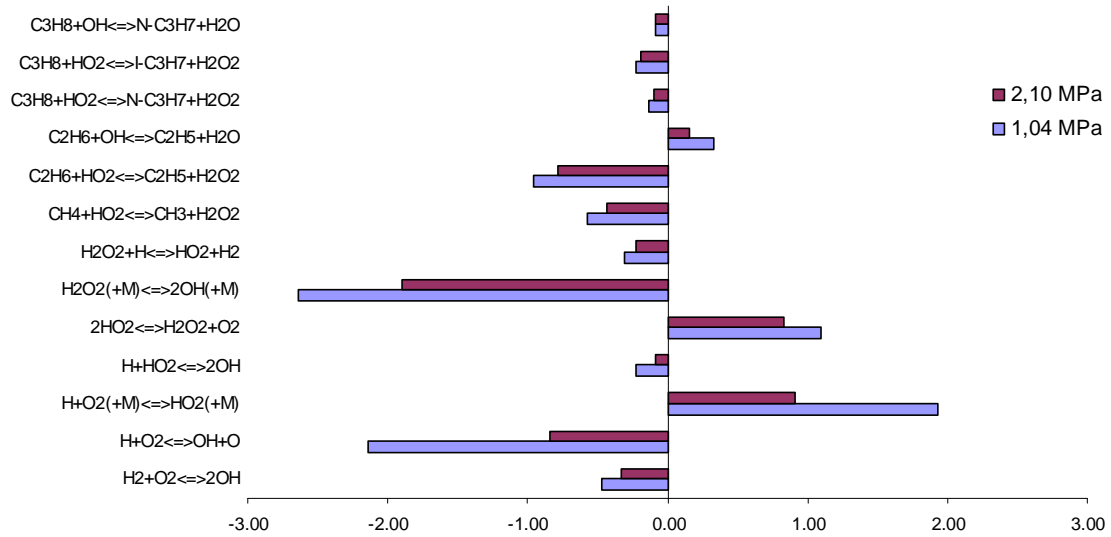


Figure 67. Comparaison des analyses de sensibilité sur la production de l'éthane lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique gaz naturel/O₂/Ar (a) et GN/60% H₂/O₂/Ar (b) aux pressions au point mort haut de 2,10 et 1,04 MPa.



a)



b)

Figure 68. Comparaison des analyses de sensibilité sur la production de la propane lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique gaz naturel/O₂/Ar (a) et GN/60%H₂/O₂/Ar (b) aux pressions au point mort haut de 2,10 et 1,04 MPa.

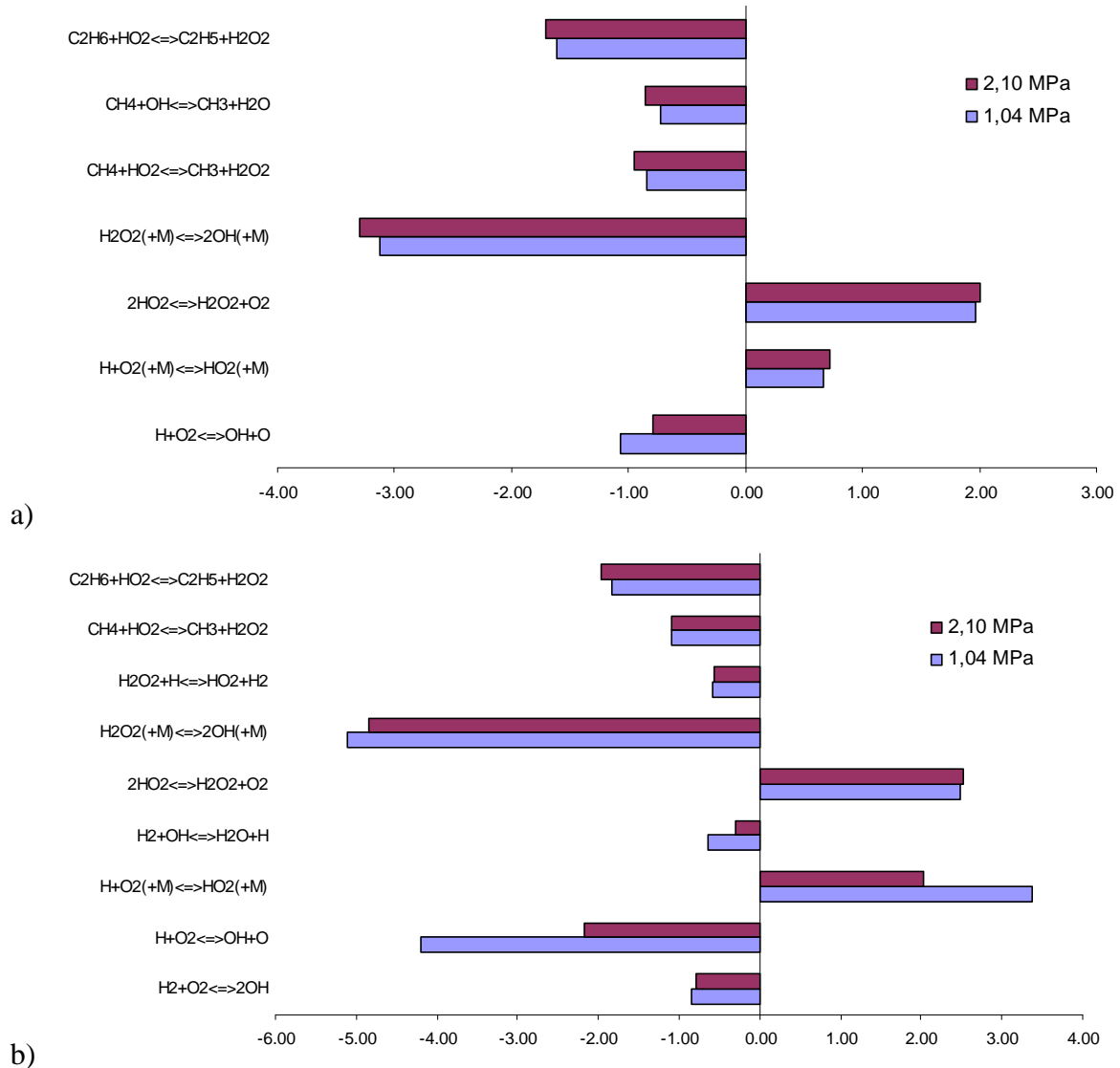


Figure 69. Comparaison des analyses de sensibilité sur la production de l' HO_2° lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique gaz naturel/ O_2 /Ar (a) et GN/60% H_2 / O_2 /Ar (b) aux pressions au point mort haut de 2,10 et 1,04 MPa.

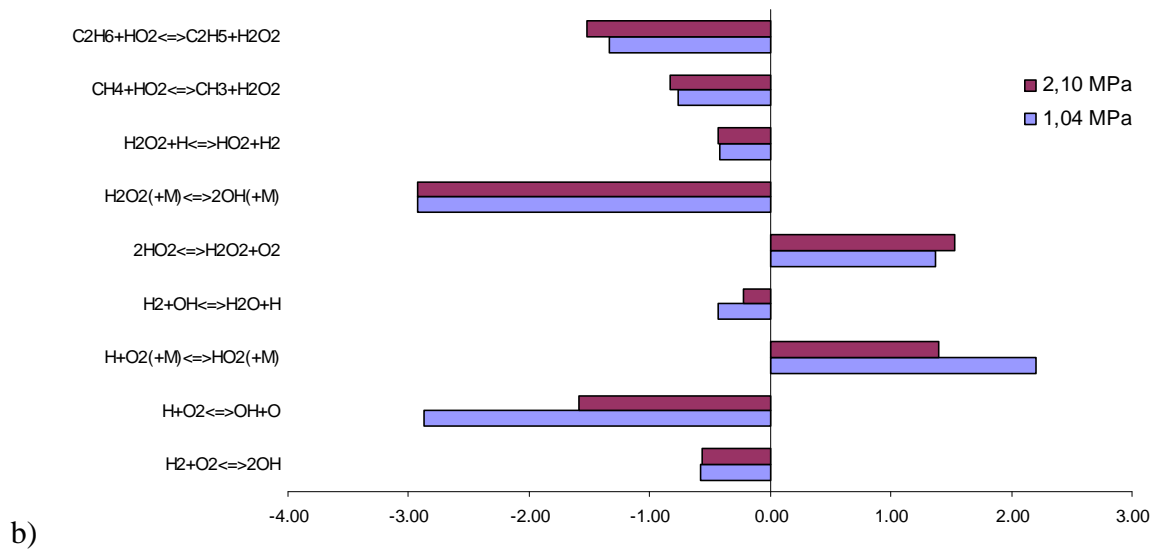
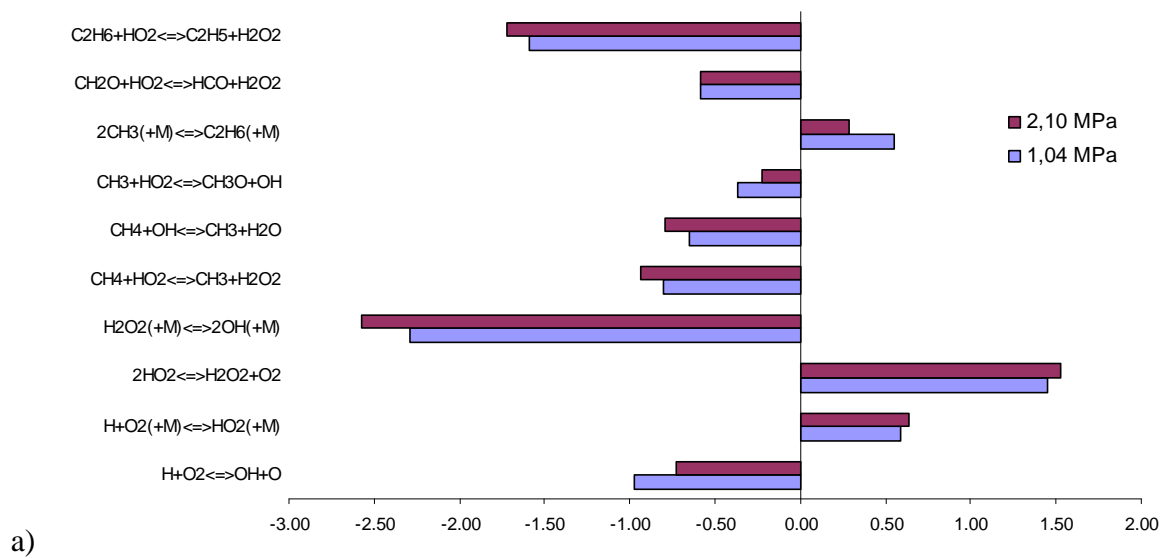


Figure 70. Comparaison des analyses de sensibilité sur la production de l' H_2O_2 lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique gaz naturel/ O_2 /Ar (a) et GN/60% H_2 / O_2 /Ar (b) aux pressions au point mort haut de 2,10 et 1,04 MPa.

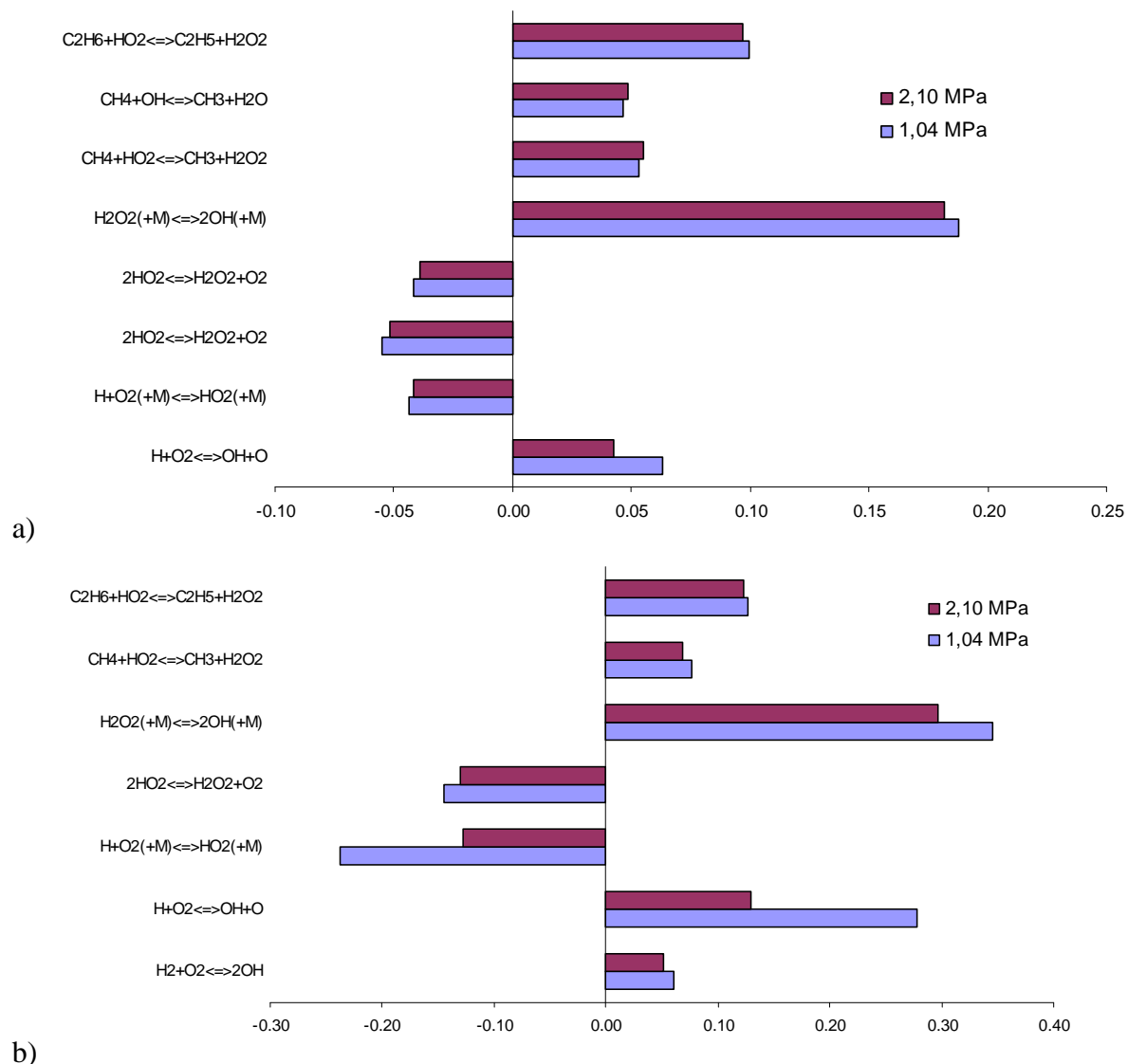


Figure 71. Comparaison des analyses de sensibilité sur la température lors de l'auto-inflammation du mélange stœchiométrique gaz naturel/O₂/Ar (a) et GN/60%H₂/O₂/Ar (b) aux pressions au point mort haut de 2,10 et 1,04 MPa.

La plus grande différence entre l'oxydation des hydrocarbures sans et avec l'hydrogène est la réaction $H_2 + O_2 = 2^{\circ}OH$. Cette réaction est constatée comme une source importante pour la production du radical $^{\circ}OH$ après les réactions $H_2O_2 = 2^{\circ}OH$ et $H^{\circ} + O_2 = ^{\circ}OH + O^{\circ}$.

On note une plus grande importance des réactions liées au mécanisme d'oxydation de l'hydrogène, y compris de l'étape de ramification $H^{\circ} + O_2 = O^{\circ} + ^{\circ}OH$ (12). HO_2° joue le rôle de radical qui arrache un atome d'hydrogène pour tous les hydrocarbures. L'importance de la ramification par le mécanisme de l'hydrogène est nettement plus marquée, que ce soit par la ramification de hautes températures ou par la ramification dégénérée qui passe par la formation de peroxyde d'hydrogène en quantités importantes.

Conclusions

Ces travaux ont permis le développement d'un modèle thermocinétique qui, en plus de conserver ses qualités pour la prédiction des mécanismes liés à la combustion du gaz naturel, a été validé sur un nombre important de mesures effectuées à haute pression en MCR pour :

- Le méthane seul, à la stœchiométrie et pour une richesse de 0,7.
- Un gaz naturel synthétique, à la stœchiométrie et pour une richesse de 0,7.
- Un gaz naturel de type B, comprenant également des hydrocarbures de taille supérieure, à la stœchiométrie et pour une richesse de 0,7.
- Des mélanges de gaz naturel avec des composés susceptibles d'être utilisés conjointement dans le carburant, ou d'être injectés en tant que constituants des EGR : H₂, CO, CO₂, H₂O, ainsi qu'un mélange de ceux-ci représentatif d'un EGR typique, à la stœchiométrie et pour une richesse de 0,7.
- Un mélange type représentatif d'un gaz de synthèse CO/H₂ 50/50.

Le mécanisme reproduit l'ensemble des résultats observés de manière acceptable, à l'exception des résultats du gaz de synthèse, et, dans une moindre mesure, du gaz de type B, pour lesquels un travail complémentaire serait nécessaire. Le mécanisme a enfin été utilisé pour interpréter les résultats observés.

Références

Aguilera-Iparraguirre J., Curran H.J., Klopper W., Simmie J.M., *Accurate Benchmark Calculation of the Reaction Barrier Height for Hydrogen Abstraction by the Hydroperoxyl Radical from Methane. Implications for C_nH_{2n+2} where $n = 2 \rightarrow 4$,* The Journal of Physical Chemistry A, 112, 7047–7054, **2008**

Andrews G.E., Bradley D., *The burning velocity of methane-air mixtures,* Combustion and Flame, 19, 275-288, **1972**

Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G., Lloyd A.C., *Evaluated kinetic data for high temperature reaction,* London, **1972**

Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., et al., *Evaluated kinetic data for combustion modelling,* Journal of Physical Chemistry Reference Data, 21, 411-734, **1992**

Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., et al., *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. Supplement I,* Journal of Physical Chemistry Reference Data, 23, 847-1033, **1994**

Baulch D.L., Bowman B.T., Cobos C.J., Cox R.A., et al., *Evaluated kinetic data for combustion modelling,* Journal of Physical Chemistry Reference Data, 34, 757-1397, **2005**

Berg P.A., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R., *Nitric oxide formation and reburn in low pressure methane flames,* Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, 27, 1377-1384, **1998**

Berg P.A., Hill D.A., Noble A.R., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R., *Absolute CH concentration measurements in low-pressure methane flames: Comparisons with model results,* Combustion and Flame, 121, 223-235, **2000**

Burcat A., Scheller K. et Lifshitz A., *Shock-tube investigation of comparative ignition delay times for C1-C5 alkanes,* Combustion and Flame, 16, 29-33, **1971**

Chaumeixa N., Pichona S., Lafosse F., Paillard C.-E., *Role of chemical kinetics on the detonation properties of hydrogen /natural gas/air mixtures,* International Journal of Hydrogen Energy, 32, 2216 – 2226, **2007**

Crossley R.W., Dorko E.A., Scheller K., Burcat A., *The effect of higher alkanes on the ignition of methane-oxygen-argon mixtures in shock waves,* Combustion and Flame, 19, 373-378, **1972**

Dagaut P., Boettner J., Cathonnet M., *Methane oxidation: Experimental and kinetic modeling study,* Combustion Science and Technology, 23, 437-455, **1991**

Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J., *Kinetic modeling of propane oxidation and pyrolysis,* International Journal of Chemical Kinetics, 24, 761-837, **1992**

Dagaut P., Lecomte F., Chevailler S., Cathonnet M., *Experimental and detailed kinetic modeling of nitric oxide reduction by a natural gas blend in simulated reburning conditions*, Combustion Science and Technology, 139, 329-363, **1998**

Dagaut P., Nicolle A., *Experimental and detailed kinetic modeling study of hydrogen-enriched natural gas blend oxidation over extended temperature and equivalence ratio ranges*, Proceedings of the Combustion Institute, 30, 2631-2638, **2005**

Dagaut P., Dayma G., *Hydrogen-enriched natural gas blend oxidation under high-pressure conditions: Experimental and detailed chemical kinetic modelling*, International Journal of Hydrogen Energy, 31, 505-515, **2006**

Davis S.G., Law C.K., *Determination of and fuel structure effects on laminar flame speeds of C1 to C8 hydrocarbons*, Combustion Science and Technology, 140, 427-449, **1998**

Davis S.G., Joshi A.V., Wang H., Egolfopoulos F., *An optimized kinetic model of H₂/CO combustion*, Proceedings of the Combustion Institute, 30, 1283-1292, **2005**

De Ferrières S., *Combustion de Mélanges Gaz Naturel/Hydrogène dans des Flammes Laminaires Prémélangées. Etude Expérimentale et Modélisation*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, **2008**

El Bakali A., Dagaut P., Pillier L., Desgroux P., Pauwels J.F., Rida A., Meunier P., *Experimental and modeling study of the oxidation of natural gas in a premixed flame, shock tube, and jet-stirred reactor*, Combustion and Flame, 137, 109-128, **2004**

Gersen S., Anikin N.B., Mokhov A.V., Levinsky H.B., *Ignition properties of methane / hydrogen mixtures in a rapid compression machine*, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 1957-1964, **2008**

Gersen S., Darmeveil H., Mokhov A.V., Levinsky H.B., *The effects of CO addition on the autoignition of H₂, CH₄ and CH₄/H₂ fuels at high pressure in an RCM*, Combustion and Flame, 159, 3472-3475, **2012**

Günther R., Luther K., Troe J., *Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off rang – 2. Weak collision rate constants*, Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics, 87, 169-177, **1983**

Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner W.C., Lissianski V.V., Qin Z., http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

Healy D., Kopp M.M., Polley N.L., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J., *Methane / n-butane ignition delay measurements at high temperature and detailed chemical kinetic simulations*, Energy Fuels, 24, 1617-1627, **2010a**

Heyne S., Roubaud A., Ribaucour M., Vanhove G., Minetti R., Favrat D., *Development of a natural gas reaction mechanism for engine simulations based on rapid compression machine experiments using a multi-objective optimisation strategy*, Fuel, 87, 3046-3054, **2008**

Huang J., Bushe W.K., *Experimental and kinetic study of autoignition in methane / ethane / air and methane / propane / air mixtures under engine-relevant conditions*, Combustion and Flame, 144, 74-88, **2006**

Joshi A.V., Wang H., *Master equation modeling of wide range temperature and pressure dependence of $CO + OH \rightarrow$ Products*, International Journal of Chemical Kinetics, 38, 57-73, **2006**

Kappel C., Luther K., Troe J., *Shock wave study of the unimolecular dissociation of H_2O_2 in its falloff range and of its secondary reactions*, Physical Chemistry Chemical Physics, 4, 4392-4398, **2002**

Kim T.J., Yetter R.A., Dryer F.L., *A flow reactor study of moist CO oxidation at moderate temperatures and pressures from 1-10 atmospheres*, Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, 25-240, **1994**

Lamoureux N., Paillard C.E., *Natural gas ignition delay times behind reflected shock waves : Application to modelling and safety*, Shock Waves, 13, 57-68, **2003**

Lamoureux N., Desgroux P., El Bakali A., Pauwels J.-F., *Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt-NO formation in low-pressure $CH_4-O_2-N_2$ and $C_2H_2-O_2-N_2$ flames*, Combustion and Flame, 157, 1929-1941, **2010**

Lifshitz A., Scheller K., Burcat A., Skinner G.B., *Shock-tube investigation of ignition in methane-oxygen-argon mixtures*, Combustion and Flame, 16, 311-321, **1971**

Mittal G., Sung C., Yetter R.A., *Autoignition of H_2 / CO at elevated pressures in a rapid compression machine*, International Journal of Chemical Kinetics, 38, 516-529, **2006**

Mittal G., Sung C.J., Fairweather M., Tomlin A.S., Griffiths J.F., Hughes K.J., *Significance of the $HO_2 + CO$ reaction during the combustion of $CO + H_2$ mixtures at high pressures*, Proceedings of the Combustion Institute 31, 419-427, **2007**

Mueller M.A., Yetter R.A., Dryer F.L., *Measurement of the rate constant for $H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$ ($M=N_2, Ar$) using kinetic modeling of the high-pressure $H_2/O_2/NO_x$ reaction*, Symposium (International) on Combustion, 27, 177-184, **1998**

Mueller M.A., Yetter R.A., Dryer F.L., *Flow Reactor Studies and Kinetic Modeling of the $H_2/O_2/NO_x$ and $CO/H_2O/O_2/NO_x$ Reactions*, International Journal of Chemical Kinetics, 31, 113-125, **1999**

Nicolle A., *Etude expérimentale et modélisation des aspects cinétiques de la combustion sans flamme*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, **2005**

Norbert P., Bend R., *Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems*, Springer-Verlag, Berlin, **1993**

Petersen E.L., Kalitan D.M., Simmons S., Bourque G., Curran H.J., Simmie J.M., *Methane / propane oxidation at high pressures: Experimental and detailed chemical kinetic modeling*, Proceeding of the Combustion Institute, 31, 447-454, **2007**

Pillier L., *Formation du monoxyde d'azote dans des flammes prémélangées CH₄/C₂H₆/C₃H₈/O₂/N₂ Etude expérimentale par diagnostics laser et modélisation*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, **2003**

Tan Y., Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C., Bachman J.S., Carlier P., *Natural gas and blends oxidation and ignition: Experiments and modeling*, Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, 25, 1563-1569, **1994**

Thoman J.W.Jr, McIlroy A., *Absolute CH radical concentration in rich low-pressure methane-oxygen-argon flames via cavity ringdown spectroscopy of the A₂Δ–X₂Π transition*, Journal of Physical Chemistry A, 104, 4953-4961, **2000**

Troe J., *The thermal dissociation/recombination reaction of hydrogen peroxide H₂O₂ (+M) ↔ 2OH (+M) III. Analysis and representation of the temperature and pressure dependence over wide ranges*, Combustion and Flame, 158, 594-601, **2011**

Turbiez A., *Etude expérimentale et modélisation de la combustion du gaz naturel dans des flammes laminaires prémélangées*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, **1998**

Turbiez A., El Bakali A., Pauwels J.F., Rida A., Meunier P., *Experimental study of a low pressure stoichiometric premixed methane, methane/ethane, methane/ethane/propane and synthetic natural gas flames*, Fuel, 83, 933-941, **2004**

Wang H., You X., Joshi A.V., Davis S.G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C.K., USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C₁-C₄ Compounds. http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm, **2007**

Vanhove G., *Oxydation, Co-oxydation et Auto-inflammation à Basse Température d'Alcènes et Aromatiques Types. Etude Expérimentale des Interactions au Sein d'un Carburant-Modèle*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, **2004**

You X., Wang H., *Reaction Kinetics of CO + HO₂ → Products: Ab Initio Transition State Theory Study with Master Equation Modeling*, The Journal of Physical Chemistry A, 111, 4031-4042, **2007**

Yu H., Muckerman J.T., Sears T.J., *A theoretical study of the potential energy surface for the reaction OH + CO → H + CO₂*, Chemical Physics Letters, 349, 547-554, **2001**

Warnatz J., *Combustion Chemistry*, Springer-Verlag, New York, **1984**

Würmel J., Silke E.J., Curran H.J., O'Conaire M.S., Simmie J.M., *The effect of diluent gases on ignition delay times in the shock tube and in the rapid compression machine*, Combustion and Flame, 151, 89-302, **2007**

Conclusions générales

Ces travaux, initiés par un effort commun entre le Centre de Recherches et Innovation Gaz et Energies Nouvelles CRIGEN de GDF SUEZ et le laboratoire PC2A, UMR CNRS-Université de Lille 1, ont pour but, dans le cadre d'une collaboration avec l'IRENI et la région Nord-Pas-de-Calais, le développement d'un modèle prédictif de l'auto-inflammation de carburants gazeux dans les moteurs. Pour ce faire, un dispositif, la Machine à Compression Rapide de Lille, a été utilisé pour mesurer les délais d'auto-inflammation de mélanges de combustibles gazeux dans des conditions de basses températures et températures intermédiaires ($T < 1000$ K), et de hautes pressions. Une base de données de réactivité a été bâtie, et les conditions qui y sont couvertes sont les suivantes :

Mélange combustible	Richesse	T_c / K	P / MPa
Méthane	1 et 0,7	880 à 990	1,1 à 2,3
Gaz Naturel	1 et 0,7	890 à 995	0,8 à 2,4
Gaz Naturel/Hydrogène 80/20	1 et 0,7	870 à 1002	0,8 à 2,3
Gaz Naturel/Hydrogène 60/40	1	870 à 960	0,6 à 2,2
Gaz Naturel/CO 90/10	1	890 à 950	1 à 2,2
Gaz Naturel/CO 80/20	1	890 à 960	1 à 2,2
Gaz Naturel/CO 70/30	1	880 à 970	1 à 2,3
Gaz Naturel/CO ₂ 90/10	1	880 à 970	0,9 à 2,4
Gaz Naturel/CO ₂ 80/20	1	890 à 935	1,2 à 2,2
Gaz Naturel/CO ₂ 70/30	1 et 0,7	880 à 980	0,9 à 2,3
Gaz Naturel/eau 90/10	1	940 à 950	1 à 2,2
Gaz Naturel/eau 80/20	1	930 à 945	1 à 2,2
Gaz Naturel/eau 70/30	1 et 0,7	880 à 995	0,8 à 2,4
Gaz Naturel/EGR 80/20	1 et 0,7	950 à 1002	0,8 à 2,4
Gaz Naturel de type « B »	1 et 0,7	860 à 1005	0,8 à 2,4
Gaz de synthèse CO/H ₂ 50/50	1	970 à 980	0,5 à 1,4

Le développement de cette base de données s'est fait après une phase de validation rigoureuse de la MCR de Lille, prenant en compte les développements récents des connaissances sur les interactions cinétique complexe-dynamique des fluides. Une étude de l'effet du temps de compression sur le délai mesuré a été menée, et montre que ce paramètre trop souvent négligé devrait être conservé fixe. Ceci n'est pas le cas dans la plupart des dispositifs similaires au nôtre. Un piston rainuré est désormais utilisé dans nos études, afin d'éviter le brassage de la couche limite avec le cœur réactif. Une étude comparée entre les deux pistons montre cependant que des résultats similaires sont obtenus quelque soit le piston utilisé. Enfin, la modélisation des délais mesurés en MCR à Lille se fait désormais en prenant en compte l'effet des pertes thermiques sur le cœur adiabatique, et l'effet de la phase de compression lorsque cela est nécessaire.

Ces données ont pour but principal la validation d'un nouveau mécanisme, bâti à partir de GDF-Kin[®] 4. Mais les résultats expérimentaux bruts ont également permis de déterminer l'effet de certains composés sur l'auto-inflammation du gaz naturel. On a ainsi pu noter que l'hydrogène a un effet important sur les délais d'auto-inflammation, et que cet effet varie de manière importante avec la température. Le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone ou l'eau, s'ils modifient le délai d'auto-inflammation du gaz naturel, le font sur la base d'un effet purement thermique dans les conditions de cette étude. On a également pu montrer que des

quantités, même de l'ordre du pourcent, de pentane ou d'isopentane sont susceptibles de réduire sensiblement les délais d'auto-inflammation.

Le modèle développé dans cette étude a, quant à lui, pu être validé de manière rigoureuse, sur les mesures effectuées dans le cadre de ces travaux, mais aussi en regard des données de validation des versions précédentes de GDF-Kin[®]. L'accord est très bon dans la majorité des cas, à l'exception de trois cas qui seront abordés plus en détail ici :

- L'effet de la pression sur les délais d'auto-inflammation est parfois mal reproduit pour les plus basses pressions. Ceci est d'autant plus surprenant que le modèle prédit très bien d'autres résultats de la base de non-régression obtenus à basse pression. C'est cependant aux plus basses pressions, en MCR, que les délais sont les plus longs, et que les risques les plus importants d'interférences liées à des mouvements de fluides sont présents.

- Les délais d'auto-inflammation du gaz de synthèse sont mal reproduits, et l'effet de la pression n'est pas capturé. Il peut ici s'agir d'un problème lié à la compétition entre les deux réactions de l'hydrogène atomique et du dioxygène, à basse température et haute pression pour donner le radical hydroperoxyde, et aux hautes températures et basses pressions pour donner l'oxygène atomique et le radical hydroxyle. Au vu du peu de données récoltées sur l'auto-inflammation de ces mélanges, il n'a pas été essayé d'améliorer la performance du modèle sur ces résultats.

- Les délais d'auto-inflammation du gaz de type « B » pourraient, eux aussi, être mieux prédits par le mécanisme. Cela nécessiterait l'écriture d'un sous-mécanisme de basse température pour les alcanes supérieurs présents en petites quantités dans ce mélange.

Annexes

I. Compositions des mélanges introduits dans la MCR	164
1.1 Mélanges CH ₄ /O ₂ /inerte	164
1.1.1 Mélanges CH ₄ /O ₂ /inerte à la richesse 1	164
1.1.2 Mélanges CH ₄ /O ₂ /inerte à la richesse 0,7	165
1.2 Mélanges gaz naturel/O ₂ /inerte	166
1.2.1 Mélanges GN/O ₂ /inerte à la richesse 1	166
1.2.2 Mélanges GN/O ₂ /inerte à la richesse 0,7	167
1.3 Mélanges gaz naturel/H ₂ /O ₂ /inerte à la richesse 1 et 0,7	168
1.3.1 Mélanges GN/H ₂ (80/20) à la richesse 1	168
1.3.2 Mélanges GN/H ₂ (80/20) à la richesse 0,7	169
1.3.3 Mélanges GN/H ₂ (60/40) richesse 1	170
1.4 Mélanges GN/CO ₂ /O ₂ /inerte à la richesse 1 et 0,7	171
1.4.1 Mélanges GN/CO ₂ (90/10) à la richesse 1	171
1.4.2 Mélanges GN/CO ₂ (80/20) à la richesse 1	172
1.4.3 Mélanges GN/CO ₂ (70/30) à la richesse 1	173
1.4.4 Mélanges GN/CO ₂ (70/30) à la richesse 0,7	174
1.5 Mélanges GN/CO/O ₂ /inerte à la richesse 1	175
1.5.1 Mélanges GN/CO (90/10) à la richesse 1	175
1.5.2 Mélanges GN/CO (80/20) à la richesse 1	176
1.5.3 Mélanges GN/CO (70/30) à la richesse 1	177
1.6 Mélanges GN/H ₂ O/O ₂ /inerte à la richesse 1 et 0,7	178
1.6.1 Mélanges GN/H ₂ O (90/10) à la richesse 1	178
1.6.2 Mélanges GN/H ₂ O (80/20) à la richesse 1	179
1.6.3 Mélanges GN/H ₂ O (70/30) à la richesse 1	180
1.6.4 Mélanges GN/H ₂ O (70/30) à la richesse 0,7	181
1.7 Mélanges GN/EGR/O ₂ /inerte à la richesse 1 et 0,7	182
1.7.1 Mélanges GN/EGR (80/20) à la richesse 1	182
1.7.2 Mélanges GN/EGR (80/20) à la richesse 0,7	183
1.8 Mélanges gaz de synthèse/O ₂ /inerte à la richesse 1	184
1.9 Mélanges gaz naturel lourd /O ₂ /inerte	185
1.9.1 Mélanges gaz naturel lourd /O ₂ /inerte à la richesse 1	185
1.9.2 Mélanges gaz naturel lourd /O ₂ /inerte à la richesse 0,7	186
II. Composition et conditions opératoires de la base de non-régression	187
2.1 Délais d'auto-inflammation en tube à choc	187
2.1.1 Délais d'auto-inflammation du gaz naturel	187
2.1.2 Délais d'auto-inflammation du gaz naturel/H ₂ /O ₂ /inerte	187
2.2 Flamme de gaz naturel	188
2.2.1 Flamme du gaz naturel/O ₂ /inerte à la richesse 1	188
2.2.2 Flamme du gaz naturel/O ₂ /inerte à la richesse 1,3	188
2.3 Combustion dans un réacteur parfaitement agité	188
2.3.1 Combustion du gaz naturel dans un réacteur parfaitement agité	188
2.3.2 Combustion du gaz naturel/H ₂ /O ₂ /inerte dans un réacteur parfaitement agité	189
III. Nouveau mécanisme GDF-kin [®]	190
3.1 Liste des espèces	190
3.2 Liste des réactions	190

I. Compositions des mélanges introduits dans la MCR

Les valeurs de délais d'auto-inflammation τ indiquées sont les moyennes des mesures individuelles.

1.1 Mélanges CH₄/O₂/inerte

1.1.1 Mélanges CH₄/O₂/inerte à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs CH₄/O₂/inerte à la richesse 1,

Mélange	X _{CH₄}	X _{O₂}	X _{N₂}	X _{Ar}
M1	0,095	0,1900	0	0,7149
M2	0,095	0,1900	0,0500	0,6649
M3	0,095	0,1900	0,1100	0,6077
M4	0,095	0,1900	0,1800	0,5362

Composition des mélanges non-réactifs CH₄/O₂/inerte à la richesse 1,

Mélange	X _{CH₄}	X _{N₂}	X _{Ar}
M1	0,095	0,1900	0,7149
M2	0,095	0,2400	0,6648
M3	0,095	0,3000	0,6075
M4	0,095	0,3700	0,5360

Conditions opératoires pour les mélanges CH₄/O₂/inerte à la richesse 1 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,15	950,95	33,08	4,75E-06
	100,00	2,02	951,72	37,83	
	93,33	1,88	950,97	44,25	5,34E-06
	86,66	1,74	950,45	52,04	
	79,99	1,61	949,95	63,06	5,36E-06
	73,33	1,48	951,25	78,04	
	66,66	1,35	951,88	104,03	5,75E-06

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,15	950,95	33,08	4,75E-06
	M2	2,13	932,71	49,72	5,08E-06
	M3	2,09	912,61	78,12	4,16E-06
	M4	2,05	888,54	172,92	4,24E-06
93,33	M1	1,88	950,97	44,25	5,34E-06
	M2	1,86	932,98	66,21	4,57E-06
	M3	1,83	913,58	104,27	5,06E-06
79,99	M1	1,61	949,95	63,06	5,36E-06
	M2	1,59	933,73	95,30	5,10E-06
	M3	1,56	912,38	194,67	5,39E-06

1.1.2 Mélanges CH₄/O₂/inerte à la richesse 0,7

Composition des mélanges réactifs CH₄/O₂/inerte à la richesse 0,7,

Mélange	X _{CH₄}	X _{O₂}	X _{N₂}	X _{Ar}
M1	0,06847	0,1956	0	0,7359
M2	0,06847	0,1956	0,0515	0,6844
M3	0,06847	0,1956	0,1104	0,6255
M4	0,06847	0,1956	0,1840	0,5519
M5	0,06847	0,1956	0,2649	0,4710

Composition des mélanges non-réactifs CH₄/O₂/inerte à la richesse 0,7,

Mélange	X _{CH₄}	X _{N₂}	X _{Ar}
M1	0,0685	0,1956	0,7359
M2	0,0685	0,2471	0,6844
M3	0,0685	0,3060	0,6255
M4	0,0685	0,3796	0,5520
M5	0,0685	0,4605	0,4710

Conditions opératoires pour les mélanges CH₄/O₂/inerte à la richesse 0,7 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,26	992,47	21,32	5,19E-06
	100,00	2,12	991,87	23,08	
	93,33	1,97	992,34	26,02	6,07E-06
	86,66	1,83	993,42	30,56	6,35E-06
	79,99	1,68	993,22	36,47	6,38E-06
	73,33	1,55	991,36	52,53	7,15E-06
	66,66	1,39	990,48	57,32	7,13E-06
	60,00	1,23	984,27	75,85	8,53E-06
	53,33	1,10	983,07	124,83	9,12E-06

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,27	992,47	21,32	5,19E-06
	M2	2,23	970,91	27,88	5,03E-06
	M3	2,19	949,41	37,74	4,92E-06
	M4	2,15	923,08	66,27	4,43E-06
	M5	2,11	894,86	209,47	4,46E-06
93,33	M1	1,97	992,34	26,02	6,07E-06
	M2	1,94	973,55	32,6625	5,58E-06
	M3	1,92	947,77	57,932	5,72E-06
	M4	1,88	920,97	113,05	5,21E-06
79,99	M1	1,68	993,22	36,47	6,38E-06
	M2	1,66	970,14	55,45	5,92E-06
	M3	1,63	946,18	74,38	5,89E-06
	M4	1,60	920,71	143,09	5,70E-06

1.2 Mélanges gaz naturel/O₂/inerte

1.2.1 Mélanges GN/O₂/inerte à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/O₂/inerte à la richesse 1,

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0777	0,0079	0,0017	0,1917	0	0,7212
M2	0,0777	0,0079	0,0017	0,1917	0,0505	0,6707
M3	0,0777	0,0079	0,0017	0,1917	0,1082	0,6130
M4	0,0777	0,0079	0,0017	0,1917	0,1803	0,5409
M5	0,0777	0,0079	0,0017	0,1917	0,2596	0,4616

Composition des mélanges non-réactifs GN/O₂/inerte à la richesse 1,

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0777	0,0079	0,0017	0,1917	0,7212
M2	0,0777	0,0079	0,0017	0,2422	0,6707
M3	0,0777	0,0079	0,0017	0,2999	0,6128
M4	0,0777	0,0079	0,0017	0,3720	0,5409
M5	0,0777	0,0079	0,0017	0,4513	0,4616

Conditions opératoires pour les mélanges GN/O₂/inerte à la richesse 1 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,23	950,24	16,42	5,38E-06
	100,00	2,10	952,02	17,24	
	93,33	1,96	953,80	21,80	5,80E-06
	86,66	1,81	953,09	24,66	
	79,99	1,68	953,70	28,49	5,24E-06
	73,33	1,53	953,51	33,33	
	66,66	1,39	951,56	42,70	5,33E-06
	60,00	1,25	952,07	54,55	
	53,33	1,11	949,25	81,12	5,26E-06
	46,66	0,97	947,64	143,12	

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,23	950,24	16,42	5,38E-06
	M2	2,21	930,46	29,33	4,80E-06
	M3	2,19	917,33	46,03	4,21E-06
	M4	2,14	894,17	94,76	3,63E-06
93,33	M1	1,96	953,80	21,80	5,80E-06
	M2	1,94	932,64	36,48	5,15E-06
	M3	1,90	916,06	60,75	4,51E-06
	M4	1,88	895,19	156,71	3,87E-06
79,99	M1	1,68	953,70	28,49	5,24E-06
	M2	1,67	932,95	53,59	5,22E-06
	M3	1,63	916,76	89,77	5,21E-06

1.2.2 Mélanges GN/O₂/inerte à la richesse 0,7

Composition des mélanges réactifs GN/O₂/inerte à la richesse 0,7,

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0559	0,0056	0,0013	0,1968	0	0,7404
M2	0,0559	0,0056	0,0013	0,1968	0,0518	0,6886
M3	0,0559	0,0056	0,0013	0,1968	0,1111	0,6294
M4	0,0559	0,0056	0,0013	0,1968	0,1851	0,5553
M5	0,0559	0,0056	0,0013	0,1968	0,2665	0,4740

Composition des mélanges non-réactifs GN/O₂/inerte à la richesse 0,7,

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0559	0,0056	0,0013	0,1968	0,7404
M2	0,0559	0,0056	0,0013	0,2486	0,6886
M3	0,0559	0,0056	0,0013	0,3079	0,6294
M4	0,0559	0,0056	0,0013	0,3819	0,5553
M5	0,0559	0,0056	0,0013	0,4633	0,4740

Conditions opératoires pour les mélanges GN/O₂/inerte à la richesse 0,7 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,31	990,43	8,67	4,96E-06
	100,00	2,17	991,18	9,94	
	93,33	2,02	992,29	11,61	5,88E-06
	86,66	1,86	991,13	13,23	
	79,99	1,72	992,15	15,97	5,77E-06
	73,33	1,56	986,48	20,12	
	66,66	1,43	990,83	22,95	6,35E-06
	60,00	1,28	988,23	28,33	
	53,33	1,15	989,62	35,51	6,75E-06
	46,66	1,00	991,05	50,41	
	40,00	0,86	987,31	89,98	7,16E-06

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,31	990,43	8,67	4,96E-06
	M2	2,29	969,43	15,20	4,73E-06
	M3	2,25	947,63	22,56	4,50E-06
	M4	2,22	926,39	57,77	4,30E-06
	M5	2,15	894,02	148,23	4,09E-06
93,33	M1	2,02	992,29	11,61	5,88E-06
	M2	2,01	970,15	19,71	5,47E-06
	M3	1,98	950,67	32,79	5,05E-06
	M4	1,95	926,52	76,24	4,79E-06
79,99	M1	1,72	992,15	15,97	5,77E-06
	M2	1,72	971,90	25,37	5,51E-06
	M3	1,69	949,60	47,90	5,25E-06
	M4	1,67	925,93	117,05	4,84E-06

1.3 Mélanges gaz naturel/H₂/O₂/inerte à la richesse 1 et 0,7

1.3.1 Mélanges GN/H₂ (80/20) à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/20% H₂/O₂/inerte à la richesse 1,

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{H2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0724	0,0073	0,0016	0,1887	0,0203	0	0,7097
M2	0,0724	0,0073	0,0016	0,1887	0,0203	0,0469	0,6600
M3	0,0724	0,0073	0,0016	0,1887	0,0203	0,1065	0,6032
M4	0,0724	0,0073	0,0016	0,1887	0,0203	0,1774	0,5322
M5	0,0724	0,0073	0,0016	0,1887	0,0203	0,2555	0,4542

Composition des mélanges non-réactifs GN/20% H₂/O₂/inerte à la richesse 1,

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{H2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0724	0,0073	0,0016	0,0203	0,1887	0,7097
M2	0,0724	0,0073	0,0016	0,0203	0,2384	0,6600
M3	0,0724	0,0073	0,0016	0,0203	0,2952	0,6032
M4	0,0724	0,0073	0,0016	0,0203	0,3661	0,5322
M5	0,0724	0,0073	0,0016	0,0203	0,4442	0,4542

Conditions opératoires pour les mélanges GN/20% H₂/O₂/inerte à la richesse 1 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,21	954,38	10,99	5,91E-06
	100,00	2,07	954,23	11,35	
	93,33	1,93	953,38	14,57	6,57E-06
	86,66	1,79	952,22	17,57	
	79,99	1,65	952,69	20,34	6,62E-06
	73,33	1,51	952,27	22,75	
	66,66	1,37	951,65	27,85	7,07E-06
	60,00	1,23	950,17	35,15	
	53,33	1,08	946,49	46,14	7,43E-06
	46,66	0,94	945,18	64,21	

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,21	954,38	10,99	5,91E-06
	M2	2,20	937,05	17,07	4,64E-06
	M3	2,18	917,95	31,19	5,22E-06
	M4	2,15	894,60	69,65	4,61E-06
	M5	2,10	871,81	16,21	3,93E-06
93,33	M1	1,93	953,38	14,57	6,57E-06
	M2	1,92	937,23	22,19	5,26E-06
	M3	1,90	917,55	42,89	4,97E-06
	M4	1,87	895,14	91,27	4,81E-06
79,99	M1	1,65	952,69	20,34	6,62E-06
	M2	1,65	936,65	31,96	5,94E-06
	M3	1,63	916,89	61,81	5,75E-06
	M4	1,60	893,94	181,06	6,04E-06

1.3.2 Mélanges GN/H₂ (80/20) à la richesse 0,7

Composition des mélanges réactifs GN/H₂ (80/20) à la richesse 0,7,

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{H2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,05225	0,0053	0,0012	0,1946	0,0147	0	0,7320
M2	0,05225	0,0053	0,0012	0,1946	0,0147	0,0512	0,6808
M3	0,05225	0,0053	0,0012	0,1946	0,0147	0,1098	0,6222
M4	0,05225	0,0053	0,0012	0,1946	0,0147	0,1830	0,5490
M5	0,05225	0,0053	0,0012	0,1946	0,0147	0,2635	0,4685

Composition des mélanges non-réactifs GN/H₂ (80/20) à la richesse 0,7,

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{H2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,05225	0,0053	0,0012	0,0147	0,0147	0,7320
M2	0,05225	0,0053	0,0012	0,0147	0,2458	0,6808
M3	0,05225	0,0053	0,0012	0,0147	0,3044	0,6222
M4	0,05225	0,0053	0,0012	0,0147	0,3776	0,5490
M5	0,05225	0,0053	0,0012	0,0147	0,4581	0,4685

Conditions opératoires pour les mélanges GN/H₂ (80/20) à la richesse 0,7 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,30	999,02	5,28	5,41E-06
	100,00	2,14	998,15	6,05	5,60E-06
	93,33	2,02	1001,53	6,85	6,26E-06
	86,66	1,87	1000,53	7,86	5,94E-06
	79,99	1,72	998,48	8,79	6,87E-06
	73,33	1,55	992,88	10,93	7,20E-06
	66,66	1,41	994,11	13,09	8,17E-06
	60,00	1,26	992,60	16,11	8,09E-06
	53,33	1,12	992,25	20,29	7,61E-06
	46,66	0,98	993,06	26,77	8,71E-06
40,00	0,84	992,16	43,26	8,32E-06	

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,30	999,02	5,28	5,41E-06
	M2	2,24	975,60	9,50	5,06E-06
	M3	2,20	952,09	17,07	4,75E-06
	M4	2,15	925,49	37,18	5,25E-06
	M5	2,11	900,57	99,64	4,62E-06
93,33	M1	2,02	1001,53	6,85	6,26E-06
	M2	1,95	975,35	11,88	5,36E-06
	M3	1,93	951,86	21,27	5,21E-06
	M4	1,88	925,16	50,20	5,81E-06
	M5	1,84	899,47	146,61	5,08E-06
79,99	M1	1,72	998,48	8,79	6,87E-06
	M2	1,67	974,55	15,75	6,03E-06
	M3	1,65	951,93	28,77	6,04E-06
	M4	1,65	929,62	66,65	6,26E-06

1.3.3 Mélanges GN/H₂ (60/40) richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/H₂ (60/40) à la richesse 1,

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{H2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0539	0,0054	0,0012	0,1783	0,0908	0	0,6705
M2	0,0539	0,0054	0,0012	0,1783	0,0908	0,0469	0,6235
M3	0,0539	0,0054	0,0012	0,1783	0,0908	0,1006	0,5699
M4	0,0539	0,0054	0,0012	0,1783	0,0908	0,1676	0,5029

Composition des mélanges non-réactifs GN/H₂ (60/40) à la richesse 1,

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{H2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0539	0,0054	0,0012	0,0908	0,1783	0,6705
M2	0,0539	0,0054	0,0012	0,0908	0,2252	0,6235
M3	0,0539	0,0054	0,0012	0,0908	0,2789	0,5699
M4	0,0539	0,0054	0,0012	0,0908	0,3459	0,5029

Conditions opératoires pour les mélanges GN/H₂ (60/40) à la richesse 1 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,14	954,39	5,63	4,35E-06
	100,00	2,01	956,11	6,08	
	93,33	1,88	956,42	6,88	4,81E-06
	86,66	1,74	955,92	8,36	
	79,99	1,62	957,46	9,77	4,85E-06
	73,33	1,48	962,72	11,31	
	66,66	1,34	955,95	13,83	6,71E-06
	60,00	1,21	955,42	17,90	
	53,33	1,07	955,84	21,76	7,40E-06
	46,66	0,94	954,47	28,09	
	40,0	0,79	951,38	34,91	8,97E-06
33,33	0,65	947,87	57,59		

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,14	954,39	5,63	4,35E-06
	M2	2,11	934,71	12,92	4,33E-06
	M3	2,08	915,95	25,54	3,89E-06
	M4	2,04	893,39	70,55	3,99E-06
93,33	M1	1,88	956,42	6,88	4,81E-06
	M2	1,84	935,11	16,23	4,60E-06
	M3	1,82	917,13	35,62	4,28E-06
	M4	1,80	895,27	99,73	3,91E-06
79,99	M1	1,62	957,46	9,77	4,85E-06
	M2	1,59	936,28	22,20	4,62E-06
	M3	1,56	916,78	49,16	4,71E-06
	M4	1,54	894,85	154,50	4,44E-06

1.4 Mélanges GN/CO₂/O₂/inerte à la richesse 1 et 0,7

1.4.1 Mélanges GN/CO₂ (90/10) à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/CO₂ (90/10) à la richesse 1:

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{CO2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0770	0,0078	0,0017	0,1898	0,0096	0	0,7141
M2	0,0770	0,0078	0,0017	0,1898	0,0096	0,0500	0,6641
M3	0,0770	0,0078	0,0017	0,1898	0,0096	0,1071	0,6070
M4	0,0770	0,0078	0,0017	0,1898	0,0096	0,1785	0,5356

Composition des mélanges non-réactifs GN/CO₂ (90/10) à la richesse 1:

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{CO2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0770	0,0078	0,0017	0,0096	0,1898	0,7141
M2	0,0770	0,0078	0,0017	0,0096	0,2398	0,6641
M3	0,0770	0,0078	0,0017	0,0096	0,29691	0,6070
M4	0,0770	0,0078	0,0017	0,0096	0,3683	0,5356

Conditions opératoires pour les mélanges GN/CO₂ (90/10) à la richesse 1 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,32	956,06	9,83	4,86E-06
	100,00	2,18	958,28	12,16	5,25E-06
	93,33	2,03	956,51	13,82	4,98E-06
	86,66	1,87	955,46	16,17	5,52E-06
	79,99	1,73	956,12	16,73	5,69E-06
	73,33	1,59	954,53	23,93	5,47E-06
	66,66	1,43	952,39	28,08	6,37E-06
	60,00	1,28	951,30	33,56	6,47E-06
	53,33	1,15	952,82	46,97	7,74E-06

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,32	956,06	9,83	4,86E-06
	M2	2,17	925,65	36,80	4,12E-06
	M3	2,15	906,93	64,11	4,03E-06
	M4	2,11	884,28	145,28	3,89E-06
93,33	M1	2,03	956,51	13,82	4,98E-06
	M2	1,90	923,38	45,22	4,14E-06
	M3	1,88	904,98	92,39	4,61E-06
	M4	1,84	882,23	267,46	4,32E-06
79,99	M1	1,73	956,12	16,73	5,69E-06
	M2	1,62	922,08	77,11	4,77E-06
	M3	1,61	905,55	155,18	4,55E-06

1.4.2 Mélanges GN/CO₂ (80/20) à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/CO₂ (80/20) à la richesse 1:

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{CO2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0761	0,0077	0,0017	0,1876	0,0214	0	0,7056
M2	0,0761	0,0077	0,0017	0,1876	0,0214	0,0494	0,6562
M3	0,0761	0,0077	0,0017	0,1876	0,0214	0,1058	0,5998
M4	0,0761	0,0077	0,0017	0,1876	0,0214	0,1764	0,5292

Composition des mélanges non-réactifs GN/CO₂ (80/20) à la richesse 1:

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{CO2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0761	0,0077	0,0017	0,0214	0,1876	0,7056
M2	0,0761	0,0077	0,0017	0,0214	0,2370	0,6562
M3	0,0761	0,0077	0,0017	0,0214	0,2934	0,5998
M4	0,0761	0,0077	0,0017	0,0214	0,3640	0,5292

Conditions opératoires pour les mélanges GN/CO₂ (80/20) à la richesse 1 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,19	933,24	27,97	4,85E-06
	100,00	2,06	933,24	31,59	5,31E-06
	93,33	1,91	932,71	37,16	5,27E-06
	86,66	1,78	932,33	44,00	4,98E-06
	79,99	1,64	932,97	54,16	5,36E-06
	73,33	1,50	931,09	68,16	5,77E-06
	66,66	1,36	931,34	89,67	7,23E-06
	60,00	1,22	930,79	137,54	6,62E-06

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,19	933,24	27,97	4,85E-06
	M2	2,16	917,47	47,14	4,18E-06
	M3	2,12	897,48	90,56	4,35E-06
93,33	M1	1,91	932,71	37,16	5,27E-06
	M2	1,89	916,45	66,43	4,78E-06
	M3	1,85	896,30	148,50	4,88E-06
79,99	M1	1,64	932,97	54,16	5,36E-06
	M2	1,62	915,37	109,22	5,78E-06

1.4.3 Mélanges GN/CO₂ (70/30) à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/CO₂ (70/30) à la richesse 1:

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{CO2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0749	0,0076	0,0017	0,1847	0,0361	0	0,6950
M2	0,0749	0,0076	0,0017	0,1847	0,0361	0,0487	0,6464
M3	0,0749	0,0076	0,0017	0,1847	0,0361	0,1043	0,5908
M4	0,0749	0,0076	0,0017	0,1847	0,0361	0,1738	0,5213

Composition des mélanges non-réactifs GN/CO₂ (70/30) à la richesse 1:

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{CO2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0749	0,0076	0,0017	0,0361	0,1847	0,6950
M2	0,0749	0,0076	0,0017	0,0361	0,2334	0,6464
M3	0,0749	0,0076	0,0017	0,0361	0,2890	0,5908
M4	0,0749	0,0076	0,0017	0,0361	0,3585	0,5213

Conditions opératoires pour les mélanges GN/CO₂ (70/30) à la richesse 1 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,18	923,39	40,76	4,90E-06
	100,00	2,03	921,39	48,51	5,13E-06
	93,33	1,89	920,66	56,17	5,36E-06
	86,66	1,75	919,56	68,71	5,13E-06
	79,99	1,62	920,61	85,46	5,11E-06
	73,33	1,48	919,55	113,51	5,58E-06
	66,66	1,34	919,11	160,02	6,58E-06

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,18	923,39	40,76	4,90E-06
	M2	2,14	904,76	73,48	4,23E-06
	M3	2,11	888,41	136,73	4,57E-06
93,33	M1	1,89	920,66	56,17	5,36E-06
	M2	1,87	904,22	106,33	4,29E-06
	M3	1,84	886,53	241,63	4,45E-06
79,99	M1	1,62	920,58	85,53	5,11E-06
	M2	1,60	903,00	194,11	4,65E-06

1.4.4 Mélanges GN/CO₂ (70/30) à la richesse 0,7

Composition des mélanges réactifs GN/CO₂ (70/30) à la richesse 0,7 :

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{CO2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0544	0,0055	0,0012	0,1917	0,0262	0	0,7210
M2	0,0544	0,0055	0,0012	0,1917	0,0262	0,0505	0,6705
M3	0,0544	0,0055	0,0012	0,1917	0,0262	0,1082	0,6129
M4	0,0544	0,0055	0,0012	0,1917	0,0262	0,1803	0,5408

Composition des mélanges non-réactifs GN/CO₂ (70/30) à la richesse 0,7 :

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{CO2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0544	0,0055	0,0012	0,0262	0,1917	0,7210
M2	0,0544	0,0055	0,0012	0,0262	0,2421	0,6705
M3	0,0544	0,0055	0,0012	0,0262	0,2998	0,6129
M4	0,0544	0,0055	0,0012	0,0262	0,3719	0,5408

Conditions opératoires pour les mélanges GN/CO₂ (70/30) à la richesse 0,7 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,29	977,41	12,91	4,66E-06
	100,00	2,14	976,40	15,13	
	93,33	2,01	977,25	16,62	5,48E-06
	86,66	1,86	976,26	19,58	
	79,99	1,71	976,64	22,70	5,95E-06
	73,33	1,56	975,39	28,25	
	66,66	1,43	977,04	34,40	6,78E-06
	60,00	1,28	976,48	43,85	
	53,33	1,14	975,40	59,38	7,57E-06
	46,66	0,99	974,24	96,72	

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,29	977,41	12,91	4,66E-06
	M2	2,25	960,17	19,93	4,49E-06
	M3	2,21	935,73	36,05	4,73E-06
	M4	2,13	906,16	208,20	3,95E-06
93,33	M1	2,01	977,25	16,62	5,48E-06
	M2	1,96	958,64	27,59	5,04E-06
	M3	1,94	936,67	44,99	4,42E-06
79,99	M1	1,71	976,64	22,70	5,95E-06
	M2	1,67	956,80	40,14	5,67E-06
	M3	1,66	935,42	64,36	5,39E-06

1.5 Mélanges GN/CO/O₂/inerte à la richesse 1

1.5.1 Mélanges GN/CO (90/10) à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/CO (90/10) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{CO}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0752	0,0076	0,0017	0,1903	0,0094	0	0,7158
M2	0,0752	0,0076	0,0017	0,1903	0,0094	0,0501	0,6657
M3	0,0752	0,0076	0,0017	0,1903	0,0094	0,1074	0,6084
M4	0,0752	0,0076	0,0017	0,1903	0,0094	0,1789	0,5368

Composition des mélanges non-réactifs GN/CO (90/10) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{CO}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0752	0,0076	0,0017	0,0094	0,1903	0,7158
M2	0,0752	0,0076	0,0017	0,0094	0,2404	0,6657
M3	0,0752	0,0076	0,0017	0,0094	0,2976	0,6084
M4	0,0752	0,0076	0,0017	0,0094	0,3692	0,5368

Conditions opératoires pour les mélanges GN/CO (90/10) à la richesse 1 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,15	947,24	21,05	4,97E-06
	100,00	2,11	946,77	23,87	
	93,33	2,06	946,94	27,02	5,33E-06
	86,66	1,97	948,36	31,47	
	79,99	1,92	947,47	38,43	6,05E-06
	73,33	1,88	947,15	48,71	
	66,66	1,84	945,22	62,41	6,86E-06
	60,00	1,79	944,45	86,76	
	53,33	1,71	943,56	137,74	7,99E-06

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	21,53	947,24	21,05	4,97E-06
	M2	21,44	931,59	30,50	4,26E-06
	M3	21,14	914,39	45,83	4,47E-06
	M4	20,75	891,68	97,62	3,82E-06
93,33	M1	18,77	946,94	27,02	5,33E-06
	M2	18,74	930,27	41,63	4,95E-06
	M3	18,48	914,80	61,87	4,86E-06
	M4	18,13	892,04	144,28	4,45E-06
79,99	M1	16,13	947,47	38,43	6,05E-06
	M2	16,03	930,31	61,30	6,02E-06
	M3	15,82	914,36	97,13	5,45E-06

1.5.2 Mélanges GN/CO (80/20) à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/CO (80/20) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{CO}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0724	0,0073	0,0016	0,1887	0,0203	0	0,7097
M2	0,0724	0,0073	0,0016	0,1887	0,0203	0,0497	0,6600
M3	0,0724	0,0073	0,0016	0,1887	0,0203	0,1065	0,6032
M4	0,0724	0,0073	0,0016	0,1887	0,0203	0,1774	0,5323

Composition des mélanges non-réactifs GN/CO (80/20) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{CO}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0724	0,0073	0,0016	0,0203	0,1887	0,7097
M2	0,0724	0,0073	0,0016	0,0203	0,2383	0,6600
M3	0,0724	0,0073	0,0016	0,0203	0,2951	0,6032
M4	0,0724	0,0073	0,0016	0,0203	0,3661	0,5323

Conditions opératoires pour les mélanges GN/CO (80/20) à la richesse 1 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	21,89	956,66	14,85	5,03E-06
	100,00	20,48	956,73	16,88	4,63E-06
	93,33	19,06	955,81	19,73	5,26E-06
	86,66	17,81	957,50	22,97	5,47E-06
	79,99	16,42	957,01	27,08	6,10E-06
	73,33	14,97	955,48	32,65	
	66,66	13,48	953,14	41,79	7,11E-06
	60,00	12,11	952,63	56,55	
	53,33	10,86	954,96	88,54	7,26E-06

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,19	956,66	14,85	5,03E-06
	M2	2,15	932,85	27,67	4,44E-06
	M3	2,12	913,91	46,54	4,17E-06
	M4	2,07	890,32	147,62	4,02E-06
93,33	M1	1,91	955,81	19,73	5,26E-06
	M2	1,88	933,38	35,89	4,88E-06
	M3	1,85	914,27	62,91	4,51E-06
79,99	M1	1,64	957,01	27,08	6,10E-06
	M2	1,61	932,28	52,47	5,70E-06
	M3	1,58	914,50	113,62	5,05E-06

1.5.3 Mélanges GN/CO (70/30) à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/CO (70/30) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{CO}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0690	0,0070	0,0016	0,1867	0,0332	0	0,7025
M2	0,0690	0,0070	0,0016	0,1867	0,0332	0,0492	0,6533
M3	0,0690	0,0070	0,0016	0,1867	0,0332	0,1054	0,5971
M4	0,0690	0,0070	0,0016	0,1867	0,0332	0,1756	0,5269
M5	0,0690	0,0070	0,0016	0,1867	0,0332	0,2529	0,4496

Composition des mélanges non-réactifs GN/CO (70/30) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{CO}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0690	0,0070	0,0016	0,0332	0,1867	0,7025
M2	0,0690	0,0070	0,0016	0,0332	0,2359	0,6533
M3	0,0690	0,0070	0,0016	0,0332	0,2921	0,5971
M4	0,0690	0,0070	0,0016	0,0332	0,3624	0,5269
M5	0,0690	0,0070	0,0016	0,0332	0,4326	0,4496

Conditions opératoires pour les mélanges GN/CO (70/30) à la richesse 1

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	22,28	960,20	12,77	5,03E-06
	100,00	20,87	958,78	14,79	
	93,33	19,70	958,82	16,74	5,35E-06
	86,66	18,03	958,49	20,20	
	79,99	16,62	959,30	23,43	6,51E-06
	73,33	15,26	959,29	27,14	
	66,66	13,87	959,07	34,11	7,44E-06
	60,00	12,41	956,81	47,06	
	53,33	10,95	955,35	70,46	7,79E-06

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	22,28	960,20	12,77	5,03E-06
	M2	21,89	940,97	20,85	4,93E-06
	M3	21,77	923,35	35,50	4,47E-06
	M4	21,74	903,00	66,60	4,29E-06
	M5	21,27	879,95	175,83	3,88E-06
93,33	M1	19,41	958,59	17,20	5,35E-06
	M2	19,17	941,39	27,25	5,42E-06
	M3	19,13	924,59	45,26	4,86E-06
	M4	18,99	902,14	95,70	4,40E-06
79,99	M1	16,62	959,30	23,43	6,51E-06
	M2	16,49	942,04	38,35	5,70E-06
	M3	16,37	923,89	68,50	5,90E-06

1.6 Mélanges GN/H₂O/O₂/inerte à la richesse 1 et 0,7

1.6.1 Mélanges GN/H₂O (90/10) à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/H₂O (90/10) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{H2O}	X _{Ar}
M1	0,0770	0,0078	0,0017	0,1898	0,0096	0,7141

Composition des mélanges non-réactifs GN/H₂O (90/10) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{H2O}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0770	0,0078	0,0017	0,1898	0,1898	0,7100

Conditions opératoires pour les mélanges GN/H₂O (90/10) à la richesse 1 :

Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,20	947,18	19,71	4,62E-06
	100,00	2,06	945,20	23,83	4,70E-06
	93,33	1,92	944,76	27,51	5,09E-06
	86,66	1,78	944,01	31,98	5,00E-06
	79,99	1,65	944,82	38,36	5,94E-06
	73,33	1,50	943,85	46,50	5,77E-06
	66,66	1,36	942,38	59,55	6,05E-06
	60,00	1,22	941,10	86,88	7,14E-06
	53,33	1,08	941,72	146,56	7,09E-06

1.6.2 Mélanges GN/H₂O (80/20) à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/H₂O (80/20) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{H2O}	X _{Ar}
M1	0,07605	0,0077	0,0017	0,1876	0,0214	0,7056

Composition des mélanges réactifs GN/H₂O (80/20) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{H2O}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0761	0,0077	0,0017	0,0214	0,1876	0,7056

Conditions opératoires pour les mélanges GN/H₂O (80/20) à la richesse 1 :

Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	21,84	943,06	22,01	4,98E-06
	100,00	20,46	940,68	26,79	5,20E-06
	93,33	19,05	939,19	31,13	5,05E-06
	86,66	17,68	939,09	36,72	4,87E-06
	79,99	16,33	940,37	43,87	5,56E-06
	73,33	14,93	939,65	53,95	6,42E-06
	66,66	13,52	937,38	71,04	7,57E-06
	60,00	12,11	936,10	101,50	7,24E-06
	53,33	10,77	936,32	201,08	8,17E-06

1.6.3 Mélanges GN/H₂O (70/30) à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/H₂O (70/30) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{H2O}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0749	0,0076	0,0017	0,1847	0,0361	0	0,6950
M2	0,0749	0,0076	0,0017	0,1847	0,0361	0,0487	0,6464
M3	0,0749	0,0076	0,0017	0,1847	0,0361	0,1043	0,5908
M4	0,0749	0,0076	0,0017	0,1847	0,0361	0,1738	0,5213

Composition des mélanges non- réactifs GN/H₂O (70/30) à la richesse 1

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{H2O}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0749	0,0076	0,0017	0,0361	0,1847	0,6950
M2	0,0749	0,0076	0,0017	0,0361	0,2334	0,6464
M3	0,0749	0,0076	0,0017	0,0361	0,2890	0,5908
M4	0,0749	0,0076	0,0017	0,0361	0,3585	0,5213

Conditions opératoires pour les mélanges GN/H₂O (70/30) à la richesse 1 :

a) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,17	938,46	23,31	4,63E-06
	100,00	2,04	935,74	30,68	4,60E-06
	93,33	1,89	931,26	36,64	6,11E-06
	86,66	1,76	934,84	42,43	6,46E-06
	79,99	1,62	934,16	50,30	5,86E-06
	73,33	1,48	932,04	64,23	6,46E-06
	66,66	1,35	932,34	86,91	7,27E-06
	60,00	1,21	932,59	123,82	

b) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,17	938,46	23,31	4,63E-06
	M2	2,16	921,28	34,23	5,40E-06
	M3	2,13	902,78	58,54	4,46E-06
	M4	2,11	882,22	132,58	4,54E-06
93,33	M1	1,89	931,26	36,64	6,11E-06
	M2	1,88	918,05	50,21	5,91E-06
	M3	1,86	900,69	86,09	5,48E-06
	M4	1,84	880,33	249,86	4,39E-06
79,99	M1	1,62	934,16	50,30	5,86E-06
	M2	1,61	918,00	71,60	5,24E-06
	M3	1,60	900,97	138,52	5,23E-06

1.6.4 Mélanges GN/H₂O (70/30) à la richesse 0,7

Composition des mélanges réactifs GN/H₂O (70/30) à la richesse 0,7

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{H2O}	X _{Ar}
M1	0,0544	0,0055	0,0012	0,1917	0,02620	0,7210

Composition des mélanges non-réactifs GN/H₂O (70/30) à la richesse 0,7

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{H2O}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0544	0,0055	0,0012	0,02620	0,1917	0,7210

Conditions opératoires pour les mélanges GN/H₂O (70/30) à la richesse 0,7 :

Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,30	989,34	7,07	5,50E-06
	100,00	2,17	990,51	7,96	
	93,33	2,02	989,60	9,60	5,74E-06
	86,66	1,87	990,14	11,05	
	79,99	1,73	989,97	13,49	6,95E-06
	73,33	1,59	990,51	16,99	
	66,66	1,44	990,77	20,23	7,57E-06
	60,00	1,29	989,37	24,97	
	53,33	1,15	988,42	32,99	7,56E-06
	46,66	1,00	988,19	44,98	
	40,00	0,86	987,57	76,75	8,89E-06

1.7 Mélanges GN/EGR/O₂/inerte à la richesse 1 et 0,7

1.7.1 Mélanges GN/EGR (80/20) à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN/EGR (80/20) à la richesse 1

Mélanges	x _{CH4}	x _{C2H6}	x _{C3H8}	x _{O2}	X _{EGR}	x _{Ar}
M1	0,0759	0,0077	0,0017	0,1876	0,0213	0,7058

Composition des mélanges non-réactifs GN/EGR (80/20) à la richesse 1

Mélanges	x _{CH4}	x _{C2H6}	x _{C3H8}	X _{EGR}	x _{N2}	x _{Ar}
M1	0,0759	0,0077	0,0017	0,0213	0,1876	0,7058

Conditions opératoires pour les mélanges GN/EGR (80/20) à la richesse 1 :

Effet de la pression :

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,26	962,71	11,76	4,48E-06
	100,00	2,11	962,00	14,33	
	93,33	1,97	960,89	17,00	5,43E-06
	86,66	1,83	960,51	19,64	
	79,99	1,69	959,36	23,34	6,00E-06
	73,33	1,54	958,73	28,61	
	66,66	1,41	959,78	34,83	6,73E-06
	60,00	1,27	958,51	46,01	
	53,33	1,12	957,29	63,30	7,70E-06

1.7.2 Mélanges GN/EGR (80/20) à la richesse 0,7

Composition des mélanges réactifs GN/EGR (80/20) à la richesse 0,7

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{EGR}	X _{Ar}
M1	0,0549	0,0055	0,0012	0,1938	0,0154	0,7291

Composition des mélanges non-réactifs GN/EGR (80/20) à la richesse 0,7

Mélanges	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{EGR}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0549	0,0055	0,00120	0,0154	0,1938	0,7291

Conditions opératoires pour les mélanges GN/EGR (80/20) à la richesse 0,7 :

Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,33	1001,25	6,02	5,29E-06
	100,00	2,18	1000,13	7,24	
	93,33	2,03	998,88	8,41	5,79E-06
	86,66	1,88	998,13	9,97	
	79,99	1,73	996,69	12,01	6,41E-06
	73,33	1,59	996,64	15,50	
	66,66	1,45	997,70	18,47	7,72E-06
	60,00	1,30	994,68	24,36	
	53,33	1,15	994,54	32,11	8,35E-06
	46,66	1,01	995,07	43,05	
	40,00	0,87	994,94	73,18	8,61E-06

1.8 Mélanges gaz de synthèse/O₂/inerte à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs gaz de synthèse CO/H₂ (50/50) inerte à la richesse 1:

Mélanges	x _{CO}	X _{H2}	x _{O2}	x _{N2}	x _{Ar}
M1	0,1479	0,1479	0,1479	0	0,5563

Composition des mélanges non-réactifs gaz de synthèse CO/H₂ (50/50) inerte à la richesse 1

Mélanges	x _{CO}	X _{H2}	x _{O2}	x _{N2}	x _{Ar}
M1	0,1479	0,1479	0	0,1479	0,5563

Conditions opératoires pour les mélanges gaz de synthèse CO/H₂ (50/50) à la richesse 1

Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	66,66	1,36	978,93	7,86	7,24E-06
	60,00	1,22	977,98	8,88	8,85E-06
	53,33	1,08	975,36	9,65	9,47E-06
	46,66	0,94	973,74	11,85	1,01E-05
	40,00	0,81	974,27	14,69	1,14E-05
	33,33	0,67	973,78	20,01	1,20E-05
	26,66	0,53	971,69	33,32	1,35E-05

1.9 Mélanges gaz naturel lourd /O₂/inerte

1.9.1 Mélanges gaz naturel lourd /O₂/inerte à la richesse 1

Composition des mélanges réactifs GN Lourd/O₂/inerte à la richesse 1,

Mélange	X _{CH₄}	X _{C₂H₆}	X _{C₃H₈}	X _{n-C₄H₁₀}	X _{i-C₄H₁₀}	X _{n-C₅H₁₂}	X _{i-C₅H₁₂}	X _{O₂}	X _{N₂}	X _{Ar}
M1	0,0744	0,0062	0,0025	0,0006	0,0007	0,0001	0,0001	0,1922	0,0002	0,7232
M2	0,0744	0,0062	0,0025	0,0006	0,0007	0,0001	0,0001	0,1922	0,0508	0,6725
M3	0,0744	0,0062	0,0025	0,0006	0,0007	0,0001	0,0001	0,1922	0,1086	0,6147
M4	0,0744	0,0062	0,0025	0,0006	0,0007	0,0001	0,0001	0,1922	0,1810	0,5424
M5	0,0744	0,0062	0,0025	0,0006	0,0007	0,0001	0,0001	0,1922	0,2605	0,4628

Composition des mélanges non-réactifs GN Lourd/O₂/inerte à la richesse 1,

Mélange	X _{CH₄}	X _{C₂H₆}	X _{C₃H₈}	X _{n-C₄H₁₀}	X _{i-C₄H₁₀}	X _{n-C₅H₁₂}	X _{i-C₅H₁₂}	X _{N₂}	X _{Ar}
M1	0,0744	0,0062	0,0025	0,0006	0,0007	0,0001	0,0001	0,1924	0,7232
M2	0,0744	0,0062	0,0025	0,0006	0,0007	0,0001	0,0001	0,2330	0,6725
M3	0,0744	0,0062	0,0025	0,0006	0,0007	0,0001	0,0001	0,3008	0,6147
M4	0,0744	0,0062	0,0025	0,0006	0,0007	0,0001	0,0001	0,3732	0,5424
M5	0,0744	0,0062	0,0025	0,0006	0,0007	0,0001	0,0001	0,4527	0,4628

Conditions opératoires pour les mélanges GN Lourd/O₂/inerte à la richesse 1 :

c) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,22	951,51	10,48	5,45E-06
	100,00	2,07	951,37	11,69	5,64E-06
	93,33	1,94	952,15	14,30	5,87E-06
	86,66	1,78	950,03	16,85	6,03E-06
	79,99	1,66	952,38	18,88	6,67E-06
	73,33	1,52	951,86	22,09	6,26E-06
	66,66	1,37	950,05	26,93	7,20E-06
	60,00	1,23	949,91	34,27	7,78E-06
	53,33	1,09	949,00	49,29	7,40E-06
	46,66	0,95	946,92	83,05	8,20E-06

d) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,22	951,51	10,48	5,45E-06
	M2	2,19	933,03	17,48	5,05E-06
	M3	2,16	914,50	28,36	4,95E-06
	M4	2,10	888,39	58,29	4,70E-06
	M5	2,06	864,94	154,62	4,27E-06
93,33	M1	1,94	952,15	14,30	5,87E-06
	M2	1,90	928,77	24,07	4,75E-06
	M3	1,87	913,36	36,61	5,35E-06
	M4	1,84	887,84	84,92	5,02E-06
	M5	1,82	867,38	312,30	4,25E-06
79,99	M1	1,66	952,38	18,88	6,67E-06
	M2	1,64	932,24	31,65	5,99E-06
	M3	1,60	912,71	54,02	5,33E-06
	M4	1,58	887,28	221,64	5,11E-06

1.9.2 Mélanges gaz naturel lourd /O₂/inerte à la richesse 0,7

Composition des mélanges réactifs GN Lourd/O₂/inerte à la richesse 0,7

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{n-C4H10}	X _{i-C4H10}	X _{n-C5H12}	X _{i-C5H12}	X _{O2}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,0001	0,7420
M2	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,0521	0,6901
M3	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,1114	0,6307
M4	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,1856	0,5565
M5	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,2672	0,4749
M6	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,3711	0,3710

Composition des mélanges non-réactifs GN Lourd/O₂/inerte à la richesse 0,7

Mélange	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{n-C4H10}	X _{i-C4H10}	X _{n-C5H12}	X _{i-C5H12}	X _{N2}	X _{Ar}
M1	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,7420
M2	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,6901
M3	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,6307
M4	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,5565
M5	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,4749
M6	0,0534	0,0044	0,0018	0,0004	0,0005	0,0001	0,0001	0,1972	0,3710

Conditions opératoires pour les mélanges GN Lourd/O₂/inerte à la richesse 1 :

e) Effet de la pression

Mélange	P ₀ / kPa	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
M1	106,66	2,36	1003,70	4,07	5,13E-06
	93,33	2,05	1001,57	6,00	5,57E-06
	79,99	1,75	999,76	8,61	6,30E-06
	66,66	1,46	1000,34	13,80	7,87E-06
	53,33	1,16	998,07	21,86	8,37E-06
	40,00	0,87	995,91	45,15	9,41E-06

f) Effet de la température

P ₀ / kPa	Mélange	P _{PMH} / MPa	T _C / K	τ / ms	α / m ² /s
106,66	M1	2,36	1003,70	4,07	5,13E-06
	M2	2,31	976,84	8,44	5,53E-06
	M3	2,26	953,17	15,00	4,83E-06
	M4	2,21	925,49	29,19	4,45E-06
	M5	2,17	897,70	63,18	4,05E-06
	M6	2,11	865,23	210,90	4,13E-06
93,33	M1	2,05	1001,57	6,00	5,57E-06
	M2	2,00	974,96	11,21	5,44E-06
	M3	1,98	953,37	18,84	5,20E-06
	M4	1,93	925,20	37,14	4,88E-06
	M5	1,88	896,07	110,96	4,78E-06
79,99	M1	1,75	999,76	8,61	6,30E-06
	M2	1,71	973,86	15,51	5,64E-06
	M3	1,68	951,16	25,51	5,51E-06
	M4	1,65	924,06	52,09	6,00E-06

II. Composition et conditions opératoires de la base de non-régression

2.1 Délais d'auto-inflammation en tube à choc

2.1.1 Délais d'auto-inflammation du gaz naturel

Composition des mélanges gaz naturel/O₂/ inerte à la richesse 0,5 [Lamoureux, 2003]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,0052	0,0005	0,0001	0,0242	0,9700	562 - 631	1504 - 1638

Composition des mélanges gaz naturel/O₂/ inerte à la richesse 1 [Lamoureux, 2003]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,0086	0,0008	0,0002	0,0205	0,9700	556 - 689	1558 - 1711

Composition des mélanges gaz naturel/O₂/ inerte à la richesse 1,5 [Lamoureux, 2003]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,01116	0,00104	0,00020	0,0176	0,9700	516 - 690	1631 - 1757

Composition des mélanges gaz naturel/O₂/ inerte à la richesse 2 [Lamoureux, 2003]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,01296	0,00121	0,00023	0,0156	0,9700	568 - 951	1542 - 1765

2.1.2 Délais d'auto-inflammation du gaz naturel/H₂/O₂/inerte

Composition des mélanges CH₄/H₂/O₂/ inerte (40/60) à la richesse 0,4 [Chaumeix, 2007]

X _{CH4}	X _{H2}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,0011	0,0016	0,0073	0,9900	162 - 220	1087 - 1660

Composition des mélanges CH₄/H₂/O₂/ inerte (40/60) à la richesse 0,75 [Chaumeix, 2007]

X _{CH4}	X _{H2}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,0016	0,0023	0,0061	0,9900	146 - 216	1270 - 2015

Composition des mélanges CH₄/H₂/O₂/ inerte (40/60) à la richesse 1 [Chaumeix, 2007]

X _{CH4}	X _{H2}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,0019	0,0029	0,0052	0,9900	171 - 200	1370 - 1897

Composition des mélanges CH₄/H₂/O₂/ inerte (80/20) à la richesse 0,4 [Chaumeix, 2007]

X _{CH4}	X _{H2}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,0015	0,0004	0,0081	0,9900	157 - 211	1354 - 1777

Composition des mélanges CH₄/H₂/O₂/ inerte (80/20) à la richesse 1 [Chaumeix, 2007]

X _{CH4}	X _{H2}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,0030	0,0007	0,0063	0,9900	164 - 221	1394 - 1930

Composition des mélanges H₂/O₂/ inerte à la richesse 0,4 [Chaumeix, 2007]

X _{H2}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,0044	0,0056	0,9900	209 - 233	1160 - 1520

Composition des mélanges H₂/O₂/ inerte à la richesse 0,75 [Chaumeix, 2007]

X _{H2}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,0060	0,0040	0,9900	197 - 230	1180 - 1360

Composition des mélanges H₂/O₂/ inerte à la richesse 1 [Chaumeix, 2007]

X _{H2}	X _{O2}	X _{Ar}	P ₅ / kPa	T ₅ / K
0,0067	0,0033	0,9900	174 - 240	1180 - 1345

2.2 Flamme de gaz naturel

2.2.1 Flamme du gaz naturel/O₂/inerte à la richesse 1

Composition des mélanges gaz naturel/O₂/ inerte à la richesse 1 [Turbiez, 1998]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{i-C4H10}	X _{n-C4H10}	X _{i-C5H12}	X _{n-C5H12}	X _{n-C6H14}	X _{O2}	X _{Ar}	P / torr
0,0775	0,00835	0,00161	0,00006	0,00008	0,00004	0,00004	0,00004	0,19430	0,71800	40

2.2.2 Flamme du gaz naturel/O₂/inerte à la richesse 1,3

Composition des mélanges gaz naturel/O₂/ inerte à la richesse 1,3 [Turbiez, 1998]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{i-C4H10}	X _{n-C4H10}	X _{i-C5H12}	X _{n-C5H12}	X _{n-C6H14}	X _{O2}	X _{Ar}	P / torr
0,1340	0,01450	0,00283	0,00010	0,00014	0,00007	0,00007	0,00008	0,2580	0,59000	80

2.3 Combustion dans un réacteur parfaitement agité

2.3.1 Combustion du gaz naturel dans un réacteur parfaitement agité

Composition des mélanges gaz naturel/O₂/inerte à la richesse 0,3 [Dagaut, 2005]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{N2}	P / atm	T / K
0,00893	0,00088	0,00020	0,07300	0,91700	1	2200

Composition des mélanges gaz naturel/O₂/inerte à la richesse 1 [Dagaut, 2005]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{N2}	P / atm	T / K
0,00893	0,00088	0,00020	0,02190	0,96810	1	2200

Composition des mélanges gaz naturel/O₂/inerte à la richesse 2 [Dagaut, 2005]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{O2}	X _{N2}	P / atm	T / K
0,00893	0,00088	0,00020	0,01190	0,97900	1	1800

2.3.2 Combustion du gaz naturel/H₂/O₂/inerte dans un réacteur parfaitement agité

Composition des mélanges gaz naturel/H₂/O₂/inerte (40/60) à la richesse 0,3 [Dagaut, 2005]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{H2}	X _{O2}	X _{N2}	P / atm	T / K
0,005357	0,000525	0,000119	0,004	0,0505	0,9395	1	2200

Composition des mélanges gaz naturel/H₂/O₂/inerte (40/60) à la richesse 1 [Dagaut, 2005]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{H2}	X _{O2}	X _{N2}	P / atm	T / K
0,005357	0,000525	0,000119	0,004	0,015	0,9749	1	2200

Composition des mélanges gaz naturel/H₂/O₂/inerte (25/75) à la richesse 0,3 [Dagaut, 2005]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{H2}	X _{O2}	X _{N2}	P / atm	T / K
0,005357	0,000525	0,000119	0,0175	0,073	0,9035	1	2200

Composition des mélanges gaz naturel/H₂/O₂/inerte (25/75) à la richesse 1 [Dagaut, 2005]

X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	X _{H2}	X _{O2}	X _{N2}	P / atm	T / K
0,005357	0,000525	0,000119	0,0175	0,0219	0,9546	1	2200

III. Nouveau mécanisme GDF-kin[®]

3.1 Liste des espèces

ELEMENTS					
C	H	HE	O	N	AR
END					
SPECIES					
AR	N2	H	H2	HE	O
O2	O3	OH	HO2	H2O	H2O2
C	CH	CH2	S-CH2	CH3	CH4
CO	CO2	HCO	CH2O	CH3O-CH3O	CH2OH-CH3O
CH3OH	CH3O2	CH3O2H	HCO3	C2	C2H
C2H3	C2H5	C2H6	C2H2ne	C2H4e	HCCO
CHOCO	CHOCHO	C2H3O-C2H3O	CH2CO-C2H2O	CH3HCO-C2H4O	CH3CO
C2H4O	C2H4O2H	C2O	HCCOH-C2H2O	C2H2OH-C2H3O	CH2HCO-C2H3O
C2H5O2-C2H5O2	C2H5O2H	C2H5O	C2H5O- C2H4OH	HOC2H4O2	C3H2
C3H3	C-C3H4	P-C3H4	A-C3H4	A-C3H5	S-C3H5
T-C3H5	C3H6	I-C3H7	N-C3H7	C3H8	C3H6O
C4H	C4H2	I-C4H3	N-C4H3	C4H4	N-C4H5
C4H6	I-C4H5	E3-C4H7	I-C4H7	I-C4H8	U-C4H8
T2-C4H8	C2-C4H8	P-C4H9	S-C4H9	I-C4H9	T-C4H9
N-C4H10	I-C4H10	H2C4O	P1-C5H9	P1-C5H10	P2-C5H10
P1-C5H11	P2-C5H11	P3-C5H11	I1-C5H11	I2-C5H11	I3-C5H11
I4-C5H11	N-C5H12	I-C5H12	B1-C6H13	B2-C6H13	B3-C6H13
B1-C6H11	B1-C6H12	N-C6H14	C6H5	C6H5O	C6H6
CH3ONO	CH3NO2	CH3NO	CH3ONO2	H2CNO2	NO3
HONO2	HCN	NO	HNCO	N2O	NO2
NH3	HNO	HONO	H2NO	N	H2CN
NNH	NH2	NH	N2H2	CN	NCO
C2N2	HOCN	HCNO-CHNO	NCN	HCNN	HNNO
CH3CN	CH2CN	CNN			

3.2 Liste des réactions

1. AR=AR	1.00E+00	1.0	1.0
2. H+H+M=H2+M	7.31E+17	-1.0	0.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01	
	CO Enhanced by	1.875E+00	
	CO2 Enhanced by	3.750E+00	
	CH4 Enhanced by	1.625E+01	
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01	
3. O+O+M=O2+M	1.14E+17	-1.0	0.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01	
	CO Enhanced by	1.875E+00	
	CO2 Enhanced by	3.750E+00	
	CH4 Enhanced by	1.625E+01	
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01	
4. O+H+M=OH+M	6.20E+16	-0.6	0.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01	
	CO Enhanced by	1.875E+00	
	CO2 Enhanced by	3.750E+00	

	CH4 Enhanced by	1.625E+01	
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01	
5. H2+O2=OH+OH	1.70E+13	0.0	47780.0
6. O+H2=OH+H	3.87E+04	2.7	6260.0
7. H+O2=OH+O	1.90E+14	0.0	16812.0
8. H+O2(+M)=HO2(+M)	1.50E+12	0.6	0.0
Low pressure limit:	0.35000E+17 -0.41000E+00 -0.11160E+04		
TROE centering:	0.50000E+00	0.10000E+31 0.10000E+31	
	H2O Enhanced by	1.000E+01	
	AR Enhanced by	0.000E+00	
9. H+OH+M=H2O+M	8.62E+21	-2.0	0.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01	
	CO Enhanced by	1.875E+00	
	CO2 Enhanced by	3.750E+00	
	CH4 Enhanced by	1.625E+01	
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01	
10. H2+OH=H2O+H	2.16E+08	1.5	3430.0
11. H2O+O=OH+OH	1.50E+10	1.1	17260.0
12. HO2+OH=H2O+O2	2.89E+13	0.0	-497.0
13. HO2+O=OH+O2	1.81E+13	0.0	-400.0
14. H+HO2=H2+O2	4.28E+13	0.0	1411.0
15. H+HO2=OH+OH	1.69E+14	0.0	874.0
16. H+HO2=H2O+O	3.01E+13	0.0	1721.0
17. HO2+HO2=H2O2+O2	1.94E+11	0.0	-1410.0
Declared duplicate reaction			
18. HO2+HO2=H2O2+O2	1.03E+14	0.0	11040.0
Declared duplicate reaction...			
19. H2O2(+M)=2OH(+M)	2.00E+12	0.9	48700.0
Low pressure limit:	0.24900E+25 -0.23000E+01 0.48700E+05		
TROE centering:	0.42000E+00	0.10000E-29 0.10000E+31	
	H2O Enhanced by	7.500E+00	
	H2O2 Enhanced by	7.700E+00	
	CO2 Enhanced by	1.600E+00	
	H2 Enhanced by	3.700E+00	
	CO Enhanced by	2.800E+00	
	HE Enhanced by	6.500E-01	
	AR Enhanced by	1.000E+00	
	O2 Enhanced by	1.200E+00	
	N2 Enhanced by	1.500E+00	
20. H2O2+OH=HO2+H2O	5.80E+14	0.0	9557.0
21. H2O2+H=HO2+H2	1.70E+12	0.0	3750.0
22. H2O2+H=H2O+OH	1.00E+13	0.0	3590.0
23. H2O2+O=HO2+OH	2.80E+13	0.0	6400.0
24. CO+HO2=CO2+OH	1.57E+05	2.2	17940.0
25. CO+OH=CO2+H	7.05E+04	2.1	-355.7
Declared duplicate reaction			
26. CO+OH=CO2+H	5.76E+12	-0.7	331.8
Declared duplicate reaction			
27. CO+O+M=CO2+M	2.83E+13	0.0	-4540.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01	
	CO Enhanced by	1.875E+00	
	CO2 Enhanced by	3.750E+00	
	CH4 Enhanced by	1.625E+01	
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01	
28. CO+O2=CO2+O	2.53E+12	0.0	47700.0
29. HCO+M=H+CO+M	1.85E+17	-1.0	17000.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01	
	CO Enhanced by	1.875E+00	
	CO2 Enhanced by	3.750E+00	
	CH4 Enhanced by	1.625E+01	
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01	

30.	HCO+OH=CO+H2O	1.00E+14	0.0	0.0
31.	HCO+O=CO+OH	3.00E+13	0.0	0.0
32.	HCO+O=CO2+H	3.00E+13	0.0	0.0
33.	HCO+H=CO+H2	7.22E+13	0.0	0.0
34.	HCO+O2=CO+HO2	4.72E+12	0.0	250.0
35.	HCO+CH3=CO+CH4	1.20E+14	0.0	0.0
36.	HCO+HO2=CO2+OH+H	3.00E+13	0.0	0.0
37.	HCO+C2H6=CH2O+C2H5	4.70E+04	2.7	18235.0
38.	HCO+HCO=CH2O+CO	1.80E+13	0.0	0.0
39.	HCO+HCO=H2+CO+CO	3.00E+12	0.0	0.0
40.	CH3+H(+M)=CH4(+M)	1.39E+16	-0.6	383.0
Low pressure limit: 0.26200E+34 -0.47600E+01 0.24400E+04				
TROE centering: 0.78300E+00 0.74000E+02 0.29410E+04				
0.69640E+04				
H2 Enhanced by 2.000E+00				
CH4 Enhanced by 2.000E+00				
H2O Enhanced by 6.000E+00				
CO Enhanced by 1.500E+00				
C2H6 Enhanced by 3.000E+00				
AR Enhanced by 7.000E-01				
CO2 Enhanced by 2.000E+00				
41.	CH4+HO2=CH3+H2O2	1.12E+13	0.0	24641.0
42.	CH4+OH=CH3+H2O	1.60E+06	2.1	2462.0
43.	CH4+O=CH3+OH	1.62E+06	2.3	7094.0
44.	CH4+H=CH3+H2	2.25E+04	3.0	8756.6
45.	CH4+CH2=CH3+CH3	4.30E+12	0.0	10038.0
46.	CH4+O2=CH3+HO2	4.04E+13	0.0	56913.0
47.	CH3+M=CH2+H+M	1.90E+16	0.0	91600.0
H2O Enhanced by 1.625E+01				
CO Enhanced by 1.875E+00				
CO2 Enhanced by 3.750E+00				
CH4 Enhanced by 1.625E+01				
C2H6 Enhanced by 1.625E+01				
48.	CH3+M=CH+H2+M	6.90E+14	0.0	82460.0
H2O Enhanced by 1.625E+01				
CO Enhanced by 1.875E+00				
CO2 Enhanced by 3.750E+00				
CH4 Enhanced by 1.625E+01				
C2H6 Enhanced by 1.625E+01				
49.	CH3+HO2=CH3O-CH3O+OH	5.00E+12	0.0	0.0
50.	CH3+OH(+M)=CH3OH(+M)	2.79E+18	-1.4	1330.0
Low pressure limit: 0.40000E+37 -0.59200E+01 0.31400E+04				
TROE centering: 0.41200E+00 0.19500E+03 0.59000E+04				
0.63940E+04				
H2 Enhanced by 2.000E+00				
CH4 Enhanced by 2.000E+00				
H2O Enhanced by 6.000E+00				
CO Enhanced by 1.500E+00				
C2H6 Enhanced by 3.000E+00				
AR Enhanced by 7.000E-01				
CO2 Enhanced by 2.000E+00				
51.	CH3+OH=CH2OH-CH3O+H	4.28E+14	-0.5	1978.0
52.	CH3+OH=CH2O+H2	4.17E+10	0.0	8786.0
53.	CH3+OH=CH3O-CH3O+H	9.16E+11	0.0	13083.0
54.	CH3+OH=CH2+H2O	7.50E+06	2.0	5000.0
55.	CH3+OH=S-CH2+H2O	6.44E+17	-1.3	1417.0
56.	CH3+O=CH2O+H	6.80E+13	0.0	0.0
57.	CH3+H=CH2+H2	7.00E+13	0.0	15100.0
58.	CH3+O2=CH3O-CH3O+O	1.32E+14	0.0	31398.0
59.	CH3+O2=CH2O+OH	4.38E+11	0.0	14656.0
60.	CH3+CH3=C2H5+H	3.01E+13	0.0	13513.0

61.	2CH3(+M)=C2H6(+M)	6.77E+16	-1.2	654.0
Low pressure limit: 0.34000E+42 -0.70300E+01 0.27620E+04				
TROE centering: 0.61900E+00 0.73200E+02 0.11800E+04				
0.10000E+05				
	H2 Enhanced by	2.000E+00		
	CH4 Enhanced by	2.000E+00		
	H2O Enhanced by	6.000E+00		
	CO Enhanced by	1.500E+00		
	C2H6 Enhanced by	3.000E+00		
	AR Enhanced by	7.000E-01		
	CO2 Enhanced by	2.000E+00		
62.	CH3+CH3O-CH3O=CH4+CH2O	2.41E+13	0.0	0.0
63.	CH3+CH2OH-CH3O=CH4+CH2O	2.41E+12	0.0	0.0
64.	CH2+OH=CH+H2O	1.13E+07	2.0	3000.0
65.	CH2+OH=CH2O+H	6.03E+12	0.0	0.0
66.	CH2+O=CO+H+H	5.00E+13	0.0	0.0
67.	CH2+O=CO+H2	3.00E+13	0.0	0.0
68.	CH2+H=CH+H2	1.00E+18	-1.6	0.0
69.	CH2+O2=HCO+OH	4.30E+10	0.0	-500.0
70.	CH2+O2=CO2+H2	3.45E+11	0.0	1000.0
71.	CH2+O2=CO2+H+H	1.60E+12	0.0	1000.0
72.	CH2+O2=CO+H2O	1.87E+10	0.0	-1000.0
73.	CH2+O2=CO+OH+H	8.64E+10	0.0	-500.0
74.	CH2+O2=CH2O+O	5.00E+13	0.0	9000.0
75.	CH2+CO2=CH2O+CO	1.10E+11	0.0	1000.0
76.	CH2+CH2=C2H2+H2	3.20E+13	0.0	0.0
77.	CH2+CH2=C2H2+H+H	4.00E+13	0.0	0.0
78.	CH2+CH3=C2H4+H	2.00E+14	0.0	0.0
79.	CH2+CH=C2H2+H	4.00E+13	0.0	0.0
80.	CH2+C2H2=H+C3H3	1.20E+13	0.0	6620.0
81.	CH2+C2H6=CH3+C2H5	6.50E+12	0.0	7911.0
82.	S-CH2+M=CH2+M	1.00E+13	0.0	0.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01		
	CO Enhanced by	1.875E+00		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	CH4 Enhanced by	1.625E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01		
83.	S-CH2+O2=CO+OH+H	3.00E+13	0.0	0.0
84.	S-CH2+H2=CH3+H	7.00E+13	0.0	0.0
85.	S-CH2+H=CH2+H	2.00E+14	0.0	0.0
86.	S-CH2+H=CH+H2	3.00E+13	0.0	0.0
87.	S-CH2+O=CO+H+H	1.50E+13	0.0	0.0
88.	S-CH2+O=CO+H2	1.50E+13	0.0	0.0
89.	S-CH2+OH=CH2O+H	3.00E+13	0.0	0.0
90.	S-CH2+HO2=CH2O+OH	3.00E+13	0.0	0.0
91.	S-CH2+H2O2=CH3O-CH3O+OH	3.00E+13	0.0	0.0
92.	S-CH2+H2O=CH3OH	1.80E+13	0.0	0.0
93.	S-CH2+CH2O=CH3+HCO	1.20E+12	0.0	0.0
94.	S-CH2+HCO=CH3+CO	1.80E+13	0.0	0.0
95.	S-CH2+CH3=C2H4+H	1.80E+13	0.0	0.0
96.	S-CH2+CH4=CH3+CH3	4.00E+13	0.0	0.0
97.	S-CH2+C2H6=CH3+C2H5	4.00E+13	0.0	-550.0
98.	S-CH2+C2H4=A-C3H5+H	1.30E+14	0.0	0.0
99.	S-CH2+C2H2=C3H3+H	1.80E+14	0.0	0.0
100.	S-CH2+H2O=CH2+H2O	3.00E+13	0.0	0.0
101.	S-CH2+CO2=CO+CH2O	1.40E+13	0.0	0.0
102.	S-CH2+CH2CO-C2H2O=C2H4+CO	1.60E+14	0.0	0.0
103.	S-CH2+N2=CH2+N2	1.50E+13	0.0	600.0
104.	S-CH2+O2=CO+H2O	1.20E+13	0.0	0.0
105.	CH+OH=HCO+H	3.00E+13	0.0	0.0
106.	CH+O=CO+H	5.70E+13	0.0	0.0

107.	CH+O2=HCO+O	4.30E+12	0.0	0.0
108.	CH+O2=CO+OH	4.30E+12	0.0	0.0
109.	CH+O2=H+O+CO	6.50E+12	0.0	0.0
110.	CH+O2=H+CO2	6.50E+12	0.0	0.0
111.	CH+CO2=HCO+CO	3.40E+12	0.0	690.0
112.	CH+CH4=C2H4+H	6.00E+13	0.0	0.0
113.	CH+CH3=C2H3+H	3.00E+13	0.0	0.0
114.	CH+H=C+H2	1.50E+14	0.0	0.0
115.	CH+H2O=CH2O+H	4.57E+14	-0.8	0.0
116.	CH+CH2O=CH2CO-C2H2O+H	9.46E+13	0.0	-515.0
117.	CH2O+H(+M)=CH3O-CH3O(+M)	5.40E+11	0.5	2600.0
Low pressure limit: 0.15400E+31 -0.48000E+01 0.55600E+04				
TROE centering: 0.75800E+00 0.94000E+02 0.15550E+04				
0.42000E+04				
		H2	Enhanced by	2.000E+00
		H2O	Enhanced by	8.580E+00
		CO	Enhanced by	2.000E+00
		N2	Enhanced by	1.430E+00
		CO2	Enhanced by	3.000E+00
118.	CH3O-CH3O+HO2=CH2O+H2O2	3.00E+11	0.0	0.0
119.	CH3O-CH3O+OH=CH2O+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
120.	CH3O-CH3O+O=CH2O+OH	1.30E+13	0.0	0.0
121.	CH3O-CH3O+H=CH2O+H2	2.00E+13	0.0	0.0
122.	CH3O-CH3O+O2=CH2O+HO2	2.35E+10	0.0	1788.0
123.	CH3O-CH3O+CH2O=CH3OH+HCO	1.15E+11	0.0	1280.0
124.	CH3O-CH3O+CO=CH3+CO2	1.57E+13	0.0	11804.0
125.	CH3O-CH3O+HCO=CH3OH+CO	9.00E+13	0.0	0.0
126.	CH3O-CH3O+C2H5=CH2O+C2H6	2.41E+13	0.0	0.0
127.	CH3O-CH3O+C2H3=CH2O+C2H4	2.41E+13	0.0	0.0
128.	CH3O-CH3O+C2H4=CH2O+C2H5	1.20E+11	0.0	7000.0
129.	CH2O+M=HCO+H+M	1.26E+16	0.0	77898.0
		H2O	Enhanced by	1.625E+01
		CO	Enhanced by	1.875E+00
		CO2	Enhanced by	3.750E+00
		CH4	Enhanced by	1.625E+01
		C2H6	Enhanced by	1.625E+01
130.	CH2O+HO2=HCO+H2O2	4.00E+12	0.0	11665.0
131.	CH2O+OH=HCO+H2O	1.72E+09	1.2	-447.0
132.	CH2O+O=HCO+OH	1.81E+13	0.0	3088.0
133.	CH2O+H=HCO+H2	1.26E+08	1.6	2170.0
134.	CH2O+O2=HCO+HO2	2.04E+13	0.0	39000.0
135.	CH2O+CH3=HCO+CH4	4.09E+12	0.0	8843.0
136.	CH2+O=HCO+H	3.00E+13	0.0	0.0
137.	CH2+O=CH+OH	3.00E+14	0.0	11920.0
138.	CH2+CH2=CH3+CH	2.40E+14	0.0	9940.0
139.	CH2+M=C+H2+M	1.60E+14	0.0	64000.0
140.	CH2+M=CH+H+M	5.60E+15	0.0	89600.0
141.	CH2+C=CH+CH	1.62E+12	0.7	46800.0
142.	H2O+C=CH+OH	7.80E+11	0.7	39300.0
143.	CH+O=C+OH	1.52E+13	0.0	4730.0
144.	C+OH=CO+H	5.00E+13	0.0	0.0
145.	O2+HCO=HCO3	7.00E+12	0.0	0.0
146.	O+S-CH2<=>H+HCO	1.50E+13	0.0	0.0
147.	HO2+CH2<=>OH+CH2O	2.00E+13	0.0	0.0
148.	O+CH3=>H+H2+CO	2.11E+13	0.0	0.0
149.	CH3+O2(+M)=CH3O2(+M)	7.83E+08	1.2	0.0
Low pressure limit: 0.58000E+26 -0.33000E+01 0.00000E+00				
TROE centering: 0.66400E+00 0.10000E+06 0.10000E+02				
150.	CH3O2H=CH3O-CH3O+OH	6.30E+14	0.0	42300.0
151.	CH3O2+CH2O=CH3O2H+HCO	2.00E+12	0.0	11700.0
152.	CH3O2+CH4=CH3O2H+CH3	1.80E+11	0.0	18500.0

153.	CH3O2+CH3OH=CH3O2H+CH2OH-CH3O	1.80E+12	0.0	13712.0
154.	CH3O2+HO2=CH3O2H+O2	1.81E+11	0.0	-1431.0
155.	CH3O2+HO2=CH2O+H2O+O2	1.80E+10	0.0	-1431.0
156.	CH3O2+CH3O2=CH2O+CH3OH+O2	1.05E+09	0.0	-3589.0
157.	CH3O2+CH3O2=O2+CH3O-CH3O+CH3O-CH3O	7.74E+10	0.0	-61.0
158.	CH3O2+CH3=CH3O-CH3O+CH3O-CH3O	8.17E+12	0.0	-906.0
159.	CH3O2+OH=CH3OH+O2	6.00E+13	0.0	0.0
160.	CH3O2+H=CH3O-CH3O+OH	9.60E+13	0.0	0.0
161.	CH3O2+H2O2=CH3O2H+HO2	2.41E+12	0.0	9936.0
162.	CH3O2+O=CH3O-CH3O+O2	3.60E+13	0.0	0.0
163.	CH3O2+CH3O-CH3O=CH3O2H+CH2O	3.00E+11	0.0	0.0
164.	CH3O2+CH2OH-CH3O=CH3O2H+CH2O	1.20E+13	0.0	0.0
165.	CH3O2H+H=CH3O2+H2	8.80E+10	0.0	1860.0
166.	CH3O2H+H=CH3O-CH3O+H2O	8.20E+10	0.0	1860.0
167.	CH3O2H+O=CH3O2+OH	1.00E+12	0.0	3000.0
168.	CH3O2H+OH=CH3O2+H2O	1.80E+12	0.0	-378.0
169.	HCO3=>CO+HO2	7.94E+12	0.0	34800.0
170.	CO+HO2=>HCO3	1.00E+00	0.0	0.0
171.	HCO3=>CO2+OH	7.08E+11	0.0	34800.0
172.	CO2+OH=>HCO3	1.00E+00	0.0	0.0
173.	C2H5+H(+M)=C2H6(+M)	5.20E+17	-1.0	1580.0
Low pressure limit: 0.20000E+42 -0.70800E+01 0.66850E+04				
TROE centering: 0.84220E+00 0.12500E+03 0.22190E+04				
0.68820E+04				
				H2 Enhanced by 2.000E+00
				H2O Enhanced by 5.000E+00
				CO Enhanced by 2.000E+00
				CO2 Enhanced by 3.000E+00
174.	C2H6+HO2=C2H5+H2O2	6.92E+01	3.6	16920.0
175.	C2H6+OH=C2H5+H2O	5.11E+06	2.1	854.0
176.	C2H6+O=C2H5+OH	9.99E+08	1.5	5803.0
177.	C2H6+H=C2H5+H2	5.25E+14	0.0	12800.0
178.	C2H6+O2=C2H5+HO2	1.00E+13	0.0	51000.0
179.	C2H6+CH3O-CH3O=C2H5+CH3OH	3.02E+11	0.0	7000.0
180.	C2H6+CH3=C2H5+CH4	7.54E+00	3.7	9883.0
181.	C2H5+HO2=C2H4+H2O2	3.00E+11	0.0	0.0
182.	C2H5+OH=C2H4+H2O	2.41E+13	0.0	0.0
183.	C2H5+OH=>CH3+CH2O+H	2.41E+13	0.0	0.0
184.	C2H5+O=CH2O+CH3	4.24E+13	0.0	0.0
185.	C2H5+O=CH3HCO-C2H4O+H	5.30E+13	0.0	0.0
186.	C2H5+O=C2H4+OH	3.05E+13	0.0	0.0
187.	C2H4+H(+M)=C2H5(+M)	1.08E+12	0.5	1822.0
Low pressure limit: 0.11100E+35 -0.50000E+01 0.44480E+04				
TROE centering: 0.50000E+00 0.95000E+02 0.95000E+02				
0.20000E+03				
				H2 Enhanced by 2.000E+00
				H2O Enhanced by 5.000E+00
				CO Enhanced by 2.000E+00
				CO2 Enhanced by 3.000E+00
188.	C2H5+H=C2H4+H2	1.25E+14	0.0	8000.0
189.	C2H5+O2=C2H4+HO2	3.00E+20	-2.9	6761.0
190.	C2H5+O2=C2H4O2H	1.25E+40	-9.4	11030.0
191.	C2H5+O2=CH3HCO-C2H4O+OH	1.58E+14	-1.2	10390.0
192.	C2H5+CH3=C2H4+CH4	1.14E+12	0.0	0.0
193.	C2H5+C2H5=C2H4+C2H6	1.40E+12	0.0	0.0
194.	C2H4+M=C2H2+H2+M	3.00E+17	0.0	79350.0
				H2O Enhanced by 1.625E+01
				CO Enhanced by 1.875E+00
				CO2 Enhanced by 3.750E+00
				CH4 Enhanced by 1.625E+01
				C2H6 Enhanced by 1.625E+01

195. C2H3+H(+M)=C2H4(+M)	6.10E+12	0.3	280.0
Low pressure limit:	0.98000E+30 -0.38600E+01 0.33200E+04		
TROE centering:	0.78200E+00 0.20750E+03 0.26630E+04		
0.60950E+04			
	H2 Enhanced by	2.850E+00	
	CH4 Enhanced by	2.850E+00	
	H2O Enhanced by	7.140E+00	
	CO Enhanced by	2.100E+00	
	N2 Enhanced by	1.430E+00	
	C2H6 Enhanced by	4.290E+00	
	CO2 Enhanced by	2.850E+00	
196. C2H4+HO2=C2H4O2H	2.00E+11	0.0	8000.0
197. C2H4+OH=C2H3+H2O	2.02E+13	0.0	5936.0
198. C2H4+O=CH3+HCO	1.20E+08	1.4	530.0
199. C2H4+O=CH2HCO-C2H3O+H	2.00E+08	1.4	530.0
200. C2H4+H=C2H3+H2	3.36E-07	6.0	1692.0
201. C2H4+O2=C2H3+HO2	4.00E+13	0.0	61500.0
202. C2H4+C2H4=C2H5+C2H3	5.00E+14	0.0	64700.0
203. C2H4+CH3=C2H3+CH4	4.15E+12	0.0	11128.0
204. C2H2+H(+M)=C2H3(+M)	2.34E+15	-0.9	3064.0
Low pressure limit:	0.22540E+41 -0.72690E+01 0.65770E+04		
TROE centering:	0.50000E+00 0.67500E+03 0.67500E+03		
	H2O Enhanced by	5.000E+00	
	CO Enhanced by	2.000E+00	
	CO2 Enhanced by	3.000E+00	
	H2 Enhanced by	2.000E+00	
205. H+C2H(+M)=C2H2(+M)	1.00E+17	-1.0	0.0
Low pressure limit:	0.37500E+34 -0.48000E+01 0.19000E+04		
TROE centering:	0.64640E+00 0.13200E+03 0.13150E+04		
0.55660E+04			
	H2 Enhanced by	2.000E+00	
	CH4 Enhanced by	2.000E+00	
	H2O Enhanced by	6.000E+00	
	CO Enhanced by	1.500E+00	
	C2H6 Enhanced by	3.000E+00	
	AR Enhanced by	7.000E-01	
	CO2 Enhanced by	2.000E+00	
206. C2H2+O2=HCCO+OH	2.00E+08	1.5	30100.0
207. C2H2+O2=C2H+HO2	1.21E+13	0.0	74520.0
208. C2H2+HO2=CH2CO-C2H2O+OH	6.09E+09	0.0	7948.0
209. C2H2+OH=C2H+H2O	3.40E+07	2.0	14000.0
210. C2H2+OH=CH3+CO	4.84E-04	4.0	-2000.0
211. C2H2+OH=CH2CO-C2H2O+H	2.19E-04	4.5	-1000.0
212. C2H2+OH=HCCOH-C2H2O+H	5.06E+05	2.3	13500.0
213. C2H2+O=CH2+CO	1.98E+04	2.6	656.0
214. C2H2+O=HCCO+H	4.62E+04	2.6	656.0
215. C2H2+CH3=C2H+CH4	1.80E+11	0.0	17290.0
216. C2H2+CH3=P-C3H4+H	4.78E+03	2.4	12893.0
217. C2H2+CH3=A-C3H5	1.40E+04	2.2	16502.0
218. C2H2+CH3=S-C3H5	3.85E+56	-13.7	27892.0
219. C2H3+HO2=>CH3+CO+OH	3.00E+13	0.0	0.0
220. C2H3+OH=C2H2+H2O	3.00E+13	0.0	0.0
221. C2H3+H=C2H2+H2	3.00E+13	0.0	0.0
222. C2H3+O=CH3+CO	1.50E+13	0.0	0.0
223. C2H3+O=CH2CO-C2H2O+H	1.50E+13	0.0	0.0
224. C2H3+O2=CH2HCO-C2H3O+O	1.45E+15	-0.8	3135.0
225. C2H3+O2=CH2O+HCO	1.85E+23	-3.3	3892.0
226. C2H3+O2=CHOCHO+H	1.91E+18	-2.2	2398.0
227. C2H3+O2=C2H2+HO2	5.20E+15	-1.3	3310.0
228. C2H3+CH=CH2+C2H2	5.00E+13	0.0	0.0
229. C2H3+CH2=A-C3H4+H	3.00E+13	0.0	0.0

230.	C2H3+CH3=C2H2+CH4	3.91E+11	0.0	0.0
231.	C2H3+C2H6=C2H4+C2H5	1.50E+13	0.0	10000.0
232.	C2H3+C2H=C2H2+C2H2	9.64E+11	0.0	0.0
233.	C2H3+HCO=C2H4+CO	9.03E+13	0.0	0.0
234.	C2H3+CH2O=C2H4+HCO	5.42E+03	2.8	5862.0
235.	C2H3+C2H3=C2H2+C2H4	1.08E+13	0.0	0.0
236.	C2H+H2=C2H2+H	1.51E+13	0.0	3100.0
237.	C2H+OH=HCCO+H	2.00E+13	0.0	0.0
238.	C2H+O=CO+CH	1.00E+13	0.0	0.0
239.	C2H+O2=CO+HCO	2.41E+12	0.0	0.0
240.	CH2+CO(+M)=CH2CO-C2H2O(+M)	8.10E+11	0.5	4510.0

Low pressure limit: 0.26900E+34 -0.51100E+01 0.70950E+04
TROE centering: 0.59070E+00 0.27500E+03 0.12260E+04
0.51850E+04

H2 Enhanced by 2.000E+00
CH4 Enhanced by 2.000E+00
H2O Enhanced by 6.000E+00
CO Enhanced by 1.500E+00
C2H6 Enhanced by 3.000E+00
AR Enhanced by 7.000E-01
CO2 Enhanced by 2.000E+00

241.	CH2CO-C2H2O+O2=CH2O+CO2	2.00E+13	0.0	61500.0
242.	CH2CO-C2H2O+HO2=>CH2O+CO+OH	6.00E+11	0.0	12738.0
243.	CH2CO-C2H2O+O=CH2+CO2	1.76E+12	0.0	1349.0
244.	CH2CO-C2H2O+O=HCCO+OH	1.00E+13	0.0	8000.0
245.	CH2CO-C2H2O+OH=CH2OH-CH3O+CO	6.93E+12	0.0	0.0
246.	CH2CO-C2H2O+OH=HCO+CH2O	2.04E+11	0.0	0.0
247.	CH2CO-C2H2O+OH=HCCO+H2O	1.02E+11	0.0	0.0
248.	CH2CO-C2H2O+OH=CH3+CO2	3.10E+12	0.0	0.0
249.	CH2CO-C2H2O+H=CH3+CO	1.50E+04	2.8	673.0
250.	CH2CO-C2H2O+H=HCCO+H2	1.80E+14	0.0	8600.0
251.	CH2CO-C2H2O+CH3=C2H5+CO	6.00E+10	0.0	0.0
252.	CH2CO-C2H2O+CH3=HCCO+CH4	7.50E+12	0.0	13000.0
253.	CH2CO-C2H2O+CH2=HCCO+CH3	1.00E+12	0.0	0.0
254.	CH2CO-C2H2O+CH2=C2H4+CO	3.60E+13	0.0	11000.0
255.	CH+CO(+M)=HCCO(+M)	5.00E+13	0.0	0.0

Low pressure limit: 0.26900E+29 -0.37400E+01 0.19360E+04
TROE centering: 0.57570E+00 0.23700E+03 0.16520E+04
0.50690E+04

H2 Enhanced by 2.000E+00
CH4 Enhanced by 2.000E+00
H2O Enhanced by 6.000E+00
CO Enhanced by 1.500E+00
C2H6 Enhanced by 3.000E+00
AR Enhanced by 7.000E-01
CO2 Enhanced by 2.000E+00

256.	HCCO+OH=HCO+CO+H	1.00E+13	0.0	0.0
257.	HCCO+O=CO+CO+H	1.93E+14	0.0	590.0
258.	HCCO+H=S-CH2+CO	1.00E+14	0.0	0.0
259.	HCCO+O2=CO+CO+OH	1.40E+09	1.0	0.0
260.	HCCO+CH2=C2H+CH2O	1.00E+13	0.0	2000.0
261.	HCCO+CH2=C2H3+CO	3.00E+13	0.0	0.0
262.	HCCO+C2H2=C3H3+CO	1.00E+11	0.0	3000.0
263.	HCCO+CH=C2H2+CO	5.00E+13	0.0	0.0
264.	HCCO+HCCO=C2H2+CO+CO	1.00E+13	0.0	0.0
265.	CH3OH+HO2=CH2OH-CH3O+H2O2	6.30E+12	0.0	19360.0
266.	CH3OH+OH=CH2OH-CH3O+H2O	4.53E+11	0.3	1160.0
267.	CH3OH+OH=CH3O-CH3O+H2O	3.63E+11	0.7	5868.0
268.	CH3OH+O=CH2OH-CH3O+OH	1.63E+13	0.0	5030.0
269.	CH3OH+H=CH2OH-CH3O+H2	4.00E+13	0.0	6100.0
270.	CH3OH+CH2O=CH3O-CH3O+CH3O-CH3O1.55E+12		0.0	79570.0

271.	CH3OH+CH3=CH2OH-CH3O+CH4	3.57E+11	0.0	8663.0
272.	CH3OH+CH3=CH3O-CH3O+CH4	4.68E+05	2.3	12764.0
273.	CH2O+H(+M)=CH2OH-CH3O(+M)	5.40E+11	0.5	3600.0
Low pressure limit: 0.91000E+32 -0.48200E+01 0.65300E+04				
TROE centering: 0.71870E+00 0.10300E+03 0.12910E+04				
0.41600E+04				
	H2 Enhanced by		2.000E+00	
	H2O Enhanced by		8.580E+00	
	CO Enhanced by		2.000E+00	
	N2 Enhanced by		1.430E+00	
	CO2 Enhanced by		3.000E+00	
274.	CH2OH-CH3O+H=CH2O+H2	3.00E+13	0.0	0.0
275.	CH2OH-CH3O+O2=CH2O+HO2	2.17E+14	0.0	4690.0
276.	CH3HCO-C2H4O=CH3+HCO	2.45E+16	0.0	84128.0
277.	CH3HCO-C2H4O+HO2=CH3CO+H2O2	1.70E+12	0.0	10700.0
278.	CH3HCO-C2H4O+OH=CH3CO+H2O	2.35E+10	0.7	-1113.0
279.	CH3HCO-C2H4O+O=CH3CO+OH	5.85E+12	0.0	1808.0
280.	CH3HCO-C2H4O+H=CH3CO+H2	4.10E+09	1.2	2405.0
281.	CH3HCO-C2H4O+O2=CH3CO+HO2	2.00E+13	0.5	42200.0
282.	CH3HCO-C2H4O+CH3=CH3CO+CH4	1.70E+12	0.0	8440.0
283.	CH3HCO-C2H4O+HCO=CH3CO+CH2O	7.80E+13	0.0	8440.0
284.	CH3CO(+M)=CH3+CO(+M)	2.80E+13	0.0	17150.0
Low pressure limit: 0.21000E+16 0.00000E+00 0.14000E+05				
TROE centering: 0.50000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31				
	H2 Enhanced by		2.000E+00	
	H2O Enhanced by		5.000E+00	
	CO Enhanced by		2.000E+00	
	CO2 Enhanced by		3.000E+00	
285.	CH2HCO-C2H3O=CH3+CO	1.17E+43	-9.8	43756.0
286.	CH2HCO-C2H3O=CH2CO-C2H2O+H	1.81E+43	-9.6	45868.0
287.	CH2HCO-C2H3O+O2=CH2CO-C2H2O+HO2	1.58E+10	0.0	0.0
288.	CH2HCO-C2H3O+O2=CH2O+CO+OH	2.51E+10	0.0	0.0
289.	CH2HCO-C2H3O+O2=OH+CHOCHO	2.76E+12	0.0	3000.0
290.	CH2HCO-C2H3O+O=CH2O+HCO	3.98E+13	0.0	0.0
291.	CH2HCO-C2H3O+OH=CH2CO-C2H2O+H2O	2.00E+13	0.0	0.0
292.	CH2HCO-C2H3O+HO2=CH2O+HCO+OH	1.10E+13	0.0	0.0
293.	CHOCHO=CH2O+CO	1.18E+16	-1.3	50937.0
294.	CHOCHO=CO+CO+H2	6.52E+39	-7.7	67469.0
295.	CHOCHO+OH=CHOCO+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
296.	CHOCHO+O=CHOCO+OH	7.24E+12	0.0	1970.0
297.	CHOCHO+H=CH2O+HCO	1.00E+12	0.0	0.0
298.	CHOCHO+HO2=CHOCO+H2O2	1.70E+12	0.0	10700.0
299.	CHOCHO+CH3=CHOCO+CH4	1.74E+12	0.0	8440.0
300.	CHOCHO+O2=HCO+CO+HO2	6.30E+13	0.0	30000.0
301.	CHOCO=HCO+CO	2.00E+07	0.0	0.0
302.	CHOCO+O2=CO+CO+HO2	6.30E+13	0.0	30000.0
303.	C2H4O2H=C2H4O+OH	3.16E+11	0.0	19500.0
304.	C2H4O=CH4+CO	1.21E+13	0.0	57200.0
305.	C2H4O=CH3HCO-C2H4O	6.00E+13	0.0	57200.0
306.	C2H4O=CH3+HCO	4.90E+13	0.0	57200.0
307.	C2H4O+O2=C2H3O-C2H3O+HO2	4.00E+13	0.0	61500.0
308.	C2H4O+H=C2H3O-C2H3O+H2	2.00E+13	0.0	8300.0
309.	C2H4O+H=C2H3+H2O	5.00E+09	0.0	5000.0
310.	C2H4O+H=C2H4+OH	9.51E+10	0.0	5000.0
311.	C2H4O+O=C2H3O-C2H3O+OH	1.91E+12	0.0	5250.0
312.	C2H4O+OH=C2H3O-C2H3O+H2O	4.79E+13	0.0	5955.0
313.	C2H4O+HO2=C2H3O-C2H3O+H2O2	4.00E+12	0.0	17000.0
314.	C2H4O+CH3=CH4+C2H3O-C2H3O	1.07E+12	0.0	11830.0
315.	C2H3O-C2H3O=CH2CO-C2H2O+H	1.60E+13	0.0	35000.0
316.	C2H3O-C2H3O=CH3CO	8.51E+14	0.0	14000.0
317.	C2H2OH-C2H3O=CH2CO-C2H2O+H	5.00E+15	0.0	28000.0

318.	$C_2H_2OH-C_2H_3O+H=CH_2CO-C_2H_2O+H_2$	2.00E+13	0.0	4000.0
319.	$C_2H_2OH-C_2H_3O+O=CH_2CO-C_2H_2O+OH$	2.00E+13	0.0	4000.0
320.	$C_2H_2OH-C_2H_3O+OH=CH_2CO-C_2H_2O+H_2O$	1.00E+13	0.0	2000.0
321.	$C_2H_2OH-C_2H_3O+O_2=>HCO+CO_2+H_2$	4.00E+12	0.0	-250.0
322.	$HCCOH-C_2H_2O+H=CH_2CO-C_2H_2O+H$	1.00E+13	0.0	0.0
323.	$CH_3O_2+C_2H_6=CH_3O_2H+C_2H_5$	2.95E+11	0.0	15000.0
324.	$CH_3O_2+C_2H_5O_2-C_2H_5O_2=O_2+CH_3O-CH_3O+C_2H_5O$	7.74E+10	0.0	-61.0
325.	$CH_3O_2+C_2H_5=CH_3O-CH_3O+C_2H_5O$	8.17E+12	0.0	-906.0
326.	$C_2H_5+O_2=C_2H_5O_2-C_2H_5O_2$	5.17E+35	-7.6	6033.0
327.	$C_2H_5+O_2=C_2H_5O+O$	1.10E+13	-0.2	27937.0
328.	$C_2H_5O_2H=C_2H_5O+OH$	6.30E+14	0.0	42300.0
329.	$C_2H_5O_2-C_2H_5O_2+CH_4=C_2H_5O_2H+CH_3$	1.80E+11	0.0	18500.0
330.	$C_2H_5O_2-C_2H_5O_2+C_2H_6=C_2H_5O_2H+C_2H_5$	2.95E+11	0.0	15000.0
331.	$C_2H_5O_2-C_2H_5O_2+CH_3=C_2H_5O+CH_3O-CH_3O$	8.17E+12	0.0	-906.0
332.	$C_2H_5O+H=CH_3+CH_2OH-CH_3O$	1.00E+13	0.0	0.0
333.	$C_2H_5O+H=CH_3HCO-C_2H_4O+H_2$	1.00E+13	0.0	0.0
334.	$C_2H_5O+OH=CH_3HCO-C_2H_4O+H_2O$	4.82E+14	0.0	5017.0
335.	$C_2H_5O_2-C_2H_5O_2+CH_2O=C_2H_5O_2H+HCO$	2.00E+12	0.0	11700.0
336.	$C_2H_5O_2-C_2H_5O_2+HO_2=C_2H_5O_2H+O_2$	3.37E+11	0.0	-1292.0
337.	$C_2H_5O_2-C_2H_5O_2+C_2H_5O_2-C_2H_5O_2=O_2+C_2H_5O+C_2H_5O$	1.26E+11	0.0	497.0
338.	$C_2H_5O=CH_3HCO-C_2H_4O+H$	2.50E+14	0.0	23400.0
339.	$C_2H_5O=CH_3+CH_2O$	5.00E+13	0.0	21600.0
340.	$C_2H_5O+HO_2=CH_3HCO-C_2H_4O+H_2O_2$	3.00E+11	0.0	0.0
341.	$C_2H_5O+O_2=CH_3HCO-C_2H_4O+HO_2$	3.60E+10	0.0	1093.0
342.	$C_2H_4+OH=C_2H_5O-C_2H_4OH$	1.29E+12	0.0	-817.0
343.	$CHOCHO+OH=>CO+H_2O+HCO$	1.51E+12	1.2	-400.0
344.	$CO+H_2O+HCO=>CHOCHO+OH$	2.34E+13	0.0	38630.0
345.	$C_2H_4O+OH=>CH_3+CO+H_2O$	1.82E+13	0.0	3610.0
346.	$CH_3+CO+H_2O=>C_2H_4O+OH$	3.47E+10	0.0	51820.0
347.	$C_2H_5O-C_2H_4OH=>C_2H_5O$	1.02E+12	0.0	32000.0
348.	$C_2H_5O=>C_2H_5O-C_2H_4OH$	1.62E+12	0.0	24910.0
349.	$C_2H_5O_2-C_2H_5O_2=>C_2H_4O_2H$	4.57E+12	0.0	30000.0
350.	$C_2H_4O_2H=>C_2H_5O_2-C_2H_5O_2$	1.44E+11	0.0	16660.0
351.	$C_2H_5O_2H+O=>C_2H_4O_2H+OH$	3.55E+13	0.0	3460.0
352.	$C_2H_4O_2H+OH=>C_2H_5O_2H+O$	1.86E+12	0.0	5430.0
353.	$C_2H_5O_2H+OH=>C_2H_4O_2H+H_2O$	8.91E+11	0.0	-380.0
354.	$C_2H_4O_2H+H_2O=>C_2H_5O_2H+OH$	4.36E+11	0.0	18570.0
355.	$C_2H_5O_2H+OH=>C_2H_5O_2-C_2H_5O_2+H_2O$	8.91E+11	0.0	-380.0
356.	$C_2H_5O_2-C_2H_5O_2+H_2O=>C_2H_5O_2H+OH$	1.38E+13	0.0	31910.0
357.	$CH_3HCO-C_2H_4O+H=>CH_4+HCO$	5.25E+10	0.0	0.0
358.	$CH_4+HCO=>CH_3HCO-C_2H_4O+H$	4.47E+09	0.0	23090.0
359.	$CH_3CO+O_2=>CH_3O-CH_3O+CO_2$	4.47E+10	0.0	-1080.0
360.	$CH_3O-CH_3O+CO_2=>CH_3CO+O_2$	2.34E+12	0.0	83750.0
361.	$C_2H_4+O_3=>CH_2O+HCO+OH$	3.09E+09	0.0	4860.0
362.	$CH_2O+HCO+OH=>C_2H_4+O_3$	4.79E+05	0.0	60520.0
363.	$C_2H_4+HO_2=>C_2H_4O+OH$	1.00E+13	0.0	17000.0
364.	$C_2H_4O+OH=>C_2H_4+HO_2$	3.55E+13	0.0	34850.0
365.	$CH_2HCO-C_2H_3O+M=>CH_3CO+M$	1.00E+18	0.0	47000.0
366.	$CH_3CO+M=>CH_2HCO-C_2H_3O+M$	1.12E+17	0.0	55230.0
367.	$HCCO+OH=C_2O+H_2O$	3.00E+13	0.0	0.0
368.	$C_2O+O_2=CO+CO_2$	2.00E+13	0.0	0.0
369.	$C_2+O=C+CO$	3.60E+14	0.0	0.0
370.	$C_2H+OH=C_2+H_2O$	4.00E+07	2.0	8000.0
371.	$C_2H+O_2=HCCO+O$	6.00E+11	0.0	0.0
372.	$HCCO+H=CH_2+CO$	1.50E+14	0.0	0.0
373.	$HCCO+O=CH+CO_2$	2.95E+13	0.0	1110.0
374.	$HCCO+CH_3=C_2H_4+CO$	2.00E+12	0.0	0.0
375.	$HCCO+OH=HCO+HCO$	1.00E+13	0.0	0.0
376.	$HCCO+O_2=CO_2+HCO$	5.40E+11	0.0	850.0
377.	$C_2H_5+HO_2=C_2H_5O+OH$	3.00E+13	0.0	0.0
378.	$C_2H_5O+O=CH_3HCO-C_2H_4O+OH$	1.21E+14	0.0	0.0

379.	C2H5O2-C2H5O2=C2H4+HO2	5.62E+11	0.0	28900.0
380.	CH3HCO-C2H4O+C2H5O2-C2H5O2=CH3CO+C2H5O2H	1.15E+11	0.0	10000.0
381.	C2H5+CH3=C3H8	6.00E+12	0.0	0.0
382.	C3H8+O2=N-C3H7+HO2	4.00E+13	0.0	47500.0
383.	C3H8+O2=I-C3H7+HO2	4.00E+13	0.0	47500.0
384.	C3H8+HO2=N-C3H7+H2O2	4.08E+01	3.6	17200.0
385.	C3H8+HO2=I-C3H7+H2O2	6.32E+01	3.4	13700.0
386.	C3H8+OH=N-C3H7+H2O	3.16E+07	1.8	934.0
387.	C3H8+OH=I-C3H7+H2O	7.06E+06	1.9	-159.0
388.	C3H8+O=N-C3H7+OH	3.72E+06	2.4	5505.0
389.	C3H8+O=I-C3H7+OH	5.50E+05	2.5	3140.0
390.	C3H8+H=N-C3H7+H2	6.68E+05	2.5	6756.0
391.	C3H8+H=I-C3H7+H2	1.30E+06	2.4	4471.0
392.	C3H8+CH3=N-C3H7+CH4	3.00E+12	0.0	11710.0
393.	C3H8+CH3=I-C3H7+CH4	8.07E+11	0.0	10110.0
394.	C3H8+C2H5=N-C3H7+C2H6	3.16E+11	0.0	12300.0
395.	C3H8+C2H5=I-C3H7+C2H6	5.01E+10	0.0	10400.0
396.	C3H8+C2H3=N-C3H7+C2H4	6.00E+02	3.3	10502.0
397.	C3H8+C2H3=I-C3H7+C2H4	1.00E+03	3.1	8829.0
398.	C3H8+I-C3H7=N-C3H7+C3H8	1.00E+11	0.0	12900.0
399.	C3H8+A-C3H5=N-C3H7+C3H6	7.94E+11	0.0	20500.0
400.	C3H8+A-C3H5=I-C3H7+C3H6	7.94E+11	0.0	16200.0
401.	C3H8+CH3O-CH3O=N-C3H7+CH3OH	3.18E+11	0.0	7050.0
402.	C3H8+CH3O-CH3O=I-C3H7+CH3OH	7.20E+10	0.0	4470.0
403.	N-C3H7=C2H4+CH3	1.50E+13	0.0	30404.0
404.	N-C3H7+O2=C3H6+HO2	3.58E+09	0.0	0.0
405.	N-C3H7+H=C3H8	2.00E+13	0.0	0.0
406.	I-C3H7+H=C3H8	2.00E+13	0.0	0.0
407.	I-C3H7+H=C2H5+CH3	5.00E+13	0.0	0.0
408.	N-C3H7+H=C2H5+CH3	1.00E+14	0.0	0.0
409.	I-C3H7=C2H4+CH3	1.00E+14	0.0	45000.0
410.	I-C3H7+O2=C3H6+HO2	3.10E+19	-1.1	10000.0
411.	C3H6=A-C3H5+H	4.57E+14	0.0	88900.0
412.	C3H6=S-C3H5+H	7.59E+14	0.0	101300.0
413.	C3H6=T-C3H5+H	1.45E+15	0.0	98060.0
414.	C3H6=C2H3+CH3	5.50E+20	-1.2	97200.0
415.	C3H6+HO2=C3H6O+OH	1.02E+12	0.0	14964.0
416.	C3H6+HO2=A-C3H5+H2O2	1.50E+11	0.0	14190.0
417.	C3H6+HO2=S-C3H5+H2O2	7.50E+09	0.0	12570.0
418.	C3H6+HO2=T-C3H5+H2O2	3.00E+09	0.0	9930.0
419.	C3H6+OH=A-C3H5+H2O	3.21E+06	2.0	299.0
420.	C3H6+OH=S-C3H5+H2O	1.11E+06	2.0	1452.0
421.	C3H6+OH=T-C3H5+H2O	2.14E+06	2.0	2780.0
422.	C3H6+O=C2H5+HCO	6.83E+06	1.6	-628.0
423.	C3H6+O=CH3+CH3CO	9.11E+06	1.6	-628.0
424.	C3H6+O=C2H4+CH2O	4.56E+06	1.6	-628.0
425.	N-C3H7=C3H6+H	1.00E+14	0.0	37286.0
426.	C3H6+H(+M)=I-C3H7(+M)	5.70E+09	1.2	874.0
Low pressure limit: 0.16400E+55 -0.11100E+02 0.93640E+04				
TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E-14 0.26000E+03				
0.30000E+04				
H2O Enhanced by 5.000E+00				
H2 Enhanced by 2.000E+00				
CO2 Enhanced by 3.000E+00				
CO Enhanced by 2.000E+00				
427.	C3H6+H=A-C3H5+H2	3.46E+05	2.5	2490.0
428.	C3H6+H=S-C3H5+H2	7.81E+05	2.5	12285.0
429.	C3H6+H=C2H4+CH3	7.23E+12	0.0	1300.0
430.	C3H6+O2=S-C3H5+HO2	1.95E+12	0.0	39000.0
431.	C3H6+O2=T-C3H5+HO2	1.95E+12	0.0	39000.0
432.	C3H6+O2=A-C3H5+HO2	1.95E+12	0.0	39000.0

433.	C3H6+CH3=A-C3H5+CH4	1.60E+11	0.0	8800.0
434.	C3H6+CH3=S-C3H5+CH4	3.30E+11	0.0	10110.0
435.	C3H6+CH3=T-C3H5+CH4	5.00E+10	0.0	8030.0
436.	C3H6+C2H5=A-C3H5+C2H6	1.00E+11	0.0	9800.0
437.	C3H6O=C2H5+HCO	1.26E+14	0.0	58000.0
438.	A-C3H5+O2=>CH2O+CH2O+CH	3.16E+11	0.0	17210.0
439.	A-C3H5+HO2=>C2H3+CH2O+OH	2.25E+12	0.0	0.0
440.	A-C3H5+H=A-C3H4+H2	3.33E+12	0.0	0.0
441.	A-C3H5+O=>C2H4+CO+H	1.81E+14	0.0	0.0
442.	A-C3H5+CH3=A-C3H4+CH4	1.00E+11	0.0	0.0
443.	A-C3H5+C2H5=A-C3H4+C2H6	4.00E+11	0.0	0.0
444.	A-C3H5+C2H3=A-C3H4+C2H4	1.00E+12	0.0	0.0
445.	A-C3H5+H=P-C3H4+H2	2.50E+13	0.0	0.0
446.	A-C3H5+OH=P-C3H4+H2O	1.50E+13	0.0	0.0
447.	A-C3H5+O=P-C3H4+OH	1.00E+13	0.0	0.0
448.	S-C3H5+O2=CH3HCO-C2H4O+HCO	4.34E+12	0.0	0.0
449.	S-C3H5+HO2=>CH2CO-C2H2O+CH3+OH	4.50E+12	0.0	0.0
450.	S-C3H5+H=A-C3H4+H2	3.33E+12	0.0	0.0
451.	S-C3H5+O=>CH2CO-C2H2O+CH3	1.81E+14	0.0	0.0
452.	S-C3H5+CH3=A-C3H4+CH4	1.00E+11	0.0	0.0
453.	S-C3H5+C2H5=A-C3H4+C2H6	1.00E+11	0.0	0.0
454.	S-C3H5+C2H3=A-C3H4+C2H4	1.00E+11	0.0	0.0
455.	S-C3H5+H=P-C3H4+H2	5.00E+13	0.0	0.0
456.	S-C3H5+OH=P-C3H4+H2O	1.50E+13	0.0	0.0
457.	S-C3H5+O=P-C3H4+OH	1.00E+13	0.0	0.0
458.	T-C3H5+O2=CH3CO+CH2O	4.34E+11	0.0	0.0
459.	T-C3H5+HO2=>CH2CO-C2H2O+CH3+OH	4.50E+12	0.0	0.0
460.	T-C3H5+H=A-C3H4+H2	3.33E+12	0.0	0.0
461.	T-C3H5+O=>HCCO+CH3+H	1.81E+14	0.0	0.0
462.	T-C3H5+CH3=A-C3H4+CH4	1.00E+11	0.0	0.0
463.	T-C3H5+C2H5=A-C3H4+C2H6	1.00E+11	0.0	0.0
464.	T-C3H5+C2H3=A-C3H4+C2H4	1.00E+11	0.0	0.0
465.	T-C3H5+H=P-C3H4+H2	5.00E+13	0.0	0.0
466.	T-C3H5+OH=P-C3H4+H2O	1.50E+13	0.0	0.0
467.	T-C3H5+O=P-C3H4+OH	1.00E+13	0.0	0.0
468.	A-C3H4=P-C3H4	1.20E+15	0.0	92400.0
469.	A-C3H4+O2=C3H3+HO2	4.00E+13	0.0	61500.0
470.	A-C3H4+HO2=>CH2CO-C2H2O+CH2+OH	8.00E+12	0.0	19000.0
471.	A-C3H4+OH=CH2CO-C2H2O+CH3	3.12E+12	0.0	-397.0
472.	A-C3H4+OH=C3H3+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
473.	A-C3H4+O=C2H3+HCO	1.10E-02	4.6	-4243.0
474.	A-C3H4+H=A-C3H5	2.00E+12	0.0	2700.0
475.	A-C3H4+H=T-C3H5	6.50E+12	0.0	2000.0
476.	A-C3H4+H=C3H3+H2	1.00E+12	0.0	1500.0
477.	A-C3H4+CH3=C3H3+CH4	2.00E+11	0.0	7700.0
478.	P-C3H4+M=C3H3+H+M	4.70E+18	0.0	80000.0
	H2O	Enhanced by	1.600E+01	
	CO2	Enhanced by	3.750E+00	
	CO	Enhanced by	1.875E+00	
	H2	Enhanced by	2.500E+00	
	CH4	Enhanced by	1.600E+01	
	C2H6	Enhanced by	1.600E+01	
	C2H4	Enhanced by	1.600E+01	
	C2H2	Enhanced by	1.600E+01	
479.	C-C3H4=A-C3H4	1.51E+14	0.0	50400.0
480.	C-C3H4=P-C3H4	7.08E+13	0.0	43700.0
481.	P-C3H4+O2=>HCCO+OH+CH2	2.00E+08	1.5	30100.0
482.	P-C3H4+O2=C3H3+HO2	5.00E+12	0.0	51000.0
483.	P-C3H4+HO2=>C2H4+CO+OH	3.00E+12	0.0	19000.0
484.	P-C3H4+OH=C3H3+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
485.	P-C3H4+OH=CH2CO-C2H2O+CH3	5.00E-04	4.5	-1000.0

486.	P-C3H4+O=CH2CO-C2H2O+CH2	6.40E+12	0.0	2010.0
487.	P-C3H4+O=C2H3+HCO	3.20E+12	0.0	2010.0
488.	P-C3H4+O=HCCO+CH3	6.30E+12	0.0	2010.0
489.	P-C3H4+O=>HCCO+CH2+H	3.20E+11	0.0	2010.0
490.	P-C3H4+H=T-C3H5	6.50E+12	0.0	2000.0
491.	P-C3H4+H=C3H3+H2	1.00E+12	0.0	1500.0
492.	P-C3H4+CH3=C3H3+CH4	2.00E+11	0.0	7700.0
493.	P-C3H4+C2H3=C3H3+C2H4	1.00E+12	0.0	7700.0
494.	P-C3H4+A-C3H5=C3H3+C3H6	1.00E+12	0.0	7700.0
495.	C3H3+H=C3H2+H2	5.00E+13	0.0	3000.0
496.	C3H3+O=>C2H+HCO+H	1.38E+14	0.0	0.0
497.	C3H3+O=>C2H2+CO+H	1.40E+14	0.0	0.0
498.	C3H3+OH=C3H2+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
499.	C3H3+O2=CH2CO-C2H2O+HCO	3.01E+10	0.0	2870.0
500.	C3H3+CH=I-C4H3+H	7.00E+13	0.0	0.0
501.	C3H3+CH=N-C4H3+H	7.00E+13	0.0	0.0
502.	C3H3+CH2=C4H4+H	4.00E+13	0.0	0.0
503.	C2H2+OH=C2H2OH-C2H3O	3.85E+23	-3.4	6596.0
504.	CH+C2H2=C3H2+H	1.00E+14	0.0	0.0
505.	C3H2+O2=HCCO+CO+H	1.00E+14	0.0	3000.0
506.	C3H2+OH=C2H2+HCO	5.00E+13	0.0	0.0
507.	C3H2+CH2=I-C4H3+H	3.00E+13	0.0	0.0
508.	U-C4H8=E3-C4H7+H	4.08E+18	-1.0	97350.0
509.	U-C4H8=C2-C4H8	4.00E+11	0.0	60000.0
510.	U-C4H8=T2-C4H8	4.00E+11	0.0	60000.0
511.	U-C4H8=A-C3H5+CH3	1.00E+16	0.0	73000.0
512.	U-C4H8=C2H3+C2H5	2.00E+18	-1.0	96770.0
513.	U-C4H8+O2=E3-C4H7+HO2	4.00E+12	0.0	40000.0
514.	U-C4H8+HO2=E3-C4H7+H2O2	1.00E+11	0.0	17060.0
515.	U-C4H8+OH=N-C3H7+CH2O	6.50E+12	0.0	0.0
516.	U-C4H8+OH=CH3HCO-C2H4O+C2H5	1.00E+11	0.0	0.0
517.	U-C4H8+OH=C2H6+CH3CO	1.00E+10	0.0	0.0
518.	U-C4H8+OH=E3-C4H7+H2O	1.75E+13	0.0	3060.0
519.	U-C4H8+O=C3H6+CH2O	2.50E+12	0.0	0.0
520.	U-C4H8+O=CH3HCO-C2H4O+C2H4	1.25E+12	0.0	850.0
521.	U-C4H8+O=C2H5+CH3CO	1.62E+13	0.0	850.0
522.	U-C4H8+O=E3-C4H7+OH	1.30E+13	0.0	4500.0
523.	U-C4H8+H=E3-C4H7+H2	1.00E+14	0.0	3900.0
524.	U-C4H8+CH3=E3-C4H7+CH4	1.00E+11	0.0	7300.0
525.	U-C4H8+C2H5=E3-C4H7+C2H6	1.00E+11	0.0	8000.0
526.	U-C4H8+A-C3H5=E3-C4H7+C3H6	8.00E+10	0.0	12400.0
527.	U-C4H8+S-C3H5=E3-C4H7+C3H6	8.00E+10	0.0	12400.0
528.	U-C4H8+T-C3H5=E3-C4H7+C3H6	8.00E+10	0.0	12400.0
529.	C2-C4H8=T2-C4H8	1.72E+14	0.0	64280.0
530.	C2-C4H8=C4H6+H2	1.00E+13	0.0	65500.0
531.	C2-C4H8=E3-C4H7+H	4.07E+18	-1.0	97350.0
532.	C2-C4H8+OH=E3-C4H7+H2O	1.25E+14	0.0	3060.0
533.	C2-C4H8+OH=CH3HCO-C2H4O+C2H5	1.40E+13	0.0	0.0
534.	C2-C4H8+O=I-C3H7+HCO	6.03E+12	0.0	0.0
535.	C2-C4H8+O=CH3HCO-C2H4O+C2H4	1.00E+12	0.0	0.0
536.	C2-C4H8+H=E3-C4H7+H2	1.00E+13	0.0	3500.0
537.	C2-C4H8+CH3=E3-C4H7+CH4	1.00E+11	0.0	8200.0
538.	T2-C4H8=E3-C4H7+H	4.07E+18	-1.0	97350.0
539.	T2-C4H8+OH=E3-C4H7+H2O	1.00E+14	0.0	3060.0
540.	T2-C4H8+OH=CH3HCO-C2H4O+C2H5	1.50E+13	0.0	0.0
541.	T2-C4H8+O=I-C3H7+HCO	6.03E+12	0.0	0.0
542.	T2-C4H8+O=CH3HCO-C2H4O+C2H4	1.00E+12	0.0	0.0
543.	T2-C4H8+H=E3-C4H7+H2	5.00E+12	0.0	3500.0
544.	T2-C4H8+CH3=E3-C4H7+CH4	1.00E+11	0.0	8200.0
545.	E3-C4H7=C4H6+H	1.20E+14	0.0	49300.0
546.	E3-C4H7=C2H4+C2H3	1.00E+11	0.0	37000.0

547.	E3-C4H7+H=C4H6+H2	3.16E+12	0.0	0.0
548.	E3-C4H7+O2=C4H6+HO2	1.00E+11	0.0	0.0
549.	E3-C4H7+CH3=C4H6+CH4	1.00E+13	0.0	0.0
550.	E3-C4H7+C2H3=C4H6+C2H4	4.00E+12	0.0	0.0
551.	E3-C4H7+C2H5=C4H6+C2H6	4.00E+12	0.0	0.0
552.	E3-C4H7+C2H5=U-C4H8+C2H4	5.00E+11	0.0	0.0
553.	E3-C4H7+C2H5=T2-C4H8+C2H4	5.00E+11	0.0	0.0
554.	E3-C4H7+C2H5=C2-C4H8+C2H4	5.00E+11	0.0	0.0
555.	E3-C4H7+A-C3H5=C4H6+C3H6	4.00E+13	0.0	0.0
556.	E3-C4H7+E3-C4H7=C4H6+U-C4H8	3.16E+12	0.0	0.0
557.	C2H2+N-C4H5=C6H6+H	2.80E+03	2.9	1400.0
558.	N-C4H5+OH=C4H4+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
559.	N-C4H5+H=C4H4+H2	3.00E+07	2.0	1000.0
560.	N-C4H5+H=I-C4H5+H	1.00E+14	0.0	0.0
561.	I-C4H5+M=C4H4+H+M	2.00E+15	0.0	45000.0
	H2O Enhanced by	1.600E+01		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	CO Enhanced by	1.875E+00		
	H2 Enhanced by	2.500E+00		
	CH4 Enhanced by	1.600E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.600E+01		
	C2H4 Enhanced by	1.600E+01		
	C2H2 Enhanced by	1.600E+01		
562.	N-C4H5+M=C4H4+H+M	1.00E+14	0.0	30000.0
	H2O Enhanced by	1.600E+01		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	CO Enhanced by	1.875E+00		
	H2 Enhanced by	2.500E+00		
	CH4 Enhanced by	1.600E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.600E+01		
	C2H4 Enhanced by	1.600E+01		
	C2H2 Enhanced by	1.600E+01		
563.	C4H4+OH=I-C4H3+H2O	1.00E+07	2.0	2000.0
564.	C4H4+OH=N-C4H3+H2O	7.50E+06	2.0	5000.0
565.	C4H4+H=N-C4H3+H2	2.00E+07	2.0	15000.0
566.	C4H4+O=P-C3H4+CO	6.00E+13	0.0	1810.0
567.	N-C4H3+H=I-C4H3+H	1.00E+14	0.0	0.0
568.	I-C4H3+CH2=A-C3H4+C2H	2.00E+13	0.0	0.0
569.	I-C4H3+O2=CH2CO-C2H2O+HCCO	1.00E+12	0.0	0.0
570.	I-C4H3+OH=C4H2+H2O	3.00E+13	0.0	0.0
571.	I-C4H3+O=CH2CO-C2H2O+C2H	2.00E+13	0.0	0.0
572.	I-C4H3+H=C4H2+H2	5.00E+13	0.0	0.0
573.	N-C4H3+C2H2=C6H5	2.80E+03	2.9	1400.0
574.	I-C4H3+O=H2C4O+H	2.00E+13	0.0	0.0
575.	H2C4O+H=C2H2+HCCO	5.00E+13	0.0	3000.0
576.	H2C4O+OH=CH2CO-C2H2O+HCCO	1.00E+07	2.0	2000.0
577.	C4H2+OH=H2C4O+H	6.66E+12	0.0	-410.0
578.	C2H2+C2H2=I-C4H3+H	6.31E+13	0.0	41600.0
579.	C4H2+M=C4H+H+M	3.50E+17	0.0	80065.0
	H2O Enhanced by	1.600E+01		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	H2 Enhanced by	2.500E+00		
	CH4 Enhanced by	1.600E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.600E+01		
	C2H4 Enhanced by	1.600E+01		
	C2H2 Enhanced by	1.600E+01		
580.	C4H2+O=C3H2+CO	1.20E+12	0.0	0.0
581.	C2H2+C2H=C4H2+H	1.82E+15	0.0	467.0
582.	N-C4H3(+M)=C4H2+H(+M)	1.00E+14	0.0	36000.0
Low pressure limit:	0.10000E+15	0.00000E+00	0.30000E+05	
		H2 Enhanced by	2.000E+00	

	H2O Enhanced by	5.000E+00		
	CO Enhanced by	2.000E+00		
	CO2 Enhanced by	3.000E+00		
583. I-C4H3(+M)=C4H2+H(+M)	1.00E+14	0.0	55000.0	
Low pressure limit: 0.20000E+16	0.00000E+00	0.48000E+05		
	H2 Enhanced by	2.000E+00		
	H2O Enhanced by	5.000E+00		
	CO Enhanced by	2.000E+00		
	CO2 Enhanced by	3.000E+00		
584. C4H+O2=C2H+CO+CO	1.00E+14	0.0	0.0	
585. N-C4H10=C2H5+C2H5	6.33E+15	0.0	81300.0	
586. N-C4H10+H=P-C4H9+H2	2.80E+07	2.0	7700.0	
587. N-C4H10+H=S-C4H9+H2	9.00E+06	2.0	5000.0	
588. N-C4H10+O=P-C4H9+OH	1.00E+14	0.0	7870.0	
589. N-C4H10+O=S-C4H9+OH	5.20E+13	0.0	5215.0	
590. N-C4H10+OH=P-C4H9+H2O	4.29E+09	1.1	1810.0	
591. N-C4H10+OH=S-C4H9+H2O	1.30E+09	1.2	700.0	
592. N-C4H10+HO2=P-C4H9+H2O2	2.24E+13	0.0	19400.0	
593. N-C4H10+HO2=S-C4H9+H2O2	1.35E+13	0.0	17000.0	
594. N-C4H10+CH3=P-C4H9+CH4	2.60E+12	0.0	11600.0	
595. N-C4H10+CH3=S-C4H9+CH4	4.80E+11	0.0	9600.0	
596. N-C4H10+O2=P-C4H9+HO2	2.51E+13	0.0	49000.0	
597. N-C4H10+O2=S-C4H9+HO2	3.98E+13	0.0	47600.0	
598. N-C4H10+CH3O-CH3O=P-C4H9+CH3OH	3.02E+11	0.0	7000.0	
599. N-C4H10+CH3O-CH3O=S-C4H9+CH3OH	6.02E+11	0.0	7000.0	
600. N-C4H10+C2H3=P-C4H9+C2H4	1.00E+12	0.0	18000.0	
601. N-C4H10+C2H3=S-C4H9+C2H4	7.94E+11	0.0	16800.0	
602. N-C4H10+C2H5=P-C4H9+C2H6	1.00E+11	0.0	13400.0	
603. N-C4H10+C2H5=S-C4H9+C2H6	1.00E+11	0.0	10400.0	
604. N-C4H10+A-C3H5=P-C4H9+C3H6	7.94E+11	0.0	20500.0	
605. N-C4H10+S-C3H5=S-C4H9+C3H6	3.16E+11	0.0	16400.0	
606. N-C4H10=N-C3H7+CH3	1.00E+17	0.0	88610.0	
607. N-C3H7=I-C3H7	3.56E+10	0.9	37300.0	
608. N-C4H10=I-C4H10	1.50E+10	0.0	30000.0	
609. P-C4H9=C2H5+C2H4	2.51E+13	0.0	28800.0	
610. P-C4H9=U-C4H8+H	1.30E+13	0.0	39000.0	
611. P-C4H9+O2=U-C4H8+HO2	1.00E+12	0.0	2000.0	
612. S-C4H9=U-C4H8+H	2.00E+13	0.0	40400.0	
613. S-C4H9=C2-C4H8+H	2.00E+14	0.0	37900.0	
614. S-C4H9=T2-C4H8+H	2.00E+13	0.0	37900.0	
615. S-C4H9=C3H6+CH3	4.00E+14	0.0	33200.0	
616. S-C4H9+O2=U-C4H8+HO2	2.00E+12	0.0	4500.0	
617. S-C4H9+O2=C2-C4H8+HO2	2.00E+13	0.0	4250.0	
618. S-C4H9+O2=T2-C4H8+HO2	2.00E+13	0.0	4250.0	
619. I-C4H10+H=I-C4H9+H2	9.00E+05	2.5	6756.0	
620. I-C4H10+H=T-C4H9+H2	3.01E+05	2.4	2583.0	
621. I-C4H10+O=I-C4H9+OH	4.27E+05	2.5	3645.0	
622. I-C4H10+O=T-C4H9+OH	1.56E+05	2.5	1113.0	
623. I-C4H10+OH=I-C4H9+H2O	1.14E+08	1.5	775.0	
624. I-C4H10+OH=T-C4H9+H2O	5.73E+10	0.5	64.0	
625. I-C4H10+CH3=I-C4H9+CH4	1.35E+00	3.6	9200.0	
626. I-C4H10+CH3=T-C4H9+CH4	9.03E-01	3.5	6000.0	
627. I-C4H10+HO2=I-C4H9+H2O2	3.01E+04	2.5	15600.0	
628. I-C4H10+HO2=T-C4H9+H2O2	3.61E+03	2.5	10600.0	
629. I-C4H10+C2H5=I-C4H9+C2H6	1.38E+00	3.6	9200.0	
630. I-C4H10+C2H5=T-C4H9+C2H6	5.40E-01	3.5	6000.0	
631. I-C4H10+C2H3=I-C4H9+C2H4	1.35E+00	3.6	5200.0	
632. I-C4H10+C2H3=T-C4H9+C2H4	9.03E-01	3.5	2628.0	
633. I-C4H10+HCO=I-C4H9+CH2O	3.07E+05	2.5	18550.0	
634. I-C4H10+HCO=T-C4H9+CH2O	3.43E+04	2.5	13600.0	
635. I-C4H10+O2=I-C4H9+HO2	4.03E+13	0.0	51260.0	

636.	I-C4H10+O2=T-C4H9+HO2	3.97E+13	0.0	44280.0
637.	I-C4H9=C3H6+CH3	9.59E+11	0.8	30710.0
638.	I-C4H9=I-C4H8+H	1.71E+13	0.1	33680.0
639.	I-C4H9+O2=I-C4H8+HO2	4.82E+09	0.0	0.0
640.	T-C4H9=I-C4H8+H	1.80E+11	0.0	35810.0
641.	T-C4H9+O2=I-C4H8+HO2	1.60E+11	0.0	0.0
642.	I-C4H8+H=H2+I-C4H7	6.80E+14	0.0	8000.0
643.	I-C4H8+H=CH3+C3H6	3.40E+13	0.0	3600.0
644.	I-C4H8=H+I-C4H7	4.08E+18	-1.0	97350.0
645.	I-C4H8+OH=I-C4H7+H2O	7.80E+12	0.0	1230.0
646.	I-C4H8+O=I-C4H7+OH	2.52E+05	2.6	-1130.0
647.	I-C4H8+O=I-C3H7+HCO	7.25E+05	2.3	-1100.0
648.	I-C4H8+OH=I-C3H7+CH2O	1.50E+12	0.0	0.0
649.	I-C4H8=A-C3H5+CH3	2.00E+13	0.0	84270.0
650.	I-C4H8+OH=T-C3H5+CH3OH	1.00E+11	0.0	0.0
651.	I-C4H8+CH3=I-C4H7+CH4	6.81E+13	0.0	19590.0
652.	A-C3H4+CH3=I-C4H7	1.58E+11	0.0	4970.0
653.	N-C5H12=C2H5+N-C3H7	1.00E+17	0.0	90940.0
654.	N-C5H12+H=P1-C5H11+H2	6.60E+13	0.0	9370.0
655.	N-C5H12+H=P2-C5H11+H2	9.10E+06	2.0	5000.0
656.	N-C5H12+H=P3-C5H11+H2	4.57E+06	2.0	5000.0
657.	N-C5H12+O=P1-C5H11+OH	4.37E+06	2.4	5505.0
658.	N-C5H12+O=P2-C5H11+OH	6.16E+05	2.5	2230.0
659.	N-C5H12+O=P3-C5H11+OH	3.09E+05	2.5	2230.0
660.	N-C5H12+OH=P1-C5H11+H2O	2.57E+07	1.8	970.0
661.	N-C5H12+OH=P2-C5H11+H2O	9.33E+07	1.6	40.0
662.	N-C5H12+OH=P3-C5H11+H2O	4.68E+07	1.6	40.0
663.	N-C5H12+CH3=P1-C5H11+CH4	1.28E+12	0.0	11600.0
664.	N-C5H12+CH3=P2-C5H11+CH4	1.60E+12	0.0	9600.0
665.	N-C5H12+CH3=P3-C5H11+CH4	8.00E+11	0.0	9600.0
666.	N-C5H12+C2H5=P1-C5H11+C2H6	1.00E+11	0.0	13400.0
667.	N-C5H12+C2H5=P2-C5H11+C2H6	1.00E+11	0.0	10400.0
668.	N-C5H12+C2H5=P3-C5H11+C2H6	5.01E+10	0.0	10400.0
669.	N-C5H12+C2H3=P1-C5H11+C2H4	1.00E+12	0.0	18800.0
670.	N-C5H12+C2H3=P2-C5H11+C2H4	7.94E+11	0.0	16800.0
671.	N-C5H12+C2H3=P3-C5H11+C2H4	4.00E+11	0.0	16800.0
672.	N-C5H12+N-C3H7=P1-C5H11+C3H8	3.28E+11	0.0	12300.0
673.	N-C5H12+N-C3H7=P2-C5H11+C3H8	1.00E+11	0.0	10400.0
674.	N-C5H12+N-C3H7=P3-C5H11+C3H8	5.01E+10	0.0	10400.0
675.	N-C5H12+I-C3H7=P1-C5H11+C3H8	1.00E+11	0.0	12900.0
676.	N-C5H12+I-C3H7=P2-C5H11+C3H8	1.00E+11	0.0	12300.0
677.	N-C5H12+I-C3H7=P3-C5H11+C3H8	5.01E+10	0.0	12300.0
678.	N-C5H12+A-C3H5=P1-C5H11+C3H6	3.98E+11	0.0	18800.0
679.	N-C5H12+O2=P1-C5H11+HO2	2.51E+13	0.0	49000.0
680.	N-C5H12+O2=P2-C5H11+HO2	3.98E+13	0.0	47600.0
681.	N-C5H12+O2=P3-C5H11+HO2	2.00E+13	0.0	47600.0
682.	N-C5H12+HO2=P1-C5H11+H2O2	1.22E+13	0.0	19400.0
683.	N-C5H12+HO2=P2-C5H11+H2O2	6.76E+12	0.0	17000.0
684.	N-C5H12+HO2=P3-C5H11+H2O2	3.38E+12	0.0	17000.0
685.	C2H4+N-C3H7=P1-C5H11	6.30E+10	0.0	7400.0
686.	P1-C5H11=P1-C5H10+H	1.30E+13	0.0	38636.0
687.	P1-C5H11+O2=P1-C5H10+HO2	1.00E+12	0.0	2000.0
688.	P1-C5H11=P2-C5H11	1.00E+11	0.0	20000.0
689.	C3H6+C2H5=P2-C5H11	4.00E+10	0.0	7500.0
690.	P2-C5H11=P1-C5H10+H	1.80E+13	0.0	34260.0
691.	P2-C5H11=P2-C5H10+H	1.80E+13	0.0	31320.0
692.	P2-C5H11+O2=P2-C5H10+HO2	1.00E+12	0.0	4250.0
693.	U-C4H8+CH3=P3-C5H11	2.02E+11	0.0	7200.0
694.	P2-C5H10+HO2=P3-C5H11+O2	5.01E+11	0.0	12070.0
695.	P3-C5H11=P2-C5H10+H	1.30E+13	0.0	38636.0
696.	P1-C5H10=C2H5+A-C3H5	1.00E+16	0.0	71531.0

697.	C3H6+C2H5=P1-C5H10+H	5.00E+10	0.0	7204.0
698.	P1-C5H10=C3H6+C2H4	3.16E+12	0.0	57430.0
699.	P1-C5H10+H=P1-C5H9+H2	2.80E+10	0.0	4004.0
700.	P1-C5H10+O=P1-C5H9+OH	2.54E+02	2.6	-1132.0
701.	P1-C5H10+O=P-C4H9+HCO	1.00E+08	0.0	0.0
702.	P1-C5H10+O=N-C3H7+CH3CO	1.00E+08	0.0	0.0
703.	P1-C5H10+O=U-C4H8+CH2O	8.51E+09	0.0	0.0
704.	P1-C5H10+O=C3H6+C2H4O	8.51E+09	0.0	0.0
705.	P1-C5H10+OH=P-C4H9+CH2O	1.00E+08	0.0	0.0
706.	P1-C5H10+OH=N-C3H7+C2H4O	1.00E+08	0.0	0.0
707.	P1-C5H10+OH=P1-C5H9+H2O	6.80E+10	0.0	3062.0
708.	P1-C5H10+O2=P1-C5H9+HO2	4.00E+09	0.0	40038.0
709.	P1-C5H10+CH3=P1-C5H9+CH4	1.00E+08	0.0	7306.0
710.	P2-C5H10=E3-C4H7+CH3	8.00E+15	0.0	77030.0
711.	P2-C5H10+O2=P1-C5H9+HO2	4.00E+12	0.0	40000.0
712.	P2-C5H10+O=P1-C5H9+OH	1.00E+13	0.0	0.0
713.	P2-C5H10+O=CH3HCO-C2H4O+C3H6	8.51E+12	0.0	0.0
714.	P2-C5H10+OH=P1-C5H9+H2O	6.76E+13	0.0	3060.0
715.	P2-C5H10+OH=N-C3H7+CH3HCO-C2H4O	1.00E+12	0.0	0.0
716.	P2-C5H10+H=P1-C5H9+H2	1.60E+14	0.0	3400.0
717.	P2-C5H10+CH3=P1-C5H9+CH4	4.00E+11	0.0	6800.0
718.	P2-C5H10+C2H5=P1-C5H9+C2H6	4.00E+11	0.0	6800.0
719.	P1-C5H9=A-C3H5+C2H4	2.51E+13	0.0	30000.0
720.	P1-C5H9=N-C3H7+C2H2	2.00E+13	0.0	52150.0
721.	P1-C5H9=C3H6+C2H3	2.50E+13	0.0	30029.0
722.	I-C5H12+H=I1-C5H11+H2	6.60E+13	0.0	9370.0
723.	I-C5H12+H=I2-C5H11+H2	1.70E+13	0.0	6021.0
724.	I-C5H12+H=I3-C5H11+H2	4.90E+13	0.0	7959.0
725.	I-C5H12+H=I4-C5H11+H2	6.61E+13	0.0	9370.0
726.	I-C5H12+O=I1-C5H11+OH	8.00E+10	0.0	0.0
727.	I-C5H12+O=I2-C5H11+OH	8.00E+10	0.0	0.0
728.	I-C5H12+O=I3-C5H11+OH	8.00E+10	0.0	0.0
729.	I-C5H12+O=I4-C5H11+OH	8.00E+10	0.0	0.0
730.	I-C5H12+OH=I1-C5H11+H2O	1.38E+08	1.5	1300.0
731.	I-C5H12+OH=I2-C5H11+H2O	1.28E+09	1.0	-32.0
732.	I-C5H12+OH=I3-C5H11+H2O	2.90E+09	1.0	-20.0
733.	I-C5H12+OH=I4-C5H11+H2O	1.39E+08	1.5	1300.0
734.	I-C5H12+O2=I1-C5H11+HO2	2.51E+13	0.0	49000.0
735.	I-C5H12+O2=I2-C5H11+HO2	2.00E+13	0.0	47600.0
736.	I-C5H12+O2=I3-C5H11+HO2	2.00E+13	0.0	47600.0
737.	I-C5H12+O2=I4-C5H11+HO2	2.51E+13	0.0	49000.0
738.	I-C5H12=I-C3H7+C2H5	1.00E+17	0.0	90940.0
739.	I-C5H12+HO2=I1-C5H11+H2O2	5.61E+12	0.0	19425.0
740.	I-C5H12+HO2=I2-C5H11+H2O2	1.00E+12	0.0	14425.0
741.	I-C5H12+HO2=I3-C5H11+H2O2	3.36E+12	0.0	17033.0
742.	I-C5H12+HO2=I4-C5H11+H2O2	5.61E+12	0.0	19425.0
743.	I1-C5H11=U-C4H8+CH3	5.00E+13	0.0	32800.0
744.	I2-C5H11=I-C4H8+CH3	5.00E+13	0.0	32800.0
745.	CH3+C2-C4H8=I3-C5H11	4.47E+10	0.0	7300.0
746.	I-C3H7+C2H4=I4-C5H11	6.92E+10	0.0	6900.0
747.	N-C6H14=P-C4H9+C2H5	6.30E+16	0.0	81900.0
748.	N-C3H7+N-C3H7=N-C6H14	1.00E+13	0.0	0.0
749.	N-C6H14+H=B1-C6H13+H2	2.80E+07	2.0	7703.0
750.	N-C6H14+H=B2-C6H13+H2	9.00E+06	2.0	5000.0
751.	N-C6H14+H=B3-C6H13+H2	9.00E+06	2.0	5000.0
752.	N-C6H14+O=B1-C6H13+OH	4.37E+06	2.4	5500.0
753.	N-C6H14+O=B2-C6H13+OH	4.70E+05	2.5	2230.0
754.	N-C6H14+O=B3-C6H13+OH	4.70E+05	2.5	2230.0
755.	N-C6H14+OH=B1-C6H13+H2O	1.91E+07	1.8	974.0
756.	N-C6H14+OH=B2-C6H13+H2O	3.98E+06	2.0	596.0
757.	N-C6H14+OH=B3-C6H13+H2O	2.88E+06	2.0	1331.0

758.	N-C6H14+HO2=B1-C6H13+H2O2	1.12E+13	0.0	19425.0
759.	N-C6H14+HO2=B2-C6H13+H2O2	6.70E+12	0.0	17033.0
760.	N-C6H14+HO2=B3-C6H13+H2O2	6.70E+12	0.0	17033.0
761.	N-C6H14+CH3=B1-C6H13+CH4	1.30E+12	0.0	11627.0
762.	N-C6H14+CH3=B2-C6H13+CH4	8.00E+11	0.0	9521.0
763.	N-C6H14+CH3=B3-C6H13+CH4	8.00E+11	0.0	9521.0
764.	N-C6H14+O2=B1-C6H13+HO2	2.50E+13	0.0	49091.0
765.	N-C6H14+O2=B2-C6H13+HO2	4.00E+13	0.0	47679.0
766.	N-C6H14+O2=B3-C6H13+HO2	4.00E+13	0.0	47679.0
767.	B1-C6H13=C2H4+P-C4H9	1.25E+13	0.0	28828.0
768.	B1-C6H13=B1-C6H12+H	1.30E+13	0.0	39000.0
769.	B1-C6H13=B2-C6H13	2.00E+11	0.0	18117.0
770.	B2-C6H13=C3H6+N-C3H7	1.60E+13	0.0	28325.0
771.	B2-C6H13=B1-C6H12+H	2.00E+13	0.0	40478.0
772.	B3-C6H13=CH3+P1-C5H10	8.00E+13	0.0	33000.0
773.	B3-C6H13=C2H5+U-C4H8	5.00E+12	0.0	29100.0
774.	B1-C6H12=N-C3H7+A-C3H5	2.50E+16	0.0	71220.0
775.	B1-C6H12+O=B1-C6H11+OH	2.54E+05	2.6	-1154.0
776.	B1-C6H12+O=P1-C5H11+HCO	1.00E+11	0.0	0.0
777.	B1-C6H12+OH=B1-C6H11+H2O	5.00E+12	0.0	0.0
778.	B1-C6H12+OH=P1-C5H11+CH2O	1.00E+11	0.0	0.0
779.	B1-C6H12+OH=P-C4H9+CH3HCO-C2H4O	1.00E+11	0.0	0.0
780.	B1-C6H12+H=B1-C6H11+H2	8.00E+10	0.0	3404.0
781.	B1-C6H11=A-C3H5+C3H6	2.50E+13	0.0	30047.0
782.	N2+M=N+N+M	1.89E+18	-0.8	224950.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01		
	CO Enhanced by	1.875E+00		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	CH4 Enhanced by	1.625E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01		
783.	N+O+M=NO+M	7.60E+14	-0.1	-1770.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01		
	CO Enhanced by	1.875E+00		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	CH4 Enhanced by	1.625E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01		
784.	N2+O=N+NO	1.00E+14	0.0	75490.0
785.	N+NO2=N2O+O	1.80E+12	0.0	0.0
786.	N+O2=NO+O	6.40E+09	1.0	6280.0
787.	N+OH=NO+H	3.80E+13	0.0	0.0
788.	NO+HO2=NO2+OH	2.10E+12	0.0	-480.0
789.	NO2+H2=HONO+H	2.40E+13	0.0	29000.0
790.	NO2+H=NO+OH	1.00E+14	0.0	362.0
791.	NO2+O=NO+O2	1.00E+13	0.0	600.0
792.	NO2+M=NO+O+M	1.10E+16	0.0	66000.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01		
	CO Enhanced by	1.875E+00		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	CH4 Enhanced by	1.625E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01		
793.	NO2+NO2=NO+NO+O2	2.00E+12	0.0	26825.0
794.	NO2+HO2=HONO+O2	6.30E+08	1.2	5000.0
795.	NO2+NO=N2O+O2	1.00E+12	0.0	60000.0
796.	N2O+OH=N2+HO2	2.00E+12	0.0	40000.0
797.	N2O+H=N2+OH	2.08E-06	5.6	1820.0
798.	N2O+M=N2+O+M	3.00E+14	0.0	55500.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01		
	CO Enhanced by	1.875E+00		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	CH4 Enhanced by	1.625E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01		

799.	$N_2O+O=N_2+O_2$	1.40E+12	0.0	10800.0
800.	$N_2O+O=NO+NO$	2.90E+13	0.0	23150.0
801.	$N_2O+N=N_2+NO$	1.00E+13	0.0	19870.0
802.	$N_2O+NO=NO_2+N_2$	5.30E+05	2.2	46281.0
803.	$NH+O_2=HNO+O$	4.60E+05	2.0	6500.0
804.	$NH+O_2=NO+OH$	1.30E+06	1.5	100.0
805.	$NH+OH=HNO+H$	2.00E+13	0.0	0.0
806.	$NH+OH=N+H_2O$	5.00E+11	0.5	2000.0
807.	$NH+OH=NO+H_2$	2.00E+13	0.0	0.0
808.	$NH+H=N+H_2$	3.00E+13	0.0	0.0
809.	$NH+O=NO+H$	9.20E+13	0.0	0.0
810.	$NH+N=N_2+H$	3.00E+13	0.0	0.0
811.	$NH+NH=N_2+H+H$	2.54E+13	0.0	0.0
812.	$NH+NO=N_2O+H$	4.30E+14	-0.5	0.0
813.	$NH+NO=N_2+OH$	2.20E+13	-0.2	0.0
814.	$NH+NO_2=N_2O+OH$	1.00E+13	0.0	0.0
815.	$NH_2+O_2=HNO+OH$	4.50E+12	0.0	25000.0
816.	$NH_2+O=NH+OH$	6.80E+12	0.0	0.0
817.	$NH_2+O=H_2+NO$	1.30E+08	1.0	-627.0
818.	$NH_2+O=HNO+H$	6.60E+14	-0.5	0.0
819.	$NH_2+OH=NH+H_2O$	4.00E+06	2.0	1000.0
820.	$NH_2+H=NH+H_2$	4.00E+13	0.0	3650.0
821.	$NH_2+NO=NNH+OH$	2.80E+13	-0.6	0.0
822.	$NH_2+NO=N_2+H_2O$	5.00E+12	0.0	0.0
823.	$NH_2+NO=N_2O+H_2$	3.90E+13	0.0	20160.0
824.	$NH_2+N=N_2+H+H$	7.20E+13	0.0	0.0
825.	$NH_2+NH=N_2H_2+H$	5.00E+13	0.0	0.0
826.	$NH_2+NH_2=N_2H_2+H_2$	8.50E+11	0.0	0.0
827.	$NH_2+NH_2=NH_3+NH$	4.00E+13	0.0	10000.0
828.	$NH_2+HO_2=H_2NO+OH$	5.00E+13	0.0	0.0
829.	$NH_2+HO_2=NH_3+O_2$	1.00E+13	0.0	0.0
830.	$NH_2+NO_2=N_2O+H_2O$	3.20E+18	-2.2	0.0
831.	$NH_3+M=NH+H_2+M$	6.31E+14	0.0	93400.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01		
	CO Enhanced by	1.875E+00		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	CH4 Enhanced by	1.625E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01		
832.	$NH_3+M=NH_2+H+M$	2.51E+16	0.0	93800.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01		
	CO Enhanced by	1.875E+00		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	CH4 Enhanced by	1.625E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01		
833.	$NH_3+OH=NH_2+H_2O$	2.04E+06	2.0	566.0
834.	$NH_3+H=NH_2+H_2$	6.36E+05	2.4	10171.0
835.	$NH_3+O=NH_2+OH$	9.40E+06	1.9	6460.0
836.	$NH_3+HO_2=NH_2+H_2O_2$	3.00E+11	0.0	22000.0
837.	$NNH+M=N_2+H+M$	2.00E+14	0.0	20000.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01		
	CO Enhanced by	1.875E+00		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	CH4 Enhanced by	1.625E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01		
838.	$NNH+NO=N_2+HNO$	5.00E+13	0.0	0.0
839.	$NNH+H=N_2+H_2$	1.00E+14	0.0	0.0
840.	$NNH+OH=N_2+H_2O$	5.00E+13	0.0	0.0
841.	$NNH+NH_2=N_2+NH_3$	5.00E+13	0.0	0.0
842.	$NNH+NH=N_2+NH_2$	5.00E+13	0.0	0.0
843.	$NNH+O=N_2O+H$	1.00E+14	0.0	0.0
844.	$NNH+O=N_2+OH$	8.00E+13	0.0	0.0

845.	NNH+O=NH+NO	5.00E+13	0.0	0.0
846.	NNH+O2=N2+HO2	2.00E+14	0.0	0.0
847.	NNH+O2=N2+O2+H	5.00E+13	0.0	0.0
848.	N2H2+M=NNH+H+M	5.00E+16	0.0	50000.0
	H2O Enhanced by	1.625E+01		
	CO Enhanced by	1.875E+00		
	CO2 Enhanced by	3.750E+00		
	CH4 Enhanced by	1.625E+01		
	C2H6 Enhanced by	1.625E+01		
849.	N2H2+H=NNH+H2	5.00E+13	0.0	1000.0
850.	N2H2+O=NH2+NO	1.00E+13	0.0	1000.0
851.	N2H2+O=NNH+OH	2.00E+13	0.0	1000.0
852.	N2H2+OH=NNH+H2O	1.00E+13	0.0	1000.0
853.	N2H2+NO=N2O+NH2	3.00E+12	0.0	0.0
854.	N2H2+NH=NNH+NH2	1.00E+13	0.0	1000.0
855.	N2H2+NH2=NH3+NNH	1.00E+13	0.0	1000.0
856.	N2H2+N=NNH+NH	1.00E+06	2.0	0.0
857.	N2H2+HO2=NNH+H2O2	1.00E+13	0.0	2000.0
858.	NNH+N=NH+N2	3.00E+13	0.0	2000.0
859.	NNH+NNH=N2H2+N2	1.00E+13	0.0	4000.0
860.	NNH+O2=N2O+OH	2.90E+11	-0.3	150.0
861.	NNH+HO2=N2+H2O2	1.00E+13	0.0	2000.0
862.	NH+NH=NNH+H	5.10E+13	0.0	0.0
863.	NO+H+M=HNO+M	4.00E+20	-1.8	0.0
	H2O Enhanced by	4.100E+00		
	H2 Enhanced by	1.250E+00		
	N2 Enhanced by	1.000E+00		
864.	HNO+O=NO2+H	5.00E+10	0.5	2000.0
865.	HNO+O=NO+OH	1.00E+13	0.0	0.0
866.	HNO+OH=NO+H2O	3.60E+13	0.0	0.0
867.	HNO+H=NO+H2	4.40E+11	0.7	650.0
868.	HNO+NH2=NO+NH3	2.00E+13	0.0	1000.0
869.	HNO+N=NO+NH	1.00E+13	0.0	1990.0
870.	HNO+NO2=NO+HONO	6.00E+11	0.0	2000.0
871.	HNO+O2=NO+HO2	1.00E+13	0.0	25000.0
872.	HNO+HNO=N2O+H2O	3.95E+12	0.0	5000.0
873.	HNO+NO=N2O+OH	2.00E+12	0.0	26000.0
874.	N2O+H=HNNO	8.00E+24	-4.4	10530.0
875.	HNO+NO+NO=HNNO+NO2	1.60E+11	0.0	2090.0
876.	NH+NO+M=HNNO+M	1.63E+23	-2.6	1820.0
877.	HNNO+H=N2O+H2	2.00E+13	0.0	0.0
878.	HNNO+H=NH2+NO	1.00E+12	0.0	0.0
879.	HNNO+O=N2O+OH	2.00E+13	0.0	0.0
880.	HNNO+OH=H2O+N2O	2.00E+13	0.0	0.0
881.	HNNO+NO=N2+HONO	2.60E+11	0.0	1610.0
882.	HNNO+NO=NNH+NO2	3.20E+12	0.0	540.0
883.	HNNO+NO=N2O+HNO	1.00E+12	0.0	0.0
884.	HNNO+NO2=N2O+HONO	1.00E+12	0.0	0.0
885.	HNNO+NO2=NNH+NO3	1.00E+13	0.0	17000.0
886.	HNNO+H=NNH+OH	1.00E+13	0.0	0.0
887.	HNNO+O=NNH+O2	1.00E+13	0.0	0.0
888.	HNNO+OH=NNH+HO2	1.00E+13	0.0	0.0
889.	H2NO+O=NH2+O2	2.00E+14	0.0	0.0
890.	H2NO+M=HNO+H+M	2.50E+15	0.0	50000.0
	H2O Enhanced by	5.000E+00		
	N2 Enhanced by	2.000E+00		
891.	H2NO+H=HNO+H2	3.00E+07	2.0	2000.0
892.	H2NO+H=NH2+OH	5.00E+13	0.0	0.0
893.	H2NO+O=HNO+OH	3.00E+07	2.0	2000.0
894.	H2NO+OH=HNO+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
895.	H2NO+NO=HNO+HNO	2.00E+04	2.0	13000.0

896.	H2NO+NH2=HNO+NH3	3.00E+12	0.0	1000.0
897.	H2NO+M=H2+NO+M	7.83E+27	-4.3	60300.0
	H2O Enhanced by		1.000E+01	
898.	H2NO+HO2=HNO+H2O2	2.90E+04	2.7	-1600.0
899.	H2NO+O2=HNO+HO2	3.00E+12	0.0	25000.0
900.	HONO+O=NO2+OH	1.20E+13	0.0	6000.0
901.	HONO+OH=NO2+H2O	1.30E+10	1.0	135.0
902.	HONO+NH2=NO2+NH3	7.11E+01	3.0	-4941.0
903.	NO+OH+M=HONO+M	5.10E+23	-2.5	-68.0
	H2O Enhanced by		5.000E+00	
904.	HONO+HONO=H2O+NO+NO2	3.49E-01	3.6	12140.0
905.	HONO+H=NO+H2O	8.12E+06	1.9	3840.0
906.	HONO+HNO=H2O+NO+NO	1.00E+12	0.0	40000.0
907.	H+NO2+M=>HONO+M	1.41E+18	-1.5	900.0
908.	HONO+M=>H+NO2+M	5.89E+13	0.0	76110.0
909.	HO2+NO+M=HONO2+M	2.23E-12	-3.5	2200.0
910.	NO2+OH(+M)=HONO2(+M)	3.61E+13	0.0	0.0
Low pressure limit: 0.14400E+26 -0.29000E+01 0.00000E+00				
911.	HONO2+OH=H2O+NO3	1.03E+10	0.0	-1240.0
912.	NO3+OH=HO2+NO2	1.38E+13	0.0	0.0
913.	NO3+O=O2+NO2	1.02E+13	0.0	0.0
914.	NO3+H=NO2+OH	6.00E+13	0.0	0.0
915.	NO3+HO2=O2+HONO2	5.60E+11	0.0	0.0
916.	NO3+HO2=O2+OH+NO2	2.00E+12	0.0	0.0
917.	NO3+NO3=O2+NO2+NO2	5.12E+11	0.0	4840.0
918.	NO3+M=O2+NO+M	2.05E+08	1.0	12122.0
919.	NO3+NO2=NO2+NO+O2	2.35E+10	0.0	2960.0
920.	NO3+NO=NO2+NO2	1.08E+13	0.0	-219.0
921.	NO2+O(+M)=NO3(+M)	1.20E+13	0.0	0.0
Low pressure limit: 0.29400E+22 -0.20000E+01 0.00000E+00				
922.	NO2+O3=NO3+O2	7.23E+10	0.0	4870.0
923.	NO+O3=NO2+O2	1.08E+12	0.0	2720.0
924.	NNH+CH3=CH4+N2	2.50E+13	0.0	0.0
925.	CH2+N2=HCN+NH	1.00E+13	0.0	74000.0
926.	CH+N2=HCN+N	4.80E+11	0.0	13600.0
927.	CH2+N=HCN+H	5.00E+13	0.0	0.0
928.	CH+N=CN+H	1.30E+13	0.0	0.0
929.	CH3+N=H2CN+H	3.00E+13	0.0	0.0
930.	C2H3+N=HCN+CH2	2.00E+13	0.0	0.0
931.	C3H3+N=HCN+C2H2	1.00E+13	0.0	0.0
932.	H2CN+N=N2+CH2	2.00E+13	0.0	0.0
933.	C+NO=CN+O	2.00E+13	0.0	0.0
934.	C+NO=CO+N	2.80E+13	0.0	0.0
935.	CH+NO=HCN+O	7.89E+13	0.0	0.0
936.	CH+NO=HCO+N	3.40E+13	0.0	0.0
937.	CH+NO=NCO+H	1.90E+13	0.0	0.0
938.	S-CH2+NO=CH2+NO	1.00E+14	0.0	0.0
939.	S-CH2+NO=HCN+OH	2.00E+13	0.0	0.0
940.	CH2+NO=HCNO-CHNO+H	1.52E+13	0.0	-995.0
941.	CH2+NO=HCN+OH	2.20E+12	0.0	-378.0
942.	CH3+NO=HCN+H2O	1.50E-01	3.5	3950.0
943.	CH3+NO=H2CN+OH	1.50E-01	3.5	3950.0
944.	CH4+CN=CH3+HCN	6.20E+04	2.6	-437.0
945.	CH3+CN=CH2CN+H	1.00E+14	0.0	0.0
946.	CH3O-CH3O+HNO=CH3+HONO	1.00E+12	0.0	0.0
947.	N2H2+CH3=NNH+CH4	1.60E+06	1.9	2970.0
948.	CH3+HNO=CH4+NO	1.00E+12	0.0	1000.0
949.	C2H3+NO=C2H2+HNO	1.00E+12	0.0	1000.0
950.	C2H+NO=CN+HCO	2.10E+13	0.0	0.0
951.	C3H8+NO=N-C3H7+HNO	5.00E+13	0.0	51000.0
952.	C3H8+NO=I-C3H7+HNO	5.00E+13	0.0	51000.0

953.	C2H6+NO=C2H5+HNO	1.00E+14	0.0	52065.0
954.	C+N2O=CN+NO	5.10E+12	0.0	0.0
955.	N2O+CH=HCN+NO	1.90E+13	0.0	-511.0
956.	NO2+CH2=NO+CH2O	5.90E+13	0.0	0.0
957.	NO2+CH=NO+HCO	1.00E+14	0.0	0.0
958.	NCO+CH4=HNCO+CH3	1.00E+13	0.0	8126.0
959.	NCO+C2H6=HNCO+C2H5	1.45E-09	6.9	2916.0
960.	C2H6+CN=C2H5+HCN	1.20E+05	2.8	-1788.0
961.	C2H4+CN=C2H3+HCN	5.90E+14	-0.2	0.0
962.	C2H2+NCO=HCCO+HCN	1.40E+12	0.0	1815.0
963.	C3H8+CN=N-C3H7+HCN	2.32E+11	0.8	-217.0
964.	C3H8+CN=I-C3H7+HCN	2.00E+11	0.6	-648.0
965.	CH3+NO2=CH3O-CH3O+NO	1.51E+13	0.0	0.0
966.	C2H5+NO2=C2H5O+NO	1.00E+13	0.0	0.0
967.	CH3+HONO=CH4+NO2	8.10E+05	1.9	5504.0
968.	C2H5+HONO=C2H6+NO2	8.10E+05	1.9	5504.0
969.	C2H3+HONO=C2H4+NO2	8.10E+05	1.9	5504.0
970.	C2H6+NO3=>C2H5+HONO2	3.47E+12	0.0	8800.0
971.	C2H5+HONO2=>C2H6+NO3	6.61E+10	0.0	6510.0
972.	C2H+NO=HCN+CO	6.00E+13	0.0	570.0
973.	C2H+HCN=CN+C2H2	3.20E+12	0.0	1530.0
974.	HCN+M=H+CN+M	3.57E+26	-2.6	124900.0
975.	C2N2+M=CN+CN+M	3.20E+16	0.0	94400.0
976.	CH+N2(+M)=HCNN(+M)	3.10E+12	0.1	0.0
Low pressure limit: 0.13000E+26 -0.31600E+01 0.74000E+03				
TROE centering: 0.66700E+00 0.23500E+03 0.21170E+04 0.45360E+04				
	H2O	Enhanced by	1.000E+01	
	O2	Enhanced by	2.000E+00	
	AR	Enhanced by	7.500E-01	
	H2	Enhanced by	2.000E+00	
977.	HCNN+H=>CH2+N2	2.00E+13	0.0	3000.0
978.	HCNN+O=CO+H+N2	5.00E+13	0.0	15000.0
979.	HCNN+O=HCN+NO	5.00E+13	0.0	15000.0
980.	HCNN+OH=H+HCO+N2	1.00E+13	0.0	16000.0
981.	HCNN+O2=>H+CO2+N2	4.00E+12	0.0	0.0
982.	HCNN+O2=HCO+N2O	4.00E+12	0.0	0.0
983.	C+N2+M=CN+M	1.12E+15	0.0	0.0
984.	HCNN+H=H2+CNN	5.00E+13	0.0	0.0
985.	HCNN+O=OH+CNN	2.00E+13	0.0	20000.0
986.	HCNN+OH=H2O+CNN	1.00E+13	0.0	8000.0
987.	HCNN+O2=HO2+CNN	1.00E+12	0.0	4000.0
988.	CNN+O=CO+N2	1.00E+13	0.0	0.0
989.	CNN+OH=H+CO+N2	1.00E+13	0.0	1000.0
990.	CNN+H=NH+CN	5.00E+14	0.0	40000.0
991.	H+CH3CN=HCN+CH3	2.04E+12	0.0	7849.0
992.	H+CH3CN=CH2CN+H2	3.00E+07	2.0	1000.0
993.	O+CH3CN=NCO+CH3	1.50E+04	2.6	4980.0
994.	OH+CH3CN=CH2CN+H2O	2.00E+07	2.0	2000.0
995.	CH2CN+O=CH2O+CN	1.00E+14	0.0	0.0
996.	CN+CH2OH-CH3O=CH2CN+OH	5.00E+13	0.0	0.0
997.	CH+N2=>H+NCN	2.22E+07	1.5	23367.0
998.	NCN+M=>N+CN+M	3.25E+15	0.0	112921.0
999.	CH2+NCN=>CH2CN+N	3.57E+13	0.0	-5184.0
1000.	CH+NCN=>HCN+CN	3.21E+13	0.0	-860.0
1001.	CH3+NCN=>CH3CN+N	8.06E+10	0.0	13332.0
1002.	N+NCN=>N2+CN	1.00E+13	0.0	0.0
1003.	C+NCN=>CN+CN	1.00E+13	0.0	0.0
1004.	NCN+H=HCN+N	1.00E+14	0.0	0.0
1005.	NCN+O=CN+NO	1.00E+14	0.0	0.0
1006.	NCN+OH=HCN+NO	5.00E+13	0.0	0.0
1007.	NCN+O2=NO+NCO	1.00E+13	0.0	0.0

1008.	HCCO+NO=HCNO-CHNO+CO	3.34E+13	0.0	700.0
1009.	HCCO+NO=HCN+CO2	8.99E+12	0.0	700.0
1010.	HCCO+NO2=>HCO+CO+NO	2.00E+13	0.0	0.0
1011.	HCO+CO+NO=>HCCO+NO2	2.75E+11	0.0	48290.0
1012.	NO+HCO=HNO+CO	7.20E+12	0.0	0.0
1013.	NO2+HCO=CO+NO+OH	9.45E+12	0.0	-430.0
1014.	NO2+HCO=H+CO2+NO	5.55E+12	0.0	-430.0
1015.	NO2+CO=NO+CO2	2.19E+13	0.0	29200.0
1016.	N2O+CO=N2+CO2	2.70E+11	0.0	20237.0
1017.	CO2+N=CO+NO	1.90E+11	0.0	3400.0
1018.	CH2O+NO2=HCO+HONO	8.00E+02	2.8	13730.0
1019.	HCO+HNO=CH2O+NO	6.00E+11	0.0	2000.0
1020.	CH3O-CH3O+HNO=CH3OH+NO	3.16E+13	0.0	0.0
1021.	CH2HCO-C2H3O+NO2=CH2O+HCO+NO	8.90E+12	0.0	-159.0
1022.	CH2CO-C2H2O+CN=HCCO+HCN	2.00E+13	0.0	0.0
1023.	HCCO+NO2=HCNO-CHNO+CO2	1.60E+13	0.0	0.0
1024.	HCCO+N=HCN+CO	5.00E+13	0.0	0.0
1025.	NCO+CH2O=HNCO+HCO	6.02E+12	0.0	0.0
1026.	NCO+HCO=HNCO+CO	3.62E+13	0.0	0.0
1027.	HCO+NO2=CO+HONO	1.20E+23	-3.3	2355.0
1028.	CH2OH-CH3O+HNO=CH3OH+NO	1.00E+12	0.0	1000.0
1029.	CH3O-CH3O+NO2=CH2O+HONO	6.02E+12	0.0	2285.0
1030.	CH3O2+NO=CH3O-CH3O+NO2	2.11E+12	0.0	-358.0
1031.	CH3O-CH3O+NO=CH2O+HNO	1.30E+14	-0.7	0.0
1032.	CH3O-CH3O+HONO=CH3OH+NO2	8.10E+05	1.9	5504.0
1033.	C2H5O+NO2=CH3HCO-C2H4O+HONO	4.00E+11	0.0	0.0
1034.	C2H5O+NO=CH3HCO-C2H4O+HNO	1.30E+14	-0.7	0.0
1035.	C2H5O2-C2H5O2+NO=C2H5O+NO2	3.00E+12	0.0	-358.0
1036.	HOC2H4O2+NO=CH2OH-CH3O+CH2O+NO2	2.53E+12	0.0	-358.0
1037.	CH3HCO-C2H4O+NO3=>CH3CO+HONO2	8.51E+11	0.0	3700.0
1038.	CH3CO+HONO2=>CH3HCO-C2H4O+NO3	1.51E+11	0.0	15200.0
1039.	CH3HCO-C2H4O+NO2=>CH3CO+HONO	3.09E+11	0.0	27090.0
1040.	CH3CO+HONO=>CH3HCO-C2H4O+NO2	4.17E+10	0.0	18690.0
1041.	C2H3+NO2=>CH2HCO-C2H3O+NO	2.00E+13	0.0	0.0
1042.	CH2HCO-C2H3O+NO=>C2H3+NO2	6.61E+13	0.0	53600.0
1043.	CH2HCO-C2H3O+NO2=>CH2CO-C2H2O+HONO	2.04E+15	-0.7	1430.0
1044.	CH2CO-C2H2O+HONO=>CH2HCO-C2H3O+NO2	1.00E+00	0.0	0.0
1045.	CH2HCO-C2H3O+NO=>CH2CO-C2H2O+HNO	3.98E+12	0.0	0.0
1046.	CH2CO-C2H2O+HNO=>CH2HCO-C2H3O+NO	1.51E+12	0.0	12470.0
1047.	CH3OH+NO2=>HONO+CH2OH-CH3O	3.63E+11	0.0	21400.0
1048.	HONO+CH2OH-CH3O=>CH3OH+NO2	1.38E+10	0.0	4440.0
1049.	HCNO-CHNO+H=HCN+OH	5.70E+12	0.0	0.0
1050.	HCNO-CHNO+O=NO+HCO	7.00E+13	0.0	0.0
1051.	HCNO-CHNO+OH=NO+CH2O	2.00E+13	0.0	0.0
1052.	HOCN+OH=NCO+H2O	6.40E+05	2.0	2560.0
1053.	HOCN+O=NCO+OH	1.50E+04	2.6	4000.0
1054.	HOCN+H=HNCO+H	2.00E+07	2.0	2000.0
1055.	HOCN+H=NCO+H2	2.00E+07	2.0	2000.0
1056.	HNCO+M=NH+CO+M	1.10E+16	0.0	86000.0
1057.	HNCO+HO2=NCO+H2O2	3.00E+11	0.0	29000.0
1058.	HNCO+O2=HNO+CO2	1.00E+12	0.0	35000.0
1059.	HNCO+NH2=NH3+NCO	5.00E+12	0.0	6200.0
1060.	HNCO+NH=NH2+NCO	3.00E+13	0.0	23700.0
1061.	HNCO+H=NH2+CO	2.20E+07	1.7	3800.0
1062.	HNCO+CN=NCO+HCN	2.50E+12	0.0	0.0
1063.	HNCO+O=NCO+OH	2.20E+06	2.1	11430.0
1064.	HNCO+O=CO2+NH	9.65E+07	1.4	8520.0
1065.	HNCO+O=HNO+CO	1.50E+08	1.6	44012.0
1066.	HNCO+OH=NCO+H2O	4.20E+05	2.0	2560.0
1067.	H2CN+M=HCN+H+M	3.00E+14	0.0	22000.0

H2O Enhanced by 1.625E+01

		CO	Enhanced by	1.875E+00	
		CO2	Enhanced by	3.750E+00	
		CH4	Enhanced by	1.625E+01	
		C2H6	Enhanced by	1.625E+01	
1068.	HCN+OH=CN+H2O	3.20E+06	1.8		10300.0
1069.	HCN+OH=HOCN+H	5.85E+04	2.4		12500.0
1070.	HCN+OH=HNCO+H	4.00E-03	4.0		1000.0
1071.	HCN+OH=NH2+CO	7.83E-04	4.0		4000.0
1072.	HCN+O=NCO+H	1.38E+04	2.6		4980.0
1073.	HCN+O=NH+CO	3.45E+03	2.6		4980.0
1074.	HCN+O=CN+OH	2.70E+09	1.6		29200.0
1075.	CN+OH=NH+CO	6.00E+12	0.0		0.0
1076.	CN+OH=HNCO	6.00E+12	0.0		0.0
1077.	CN+OH=NCO+H	6.00E+13	0.0		0.0
1078.	CN+NO=NCO+N	9.64E+13	0.0		42100.0
1079.	CN+NO=CO+N2	9.64E+13	0.0		42100.0
1080.	CN+HNO=HCN+NO	1.80E+13	0.0		0.0
1081.	CN+HONO=HCN+NO2	1.20E+13	0.0		0.0
1082.	CN+H2=HCN+H	3.00E+05	2.5		2237.0
1083.	CN+O=CO+N	7.70E+13	0.0		0.0
1084.	CN+O2=NCO+O	7.50E+12	0.0		-389.0
1085.	CN+N=C+N2	1.04E+15	-0.5		0.0
1086.	CN+HCN=C2N2+H	1.50E+07	1.7		1530.0
1087.	CN+NO2=NCO+NO	5.30E+15	-0.8		344.0
1088.	CN+NO2=CO+N2O	4.90E+14	-0.8		344.0
1089.	CN+NO2=N2+CO2	3.70E+14	-0.8		344.0
1090.	CN+N2O=NCO+N2	1.00E+13	0.0		0.0
1091.	CN+N2O=NCN+NO	3.80E+03	2.6		3700.0
1092.	CN+CO2=NCO+CO	3.70E+06	2.2		26900.0
1093.	CN+CH2O=HCN+HCO	4.22E+13	0.0		0.0
1094.	C2N2+O=NCO+CN	4.57E+12	0.0		8880.0
1095.	C2N2+OH=HOCN+CN	1.86E+11	0.0		2900.0
1096.	NCO+H=NH+CO	5.00E+13	0.0		0.0
1097.	NCO+NO=N2O+CO	5.23E+17	-1.7		763.0
1098.	NCO+NO=CO2+N2	4.11E+17	-1.7		763.0
1099.	NCO+NO2=CO+NO+NO	1.39E+13	0.0		0.0
1100.	NCO+NO2=CO2+N2O	5.40E+12	0.0		0.0
1101.	NCO+HNO=HNCO+NO	1.80E+13	0.0		0.0
1102.	NCO+HONO=HNCO+NO2	3.60E+12	0.0		0.0
1103.	NCO+N2O=N2+NO+CO	9.00E+13	0.0		27800.0
1104.	NCO+NCO=N2+CO+CO	1.80E+13	0.0		0.0
1105.	NCO+O=NO+CO	2.00E+13	0.0		0.0
1106.	NCO+N=N2+CO	2.00E+13	0.0		0.0
1107.	NCO+OH=HCO+NO	5.00E+12	0.0		15000
1108.	NCO+M=N+CO+M	3.10E+16	-0.5		48000.0
		H2O	Enhanced by	1.625E+01	
		CO	Enhanced by	1.875E+00	
		CO2	Enhanced by	3.750E+00	
		CH4	Enhanced by	1.625E+01	
		C2H6	Enhanced by	1.625E+01	
1109.	NCO+H2=HNCO+H	7.60E+02	3.0		4000.0
1110.	NCO+O2=NO+CO2	2.00E+12	0.0		20000.0
1111.	NCO+CN=NCN+CO	1.80E+13	0.0		0.0
1112.	NCO+HO2=HNCO+O2	5.00E+13	0.0		0.0
1113.	NCO+HOCN=HNCO+NCO	5.00E+13	0.0		0.0
1114.	CH3+NO(+M)=CH3NO(+M)	2.20E+11	0.6		0.0
Low pressure limit: 0.20600E+28 -0.35000E+01 0.00000E+00					
1115.	CH3NO2(+M)=CH3+NO2(+M)	1.80E+16	0.0		58500.0
Low pressure limit: 0.13000E+18					
TROE centering:0.18300E+00					
1116.	CH3O-CH3O+NO2(+M)=CH3ONO2(+M)	1.20E+13	0.0		0.0

Low pressure limit: 0.14000E+31 -0.45000E+01 0.00000E+00

1117.	CH3NO2+O=H2CNO2+OH	1.51E+13	0.0	5350.0
1118.	CH3NO2+OH=H2CNO2+H2O	1.49E+13	0.0	5740.0
1119.	CH3NO2+OH=CH3OH+NO2	2.00E+10	0.0	-1000.0
1120.	CH3NO2+O2=H2CNO2+HO2	2.00E+13	0.0	57000.0
1121.	CH3NO2+S-CH2=CH3+H2CNO2	1.20E+14	0.0	0.0
1122.	CH3NO2+CH2=CH3+H2CNO2	6.50E+12	0.0	7900.0
1123.	CH3NO2+H=H2CNO2+H2	7.50E+12	0.0	10000.0
1124.	CH3NO2+H=HONO+CH3	3.27E+12	0.0	3730.0
1125.	CH3NO2+H=CH3NO+OH	1.40E+12	0.0	3730.0
1126.	CH3NO2+CH3=H2CNO2+CH4	7.08E+11	0.0	11140.0
1127.	CH3NO2+CH3O-CH3O=H2CNO2+CH3OH	3.00E+11	0.0	7000.0
1128.	CH3NO2+C2H5=H2CNO2+C2H6	3.00E+11	0.0	11700.0
1129.	CH3NO2+HO2=H2CNO2+H2O2	1.50E+11	0.0	15000.0
1130.	H2CNO2=CH2O+NO	1.00E+13	0.0	36000.0
1131.	H2CNO2+HONO=CH3NO2+NO2	1.00E+12	0.0	0.0
1132.	H2CNO2+H=CH3+NO2	5.00E+13	0.0	0.0
1133.	H2CNO2+O=CH2O+NO2	5.00E+13	0.0	0.0
1134.	H2CNO2+OH=CH2OH-CH3O+NO2	1.00E+13	0.0	0.0
1135.	H2CNO2+OH=CH2O+HONO	1.00E+13	0.0	0.0
1136.	CH3O-CH3O+NO(+M)=CH3ONO(+M)	1.21E+13	0.0	-332.0
Low pressure limit: 0.27000E+28 -0.35000E+01 0.00000E+00				
1137.	CH3NO2=CH3ONO	2.90E+14	0.0	67000.0
1138.	CH3NO+H=CH3+HNO	1.80E+13	0.0	2800.0
1139.	CH3NO+O=CH3+NO2	1.70E+06	2.1	0.0
1140.	CH3NO+OH=CH3+HONO	2.50E+12	0.0	1000.0
1141.	CH3ONO+H=CH3O-CH3O+HNO	7.00E+11	0.0	2000.0
1142.	CH3ONO+H=CH3+HONO	3.00E+11	0.0	2000.0
1143.	CH3ONO+OH=CH3O-CH3O+HONO	1.00E+12	0.0	3000.0
1144.	CH3+CH3NO2=CH3ONO+CH3	4.00E+11	0.0	11000.0