

THÈSE DE DOCTORAT

présentée

A L'UNIVERSITÉ LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR EN CHIMIE DE L'UNIVERSITÉ LILLE 1

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

Damien BOUFFLERS

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION DE LA FORMATION DES SUIES ET DE LEURS PRÉCURSEURS EN FLAMME DE PRÉMÉLANGE À DIFFÉRENTES RICHESSES :

Cas du n-butane

Soutenue le 16 décembre 2014 devant la commission d'examen composée de :

| | | |
|------------------------------------|---------------------|--|
| <u>Rapporteurs :</u> | N. DARABIHA | Professeur, Ecole Centrale Paris, EM2C |
| | P-A. GLAUDE | Directeur de Recherche CNRS Nancy, LRGP |
| <u>Examineurs :</u> | A. NICOLLE | Ingénieur de recherche, IFP Energies Nouvelles, Rueil-Malmaison |
| | L. RIGOLLET | Ingénieure, IRSN, Saint Paul Lez Durance |
| | P. DESGROUX | Directrice de Recherche CNRS Lille, PC2A |
| | L. GASNOT | Professeur, Université Lille 1, PC2A |
| <u>Directeur de thèse :</u> | A. EL BAKALI | Maître de Conférences, Université Lille 1, PC2A |

REMERCIEMENTS

Je tiens à souligner l'appui et l'aide de nombreuses personnes, sans qui cette thèse n'aurait pas été possible :

Tout d'abord, j'exprime ma plus profonde reconnaissance à L'IRSN et le PC2A qui m'ont fait confiance pour mener leurs travaux de recherche. A ce titre, je remercie Mme Laurence Rigollet, ingénieur à L'IRSN, et Mr Laurent Gasnot, directeur du laboratoire commun IRSN-PC2A.

Mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse, Mr Abderrahman El Bakali, pour ses conseils et son soutien moral.

Je tiens également à remercier Mr Nasser Darabiha et Mr Pierre-Alexandre Glaude pour avoir accepté de juger mes travaux de thèse. Merci à Mr André Nicolle pour avoir également accepté d'évaluer mes travaux.

Merci à Mme Pascale Desgroux pour m'avoir offert des conseils précieux sur la technique d'Incandescence Induite par Laser. Je voudrai aussi la remercier pour avoir effectué les mesures expérimentales de températures et je remercie par la même occasion Mme Nathalie Lamoureux pour en avoir fait le traitement numérique.

Ma reconnaissance va aussi à l'ensemble du personnel technique du PC2A, Mme Béatrice Lecrenier, Mme Sylvie Gosselin, Mme Valérie Vilain, Mr Pascal Demaux, Mr Olivier Hombert, Mr Jean-Jacques Lédée, Mr Sébastien Germain et Mr Sébastien Batut pour l'appui technique de ma thèse. Merci également aux autres personelles techniques avec qui j'ai aimé partager ces trois ans.

Je tiens à remercier les étudiants des cycles supérieurs, thésards et post-docs pour leurs camaraderie, aide, soutien et amitié : Thomas Mouton, Guillaume Chassard, Patrice Hubert, Symphorien Grimonprez, Maramé-Diamb Sylla, Mohamed-Amine Boumeihdi, Amir Mze Ahmed, Christopher Betrancourt et à tous les autres avec qui j'ai partagé quelques moments.

Enfin, je tiens à remercier quelques amis très proches qui m'ont motivé chaque jour, Mateusz, Fufu, Greg, Sarah, Max et tout particulièrement Marine La folle. Merci aussi à ma famille et mille mercis à ma femme Laura et mon fils Tyméo qui me donnent bonheur, joie et amour au quotidien.

SOMMAIRE

| | |
|---|----------|
| Structure des espèces chimiques présentes dans le mécanisme INTRODUCTION | 1 |
|---|----------|

CHAPITRE I

Etude bibliographique sur la combustion des alcanes en C4

| | |
|---|-----------|
| I.1. Etude de la combustion des alcanes en C4 dans les flammes | 7 |
| I.1.1. Cas des flammes de prémélange | 8 |
| I.1.2. Cas des flammes de diffusion | 19 |
| I.2. Etude de l'oxydation des hydrocarbures en C4 en réacteurs | 22 |
| I.2.1. Cas du réacteur à écoulement laminaire | 22 |
| I.2.2. Cas du réacteur parfaitement agité | 23 |
| I.3. Données globales des alcanes en C4 | 28 |
| I.3.1. Vitesse de flamme des alcanes en C4 | 28 |
| I.3.2. Délais d'auto-inflammation des alcanes en C4 (tube à choc et Machine à Compression Rapide) | 33 |
| I.4. Voies de formation du premier cycle aromatique et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en combustion riche | 39 |
| I.4.1. Formation du premier cycle aromatique | 39 |
| I.4.1.1. Voies en C4 + C2 | 40 |
| I.4.1.2. Voies en C3 + C3 | 40 |
| I.4.1.3. Voies en C5 + C1 | 41 |
| I.4.2. Formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) | 42 |
| I.4.2.1. Le mécanisme HACA | 42 |
| I.4.2.2. Voie de formation des HAP à partir des radicaux C ₅ H ₅ (cyclopentadiényle) | 44 |
| I.4.2.3. Autres voies potentielles de formation des HAP | 44 |
| I.5. Mécanismes de formation des suies | 45 |
| I.5.1. La phase de nucléation des particules | 46 |
| I.5.2. Croissance de surface | 47 |
| I.5.3. Coagulation et agglomération | 47 |

CHAPITRE II

Etude de la structure de flamme : Méthodes et techniques

| | |
|--|-----------|
| II.1. Stabilisation des flammes sur brûleur atmosphérique | 48 |
| II.1.1. Généralités sur les flammes de prémélange | 48 |
| II.1.1.1. Structure de flamme | 48 |
| II.1.1.2. La richesse | 50 |
| II.1.2. Dispositif expérimental de stabilisation des flammes sur brûleur | 51 |
| II.1.2.1. Le système d'alimentation du brûleur en prémélange gazeux | 52 |
| II.1.2.2. Le brûleur à flamme plate | 53 |
| II.1.2.3. Conditions expérimentales des flammes étudiées | 54 |
| II.2. Acquisition des profils de fraction molaire des espèces stables présentes dans les flammes | 54 |
| II.2.1. Méthode de prélèvement et d'échantillonnage des espèces | 55 |
| II.2.2. Etablissement des profils de fraction molaire des espèces présentes dans la flamme par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) | 57 |
| II.2.2.1. Le système d'analyse chromatographique | 57 |
| II.2.2.2. Identification des espèces présentes dans la flamme par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) | 59 |
| II.2.2.3. Bilan des espèces détectées dans les flammes | 62 |
| II.2.3. Analyse expérimentale du CO, CO ₂ et H ₂ O par Spectroscopie d'Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) | 65 |
| II.2.3.1. Principe de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) | 65 |
| II.2.3.2. Méthode et paramètres d'analyse des gaz par spectroscopie IRTF | 68 |
| II.2.3.3. Sélection des zones spectrales de chacune des espèces à analyser | 70 |
| II.2.3.4. Principe de l'analyse quantitative des espèces CO, CO ₂ et H ₂ O par spectroscopie IRTF | 72 |
| II.2.3.5. Etalonnage des espèces CO, CO ₂ et H ₂ O | 74 |
| II.2.3.6. Comparaison des profils de fraction molaire de CO obtenus par spectroscopie IRTF et par chromatographie en phase gazeuse | 76 |
| II.2.4. Bilans matière et incertitudes | 77 |
| II.2.4.1. Bilans matière | 77 |
| II.2.4.2. Reproductibilité-Incertitudes | 78 |
| II.3. Bases théoriques de la modélisation cinétique d'une flamme monodimensionnelle | 79 |
| II.3.1. Equation de conservation | 80 |
| II.3.2. Structure de CHEMKIN II | 82 |
| II.3.3. Les données thermodynamiques | 83 |
| II.3.4. Les données de transport | 84 |
| II.3.5. Le code de calcul de flamme PREMIX | 85 |

| | |
|---|----|
| II.3.6. Analyse des chemins réactionnels | 87 |
| II.3.7. Analyse de sensibilité | 89 |
| II.3.8. Dépendance de certaines constantes de vitesse avec la pression : Effet fall-off | 90 |
| II.3.9. Autres codes de calculs utilisés dans cette thèse : SENKIN et PSR | 93 |
| II.3.9.1. Le code de calcul SENKIN | 93 |
| II.3.9.2. Le code de calcul PSR | 94 |
| II.3.9.2.1. Gammes d'utilisation | 94 |
| II.3.9.2.2. Structure de CHEMKIN-PSR | 96 |

CHAPITRE III

Mise au point et évaluation du mécanisme

| | |
|--|------------|
| III.1. Curriculum Vitae du mécanisme de départ | 98 |
| III.2. Limites du mécanisme de départ dans nos conditions d'études | 101 |
| III.2.1. Cas des réactifs | 102 |
| III.2.2. Cas des produits de combustion | 103 |
| III.2.3. Cas des espèces intermédiaires hydrocarbonées | 104 |
| III.2.3.1. Cas des alcanes (méthane, éthane, propane) | 104 |
| III.2.3.2. Cas des alcènes (éthène et propène) | 105 |
| III.2.3.3. Cas du vinylacétylène (C ₄ H ₄) | 106 |
| III.2.3.4. Cas des précurseurs du benzène | 107 |
| III.2.3.5. Cas des isomères du butène (C ₄ H ₈) | 109 |
| III.2.3.6. Les premiers cycles aromatiques (benzène et toluène) | 110 |
| III.3. Mise au point du mécanisme chimique détaillé de l'oxydation du n-butane en flamme plate de prémélange | 111 |
| III.3.1. Modification du mécanisme sur la chimie des espèces hydrocarbonées C ₂ (éthane, éthène) | 112 |
| III.3.2. Modification du mécanisme sur la chimie des précurseurs du benzène (propyne, allène, acétylène et isomères du C ₄ H ₆) | 112 |
| III.3.3. Modification du mécanisme sur la chimie des espèces hydrocarbonées en C ₄ (isomères du butène et vinylacétylène) | 120 |
| III.4. Evaluation et validation du mécanisme par comparaison expérience/modélisation | 123 |
| III.4.1. Validation du mécanisme dans les flammes plates de prémélanges de n-butane stabilisées à pression atmosphérique | 123 |
| III.4.1.1. Les profils de température | 124 |
| III.4.1.2. Cas des réactifs | 127 |

| | |
|--|------------|
| III.4.1.3. Cas des produits de combustion | 128 |
| III.4.1.4. Cas des espèces intermédiaires | 130 |
| <i>III.4.1.4.1. Cas des alcanes</i> | <i>131</i> |
| <i>III.4.1.4.2. Cas des alcènes majoritaires (éthylène et propène)</i> | <i>132</i> |
| <i>III.4.1.4.3. Cas de l'acétylène, de l'allène, du propyne, du but-1-yne, du but-1,3-diène et du vinylacétylène</i> | <i>133</i> |
| <i>III.4.1.4.4. Cas des isomères du butène</i> | <i>137</i> |
| <i>III.4.1.4.5. Cas des espèces aromatiques (benzène et toluène)</i> | <i>138</i> |
| III.4.2. Extension du domaine de validité du mécanisme aux données de la littérature | 139 |
| III.4.2.1. Délais d'auto-inflammation obtenus en tube à choc | 139 |
| III.4.2.2. Profils de fraction molaire d'espèces obtenus en réacteur parfaitement agité | 141 |
| III.4.2.3. Profils de fraction molaire d'espèces obtenus dans des flammes | 142 |

CHAPITRE IV

Schémas réactionnels d'oxydation dans les flammes riches de n-butane à pression atmosphérique

| | |
|--|------------|
| IV.1. Analyses des chemins réactionnels des espèces majoritaires | 149 |
| IV.1.1. Cas du combustible | 149 |
| IV.1.2. Cas des produits de combustion | 151 |
| IV.2. Analyses des chemins réactionnels des espèces intermédiaires | 152 |
| IV.2.1. Cas des espèces hydrocarbonées en C1 et C2 (méthane, éthane, éthylène et acétylène) | 152 |
| IV.2.2. Cas des espèces hydrocarbonées en C3 (propane, propène, propyne, allène) | 159 |
| IV.2.3. Cas des espèces hydrocarbonées en C4 (isomères du butène, isomères du C ₄ H ₆ et vinylacétylène) | 165 |
| IV.2.4. Cas des espèces aromatiques (benzène, toluène) | 170 |
| IV.3. Bilan du chapitre IV | 173 |

CHAPITRE V

Etablissement des profils de fraction volumique de suie dans les flammes par Incandescence Induite par Laser

| | |
|---|------------|
| V.1. Introduction sur la morphologie des particules de suie | 178 |
| V.2. Description de la méthode d'Incandescence Induite par Laser (LII) | 180 |
| V.2.1. Principe de la LII | 180 |
| V.2.2. Bilans énergétiques | 181 |

| | |
|---|------------|
| V.2.2.1. Energie interne | 182 |
| V.2.2.2. Absorption du flux laser | 182 |
| V.2.2.3. Conduction | 184 |
| V.2.2.4. Sublimation | 184 |
| V.2.2.5. Rayonnement thermique | 184 |
| V.2.3. Expression du signal LII | 185 |
| V.3. Dispositif expérimental | 187 |
| V.3.1. Système d'excitation | 188 |
| V.3.2. Système de collection | 189 |
| V.4. Résultats expérimentaux | 191 |
| V.4.1. Influence de l'énergie laser sur les réponses des signaux LII | 191 |
| V.4.2. Calibration des signaux LII par extinction laser | 197 |
| V.4.2.1. Principe de la méthode d'extinction | 197 |
| V.4.2.2. Méthodologie de la calibration par extinction | 198 |
| V.4.2.3. Mesure de la fraction volumique de suie dans la flamme d'éthylène par extinction laser | 199 |
| V.4.2.4. Détermination de la fraction volumique de suie dans les flammes de n-butane à partir de la mesure de la fraction volumique de suie dans la flamme d'éthylène | 200 |
| V.4.3. Informations sur la taille des particules | 208 |

CHAPITRE VI

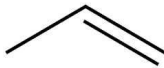
Effet de la richesse sur les fractions molaires des espèces chimiques et sur la fraction volumique des suies

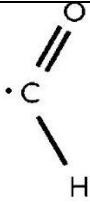
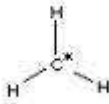
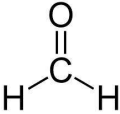
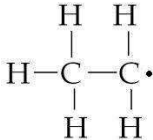
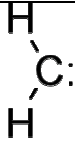
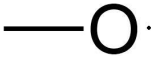
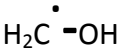
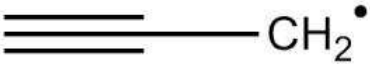

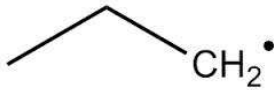
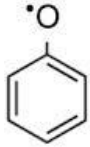
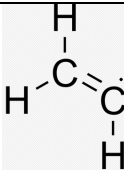
| | |
|---|------------|
| VI.1. Effet de la richesse sur les profils de fraction molaire | 211 |
| VI.2. Effet de la richesse sur la fraction volumique de suie | 214 |
| CONCLUSION GENERALE | 216 |
| Références bibliographiques | 219 |
| ANNEXES | |

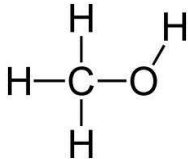
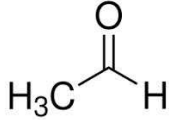


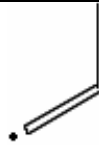
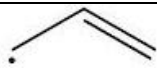


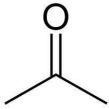
| | |
|---|-----|
| ANNEXE A.1 : Comparaison des profils d'espèces calculés par le mécanisme de référence et développé lors de cette étude | 229 |
| ANNEXE A.2 : Oxydation des hydrocarbures à haute température | 236 |
| ANNEXE A.3 : Etablissement des profils de température des flammes par Fluorescence Induite par Laser (LIF) du radical NO (Monoxyde d'azote) | 242 |
| ANNEXE A.4 : Mécanisme de combustion du n-butane en flamme riche laminaire de prémélange à pression atmosphérique | 249 |


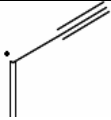


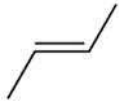




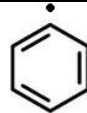
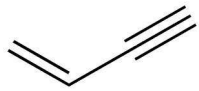
| | |
|--|------------|
| Références bibliographiques relatives aux annexes | 260 |
|--|------------|

**Structure des espèces chimiques présentes dans
le mécanisme**


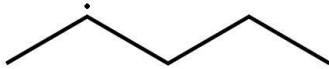


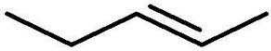






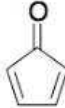


| | | |
|-------------------------------|-----------------------|---|
| CH ₄ | Méthane | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| C ₂ H ₆ | Ethane | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ |
| C ₂ H ₂ | Acétylène | $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ |
| C ₂ H ₄ | Ethylène | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ |
| C ₃ H ₆ | Propène |  |
| C ₃ H ₈ | Propane | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ |
| O ₂ | Dioxygène | $\text{O}=\text{O}$ |
| H ₂ | Dihydrogène | $\text{H}-\text{H}$ |
| CO | Monoxyde de carbone | $:\text{C}\equiv\text{O}:$ |
| CO ₂ | Dioxyde de carbone | $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ |
| H | Atome hydrogène | $\text{H}\cdot$ |
| O | Atome oxygène | $\text{O}\cdot$ |
| OH | Radical hydroxyle | $\text{O}\cdot\text{H}$ |
| HO ₂ | Radical hydroperoxyle | $\text{HO}-\text{O}\cdot$ |
| H ₂ O | Eau | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ |
| H ₂ O ₂ | Peroxyde d'hydrogène | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |

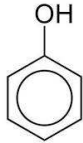
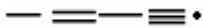


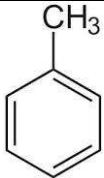
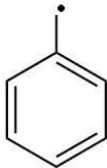
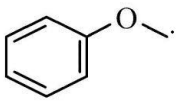
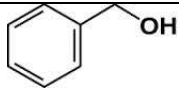
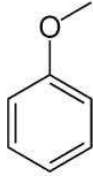
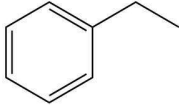
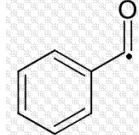
| | | |
|-------|------------------------|---|
| HCO | Radical formyle |  |
| CH3 | Radical méthyle |  |
| CH2O | Formaldéhyde |  |
| C2H5 | Radical ethyle |  |
| CH2 | Radical méthylène |  |
| CH3O | Radical méthoxy |  |
| CH2OH | Radical hydroxyméthyle |  |
| C3H3 | Radical propargyle |  |
| iC3H7 | Radical iso-propyle |  |
| nC3H7 | Radical n-propyle |  |
| C6H5O | Radical phenoxy |  |
| C2H3 | Radical vinyle |  |

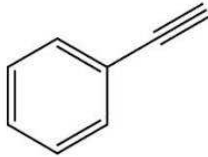
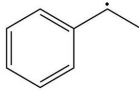
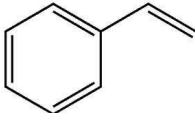
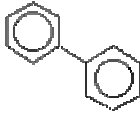
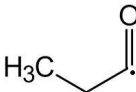
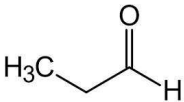
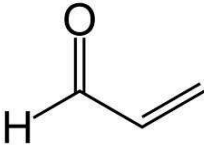
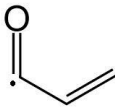
| | | |
|---------------------------------|---------------------------|---|
| CH ₃ OH | Méthanol |  |
| CH ₃ HCO | Acétaldéhyde |  |
| C ₂ H ₄ O | Oxyde d'éthylène |  |
| C ₄ H ₆ | But-1,3-diène |  |
| C ₂ H | Radical ethynyle | $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}\cdot$ |
| CH ₂ CO | Cétène | $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ |
| HCCO | Radical ethynyloxy | $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{O}\cdot$ |
| SC ₃ H ₅ | Radical propèn-1-yle |  |
| PC ₃ H ₄ | Propyne (Méthylacétylène) | $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ |
| AC ₃ H ₅ | Radical allyle |  |
| AC ₃ H ₄ | Propadiène (Alléne) | $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ |
| CH ₃ CO | Radical acétyle |  |
| TC ₃ H ₅ | Radical propèn-2-yle |  |
| C ₃ H ₆ O | Acétone |  |



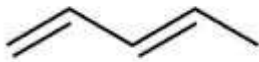

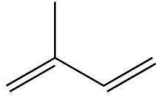

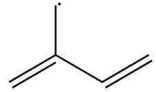
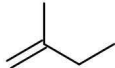
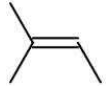
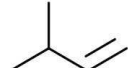
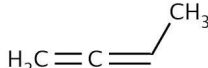

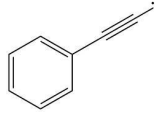

| | | |
|--------|----------------------------------|--|
| C3H2 | Radical propadiénylidène | $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}\cdot$ |
| C3H4C | Cyclopropène |  |
| iC4H3 | Radical But-1-èn-3-yn-2-yl |  |
| nC4H3 | Radical But-1-èn-3-ynyl | $\cdot = - \equiv$ |
| C4H2 | But-1,3-diyne | $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ |
| C4H7_3 | Radical But-3-ène-1-yle |  |
| UC4H8 | But-1-ène |  |
| T2C4H8 | Trans-2-butène |  |
| C2C4H8 | Cis-2-butène |  |
| iC4H5 | But-1,3-dièn-2-yle |  |
| nC4H5 | But-1,3-diényle | $\cdot = - =$ |
| C4H | Butadiynyle | $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\cdot$ |
| C6H6 | Benzène |  |
| SCH2 | Radical méthylène singulet |  singlet |
| C6H5 | Radical phényle |  |
| C2O | Radical dicarbonyl monoxyde | $\cdot = \text{C} = \text{O}$ |
| C4H4 | Vinylacétylène (but-1-ène-3-yne) |  |

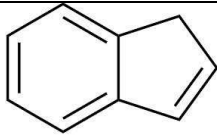
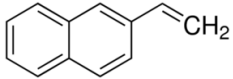
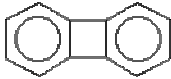
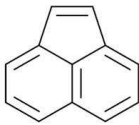

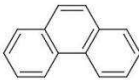
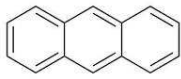
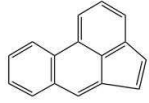
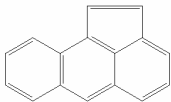
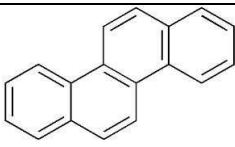
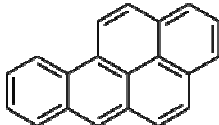
| | | |
|---------------------------------|------------------------|--------------------------|
| H ₂ C ₄ O | Butatrièneone | CH ₂ =C=C=C=O |
| C ₂ | Radical dicarbone | ≡ |
| CH | Radical méthylidyne | —• |
| HCCOH | Ethynol | HC≡C—OH |
| nC ₄ H ₁₀ | N-butane | |
| iC ₄ H ₁₀ | Iso-butane | |
| nC ₅ H ₁₂ | N-pentane | |
| iC ₅ H ₁₂ | Iso-pentane | |
| nC ₆ H ₁₄ | N-hexane | |
| PC ₄ H ₉ | Radical but-1-yle | |
| SC ₄ H ₉ | Radical but-2-yle | |
| iC ₄ H ₉ | Radical iso-butyle | |
| TC ₄ H ₉ | Radical tert-butyle | |
| iC ₄ H ₈ | Iso-butène | |
| iC ₄ H ₇ | Radical 2-méthylallyle | |

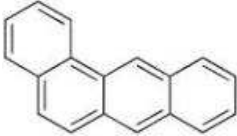
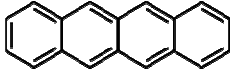
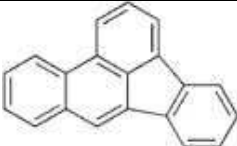
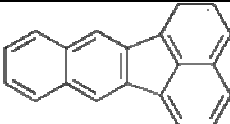
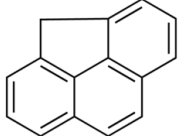
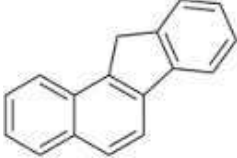
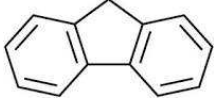
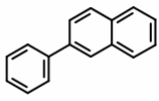
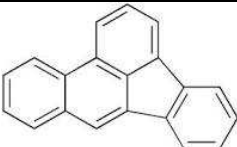

| | | |
|---------|---------------------------|---|
| C5H11_1 | Radical pent-1-yle |  |
| C5H11_2 | Radical pent-2-yle |  |
| C5H11_3 | Radical pent-3-yle |  |
| C5H10_1 | Pent-1-ène |  |
| C5H10_2 | Pent-2-ène |  |
| C5H9_1 | Radical pent-1-ène-3-yle |  |
| C6H13_1 | Radical Hex-1-yle |  |
| C6H13_2 | Radical Hex-2-yle |  |
| C6H13_3 | Radical Hex-3-yle |  |
| C6H11_1 | Radical Hex-1-ène-6-yle |  |
| C6H12_1 | Hex-1-ène |  |
| C5H4O | Cyclopent-2,4-diène-1-one |  |
| C5H6 | Cyclopent-1,3-diène |  |
| C5H5 | Radical cyclopentadiényle |  |

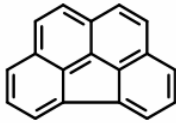
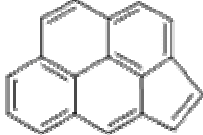
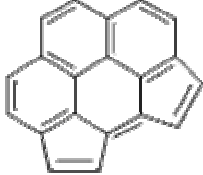
| | | |
|--|--------------------------------|---|
| C ₆ H ₅ OH | Phénol |  |
| IC ₅ H ₅ | Radical pent-2-ène-4-yne-5-yle |  |
| IC ₆ H ₅ | Radical hex-2,4-diyne-6-yle |  |
| IC ₆ H ₄ | Hex-3-en-1,5-diyne |  |
| C ₇ H ₈ | Toluène |  |
| C ₇ H ₇ | Radical benzyle |  |
| C ₇ H ₇ O | Radical methoxyphenyle |  |
| HOC ₇ H ₇ | Alcool benzylique |  |
| C ₆ H ₅ OCH ₃ | Anisol |  |
| C ₈ H ₁₀ | Phényléthane |  |
| C ₆ H ₅ CO | Radical benzoyle |  |

| | | |
|-----------------------------------|--------------------------|---|
| C ₈ H ₆ | Phénylacétylène |  |
| C ₈ H ₉ | Radical 1-phényléthyle |  |
| C ₈ H ₈ | Styrène |  |
| C ₁₂ H ₁₀ | Biphényle |  |
| N ₂ | Diazote | $\text{N} \equiv \text{N}$ |
| AR | Argon | Ar |
| CH ₃ OCH ₃ | Diméthylether | $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ |
| CH ₃ OCH ₂ | Radical méthyle methoxy | $\text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ |
| C ₃ H ₅ O | Radical propanoyle |  |
| C ₂ H ₅ CHO | Propanal |  |
| C ₂ H ₃ CHO | Propènal |  |
| C ₂ H ₃ CO | Radical 1-oxoprop-2-enyl |  |

| | | |
|----------|-----------------------------------|---|
| IC5H6 | Pent-1-ène-3-yne |  |
| BC4H6 | But-1-yne |  |
| C5H8_13 | Pent-1,3-diène |  |
| C5H8_14 | Pent-1,4-diène |  |
| iC5H8 | 2-méthylbuta-1,3-diène (Isoprène) |  |
| C5H7 | Pent-1,4-diène-3-yl |  |
| iC5H7 | 2-méthylbuta-1,3-diène-2-yl |  |
| i2ME1BU | 2-méthylbut-1-ène |  |
| i2ME2BU | 2-méthylbut-2-ène |  |
| i3ME1BU | 3-méthylbut-1-ène |  |
| C4H6_12 | But-1,2-diène |  |
| CH3PCH3 | Paraxylène |  |
| C6H5C3H2 | Radical 1-Phenyl-1-propyn-1-yl |  |
| C10H8 | naphtalène |  |

| | | |
|----------|----------------------|---|
| INDENE | Indene |  |
| A2C2H3-2 | 2-vinyle-naphthalène |  |
| BIPHEN | biphenylène |  |
| A2R5 | acenaphthylène |  |
| A2R5H2 | acenaphthène |  |
| A3 | phenanthrène |  |
| A3L | anthracène |  |
| A3R5 | acephenanthrylène |  |
| A3LR5 | aceanthrylène |  |
| CHRYSEN | Chrysène |  |
| BAPYR | Benzo[a]Pyrène |  |

| | | |
|----------|-----------------------------|---|
| A4 | Benzo[a]anthracène |  |
| A4L | Naphtacène |  |
| BBFLUOR | Benzo[b]fluoranthène |  |
| BKFLUOR | Benzo[k]fluoranthène |  |
| A3CH2R | Cyclopenta[def]phenanthrène |  |
| C17H12 | Benzo[a]fluorène |  |
| FLUORENE | Fluorène |  |
| A2C6H5-2 | 2-phenyl naphthalène |  |
| FLTHN | fluoranthène |  |
| CPCDFLTH | Cyclopenta[cd]fluoranthène |  |

| | | |
|---------|---------------------------|---|
| BGHIF | benzo[ghi]fluoranthène |  |
| CPCDPYR | Cyclopenta[cd]pyrène |  |
| DCPCDFG | Dicyclopenta[cd,fg]pyrène |  |

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Selon un rapport d'actualité publié par l'Autorité de Sûreté Nucléaire en août 2013, environ cent départs de feu ont été constatés sur le parc nucléaire français (150 sites nucléaires) en 2011 dont dix de ces incidents auraient pu mettre en péril la sûreté nucléaire des installations concernées. En vue de ce constat, approximativement un départ de feu par an et par centrale nucléaire en France, L'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) mène des missions d'évaluation des dispositifs de protection contre l'incendie sur les installations nucléaires permettant de limiter les risques d'incendies susceptibles de dégrader les installations. En outre, l'institut effectue des recherches en vue d'améliorer les connaissances pour se doter d'outils lui permettant d'évaluer le risque dans le domaine de l'incendie.

La protection des installations nucléaires contre l'incendie est réalisée au moyen d'un confinement mécanique (portes coupes feu, clapet sur les circuits de ventilation...). En supplément, le confinement mécanique est renforcé par l'intermédiaire d'une ventilation gardant la zone d'activité en constante dépression, mais aussi au moyen de barrières de filtres (confinement dynamique).

Le confinement mécanique des locaux peut aggraver les conséquences de l'incendie, car les produits de combustion formés lors de l'incendie sont piégés au sein des locaux et conduisent à une augmentation de la température et de la pression qui à leur tour peuvent mettre en danger l'intégrité du confinement. Si le maintien du confinement mécanique n'est pas assuré, les particules (suies) dégagées lors de l'incendie peuvent disséminer des matières radioactives, soit vers d'autres locaux de l'installation nucléaire, exposant ainsi le personnel présent sur les sites à des rayonnements ionisants, ou vers l'environnement, ce qui peut exposer la population à une contamination non contrôlée et à la pollution par des matières radioactives de la faune et de la flore. Quant au confinement dynamique, il peut être affecté de différentes manières par l'incendie. Les flux d'air générés par la ventilation, servant à rediriger l'air des zones peu contaminées vers les zones fortement contaminées, peuvent être perturbés par l'élévation rapide de la pression et de la température. De plus, les

filtres disposés sur les circuits de ventilation assurent le dernier niveau de filtration avant rejet à l'extérieur et peuvent être dégradés par l'échauffement des gaz ou par colmatage des filtres par les suies.

En plus de l'impact des particules sur les filtres, la vitesse de propagation de l'incendie ainsi que l'agression thermique de l'environnement sont directement liées aux propriétés radiatives de la flamme, elles-mêmes dépendantes de la quantité de suie produite lors de la combustion. Or, les mécanismes de production des suies sont encore mal connus notamment pour les combustibles lourds. Par ailleurs, les situations d'incendie présentent des conditions de combustion où combustible et comburant se mélangent dans des proportions variables, principalement sous l'effet de la turbulence. Afin d'améliorer la prédiction de la quantité de suie dans les codes de calcul d'incendie, il est nécessaire de disposer au préalable d'un mécanisme chimique détaillé capable de rendre compte de la formation des précurseurs de suie, constitués notamment par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et ce, pour différentes proportions de mélange combustible/comburant.

Notre étude financée par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, a pour but de fournir une base de données expérimentales étendue sur la cinétique de combustion du n-butane en condition de flamme à pression atmosphérique produisant des particules de suie. Par la suite, cette base de données permettra d'étendre jusqu'à la combustion du n-butane, un mécanisme récemment proposé dans la littérature prévoyant la formation des petits Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans une flamme de prémélange de méthane à basse pression^[1].

Le manuscrit de thèse est composé de six chapitres :

Le chapitre I fait l'objet d'une étude bibliographique sur les travaux effectués sur la combustion à haute température des alcanes en C4 (n-butane et iso-butane). Les travaux relatés font référence aux données cinétiques détaillées dans différents réacteurs (flammes de diffusion et de prémélange, réacteurs parfaitement agité et à écoulement) et dans différentes conditions opératoires (richesse et pression), mais aussi sur les données globales

(délai d'auto-inflammation et vitesse de flamme). La fin de ce chapitre est consacrée aux différentes voies de formation du premier cycle aromatique et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ainsi qu'aux mécanismes de formation des suies identifiés dans la littérature.

Le chapitre II expose le dispositif expérimental permettant l'obtention des profils de fraction molaire d'un grand nombre d'espèces chimiques jouant un rôle crucial dans la formation des précurseurs de suie. Cela comprend la description du brûleur atmosphérique permettant la stabilisation de flamme plate laminaire de prémélange, le système d'échantillonnage par microsonde en quartz, les techniques d'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse et par spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier. Les bases théoriques de la modélisation cinétique d'une flamme monodimensionnelle sont aussi décrites dans ce chapitre.

Le chapitre III relate l'historique du mécanisme cinétique détaillé que nous avons utilisé lors de cette étude. Ce chapitre est focalisé sur les insuffisances du mécanisme de départ et sur les solutions apportées afin de les résoudre. L'évaluation et la validation du mécanisme ainsi développé sont réalisées en confrontant les profils de fraction molaire des espèces obtenus expérimentalement et par modélisation, mais aussi par modélisation des données globales et détaillées issues de la littérature.

Le chapitre IV, recense les analyses des vitesses réactionnelles du mécanisme afin de mettre en évidence les voies de formation et de consommation principales lors de la combustion du n-butane. C'est une approche pour interpréter les observations expérimentales, notamment l'influence de la richesse sur les voies de formation du premier cycle aromatique.

Le chapitre V présente le dispositif d'Incandescence Induite par Laser (LII) utilisé pour établir les profils de fraction volumique de suie dans les deux flammes de n-butane étudiées.

Enfin, le chapitre VI propose une corrélation entre la richesse et les profils de fraction molaire des espèces gazeuses et la fraction volumique de suie.

CHAPITRE I

Etude bibliographique sur la combustion des alcanes en C4

Etude bibliographique sur la combustion des alcanes en C4

Environ 80% de l'énergie produite dans le monde (Figure 1), provient de la combustion des combustibles fossiles (charbon, gaz naturel, pétrole...) et surclasse largement l'énergie nucléaire ou les autres sources d'énergie (éolien, hydraulique, solaire...).

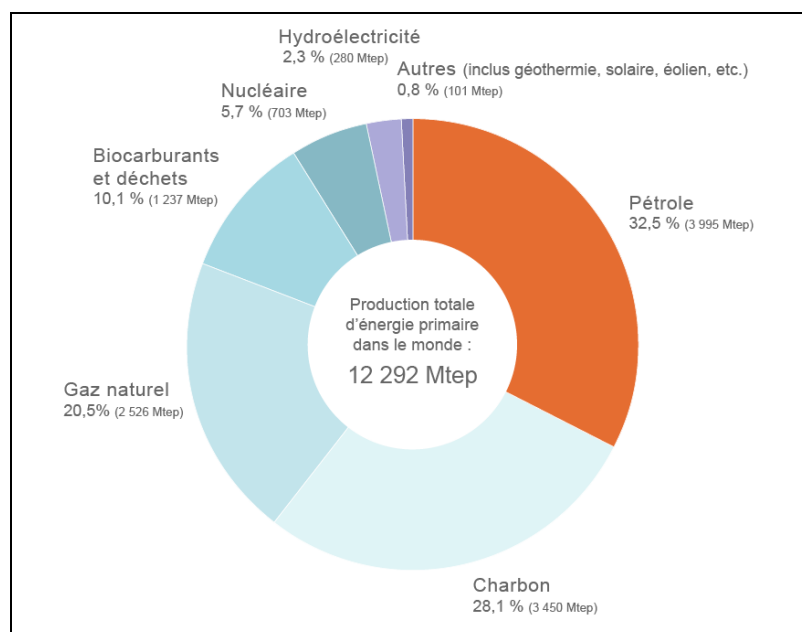


Figure 1 : Répartition de la production d'énergie primaire dans le monde en 2009 selon le rapport de l'Agence Internationale de l'Energie publié en 2011.

L'obtention et la maîtrise de l'énergie font partie du développement économique mondial, et par conséquent la problématique énergétique est un enjeu économique et stratégique primordial du 21^{ème} siècle. On peut citer à titre d'exemple le raffinage du pétrole pour la production de carburant moteur qui représente à lui seul 60% de la consommation mondiale de pétrole en 2007 (secteur du transport) selon l'Agence Internationale de l'Energie.

La transformation du pétrole brut par distillation mène à la séparation de celui-ci en différentes coupes ayant des compositions et des utilisations bien définies (Figure 2). La

coupe la plus légère est composée de gaz de raffinerie (C1-C4), la coupe suivante est composée de naphtalène permettant la production des essences (C5-C10). Par la suite, des composés plus lourds sont rencontrés comme le Kérosène (C10-C13) servant à l'alimentation des carburateurs, et le gazole (C13-C20) pour les moteurs Diesel.

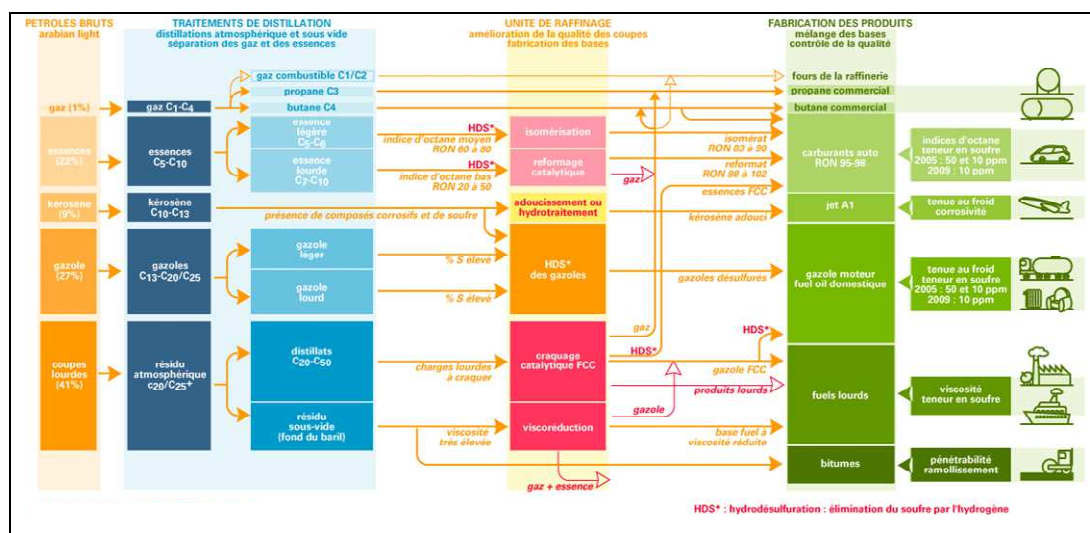


Figure 2 : Schéma de principe du raffinage selon IFP Energies Nouvelles

Les alcanes sont très représentés dans ces coupes pétrolières mais contrairement aux hydrocarbures avec des structures plus simples tels que le méthane ou l'éthane, les propriétés thermo-chimiques et de combustion du n-butane sont similaires en de nombreux points à des alcanes supérieurs. Pour cette raison, le n-butane peut être utilisé comme combustible représentatif de l'oxydation des alcanes supérieurs. Ainsi, diverses études ont été réalisées afin d'identifier le mécanisme d'oxydation du n-butane.

La complexité de l'isomérisation se pose à partir des alcanes en C4 avec deux structures différentes, de formule moléculaire C_4H_{10} . En effet, le butane est le plus petit alcane ayant des isomères. On retrouve le n-butane, alcane en C4 à chaîne droite, et l'iso-butane, l'alcane en C4 à chaîne ramifiée (Figure 3).

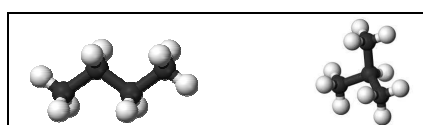


Figure 3 : Alcane linéaire → n-butane (à gauche) ; alcane ramifié → iso-butane (à droite)

Il existe un lien entre la réactivité et la structure de l'alcane. Les alcanes linéaires à chaînes longues sont très réactifs, et s'auto-enflamment rapidement (cas du n-butane, du n-heptane et du n-décane). Plus la chaîne est longue, plus l'alcane est réactif. Les alcanes à chaînes ramifiées sont plus résistants (cas de l'iso-octane), et plus la chaîne est ramifiée, plus l'alcane est résistant. Cette caractéristique est utilisée par les motoristes pour définir l'indice d'octane. Ce paramètre définit la capacité d'un carburant à résister à l'auto-inflammation dans un moteur à allumage commandé. L'indice d'octane s'étend sur une échelle de 0 à 100, où la valeur nulle est représentée par le n-heptane (alcane linéaire qui s'auto-enflamme facilement) et la valeur maximale correspond à celle de l'iso-octane (alcane ramifié très résistant à l'auto-inflammation)^[2],^[3]. L'indice d'octane pour les hydrocarbures augmente de la façon suivante :

alcanes linéaires < alcènes < alcanes ramifiés < hydrocarbures aromatiques

Dans ce qui suit, nous ferons une étude approfondie sur les travaux de la littérature concernant les données cinétiques détaillées sur l'oxydation des alcanes en C4 (n-butane et iso-butane). Ces études ont été réalisées soit dans les flammes (de prémélange ou de diffusion), soit dans des réacteurs parfaitement agité et à écoulement laminaire.

Par la suite, nous ferons le point sur les données globales cinétiques des alcanes en C4. Ces études concernent l'obtention des vitesses de flamme et des délais d'auto-inflammation obtenus à basse et à haute température.

Enfin, nous examinerons les voies de formation du premier cycle aromatique et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en combustion riche. Un dernier point sera étudié, celui-ci concernera les mécanismes de formation des suies.

I.1. Etude de la combustion des alcanes en C4 dans les flammes

Les travaux relatant la combustion des alcanes en C4 dans les conditions de flamme ne sont pas très exhaustifs. Cependant, il faut remarquer les études suivantes.

1.1.1. Cas des flammes de prémélange

Marinov et al.(1998)^[4] ont étudié une flamme plate laminaire prémélangée, à pression atmosphérique de 15,67% n-C₄H₁₀/ 39.64% O₂/ 45.04% Ar ($\phi = 2.6$, débit massique à travers le brûleur = $9.34 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). La flamme est stabilisée sur un brûleur composé d'un poreux en bronze de 50 mm de diamètre. La flamme a été protégée de l'environnement ambiant à l'aide d'une garde d'argon. Les prélèvements de gaz ont été réalisés en utilisant deux microsondes en quartz. Les deux sondes étaient identiques sauf pour le diamètre de leur orifice. La sonde ayant le plus petit diamètre a été utilisée pour l'échantillonnage des gaz dans la zone de réaction principale. La sonde avec le plus grand orifice a été utilisée à des distances supérieures à 0,40 cm au-dessus de la surface du brûleur afin d'échantillonner les gaz dans la zone de post-réaction où se trouvent les suies. Cette méthode d'échantillonnage combinée et couplée avec la Chromatographie Gazeuse et un Spectromètre de Masse (GC/MS) ont permis d'obtenir les profils de fraction molaire d'espèces chimiques gazeuses dans les flammes de n-butane.

Le système de prélèvement des gaz, qui comprend la sonde, la ligne de prélèvement en silice, et les vannes du GC, a été maintenu au-dessus de 300°C et à des pressions inférieures à la pression atmosphérique pour minimiser la condensation et/ou l'adsorption des HAP sur les différentes parois.

Les espèces détectées ont été séparées en utilisant à la fois une colonne capillaire (0,25 mm x 60 m HP-5) et une colonne à garnissage (Porapak N et Hayesep DB). Les principales espèces ont été analysées en utilisant un détecteur de conductivité thermique (TCD), tandis que les autres espèces mineures et traces ont toutes été analysées à l'aide du spectromètre de masse. La précision estimée pour les principales espèces est de $\pm 15\%$ et de $\pm 20\%$ pour les autres espèces. La méthode d'ionisation chimique (IC) a été utilisée pour quantifier les espèces suivantes C₃H₄ (somme des profils de fraction molaire de l'allène et du propyne), C₄H₂ (diacétylène), C₄H₄ (somme des profils de fraction molaire du vinylacétylène et du but-1,2,3-triène), C₄H₆ (but-1,2-diène ou but-1,3-diène et but-1-yne ou but-2-yne), C₄H₈ (but-1-ène ou but-2-ène), c-C₅H₆ (cyclopentadiène), C₆H₅CH₃ (toluène), C₆H₅C₂H₅ (éthylbenzène), C₆H₅C₂H₃ (styrène), C₆H₅C₂H (phénylacétylène), CH₃C₆H₄CH₃ (o-xylène), C₉H₈ (indène), C₁₁H₁₀ (méthylnaphtalène), C₁₂H₈ (acénaphtylène et biphénylène), C₁₂H₁₀

(biphényle), et $C_{18}H_{10}$ (cyclopenta[cd]pyrène et le benzo[ghi]fluoranthène). Cependant, les isomères tels que les espèces en C_3H_4 , C_4H_6 et C_4H_8 n'ont pas pu être distingués lors de cette étude. Il est à noter que les résultats sur les profils de fraction molaire sont très peu résolus, et par conséquent les maxima sont souvent mal définis.

Les mesures de température ont été déterminées en utilisant un thermocouple Pt-Pt/13% Rh et ont été effectuées immédiatement après les mesures de concentration. La correction maximum apportée à la température de la flamme due à la radiation est de 105 K à 1,5 mm au-dessus de la surface du brûleur. L'incertitude sur la température de la flamme pour chaque hauteur au-dessus du brûleur a été estimée à +/- 100 K. Les profils de fraction molaire mesurés et calculés des réactifs et des produits de combustion ainsi que le profil de température corrigé des pertes par radiation sont présentés sur la Figure 4.

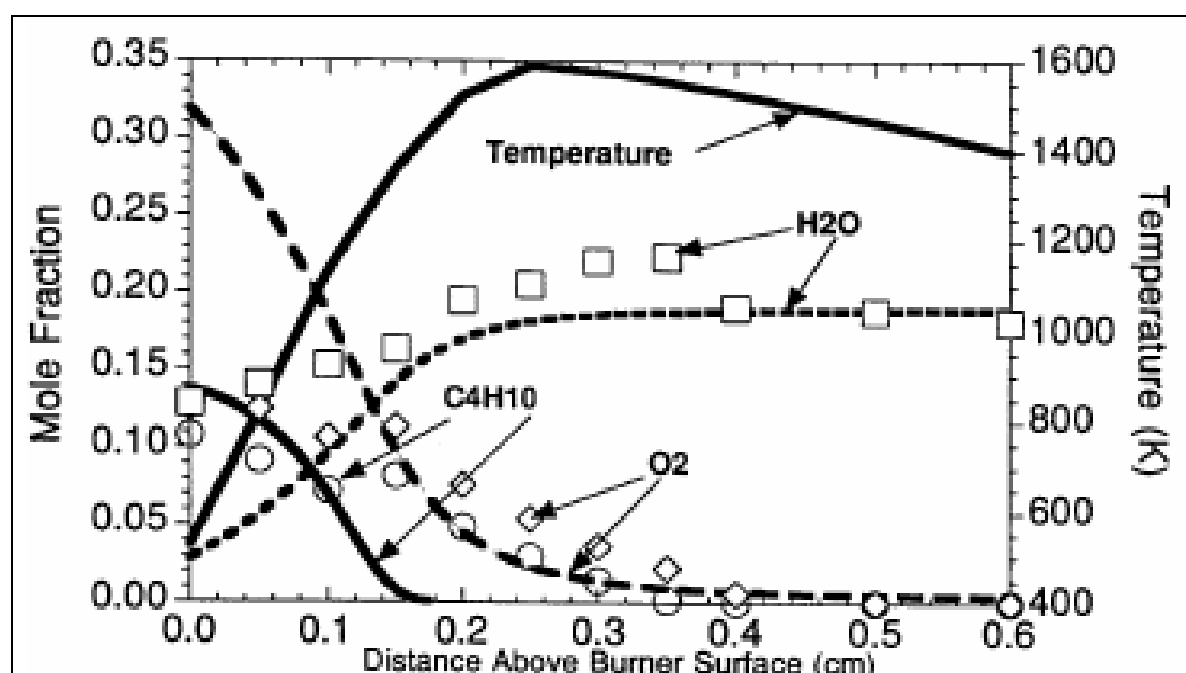


Figure 4 : Comparaison des prédictions du modèle avec les profils de concentration expérimentaux dans la flamme de n-butane. Les symboles représentent les mesures expérimentales et les lignes représentent les prédictions du modèle. Comparaison des profils de C_4H_{10} , O_2 , H_2O , et du profil de température utilisé corrigé pour le rayonnement^[4].

Les mesures expérimentales faites dans la zone de réaction principale et de post-réaction pour un certain nombre d'espèces de faible poids moléculaire, pour les aliphatiques, les aromatiques, et les HAP allant de deux à cinq cycles aromatiques ont permis aux auteurs de valider leur modèle cinétique d'oxydation du n-butane. L'analyse des

chemins réactionnels et de sensibilité a été effectuée pour identifier les séquences de réaction importantes menant à la croissance et à la consommation des aromatiques et des HAP dans la flamme de n-butane. L'analyse des chemins réactionnels a montré que la réaction de recombinaison du radical propargyle (C_3H_3) était la voie dominante de formation du benzène. La consommation du C_3H_3 par les atomes d'hydrogène a montré qu'elle limitait la formation du benzène et du naphthalène dans la flamme.

La confrontation des résultats expérimentaux et modélisés sur le n-butane indique une consommation trop rapide de ce réactif pour des hauteurs au-dessus du brûleur supérieures à 0,10 cm, tandis que le profil de concentration du dioxygène est raisonnablement reproduit par le mécanisme. Concernant les produits de combustion, l'eau est bien simulée par le mécanisme et il en est de même pour le monoxyde de carbone. Cependant le profil de fraction molaire du dioxyde de carbone est sur-prédit par un facteur 2. Le méthane est sur-prédit dans la zone réactionnelle d'un facteur 1,3 et les simulations sont bonnes dans les gaz brûlés. Pour l'éthane et l'acétylène, une bonne concordance est observée entre le mécanisme et l'expérience. Toutefois, le modèle ne prédit pas correctement l'ordre de grandeur de la concentration en éthylène (surestimation 2,5) ainsi que l'allure du profil de fraction molaire de cette espèce. Le profil de concentration des espèces C_3H_4 (allène + propyne) est mal prédit par le modèle, en particulier la position du pic de concentration en C_3H_4 . Les concentrations en diacétylène (C_4H_2) sont sous-estimées d'un facteur 10 tout au long de la flamme. Les concentrations en C_4H_4 (vinylacétylène + but-1,2,3-triène) sont bien reproduites seulement pour les hauteurs proches du brûleur et le profil de fraction molaire est sur-prédit par un facteur 4,2 dans la zone de post-combustion. Le modèle reproduit assez bien le profil de benzène expérimental pour des distances supérieures à 0,15 cm au-dessus de la surface du brûleur. La concentration maximale prédite en cyclopentadiène est sous-estimée par un facteur 2,5. La concentration du naphthalène pour des distances supérieures à 0,20 cm est bien prédite tandis que le mécanisme est incapable de prédire la formation du naphthalène qui a lieu pour des distances proches de la surface du brûleur. Concernant le toluène (C_7H_8), le profil de fraction molaire expérimental indique une montée progressive de la fraction molaire, par la suite la concentration diminue après un pic de concentration se produisant autour de 0,35-0,40 cm au-dessus de la surface du brûleur. Le modèle est capable de reproduire cette tendance, ainsi que l'emplacement du

pic de concentration (sous-estimation de moins d'un facteur deux). La concentration maximale en éthylbenzène (C_8H_{10}) prédite par le modèle se situe autour de 0,15 cm, tandis que les données expérimentales indiquent un profil relativement plat en partant de la surface du brûleur jusqu'à 0,35 cm. La fraction molaire mesurée présente un écart de moins d'un facteur deux avec celle calculée. Le styrène (C_8H_8) mesuré expérimentalement montre un pic de concentration de 10 ppm se produisant autour de 0,35 cm, tandis que le modèle prédit un pic de concentration de 5 ppm environ à 0,20 cm. Le modèle a permis de prédire le styrène avec un écart maximal d'un facteur deux tout le long de la flamme. Le Phénylacétylène (C_8H_6) est sous-estimé par un facteur trois à quatre tout au long de la zone des gaz brûlés. Le profil de fraction molaire du phénanthrène ($C_{14}H_{10}$) est raisonnablement prédit par le modèle dans la zone des suies. Le modèle prévoit raisonnablement les concentrations expérimentales de l'anthracène ($C_{14}H_{10}$) dans la zone où les suies sont présentes. Concernant l'acénaphthylène ($C_{12}H_{10}$) et le pyrène, le mécanisme sous-prédit leur concentration d'un facteur 10 tout au long de la flamme. Les concentrations expérimentales en o-xylène sont raisonnablement prédites dans la région proche de la surface du brûleur jusqu'à environ 0,35 cm. Toutefois, le modèle indique un pic de concentration en o-xylène se situant autour de 0,15 cm, tandis que l'expérience montre un profil de fraction molaire plat. Le modèle surestime la concentration en o-xylène par un facteur de 5 à 10, dans la zone des gaz brûlés. La concentration expérimentale du biphenyle ($C_{12}H_{10}$) est systématiquement sous-estimée d'environ un facteur trois à partir de 0,20 cm au-dessus de la surface du brûleur et au-delà. Le modèle sous-estime le profil de fraction molaire expérimental du fluoranthène d'environ un facteur 500.

Marinov et al.^[4] ont expliqué les voies de formation des produits d'oxydation dans le schéma réactionnel du n-butane en condition de flamme riche, comme le montre la Figure 5. Ces voies réactionnelles sont proposées pour servir de base sous-jacente pour les composés aromatiques, les HAP et la croissance des particules de suie.

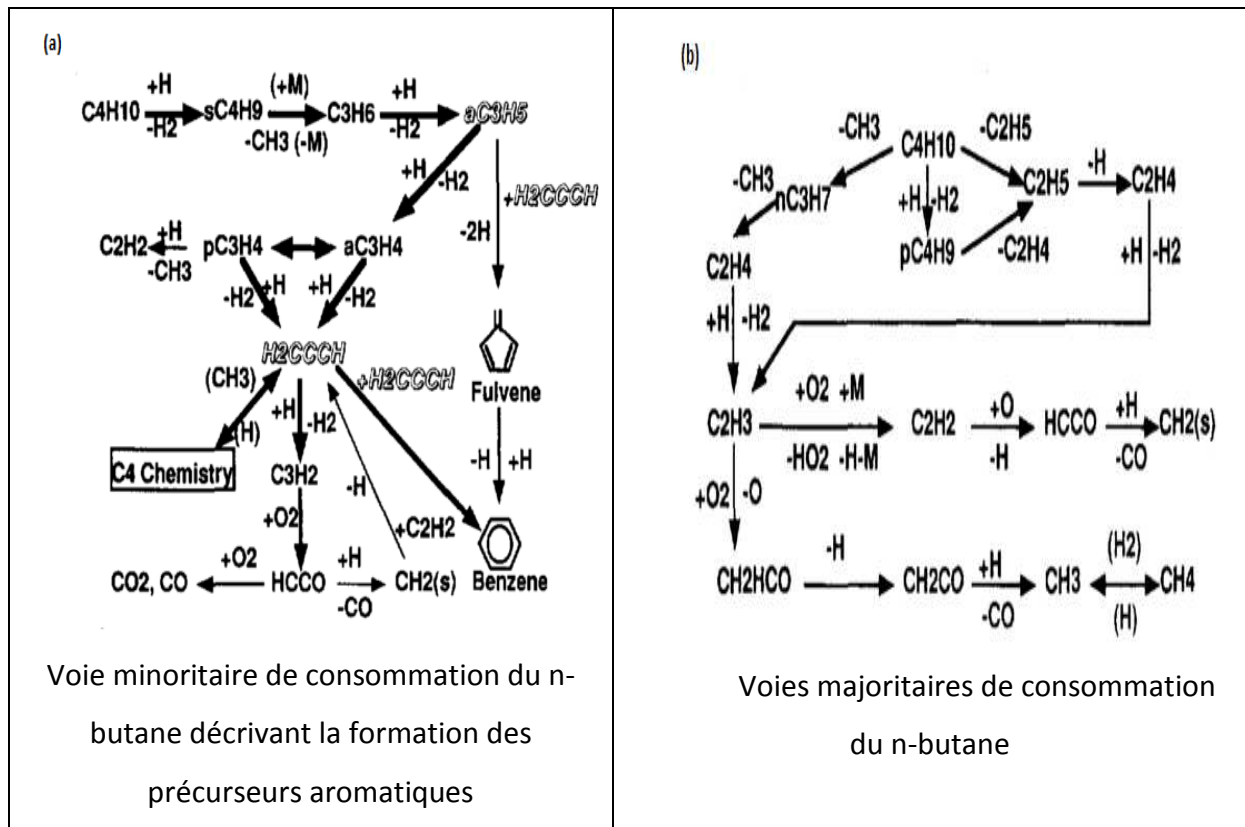


Figure 5 : Schéma des voies de réaction pour les séquences de réactions conduisant aux (a) espèces aromatiques et (b) aux produits d'oxydation aliphatiques qui se produisent au cours de l'oxydation du n-butane ($\Phi = 2,6$ et $P = 1 \text{ atm}$)^[4].

La voie principale de formation des précurseurs aromatiques dans la flamme de n-butane est représentée sur la Figure 5.a. Cette voie est décrite par l'abstraction d'un atome d'hydrogène par un atome d'hydrogène à partir du n-butane pour former le radical but-2-yle (sC_4H_9) suivie d'une décomposition radicalaire du propène (C_3H_6) et du radical méthyle (CH_3). Le propène est principalement déshydrogéné par des atomes H et conduit à la production de radicaux allyles (aC_3H_5) et propargyles (H_2CCCH) stabilisés par résonance. Ces radicaux jouent un rôle important dans la formation d'espèces aromatiques. La Figure 5.b représente la formation des composés aliphatiques de faible poids moléculaire et l'oxydation d'une grande partie des sous-produits. Le n-butane se décompose en radicaux but-1-yle (pC_4H_9), n-propyle (nC_3H_7), méthyle (CH_3), et d'éthyle (C_2H_5), et à leur tour, ces radicaux sont principalement éliminés par les réactions indiquées dans la Figure 5.b.

Inal et al. (2003)^[5] ont mené une étude sur la formation des suies sur des flammes riches de plusieurs hydrocarbures. La formation des suies dans des flammes prémélangées

de méthane, d'éthane, de propane et de butane a été étudiée à trois richesses différentes. La taille des particules de suie, la densité, et la fraction volumique des suies ont été déterminées en utilisant des techniques classiques de mesure de diffusion de la lumière. Les données expérimentales ont révélé que les propriétés physico-chimiques des suies étaient sensibles au type de combustible et à la richesse. L'augmentation de la richesse augmente la quantité de suie formée quelque soit l'hydrocarbure étudié. Les résultats obtenus dans les flammes de méthane ont montré que les diamètres de particules les plus grands sont obtenus à des distances les plus éloignées du brûleur. Les diamètres de particule des flammes sont liés à la structure du combustible ; ils diminuent quand le nombre de carbone renfermé dans l'hydrocarbure utilisé augmente.

Une illustration du système expérimental utilisé par Inal et al. (2003)^[5] est montrée sur la Figure 6.

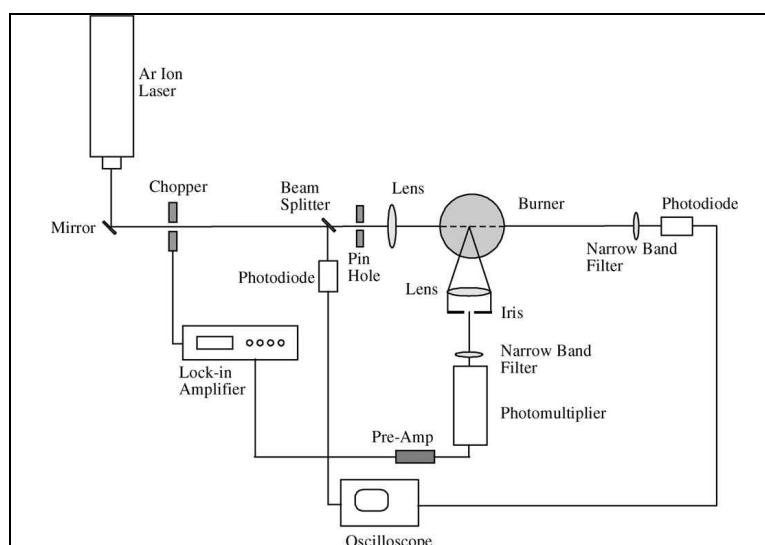


Figure 6 : Dispositif expérimental (Inal et al. (2003)^[5])

Les flammes plates pré-mélangées à pression atmosphérique, de fuel/O₂/Ar ont été stabilisées sur un brûleur avec un poreux en bronze d'un diamètre de 50 mm. L'argon a également été utilisé en tant que gaz de garde pour protéger les flammes de l'air environnant. La pureté des gaz utilisés dans cette étude était de 99,99% (Matheson, Rancho Cucamonga, CA). Les débits des gaz réactifs ont été contrôlés et calibrés par un débitmètre massique (Modèle 247C, MKS). La garde d'argon a été réglée par un rotamètre calibré. Le diamètre des particules de suie, la densité et la fraction volumique des suies ont été déterminés en utilisant la mesure de la diffusion de la lumière et par des mesures

d'extinction. La source de lumière utilisée était un laser argon accordable avec une longueur d'onde de 514,5 nm et 1,0 W de puissance (Spectra Physics, 2037). Un photomultiplicateur (PMT) (Hamamatsu, R1463) a été utilisé pour mesurer l'intensité relative de la fraction de la lumière incidente dispersée à 90° par les particules de suie dans les flammes étudiées. La lumière transmise est mesurée avec une photodiode (Hamamatsu, 51336-BQ) et enregistrée avec un oscilloscope. Deux dispositifs ont été utilisés pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit : (1) des filtres passe-bande ont été placés en face de la photodiode et du PMT ; (2) La lumière incidente du laser était hachée à une fréquence de 1000 Hz et le signal du PMT était lu avec un amplificateur lock-in (EG & G 5205) et était synchronisé avec le hacheur. La taille des particules de suie, la densité, et la fraction volumique ont été mesurées en supposant que les particules mono-dispersées avaient un indice de réfraction de 1,54-0.58i.

Les mesures de température ont été obtenues avec un thermocouple de 0,15 mm Pt-13% Rh / Pt revêtu d'un oxyde de silicium (Omega Engineering Inc.). Après chaque mesure, le thermocouple a été retiré de la flamme et les suies accumulées ont été brûlées en utilisant un petit chalumeau de propane. Les profils de température rapportés dans cette étude n'ont pas été corrigés des pertes par rayonnement. Les profils de température et de suie ont été obtenus par le déplacement vertical du brûleur vers le haut ou vers le bas. La précision de la position associée à ces mesures a été estimée à 0,2 mm.

Dans le Tableau 1 sont regroupées les conditions expérimentales de stabilisation des différentes flammes d'hydrocarbures prémélangées étudiées par les auteurs.

Dans les flammes de méthane, d'éthane, de propane, et de butane les débits volumiques des gaz ont été maintenus constants à 1,88 ; 1,71 ; 1,20 ; et 1,07 L/min, respectivement. La dilution de l'argon a été maintenue à 45% dans toutes les flammes.

L'écart au pic de température était de 5 K, 15 K, 20 K et 50 K pour les flammes de méthane, d'éthane, de propane et de butane, respectivement (Figure 7).

| Richesse | | Méthane | Ethane | Propane | Butane |
|----------|-----------------------|---------|--------|---------|--------|
| 2.4 | $X_{combustible}$ (%) | 29,98 | 22,38 | 17,83 | 14,82 |
| | X_{O_2} (%) | 25,04 | 32,59 | 37,15 | 40,17 |
| | X_{Ar} (%) | 44,98 | 45,03 | 45,02 | 45,01 |
| | Débit total (lpm) | 6,27 | 7,64 | 6,73 | 7,22 |
| 2.5 | $X_{combustible}$ (%) | 30,57 | 22,92 | 18,32 | 15,29 |
| | X_{O_2} (%) | 24,39 | 32,04 | 36,64 | 39,71 |
| | X_{Ar} (%) | 45,04 | 45,04 | 45,04 | 45,00 |
| | Débit total (lpm) | 6,15 | 7,46 | 6,55 | 7,00 |
| 2.6 | $X_{combustible}$ (%) | 31,07 | 23,46 | 18,81 | 15,71 |
| | X_{O_2} (%) | 23,97 | 31,55 | 36,21 | 39,35 |
| | X_{Ar} (%) | 44,96 | 44,99 | 44,98 | 44,93 |
| | Débit total (lpm) | 6,05 | 7,29 | 6,38 | 6,81 |

Tableau 1 : Conditions expérimentales des flammes d'hydrocarbures prémélangées^[5].

Les fractions volumiques de suie ont atteint la valeur de $3,08 \cdot 10^{-7}$, $3,84 \cdot 10^{-7}$, $8,78 \cdot 10^{-7}$, $10,36 \cdot 10^{-7}$ dans les flammes de méthane, d'éthane, de propane et de butane, respectivement, à la richesse de 2,6 (Figure 8).

Comparées aux autres flammes, les flammes de méthane ont montré des diamètres de particules plus grands aux distances éloignées de la surface du brûleur et les flammes de n-butane les plus petits. Les diamètres de particule des flammes d'éthane et de propane sont identiques pour des distances éloignées du brûleur et pour toutes les richesses étudiées par les auteurs. Elles sont comprises entre les diamètres de particule des flammes de n-butane et de méthane (Figure 9).

Les auteurs ont également remarqué que la densité de suie était en étroite corrélation avec le nombre de carbone présent dans le combustible. Effectivement, la Figure 10 montre que la densité de suie augmente avec le nombre de carbone présent dans le combustible.

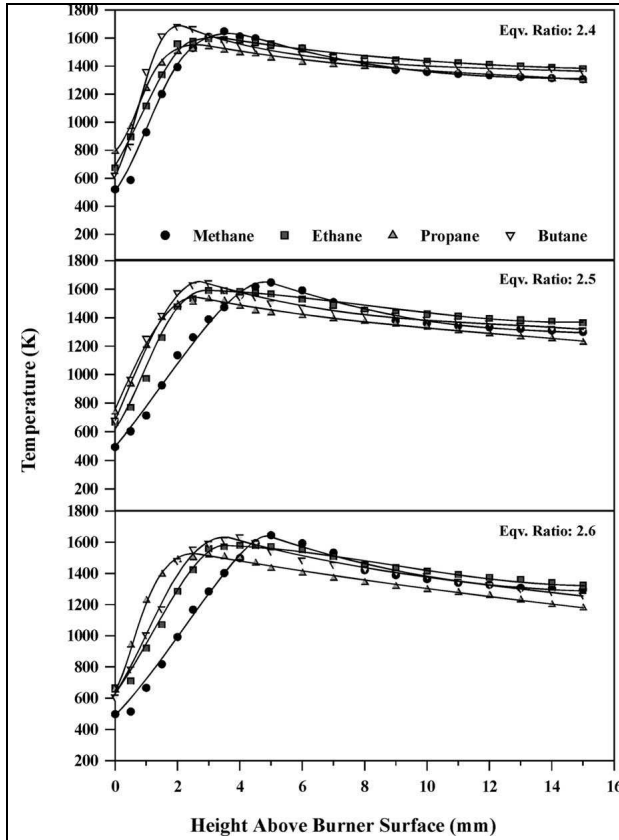


Figure 7 : Températures de flammes^[5].

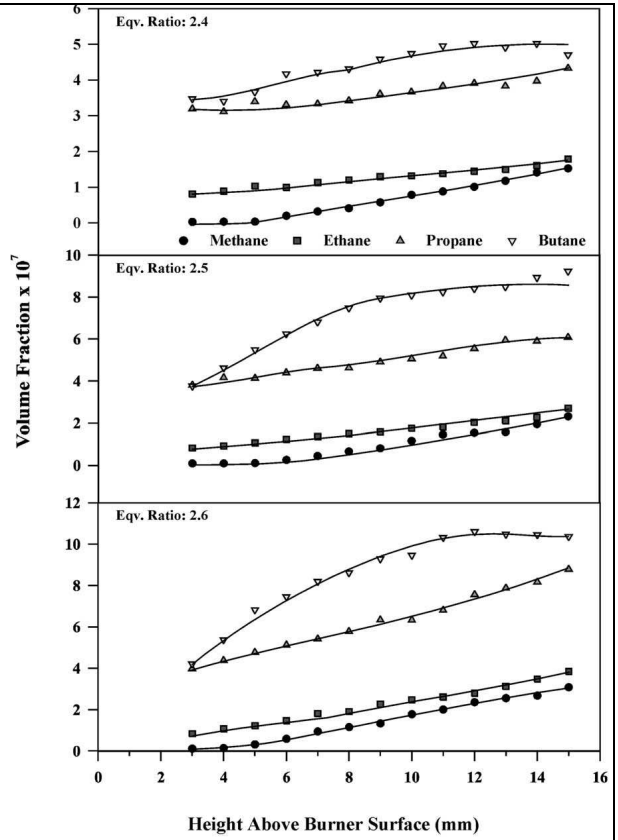


Figure 8 : fractions volumiques des suies^[5].

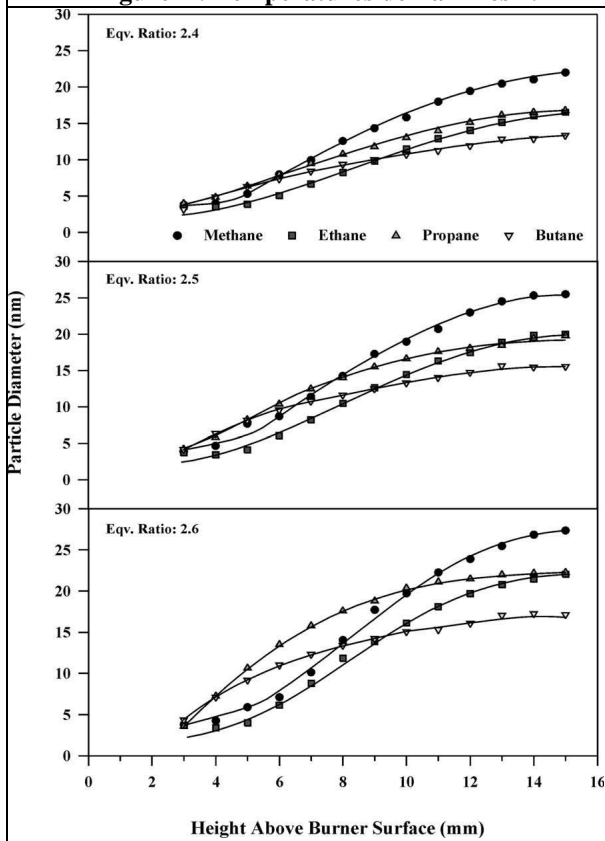


Figure 9 : Diamètres des particules de suie^[5].

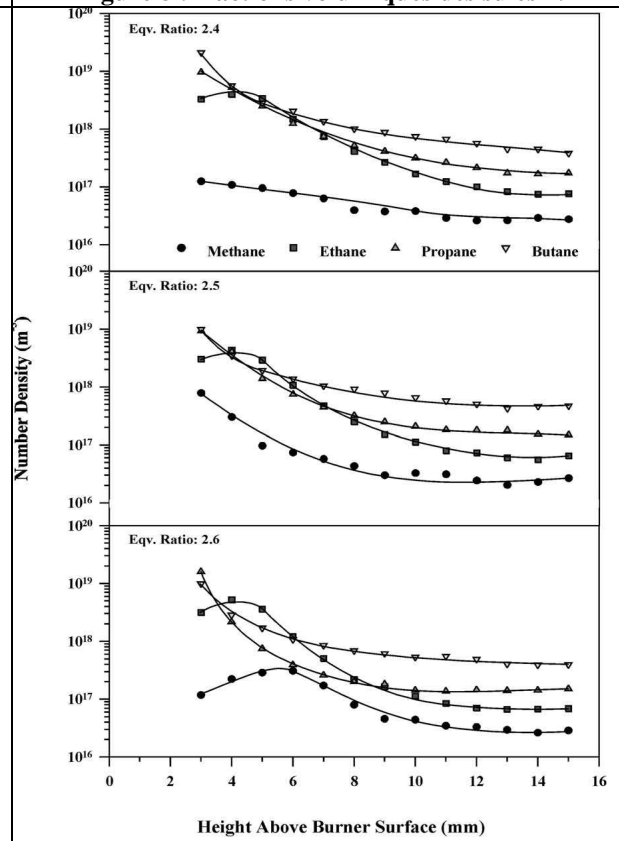


Figure 10 : Densités des suies^[5].

Oßwal et al. (2011)^[6] ont étudié des flammes plates de prémélange riches des isomères du butane dans les mêmes conditions de dilution ($\Phi=1,71$; 15,7% butane/ 59,5% oxygène/ 24,8% argon) et stabilisées à basse pression (30 Torr). Ils ont utilisé deux spectromètres de masse à faisceau moléculaire (MBMS) indépendants pour l'obtention des données quantitatives sur des espèces chimiques présentes dans les flammes. Les deux bases de données ont été obtenues, d'une part avec un spectromètre de masse à ionisation électronique (EI-MBMS) ayant une haute résolution en masse, et d'autre part un spectromètre de masse à photo-ionisation (PI-MBMS) possédant une haute résolution en énergie. Les échantillons gazeux ont été prélevés à l'aide d'une sonde en quartz. Les auteurs ont utilisé des brûleurs différents selon le type de spectromètre utilisé. Le PI-MBMS a été associé à un brûleur commercial de type McKenna en acier inoxydable (60 mm de diamètre) tandis que l'EI-MBMS, a été associé à un brûleur « fait maison » avec un poreux en bronze.

Les profils de température des flammes de butane ont été obtenus par des mesures de Fluorescence Induite par Laser (LIF) du monoxyde d'azote (NO). Les flammes ont étéensemencées par un faible pourcentage volumique de NO (<0,5%). Les profils de température ont été mesurés en l'absence de la sonde dans la flamme. Cependant, les auteurs ont pris en compte l'effet de la sonde sur la température de flamme en présentant des profils de température décalés permettant de mieux comparer des résultats expérimentaux avec la modélisation cinétique détaillée (Figure 11).

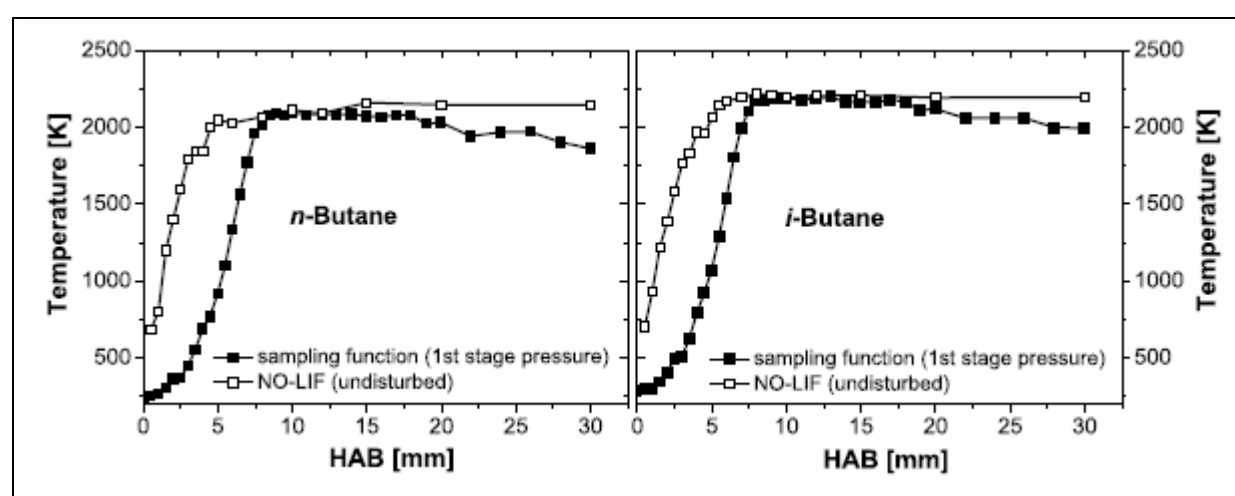
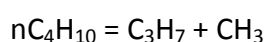
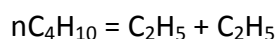


Figure 11 : Profils de température pour la flamme de n-butane et d'iso-butane^[6].

Les auteurs ont pu analyser 35 espèces dans les deux flammes et les comparer à leur modèle cinétique. Globalement, un bon accord a été trouvé entre le modèle et l'expérience. Les profils de fraction molaire des espèces majoritaires sont très bien reproduits par le modèle alors que la plupart des profils de fraction molaire des espèces intermédiaires montrent un écart d'un facteur deux entre la modélisation et les résultats expérimentaux. En général, le mécanisme a tendance à sous-estimer les espèces stables et à surestimer les espèces réactives. Le mécanisme prédit correctement l'allure et la position des pics des profils de concentration obtenus dans les deux flammes lorsque l'on prend en compte le profil décalé de la température.

Oβwal et al.^[6] ont présenté des schémas cinétiques représentant les voies de consommation des deux isomères du butane dans leurs conditions opératoires (Figure 12). La séquence réactionnelle du n-butane est tout d'abord initiée par l'abstraction d'un atome d'hydrogène pour former les radicaux but-1-yle (1-C₄H₉) et but-2-yle (2-C₄H₉) qui subissent des β-scission pour former des intermédiaires en C3 et C2. Les deux radicaux constituent la source principale de l'éthylène (C₂H₄). Ce dernier contrôle la formation de l'acétylène (C₂H₂). Ces espèces peuvent par la suite s'oxyder pour former le formaldéhyde (CH₂O), le radical formyle (HCO) et par la suite le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂). On peut observer deux autres voies réactionnelles de consommation du n-butane par sa décomposition directe :



L'analyse des voies réactionnelles a fait apparaître quelques différences entre l'oxydation du n-butane et d'iso-butane. La consommation de l'iso-butane par l'abstraction d'un atome d'hydrogène forme les radicaux tertio-butyle (t-C₄H₉) et iso-butyle (i-C₄H₉). Les radicaux i-C₄H₉ se décomposent majoritairement par β-scission pour former le propène (C₃H₆). D'autres réactions impliquent plusieurs intermédiaires en C3 et C2 menant à la formation de l'acétylène (C₂H₂) et du radical ketényle (HCCO), qui à leur tour, en s'oxydant, produisent le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. La décomposition thermique de l'iso-butane, menant à la formation des radicaux iso-propyles (iC₃H₇) et méthyles (CH₃), participe de manière négligeable à sa consommation.

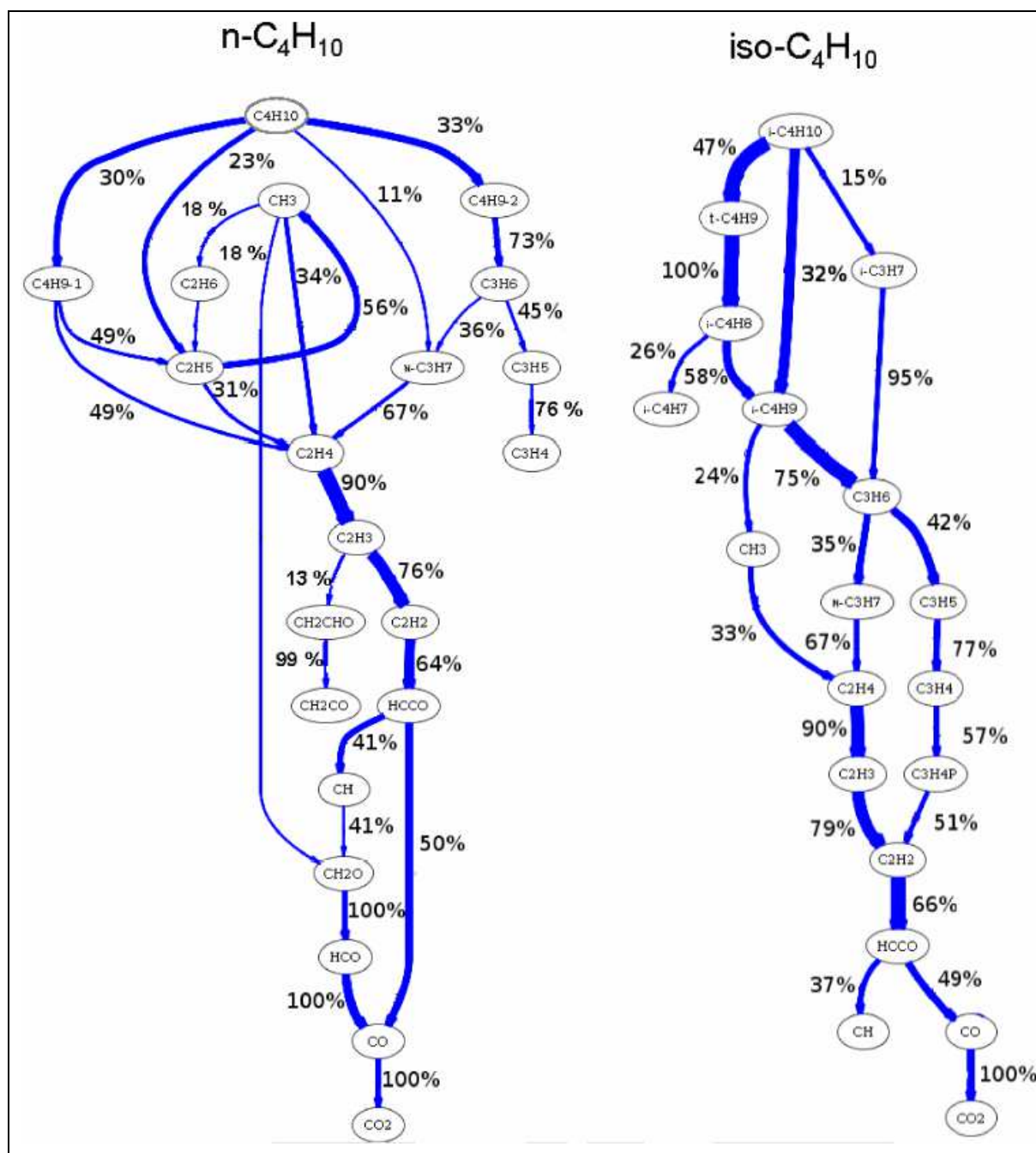


Figure 12 : Voies réactionnelles pour les flammes d'isomères de butane^[6].

1.1.2. Cas des flammes de diffusion

Sunderland et al.(1996)^[7] ont mené une étude sur la formation des suies en flamme de diffusion. Le processus de formation des suies a été étudié le long des axes des flammes laminaires de diffusion d'éthane, de propane, de n-butane, d'éthylène, de propène et de

but-1,3-diène dans l'air à des pressions allant de 187 jusqu'à 742 Torr. Les mesures comprenaient les fractions volumiques de suie, la température, la structure des suies et les concentrations des espèces gazeuses majeures. La formation des suies a commencé quand les températures ont atteint environ 1250 K et lorsque la décomposition du carburant a formé l'acétylène, et s'est terminée lorsque les concentrations d'hydrocarbures sont devenues faibles à une richesse locale d'environ 1,14. La vitesse de croissance des suies était plus élevée que les observations antérieures au sein des flammes de diffusion et prémélangées d'acétylène.

Les températures ont été mesurées par émission dans les régions où les suies étaient présentes et en utilisant des thermocouples dans les régions où les suies étaient absentes. Les mesures par thermocouple (Pt/Pt-10% Rh ayant un diamètre de 270 μm) ont été corrigées des pertes par rayonnement. Une mesure de température sur le plan expérimental avait une incertitude (95% de confiance) de moins de 50 K.

La structure des suies a été étudiée par échantillonnage thermophorétique et après observation par microscope à transmission électronique (TEM) dont la résolution est de 2 nm. La composition des gaz a été mesurée par analyse en chromatographie gazeuse après échantillonnage de la flamme au moyen d'une sonde en acier inoxydable refroidie, ayant un orifice de diamètre de 2,1 mm. Les particules de suie qui se sont déposées sur les parois de la sonde ont été périodiquement éliminées par rinçage avec de l'air. Les espèces gazeuses résolues par l'analyse comprennent le diazote (N_2), le dioxygène (O_2), le monoxyde et dioxyde de carbone (CO et CO_2), l'eau (H_2O), le dihydrogène (H_2), le méthane (CH_4), l'acétylène (C_2H_2), l'éthylène (C_2H_4), l'éthane (C_2H_6), le propane (C_3H_8), le propène (C_3H_6), le n-butane (nC_4H_{10}) et le but-1,3-diène ($1,3\text{-C}_4\text{H}_6$).

Les mesures de structure de flamme et des suies le long de l'axe de la flamme de n-butane/air à la pression atmosphérique sont illustrées sur la Figure 13. Les propriétés montrées comprennent, le diamètre des particules (d_p), la fraction volumique de suie (f_s), le nombre de particules par unité de volume (n_p), la fraction massique du mélange gazeux (f), la température (T), et la fraction molaire des espèces gazeuses principales (X_i), tracées en fonction de la distance à la surface du brûleur.

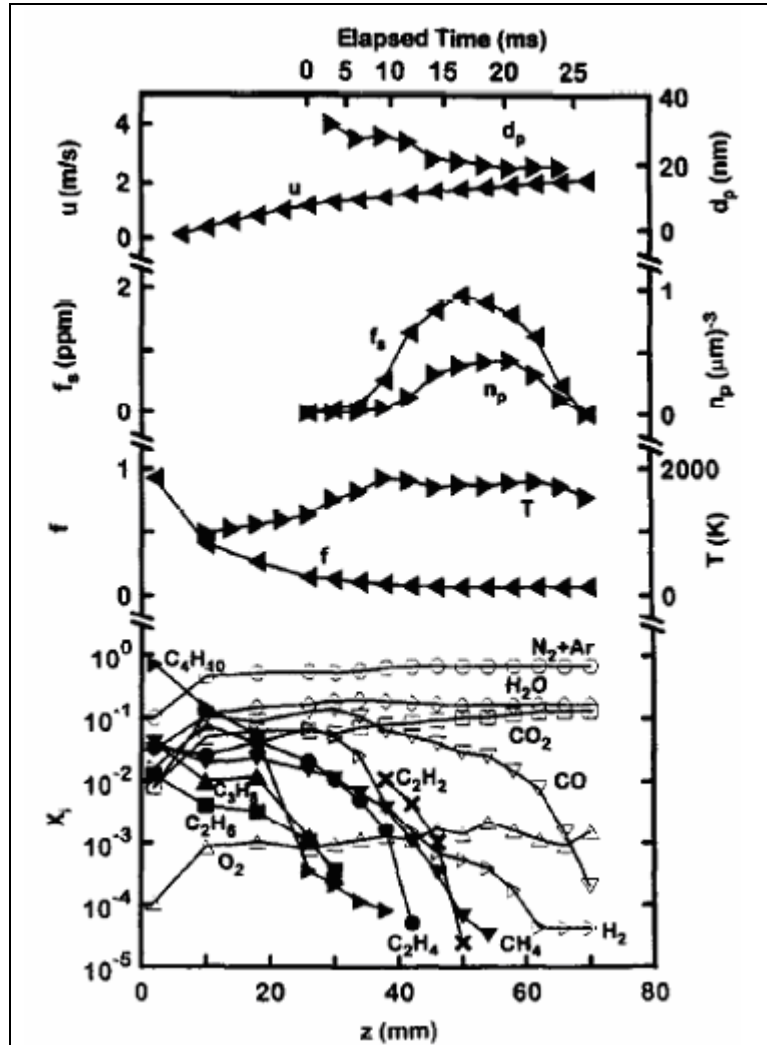


Figure 13 : Propriétés de la flamme et des suies le long de l'axe de la flamme n-butane/air à pression atmosphérique^[7].

Les conclusions majeures tirées par les auteurs sont les suivantes. A l'instar des résultats antérieurs pour les flammes de diffusion laminaire acétylène/air, l'importance de la nucléation et de la croissance des suies commence à une température d'environ 1250 K, où l'acétylène est détectable, et s'achève lorsque les concentrations d'hydrocarbures deviennent faibles. Les vitesses de croissance des suies de cette étude étaient plus grandes que celles observées antérieurement dans les flammes de diffusion acétylène/air, lorsqu'elles sont corrélées uniquement en termes de concentrations d'acétylène. Selon les auteurs, ce comportement peut être attribué à d'autres voies parallèles de croissance des suies en impliquant d'autres hydrocarbures légers ou à la modification de la réactivité de surface des suies due à la présence de ces hydrocarbures. En revanche, les vitesses de croissance des suies et les vitesses de nucléation des suies présentées dans cette étude sont

en accord avec les observations antérieures en flammes laminaires de diffusion d'acétylène/air, et ont été corrélées comme une réaction du premier ordre par rapport à l'acétylène avec une énergie d'activation de 35 kcal.mol^{-1} .

McEnally et al. (1998)^[8] ont étudié des flammes de diffusion produisant des suies. Ces flammes qui ont été stabilisées à pression atmosphérique étaient composées d'un mélange méthane/airensemencées avec 7400 ppm de but-1,3-diène, de but-1-ène, d'iso-butène et de n-butane. Les auteurs ont pu mesurer les profils de fraction molaire radiaux de 24 espèces hydrocarbonées de C1 à C12. Les mesures ont été réalisées par spectrométrie de masse après prélèvement d'un volume gazeux par une micro-sonde.

Les résultats ont montré que l'ensemencement de la flamme avec ces espèces en C4 favorise la formation des composés aromatiques et des particules de suie. McEnally et al.^[8] attribuent ces observations à la conversion de ces additifs en précurseurs aromatiques et excluent un effet de la température ou d'une augmentation de la concentration des atomes d'hydrogène. Les espèces hydrocarbonées en C3 sont favorisées par la combustion de l'iso-butène et du but-1-ène, tandis que la présence du but-1,3-diène favorise la formation d'espèces en C4 dans ces flammes. Enfin, la voie de formation principale du premier cycle aromatique est attribuée à la recombinaison des radicaux propargyles, et aux réactions de l'acétylène avec les radicaux but-1,3-diényle ($n\text{-C}_4\text{H}_5$) et/ou but-1-ène-3-yne-2yle ($n\text{-C}_4\text{H}_3$). Les auteurs confirment donc le rôle majeur des espèces hydrocarbonées en C3 et C4 dans la formation des HAP et des suies.

I.2. Etude de l'oxydation des hydrocarbures en C4 en réacteurs

I.2.1. Cas du réacteur à écoulement laminaire

Cathonnet et al. (1981)^[9] ont réalisé une étude expérimentale et de modélisation sur l'oxydation du propane et du n-butane aux environs de 1000 K entre 750 et 4500 Torr. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur à écoulement laminaire en quartz pour des

mélanges très dilués (moins de 2% de carburant en volume), pour des richesses allant de 0,05 à 25. L'échantillonnage de la zone de réaction chimique a permis la quantification des principaux produits (éthylène (C_2H_4), propène (C_3H_6), méthane (CH_4), dihydrogène (H_2), monoxyde de carbone (CO), éthane (C_2H_6)). Les auteurs ont suggéré que la concentration en oxygène initiale a très peu d'influence sur les rendements d'éthène et de propène excepté pour de très faibles richesses, mais une influence notable sur les rendements de méthane. Un modèle numérique intégrant une cinétique chimique détaillée et les effets thermiques a été proposé pour interpréter les observations expérimentales. Le mécanisme réactionnel utilisé s'est avéré capable de prédire la plupart de leurs propres résultats expérimentaux. Les étapes les plus importantes dans ce mécanisme détaillé ont été identifiées et assemblées dans un schéma simplifié (Figure 14).

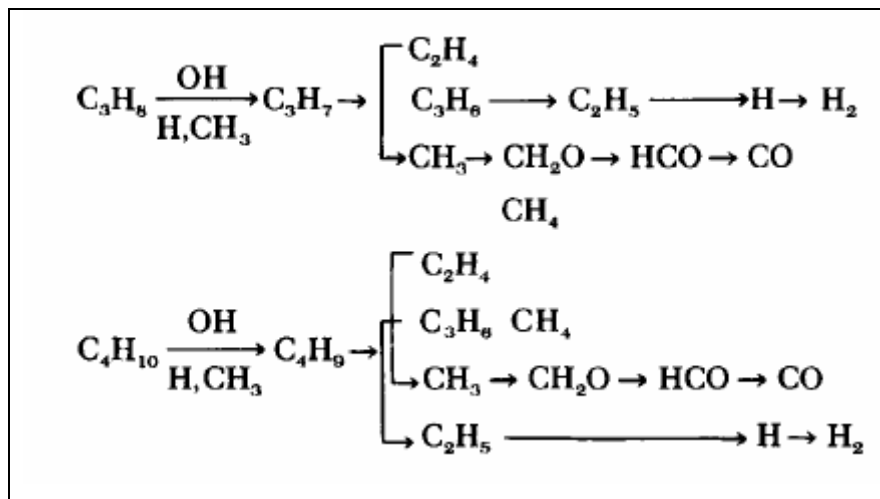


Figure 14 : Schéma simplifié de l'oxydation du propane et du n-butane en réacteur à écoulement laminaire^[9].

1.2.2. Cas du réacteur parfaitement agité

Wilk et al. (1995)^[10] ont mené une étude expérimentale de l'oxydation du n-butane dans la zone du Coefficient Négatif de Température (CNT). L'étude expérimentale a été réalisée à l'aide d'un réacteur parfaitement agité pour un système riche en combustible ($\phi = 3,25$) n-butane/ O_2/N_2 à une pression totale de 550 Torr. La température de la réaction initiale a été variée de 554 à 737 K englobant la région CNT. Les résultats expérimentaux indiquent une zone de CNT se situant aux environs de 640 et 695 K, ainsi qu'un changement

dans la nature des intermédiaires réactionnels et des produits dans cette région. Sur la base des résultats expérimentaux, ils ont présenté un mécanisme du n-butane pour décrire les phénomènes observés. Le mécanisme est compatible avec les résultats expérimentaux et prédit raisonnablement le coefficient négatif de température et le déplacement de la distribution des produits avec la température. Ils ont suggéré que les espèces oxygénées (monoxyde et dioxyde de carbone, formaldéhyde (CH_2O), acétaldéhyde (CH_3CHO) et méthanol (CH_3OH)) dominaient les intermédiaires hydrocarbonés (méthane, éthène, éthane, propène et isomères du butène) et les produits à basse température, alors que les alcanes et les alcènes étaient les premières espèces hydrocarbonées produites au niveau des températures intermédiaires.

Chakir et al. (1989)^[11] ont réalisé une étude expérimentale et de modélisation de l'oxydation du n-butane dans un réacteur auto-agité. Des mesures expérimentales ont été faites dans la gamme de température 900-1200 K, à des pressions allant de 1 à 10 atm, et pour des richesses allant de 0,15 à 4,0. Le mécanisme qu'ils ont développé est composé de 344 réactions réversibles et de 51 espèces. Une bonne concordance entre les concentrations calculées et mesurées des espèces chimiques majeures (monoxyde et dioxyde de carbone, éthène, propène, but-1-ène, méthane, éthane) a été obtenue. Les chemins réactionnels majeurs pour le n-butane, la consommation et la formation des produits principaux ont été identifiés. La réaction d'abstraction d'hydrogène par un atome d'hydrogène à partir du n-butane, a été identifiée comme étant la voie de consommation principale du n-butane pour former le but-1-ène et le but-2-ène. Cette étude a montré que la pression et la richesse avaient une influence sur ces différentes réactions. L'augmentation de la richesse favorise fortement la formation du méthane. Le même mécanisme a également été utilisé pour prédire les délais d'auto-inflammation expérimentaux du n-butane mesurés derrière l'onde de choc réfléchi. Un très bon accord entre le modèle et l'expérience a été obtenu.

En 2000 Dagaut et al.^[12] ont étudié expérimentalement et par modélisation la possibilité de réduire le monoxyde d'azote (NO) par la combustion du n-butane en réacteur parfaitement agité entre 1100 et 1450 K à 760 Torr, pour des richesses allant de 0,68 à 2. Les analyses des échantillons gazeux prélevés par microsonde en quartz dans le réacteur ont été

réalisées par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les expériences ont été réalisées à un temps de séjour fixe ($t_s=0,16s$) et dans un domaine de température allant de 1000 à 1400 K. La quantité de NO ajoutée varie de 0 à 1000 ppm. Cette étude a montré que la réduction du NO est favorisée à haute température et par des conditions moyennement riches en combustible. Le mécanisme développé dans cette étude (892 réactions réversibles impliquant 113 espèces), prédit raisonnablement les données expérimentales et a tendance à sur-estimer légèrement la formation du cyanure d'hydrogène (HCN). Les auteurs rapportent, que la réduction du monoxyde d'azote par le n-butane intervient majoritairement par des réactions impliquant le radical HCCO comme le montre la Figure 15.

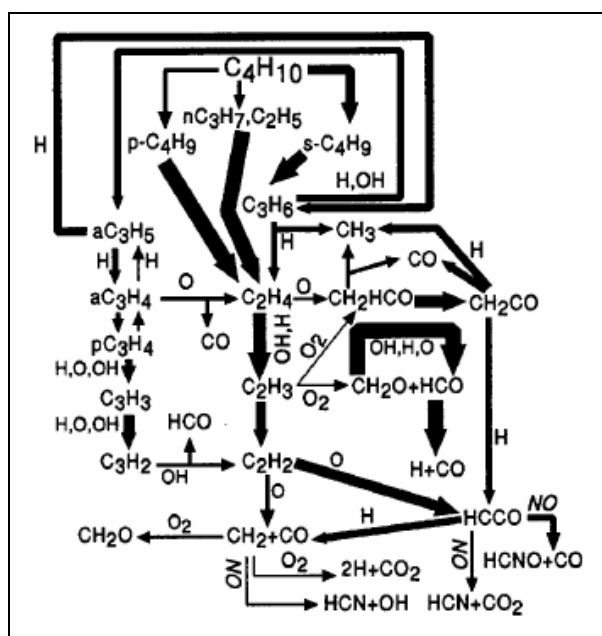


Figure 15 : Voies principales de réduction du monoxyde d'azote par le n-butane à 760 Torr^[12].

En 2000^[13] le même groupe a étudié expérimentalement et par modélisation la réduction du monoxyde d'azote (NO) par l'oxydation de l'iso-butane en réacteur parfaitement agité entre 1100 et 1450 K à 760 Torr, pour des richesses allant de 0,75 à 2. Les produits d'oxydation observés sont le monoxyde et le dioxyde de carbone, le méthane, l'iso-butène, le formaldéhyde, l'éthène, le propène, l'éthane et l'acétylène. Les fractions molaires calculées par le mécanisme développé pour cette étude (979 réactions réversibles et 130

espèces) sont généralement en bon accord avec celles déterminées expérimentalement à l'exception du méthane dont la fraction molaire est surestimée à des températures supérieures à 1250 K. La réduction du monoxyde d'azote est favorisée à haute température et est maximale légèrement au-dessus des conditions stœchiométriques. Après analyse des chemins réactionnels ; il s'est avéré que la réduction de NO par l'oxydation de l'iso-butane (Figure 16) et du n-butane (Figure 15) est identique, c'est à dire que celle-ci intervient majoritairement par des réactions impliquant le radical HCCO.

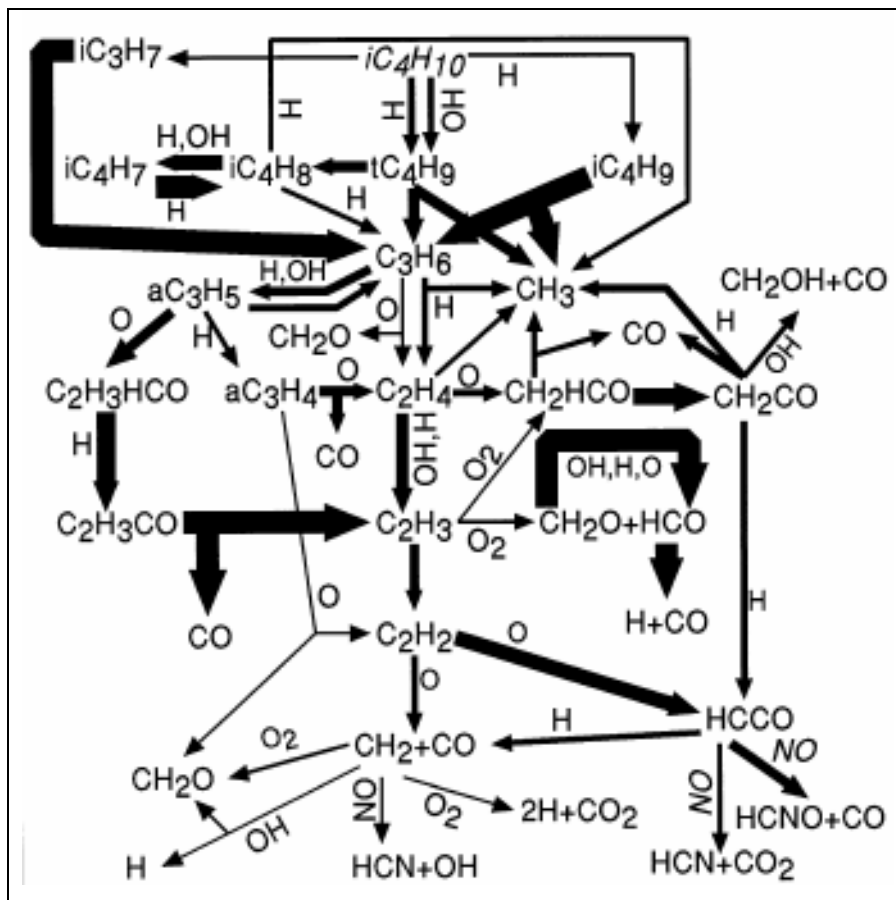


Figure 16 : Voies principales de réduction du monoxyde d'azote par l'iso-butane à 760 Torr^[13].

Dagaut et Hadj Ali (2003)^[14] ont mené une étude de l'oxydation de la phase gaz d'un mélange de 24,8% d'iso-butane, 39 % de n-butane et 36,2% de propane comme étant représentatif de l'oxydation du GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié). Cette étude a été effectuée dans un réacteur parfaitement agité à 760 Torr, dans un domaine de température s'étendant de 950 à 1450 K et pour des richesses de 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 4. Les profils de fraction

molaires des espèces stables ont été établis en fonction de la température. Les profils de concentration des espèces stables (dioxygène (O_2), dihydrogène (H_2), monoxyde et dioxyde de carbone (CO et CO_2), formaldéhyde (CH_2O), méthane (CH_4), acétylène (C_2H_2), éthylène (C_2H_4), éthane (C_2H_6), allène et propyne (C_3H_4), propane (C_3H_8), propène (C_3H_6), but-1-ène (1- C_4H_8), iso-butène (iC_4H_8), n-butane (nC_4H_{10}) et iso-butane (iC_4H_{10})) ont été obtenus après analyse par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Dagaut et Hadj Ali^[14] ont construit un mécanisme détaillé qui se compose de 827 réactions impliquant la cinétique de 112 espèces chimiques. Globalement, le mécanisme est en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Les auteurs ont réalisé des analyses de chemin réactionnel pour interpréter les résultats et ils ont montré que l'oxydation de ce mélange représentatif de l'oxydation du GPL suit les chemins d'oxydation des alcanes simples.

Plus récemment Barhini et al. (2013)^[15] ont étudié l'oxydation de la phase gaz du n-butane dans un réacteur parfaitement agité à pression atmosphérique pour des températures allant jusqu'à 950 K. Les produits formés lors de l'oxydation du combustible ont été analysés par une méthode optique (continuous wave cavity ring-down spectroscopy (cw-CRDS)) dans le proche infra-rouge. Les auteurs ont aussi complété cette étude par des mesures par chromatographie en phase gazeuse. Les auteurs ont fait une percée majeure dans l'application de la technique cw-CRDS en combustion et dans la quantification de H_2O_2 , qui est une espèce clé dans le développement de l'auto-inflammation. Il a été observé que le profil molaire de H_2O_2 est en excellent accord avec les modèles actuels à basse température, mais que ces modèles surestiment sa concentration à une température plus élevée. Barhini et al.^[15], en faisant appel à l'analyse de sensibilité, ont exclu la possibilité que les réactions se produisant au sein de la phase gaz soient la raison de ce désaccord. En effet, ils ont montré que l'influence des paramètres cinétiques des réactions impliquées dans la consommation et la formation de H_2O_2 sont presque toutes négligeables. Ils ont ainsi soupçonné que la molécule H_2O_2 est détruite par des réactions hétérogènes se produisant sur les parois chaudes du réacteur.

I.3. Données globales des alcanes en C4

On retrouve dans la littérature des mécanismes chimiques de combustion qui s'appuient sur des données globales telles que la vitesse de flamme ou les délais d'auto-inflammation pour étendre leurs validités. Ces grandeurs, qui caractérisent les phénomènes de combustion, sont étroitement liées à la pression, la température, la richesse ainsi qu'à la nature du combustible qui définissent le système réactionnel.

I.3.1. Vitesse de flamme des alcanes en C4

Les vitesses de flamme laminaire atmosphérique de mélanges d'air avec de l'éthylène, du n-butane, du toluène, de l'éthylène/n-butane, éthylène/toluène et du n-butane/toluène ont été expérimentalement étudiées sur une gamme étendue de richesse ($0,5 \leq \phi \leq 1,9$) par Hirasawa et al.(2002)^[16]. Expérimentalement, les vitesses de flamme ont été déterminées en utilisant la vélocimétrie par images de particule (DPIV). La Figure 17 montre que les vitesses de propagation de la flamme d'éthylène/air sont les plus élevées, tandis que les vitesses de propagation de la flamme de toluène sont les plus basses. Les vitesses de flamme du n-butane se situent entre celle de l'éthylène et du toluène et la vitesse de flamme maximale du n-butane est d'environ 40 cm/s. En comparant les valeurs mesurées avec celles calculées par le mécanisme développé par les auteurs (95 espèces et 621 réactions élémentaires), un bon accord a été observé sur toute la plage de richesses. Le modèle sous-estime en revanche, les valeurs rapportées pour les flammes riches n-butane/air. Par rapport aux données expérimentales de Davis et Law (1998)^[17], le modèle montre un très bon accord en milieu riche et a tendance, en revanche, à sur-estimer les données au voisinage de la stœchiométrie et en milieu pauvre.

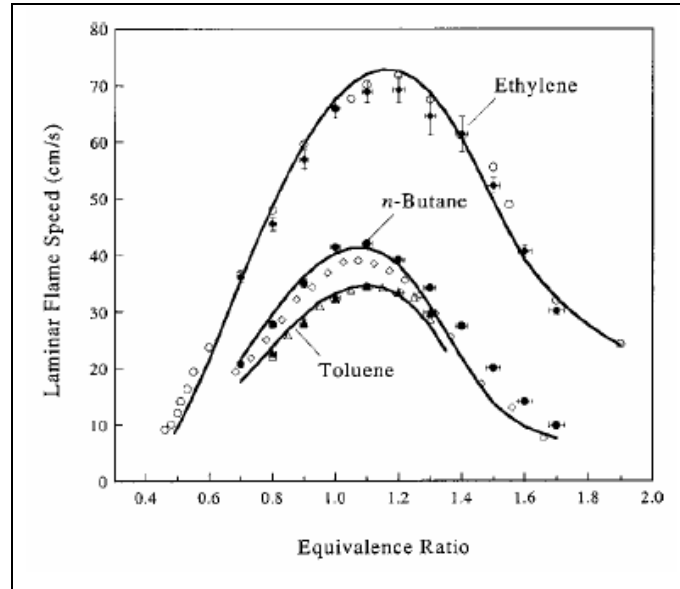


Figure 17 : Vitesses de flamme expérimentales (symboles) et modélisées (ligne) des flammes d'éthylène, de n-butane et de toluène. Les symboles pleins correspondent à l'étude de Hirasawa et al.^[16] et les losanges vides, représentent l'étude de Davis et Law^[17].

Des mesures de vitesses de flamme d'alcane composant le gaz naturel, ont été réalisées par Bosschaart et al (2004)^[18]. Ces mesures ont été effectuées en utilisant la méthode des flux de chaleur (méthode dite adiabatique). Les résultats ont été acquis pour des mélanges de méthane, d'éthane, de propane, de n-butane et d'iso-butane dans l'air et pour des richesses de flammes comprises entre 0,6 et 1,6. Les températures initiales des mélanges de carburant/air étaient de 295 K, excepté pour le méthane pour lequel des mesures jusqu'à 353 K ont également été effectuées, pour des richesses de 0,80 ; 1 et 1,20. Les vitesses de flamme des mélanges stœchiométriques obtenues par la méthode des flux de chaleur et pour une température initiale de 295 K montrent la tendance suivante par ordre croissant :

iso-butane (33,4 cm/s) < méthane (35,7 cm/s) < n-butane (37,1 cm/s) < propane (39,5 cm/s)
< éthane (40,7 cm/s)

Ces observations ont aussi été relevées dans des études antérieures menées par Warnatz et al. (1996)^[19] et Vagelopoulos et al. (1998)^[20]. Concernant, les vitesses de flamme

du méthane obtenues par Bosschaart et al (2004)^[18] à différentes températures initiales pour des richesses 0,80, 1, et 1,20, celles-ci augmentent avec la température.

Les auteurs ont comparé leurs mesures avec celles de Davis et Law (1998)^[17] sur les vitesses de flamme à la fois du n-butane et de l'isobutane, mais aussi avec les mesures et les calculs présentés par Warnatz (1996)^[19] pour le n-butane. Les résultats et les comparaisons sont présentés sur la Figure 18. Les mesures de Warnatz^[19] sont les plus élevées comme dans le cas du méthane, de l'éthane et du propane, tandis que celles de Davis et Law^[17] sont beaucoup plus proches des mesures présentées par Bosschaart et al.^[18] Il est à noter que le procédé de flux thermique (incertitude de $\pm 0,5$ cm/s aux alentours de $\phi = 1$ et de 1,0 cm/s pour les richesses inférieures à 0,7 et supérieures à 1,3) et la méthode utilisée par Davis et Law^[17] (flamme à contre courant) ont produit le même écart entre les vitesses de flamme de n-butane et d'iso-butane.

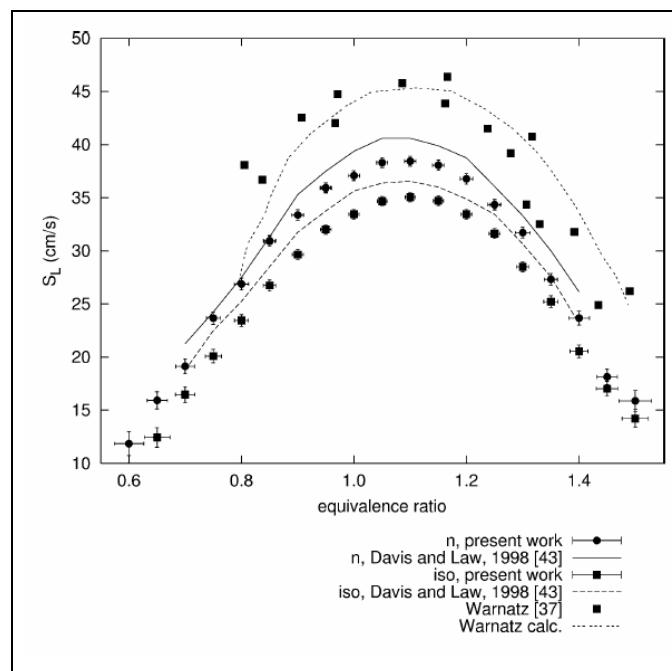


Figure 18 : Vitesses de flamme adiabatiques du n-butane et d'iso-butane.^[18]

Dirrenberger et al. (2011)^[21] ont présenté des nouvelles mesures expérimentales des vitesses de flamme laminaire des composants du gaz naturel, méthane, éthane, propane, n-butane et ainsi que des mélanges binaires et ternaires de ces composés proposés comme substituts pour le gaz naturel. Ces mesures ont été effectuées par la méthode de flux de

chaleur à l'aide d'une flamme plate adiabatique stabilisée sur un brûleur à pression atmosphérique (Figure 19). La composition des mélanges air/hydrocarbure étudiée couvre un large éventail de richesses, de 0,6 à 2,1. D'autres mesures impliquant l'enrichissement du méthane par l'hydrogène (68%) et l'enrichissement de l'air en oxygène (oxy-combustion) ont également été réalisées.

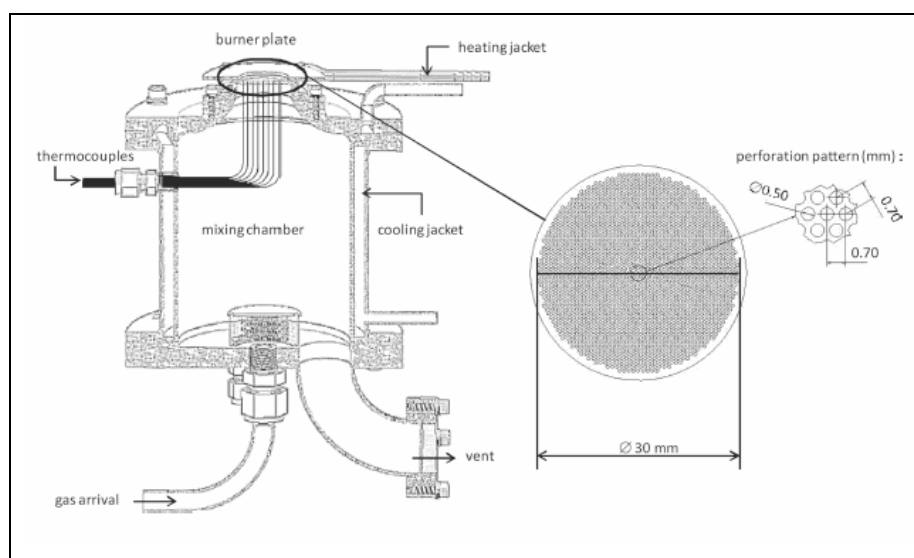


Figure 19 : Schéma du brûleur du LRGP^[21].

En ce qui concerne le n-butane, le maximum de vitesse de flamme est d'environ 39 cm/s, situé entre le méthane et le propane. La Figure 20 montre que les auteurs ont confirmé les données rapportées par Bosschaart et al. (2004)^[18].

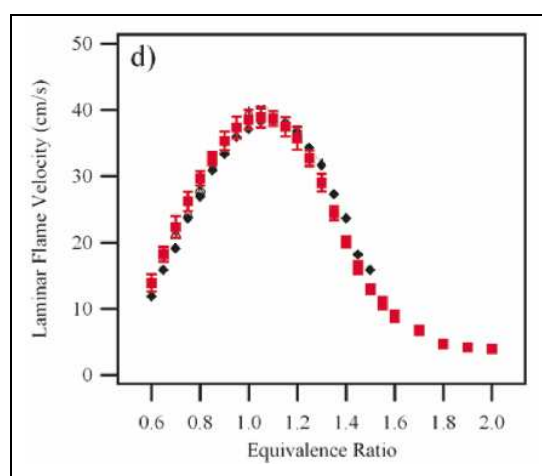


Figure 20 : Mesures expérimentales de vitesses de flamme du n-butane. Les symboles en rouges représentent les données de Dirrenberger et al.^[21] Les symboles en noir représentent les données de Bosschaart et al.^[18]

Cependant, les auteurs ont fait la remarque que les données de la littérature semblent avoir quelques désaccords quant à la vitesse de flamme de n-butane comme l'illustre la Figure 21. Cela peut être expliqué par le fait que les données les plus anciennes ne prennent pas en compte l'effet de l'étirement.

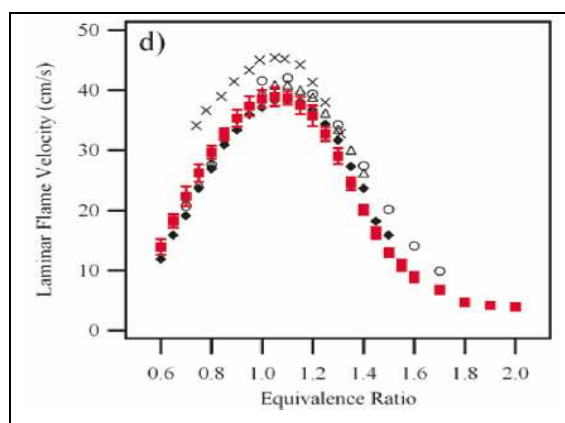


Figure 21 : Illustration de la dispersion des résultats concernant la vitesse de flamme du n-butane selon les auteurs^[21].

X Warnatz (1984)^[22] △ Davis et Law (1998)^[17] ○ Hirasawa (2002)^[16] ◆ Bosschaart (2004)^[18]
 ■ Dirrenberger (2011)^[21]

Un modèle cinétique détaillé a été proposé par Dirrenberger et al. (2011)^[21] en utilisant le logiciel EXGAS^[23] et a conduit à des prédictions satisfaisantes pour les vitesses de flamme du méthane et du n-butane mais le modèle a tendance à les sur-estimer dans le cas de l'éthane et du propane comme l'illustre la Figure 22.

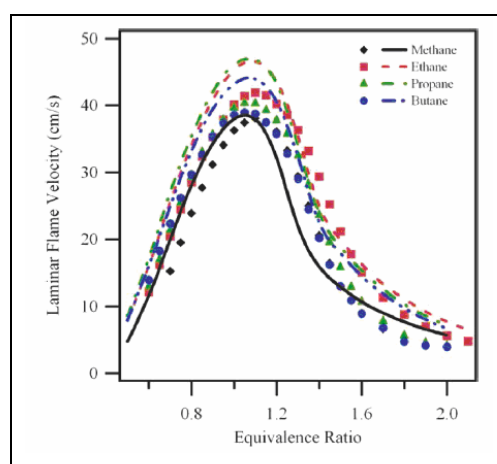


Figure 22 : Vitesses de flamme des mélanges hydrocarbures/air. Points, expériences; lignes, modélisations^[21].

1.3.2. Délais d'auto-inflammation des alcanes en C4 (tube à choc et Machine à Compression Rapide)

Carlier et al. (1990)^[24] ont étudié l'auto-inflammation du n-butane par deux techniques. Premièrement, à pression relativement basse (1350 Torr), dans une flamme en deux stades stabilisée sur un brûleur. L'évolution des espèces stables et des radicaux hydroperoxydes (HO_2) a été entièrement décrite. Ensuite, à des hautes pressions (allant de 10 à 30 Bar), des études ont été menées en MCR afin d'étudier l'évolution des délais d'auto-inflammation avec la température pour des richesses allant de 0,8 à 1,2. Ces résultats expérimentaux ont été comparés avec les prédictions obtenues à partir du mécanisme d'oxydation du n-butane proposé par Pitz et al. (1986)^[25]. Dans une version réduite (45 espèces et 272 réactions), le modèle donne un bon accord avec les principales espèces mesurées (dihydrogène, monoxyde et dioxyde de carbone, eau, méthane, éthène, éthane, propène, propane, but-1-ène, formaldéhyde, méthanol) produites dans la zone réactionnelle d'une flamme en deux stades. Dans sa version complète, il a également prédit le Coefficient Négatif de Température (CNT) observé à haute pression en MCR. Afin d'améliorer la prédiction de la position du CNT les auteurs ont dû modifier les constantes de vitesses associées au mécanisme de basse température.

Minetti et al. (1994)^[26] ont étudié l'oxydation et l'auto-inflammation des mélanges n-butane/air à la stœchiométrie, en mélange pauvre ($\phi = 0,8$), et riche ($\phi = 1,2$) en MCR entre 700-900 K et entre 9-11 Bar. Des informations ont été obtenues concernant la zone de flamme froide et sur les délais d'auto-inflammation. Les profils de certaines espèces majoritaires et minoritaires (méthane, éthène, propène, méthanol, acétaldéhyde, oxirane, but-1-ène, butane, but-2-ène, éthanol, méthyloxirane, 2-propène, propanal, propanone, 2-propène-1-ol, 2,3-diméthylloxirane, éthényloxirane, 2-méthylloxétane, ethyloxirane, tetrahydrofuran, 2-butanol and 2-butène) ont été mesurés au cours des deux étapes du processus d'auto-inflammation. Ils ont suggéré que la présence d'espèces en C4 hétérocycliques pourrait être liée à une isomérisation et à la décomposition des radicaux peroxydes. Les résultats expérimentaux ont été comparés avec les prédictions numériques

d'un modèle d'homogénéité adiabatique basé sur le mécanisme de Pitz et al. (1988)^[27]. Les délais d'auto-inflammation expérimentaux et calculés étaient du même ordre de grandeur. Un accord relativement bon a été également trouvé pour les profils des espèces principales. Par contre, le mécanisme était incapable de reproduire les profils des espèces minoritaires. Les auteurs ont identifié les radicaux OH comme étant responsables de la consommation du n-butane.

Kojima (1994)^[28] a proposé deux versions d'un modèle cinétique chimique détaillé de l'auto-inflammation du n-butane. Les distinctions essentielles entre les deux versions étaient la prise en compte ou non de la réaction bimoléculaire $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, et la sélection des paramètres de vitesse de la réaction $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$ (énergie d'activation négative ou positive à haute pression). Les deux versions ont été évaluées en comparant les délais d'auto-inflammation d'un mélange stœchiométrique obtenus en tube à choc entre 1200-1400 K (représentant la chimie à haute température) et les délais d'auto-inflammation de mélanges pauvres et riches obtenus en MCR entre 720 à 830 K (représentant la chimie à basse température). Les expériences ont démontré la capacité des modèles à prévoir les délais d'auto-inflammation à haute pression, typiquement rencontrés dans les moteurs automobiles. Les deux versions du modèle prédisent un comportement similaire du délai d'auto-inflammation, mais d'un point de vue du schéma réactionnel les deux mécanismes sont complètement différents. Par conséquent, les deux modèles sont capables de rendre compte des données expérimentales globales, mais des améliorations sont nécessaires pour prédire les observations expérimentales locales.

Buda et al. (2005)^[23] ont développé un mécanisme chimique détaillé pour une large gamme d'hydrocarbures et en particulier dans le cas de l'oxydation à basse température. Les validations ont été fondées sur des données récentes de la littérature, obtenues en tube à choc et en MCR. Les composés étudiés ont été le n-butane, le n-pentane, l'iso-pentane, le néo-pentane, 2-méthylpentane, le n-heptane, l'iso-octane, le n-décane, et des mélanges de n-heptane et d'iso-octane. Les conditions d'études étaient, pour la température, une gamme allant de 600 à 1200 K, comprenant la région du CNT, des pressions allant de 1 à 50 Bar et

des richesses comprises entre 0,5 et 2. Le modèle a permis de reproduire de façon satisfaisante les délais d'auto-inflammation obtenus en MCR ou en tube à choc pour le n-butane, le n-pentane, l'isopentane, le néo-pentane, le 2-méthylpentane, le n-heptane, l'iso-octane, n-décane, et des mélanges de n-heptane et d'iso-octane. Concernant le n-butane, les auteurs ont validé leurs mécanismes sur les données de Minetti et al.(1994)^[26]. Ces derniers ont mesuré des délais d'auto-inflammation d'un mélange stœchiométrique n-butane/dioxygène/diazote/argon en MCR à des températures variant de 700 à 900 K et des pressions allant de 9 à 11 bar. L'allure des courbes simulées et les valeurs calculées sont conformes aux mesures expérimentales avec un facteur inférieur à 1,5 pour les flammes froides et pour les délais d'auto-inflammation. Les auteurs ont opéré plusieurs changements à leur modèle, notamment sur l'isomérisation des cycles à 6 atomes (qui sont les principales isomérisations dans le cas du n-butane). Les changements ont permis d'améliorer sensiblement la qualité des calculs en supprimant la forte sur-estimation des délais d'auto-inflammation par l'ancienne version du mécanisme (Figure 23). Les lignes pleines représentent les délais d'auto-inflammation simulés et la ligne pointillée, les délais de flamme froide simulés. Les points noirs représentent les délais d'auto-inflammation expérimentaux et les points blancs, les délais de flammes froides expérimentaux.

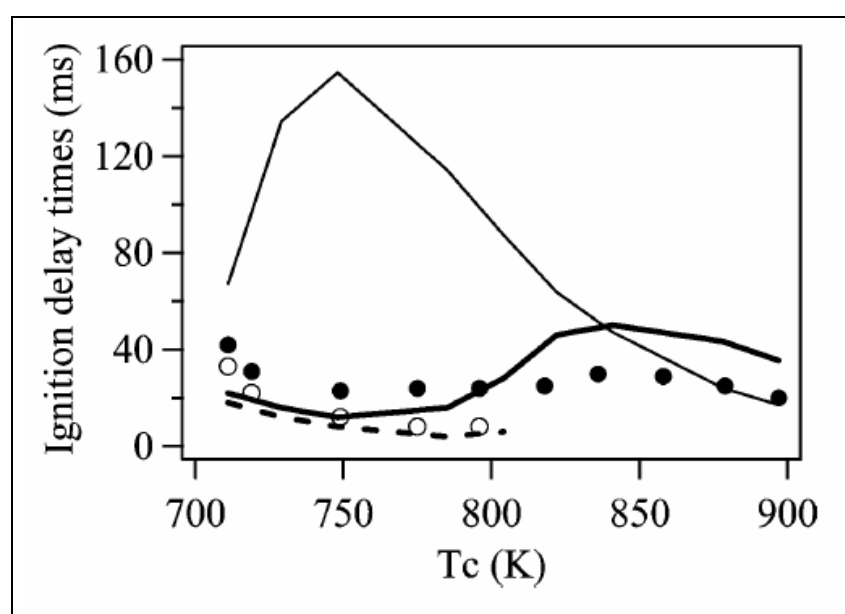


Figure 23 : Délais d'auto-inflammation et de flamme froide en fonction de la température pour le mélange n-butane/oxygène/azote/argon (Minetti et al.^[26]). La ligne fine représente le calcul avec l'ancienne version du mécanisme.

Ogura et al. (2007)^[29] ont mesuré des délais d'auto-inflammation en tube à choc pour des mélanges de n-butane et d'iso-butane pour des températures de 1200 à 1600 K et pour des pressions allant de 1,7 à 2,4 atm. Ils ont pu constater que les délais d'auto-inflammation de l'iso-butane étaient deux fois plus importants que ceux du n-butane. A l'occasion de cette étude les auteurs ont construit un mécanisme chimique détaillé pour la combustion des mélanges de n-butane et d'iso-butane (Figure 24).

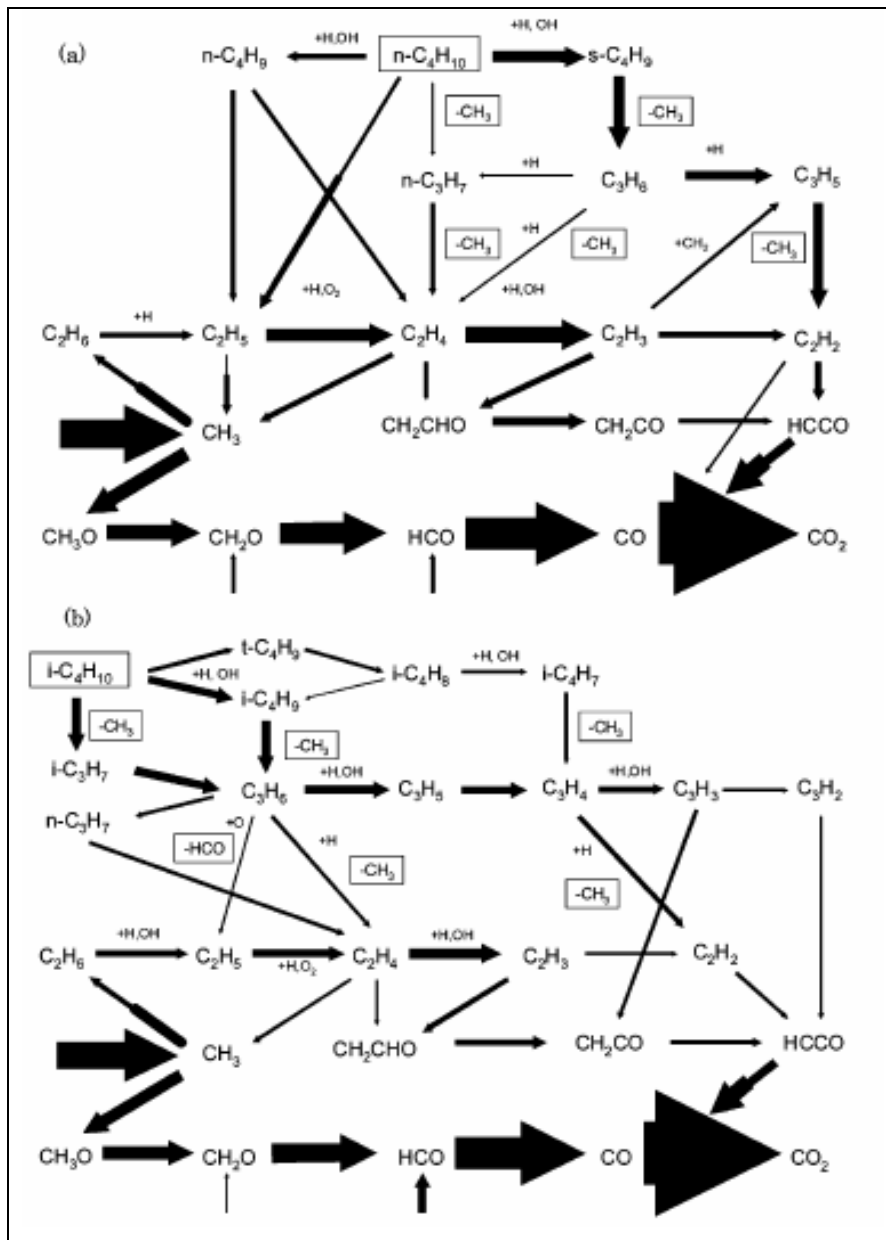


Figure 24 : Voies réactionnelles du n-butane (a) et de l'iso-butane (b)^[29].

Les délais d'auto-inflammation mesurés sont raisonnablement bien reproduits par le mécanisme réactionnel. Les auteurs ont tenté d'identifier les raisons pour lesquelles le n-butane et l'iso-butane présentent des caractéristiques d'auto-inflammation différentes en s'appuyant sur l'analyse des chemins réactionnels (Figure 24). Premièrement, cela serait dû à une différence au niveau de l'efficacité de production des atomes d'hydrogène par les réactions d'initiation. En effet, l'iso-butane a tendance à réagir pour former les radicaux méthyles (CH_3), beaucoup moins réactifs que les atomes d'hydrogène formés, au cours des réactions d'initiation du n-butane. Les délais d'auto-inflammation faibles de l'iso-butane ont aussi été attribués à la production du propène, qui produit les radicaux allyles C_3H_5 , peu réactifs.

Healy et al. (2010)^[30] ont effectué des mesures de délais d'auto-inflammation pour des richesses de 0,3 ; 0,5 ; 1 et 2 pour le n-butane, à des pressions de 1, 10, 20, 30 et 45 atm, et à des températures de 690 à 1430 K, en machine à compression rapide et en tube à choc. Le modèle cinétique chimique détaillé proposé est composé de 1328 réactions impliquant 230 espèces et est utilisé pour valider les délais d'auto-inflammation. Le modèle a relativement bien reproduit les délais d'auto-inflammation à hautes pressions. Cependant, à une pression de 1 atm le calcul prédit des délais d'auto-inflammation 20 à 30 % plus élevés. De plus, pour une même pression d'étude ($P=2$ atm) le mécanisme est en bon accord avec les délais d'auto-inflammation des mélanges de richesse 0,5 et 1 mais a tendance à les sur-prédire ($\approx 30\%$) pour des conditions de mélange riches ($\phi \geq 2$).

Les auteurs ont mis en évidence que la réactivité augmente avec l'accroissement de la pression, se traduisant par une diminution du délai d'auto-inflammation avec l'augmentation de la pression à température constante. En outre, l'effet de la pression croissante est plus prononcé dans la région du coefficient négatif de température sur la gamme de température 740-1000 K.

Les auteurs ont pu mettre aussi en avant l'effet de la richesse sur les délais d'auto-inflammation du n-butane. Les données enregistrées à basse pression et à haute température, montrent que les mélanges de faible richesse sont plus réactifs que les mélanges riches. En effet, à une température élevée les mélanges pauvres possèdent des

délais d'auto-inflammation courts tandis que les mélanges plus riches en combustible présentent des délais d'auto-inflammation élevés. Cette observation est commune à tous les alcanes dans ces conditions, où la réaction de ramification $H + O_2 \rightarrow O + OH$ dépend de la concentration de l'oxygène moléculaire. A l'inverse, dans le cas des pressions plus élevées et de températures plus faibles, les mélanges de carburant pauvres sont plus lents à s'enflammer, alors que les mélanges riches en combustible sont plus rapides. Cet effet est plus prononcé à des températures inférieures à environ 1000 K.

Plus récemment Zhang et al. (2013)^[31] ont mesuré des délais d'auto-inflammation en tube à choc pour des alcanes en C1-C4 (méthane, éthane, propane, n-butane) dilués dans l'argon à la même richesse ($\phi = 1,0$), pour deux pressions différentes (1,2 et 5,3 atm) et pour des températures allant de 1100 à 2100 K. Les rapports de dilution de l'argon étaient identiques pour tous les mélanges afin d'obtenir une comparaison raisonnable des données expérimentales entre les différents alcanes. Le méthane a montré le délai d'auto-inflammation le plus lent, alors que l'éthane présentait les plus courts. Le propane et le n-butane avaient des valeurs comparables d'auto-inflammation et se situaient entre le méthane et l'éthane. La production des radicaux méthyles et/ou d'éthyles au cours de l'inflammation contribue chimiquement à la différence de réactivité des alcanes en C1-C4.

Pour conclure, l'oxydation du n-butane a surtout été étudiée expérimentalement sur des installations simulant les conditions moteur. En effet, le n-butane est un composé majeur de la composition du GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié). Il apparaît ainsi normal que la majorité des études faites sur cet hydrocarbure s'est portée sur sa combustion en conditions moteur pour étudier notamment son impact sur l'environnement en sortie d'échappement. Un grand nombre d'études a été en conséquence réalisé sur des installations de type MCR, tube à choc et en réacteur parfaitement agité. Très peu d'études sur des flammes de n-butane sont en revanche disponibles dans la littérature.

I.4. Voies de formation du premier cycle aromatique et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en combustion riche

I.4.1. Formation du premier cycle aromatique

La formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) est étroitement liée au benzène C_6H_6 et au radical phényle C_6H_5 . En effet, Le benzène et le radical phényle participent à la première étape du processus de formation des composés plus lourds (HAP). Ainsi plusieurs études se sont portées sur la formation du premier cycle aromatique [Bittner et al. (1981)^[32], Wang et al. (1994)^[33], Miller et al. (1992)^[34], Marinov et al. (1996)^[35], (1997)^[36], Melius et al. (1996)^[37]]. Plusieurs voies de formation ont été recensées dans la littérature comme le montre la Figure 25.

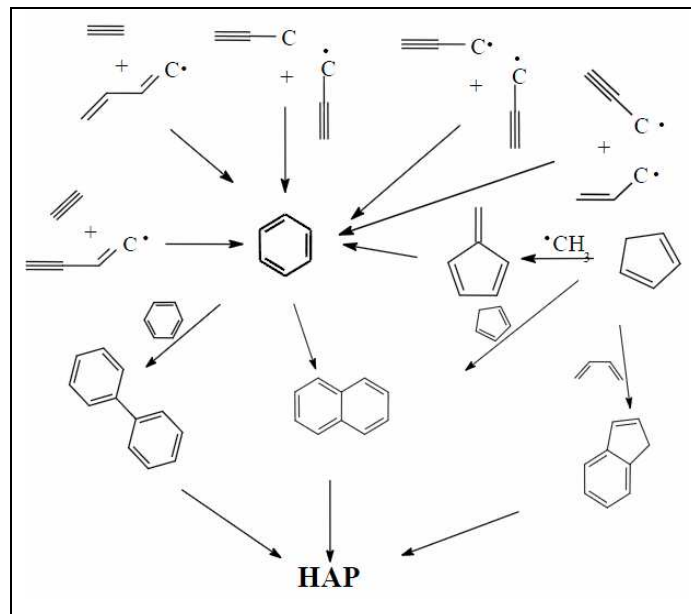
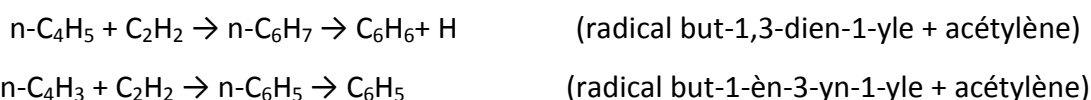


Figure 25: Formation du premier cycle aromatique et des premiers HAP (Atakan, 2005^[38])

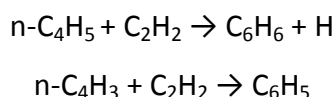
Il est ainsi possible de distinguer plusieurs voies de formation de ce premier cycle aromatique qui sont dépendantes du type de combustible et des paramètres du système réactif, particulièrement des conditions de mélange (richesse) et de la configuration de la flamme étudiée (prémélangée ou de diffusion). On distingue ainsi trois voies réactionnelles majoritaires qui seront détaillées dans ce qui suit.

1.4.1.1. Voies en C4 + C2

La voie de formation du benzène C₆H₆ et du radical phényle C₆H₅ impliquant les espèces C₄ et C₂ a été essentiellement démontrée par Cole et al.^[39] et Frenklach et Warnatz^[40] :



Ou encore une voie plus directe proposée par Westmoreland et al.^[41]:

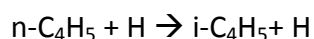
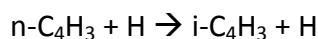


En analysant le mécanisme réactionnel proposé par Cole et al.^[39] sur des flammes prémélangées à basse pression de but-1,3-diène, il en ressort que la voie prédominante de formation du benzène est la réaction du radical n-C₄H₅ avec C₂H₂ dans leurs conditions d'études. De plus, les calculs de modélisations réalisés par Frenklach et Warnatz^[40] sur des flammes d'acétylène stabilisées à basse pression et à haute température, souligne l'importance de la réaction du radical n-C₄H₃ avec C₂H₂ pour former le radical aliphatique insaturé n-C₆H₅ (radical hexa-1,3-dièn-5-yn-1-yle), qui après cyclisation forme le radical phényle comme voie prédominante de formation du premier cycle aromatique. Des flammes d'acétylène ont aussi été étudiées par Westmoreland et al.^[41]. Ils ont effectué des calculs théoriques et ont conclu que les réactions n-C₄H₃ + C₂H₂ et de n-C₄H₅ + C₂H₂, étaient des voies de formation prédominantes de C₆H₅ et C₆H₆ dans cette flamme.

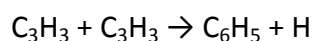
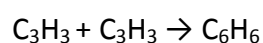
1.4.1.2. Voies en C3 + C3

Plusieurs auteurs ont fait une étude critique sur la voie de formation du benzène en C₄ + C₂ (Miller et al.^[34], Stein et al.^[42], Westmoreland et al.^[41]). En effet, ils proposent que les

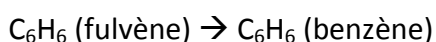
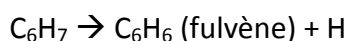
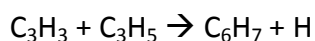
radicaux n-C₄H₃ et n-C₄H₅ se décomposent trop rapidement en leurs isomères respectifs i-C₄H₃ et i-C₄H₅ selon les réactions suivantes :



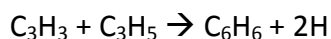
Ainsi, il a été proposé une voie de formation du premier cycle aromatique faisant intervenir la recombinaison du radical propargyle (C₃H₃) :



Certaines études (Marinov et al.^{[35],[36]}) indiquent également le fulvène (5-méthylèncyclopenta-1,3-diène) comme produit direct de la réaction C₃ + C₃ (réaction d'addition des radicaux propargyles (C₃H₃) et allyles (C₃H₅)), le fulvène formant le benzène par réarrangement. Cette voie de formation du benzène a été décrite par les réactions suivantes :

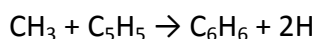


La réaction globale s'écrivant ainsi :

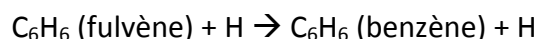
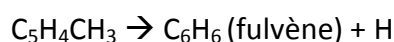


1.4.1.3. Voies en C5 + C1

Une voie supplémentaire de formation du benzène a été proposée par Marinov et al. (1997)^[36] faisant intervenir le radical cyclopentadiényle C₅H₅. La réaction globale de cette voie s'écrit de la façon suivante :



Le processus détaillé qui a été proposé est le suivant :



Cependant, Lamprecht et al. (2000)^[43] qui ont étudié des flammes riches d'acétylène et de propène, ont introduit cette réaction probable de la formation du benzène dans leur modèle cinétique, et concluent que cette voie réactionnelle est très minoritaire par rapport aux voies en C4 + C2 et C3 + C3. Ainsi, l'intervention de cette voie dans le processus de formation du premier cycle aromatique peut être considérée comme négligeable.

1.4.2. Formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les espèces telles que le benzène ou le phényle comportant un cycle aromatique sont des composés clés dans la formation de structures plus lourdes et dans le processus de formation des suies. L'analyse de la littérature met en avant deux voies de formation des HAP ; le mécanisme « HACA » et le mécanisme se basant sur les radicaux cyclopentadiényle C₅H₅.

1.4.2.1. Le mécanisme HACA

La désignation « HACA » signifie H-Abstraction C₂H₂-Addition. Ce terme désigne le chemin réactionnel de formation des composés poly-aromatiques, qui se traduit par l'abstraction de l'hydrogène atomique et l'addition d'acétylène sur un composé aromatique. C'est en 1990 que Frenklach et al. (1990)^[44] introduisent ce mécanisme pour décrire le processus de formation des composés aromatiques polycycliques.

Le schéma réactionnel de la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques proposé par Frenklach et al. (1984)^[45] à partir du radical phényle est représenté ci-dessous (Figure 26).

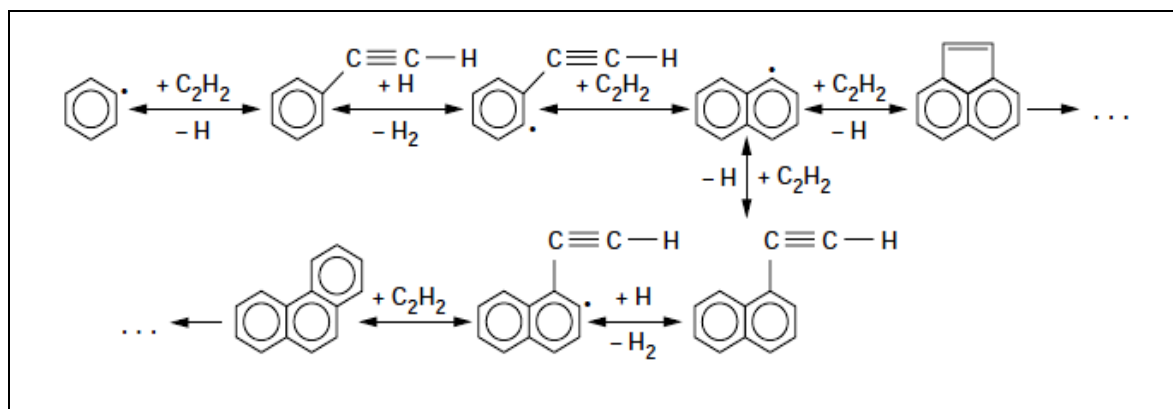


Figure 26 : Schéma réactionnel de formation des hydrocarbures poly-aromatiques proposé par Frenklach et al.^[45].

Frenklach et al. (1986)^[46] ont proposé une autre voie de formation des HAP qui se base sur le même principe que le mécanisme HACA (Figure 27). La différence intervient au début de la séquence réactionnelle où deux cycles aromatiques, dont l'un des deux possède un site radicalaire, se combinent pour former le biphenyle. Par la suite, le principe reste le même que le mécanisme HACA : abstraction d'un atome d'hydrogène sur le biphenyle et addition d'acétylène sur le radical formé. Les auteurs ont proposé cette voie de formation des HAP comme une séquence complémentaire au mécanisme HACA et ont publié un schéma réactionnel dans le cas où les deux espèces initiatrices de ce mécanisme sont le benzène et le biphenyle.

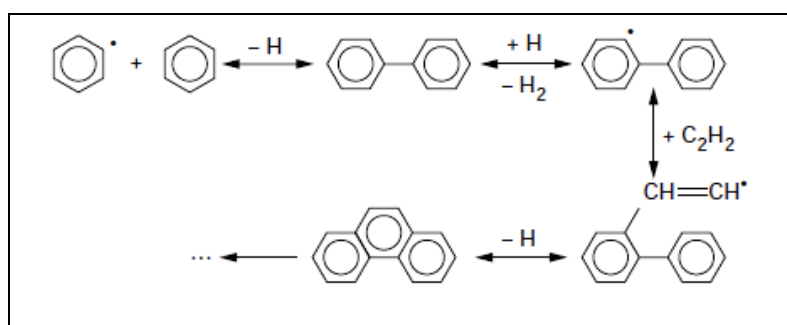


Figure 27 : Réaction d'initiation de la formation des HAP à partir du benzène et du phényle (Frenklach et, 1986^[46]).

I.4.2.2. Voie de formation des HAP à partir des radicaux C_5H_5 (cyclopentadiényle)

Marinov et al. (1996)^[35] et Castaldi et al. (1996)^[47] se sont rendus compte en étudiant et en modélisant des flammes riches prémélangées de méthane, d'éthane et d'éthylène que le mécanisme HACA ne pouvait pas rendre compte à lui seul de la formation des HAP. Pour cela, ils ont proposé une voie additionnelle au mécanisme HACA se basant sur la recombinaison et le réarrangement des radicaux cyclopentadiényle qui peuvent conduire jusqu'à la formation de naphthalène $C_{10}H_8$:



Marinov et al. (1997)^[36] ont donc ainsi proposé le schéma suivant (Figure 28) pour rendre compte de la formation des composés poly-aromatiques à partir de cette voie réactionnelle.

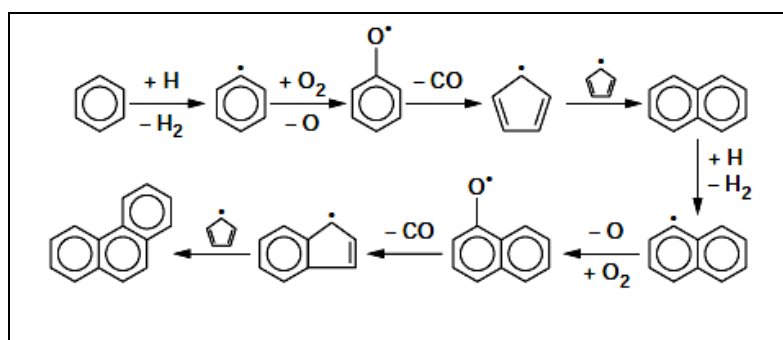


Figure 28 : Schéma réactionnel de la formation des HAP à partir du radical cyclopentadiényle (Marinov et al. (1997)^[36]).

I.4.2.3. Autres voies potentielles de formation des HAP

Une autre voie de formation des HAP est recensée dans la littérature. Des études expérimentales menées par Colket et al. (1994)^[48] et théoriques par Marinov et al. (1998)^[49] montrent que la recombinaison d'un radical benzyle (C_7H_7) et propargyle (C_3H_3) peut former du naphthalène. Le toluène peut être formé suite à la réaction d'addition d'un radical (méthyle ou éthyle) sur le benzène ou le phényle. Par la suite, le toluène va pouvoir

former le radical benzyle après arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical présent dans son environnement. Ce dernier réagit ensuite avec le radical propargyle pour former du naphthalène. Cette réaction est prise en compte dans le cas de la formation du naphthalène car les radicaux benzyles et propargyles sont présents en quantité abondante dans les flammes.

Cette voie de formation des HAP s'intègre en réalité dans un ensemble de voies de formation des HAP consistant en l'addition d'espèces en C1, C2, C3 et C4 sur un cycle aromatique.

Pour conclure, nous avons pu voir que la formation du premier cycle aromatique joue un rôle prédominant dans la formation des hydrocarbures aromatiques. Nous avons pu mettre en évidence que les réactions majeures de formation du premier cycle aromatique semblent être les voies en C4 + C2, et C3 + C3. Par la suite, les processus normaux de combustion, formeront les HAP à partir du premier cycle aromatique selon plusieurs séquences réactionnelles. Le chemin réactionnel dominant pour la formation de ces espèces dépend très fortement des conditions expérimentales (richesse, pression, température,...), et du carburant utilisé. Cela peut s'illustrer dans le cas d'une combustion riche où la formation du radical cyclopentadiényle ne sera pas favorisée. En effet, ce radical étant formé à partir de l'oxydation du benzène, lors d'une combustion riche donc pauvre en oxygène, la formation du radical C₅H₅ ne sera pas conséquente, ainsi la voie de formation des HAP par recombinaison du radical C₅H₅ sera défavorisée par rapport aux autres voies de formation des hydrocarbures poly-aromatiques.

Le cheminement de production et de consommation des HAP conduit à la formation des suies. La complexité des processus impliqués dans la production des particules de suie est rappelée dans la section suivante.

I.5. Mécanismes de formation des suies

Les suies sont des particules solides carbonées pouvant se former lors du processus de combustion lorsque la condensation des produits de réaction du combustible entre en

compétition avec les réactions de décomposition et d'oxydation. La formation des suies intervient donc quand deux paramètres de combustion sont favorables à leurs productions ; la température excède 1300 K et le mélange réactif devient déficitaire en comburant. Le procédé de formation des particules dans une flamme de prémélange est schématisé en trois séquences et est décrit selon le diagramme de Bockhorn (1994)^[50] (Figure 29) : formation des aromatiques en phase gazeuse ; croissance des aromatiques ; initiation et coagulation des particules.

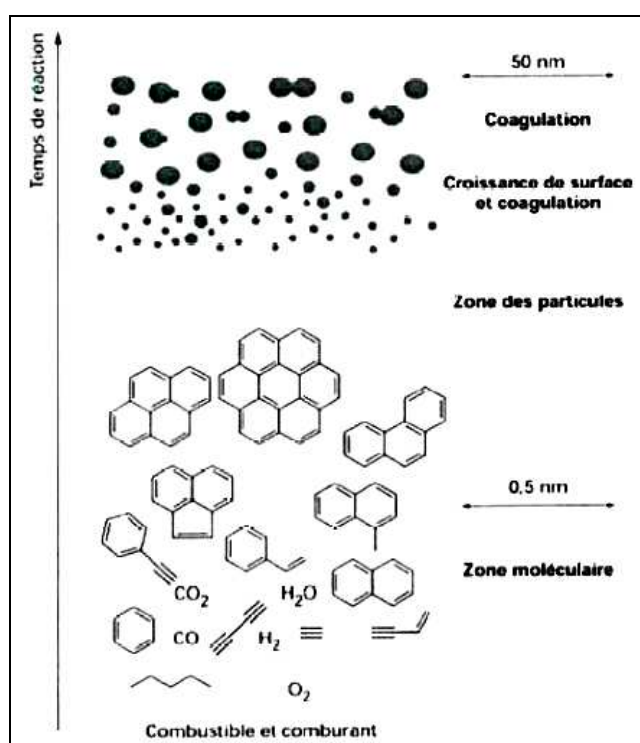


Figure 29 : Mécanisme de croissance des particules (Bockhorn, 1994^[50]).

1.5.1. La phase de nucléation des particules

La formation des suies à partir des HAP porte le nom de nucléation, qui correspond à la transformation de la phase moléculaire en une phase particulaire. Il est supposé que la coagulation des gros HAP conduit à la formation des premières particules de suie (nuclei).

Le processus de nucléation n'est pas encore compris de nos jours. Certains auteurs (Homan et Wagner 1996^[51]) proposent que les HAP de grandes tailles puissent se replier sur eux même pour former des structures tridimensionnelles de type fullerène. D'autres

proposent (Frenklach et Wang 1991^[52]) que les HAP puissent se lier par des liaisons de Van der Waals pour former des feuillets compacts. Enfin, certains proposent l'existence de grappes tridimensionnelles formées à partir de la coalescence de HAP via des liaisons C-C (Richter et al. 2000^[53]). D'Anna (2009)^[54] a émis l'hypothèse que la formation des particules de suie dans les flammes est beaucoup plus rapide que la croissance des HAP par le mécanisme HACA, d'où l'importance des deux dernières voies citées par rapport à la première.

1.5.2. Croissance de surface

Des réactions hétérogènes entre la surface des suies et les HAP en phase gaz engendrent ensuite une croissance des particules de suie. Ce processus fait intervenir des espèces insaturées, en particulier l'acétylène. Le processus se poursuit jusqu'à ce que les particules atteignent une forme quasiment sphérique. La croissance de surface est le processus qui est responsable de la majeure partie de l'augmentation de la masse des suies dans les flammes de prémélange.

1.5.3. Coagulation et agglomération

Les petites particules peuvent entrer en collision et fusionner pour en donner de plus grosses, c'est la coagulation. Dans certaines conditions, les particules se collent sans fusionner : c'est le phénomène d'agrégation, ou d'agglomération. Dans ce cas, on assiste à la création de chapelets de particules de formes et de tailles variées.

CHAPITRE II

Etude de la structure de flamme : Méthodes et techniques

Etude de la structure de flamme : Méthodes et techniques

Le corps de ce chapitre consistera en la description de l'ensemble des dispositifs expérimentaux qui ont permis d'étudier la structure des flammes du n-butane. Par la suite, un point sera fait sur les codes de calcul et les méthodes numériques utilisés pour modéliser les résultats expérimentaux.

II.1. Stabilisation des flammes sur brûleur atmosphérique

II.1.1. Généralités sur les flammes de prémélange

II.1.1.1. Structure de flamme

Une flamme plane de prémélange est une onde de déflagration qui se propage par transmission de chaleur et par diffusion des radicaux (espèces très réactives possédant un électron non apparié) vers les gaz frais à vitesse constante et perpendiculairement à la surface du front de flamme. Ce phénomène est caractérisé par une vitesse de propagation subsonique. Une telle flamme est dite plane car sa structure ne dépend que d'une seule variable d'espace (milieu monodimensionnel). Elle est dite prémélangée car les réactifs (combustible, comburant et diluant) ont été mélangés avant leurs combustions. La vitesse de propagation de la flamme et la structure de l'onde de déflagration sont alors les caractéristiques fondamentales du mélange combustible – comburant.

On peut obtenir ce type de flamme par accrochage sur un brûleur. Une plaque poreuse peut remplir ce rôle. La flamme accrochée sur ce type de brûleur est alors plate et on le désigne ainsi sous le nom de brûleur à flamme plate. Ce type de brûleur a pour rôle de créer un profil uniforme de la vitesse des gaz sur toute la surface du brûleur. Les flammes

plates laminaires prémélangées constituent un support expérimental de choix pour le développement et la mise au point de mécanismes chimiques complexes de combustion.

En effet, ces conditions expérimentales permettent :

- de travailler sur un milieu monodimensionnel, ce qui facilite le suivi expérimental de l'évolution de la concentration des espèces,
- de s'affranchir des interactions entre les processus chimiques impliqués et tout l'aspect mécanique des fluides du fait du régime laminaire,
- et donc d'appréhender directement la cinétique de combustion et de dégradation d'un composé chimique spécifique.

Une flamme se décompose en trois zones :

- Une zone de préchauffage ou encore zone des gaz frais où la température s'accroît. Les radicaux et la chaleur issus de la région de combustion du front de flamme engendrent les réactions dans la zone des gaz frais.
- Ensuite, la zone du front de flamme ou encore zone réactionnelle. C'est dans cette zone que l'on observe la partie visible de la flamme. Elle est due à l'émission à haute température de radicaux excités tels que CH^* (violet bleu), C_2^* (vert), CHO^* , etc... qui retournent à leur état fondamental. Dans le cas des flammes riches en composés carbonés, l'émission de lumière (blanche, jaune) peut également provenir de particules de carbone incandescentes (suies). Dans la zone du front de flamme la température augmente très fortement, les réactifs sont consommés, les espèces intermédiaires apparaissent et disparaissent, et les produits de combustion atteignent leur concentration maximale à la sortie de cette zone.
- Enfin, la zone des gaz brûlés ou encore la zone de postcombustion où les produits de combustion refroidissent lentement tout en restant réactifs.

On désigne par structure de flamme l'évolution, en fonction de la distance au-dessus du brûleur, de la température, de la vitesse d'écoulement et de la concentration des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel (Figure 30).

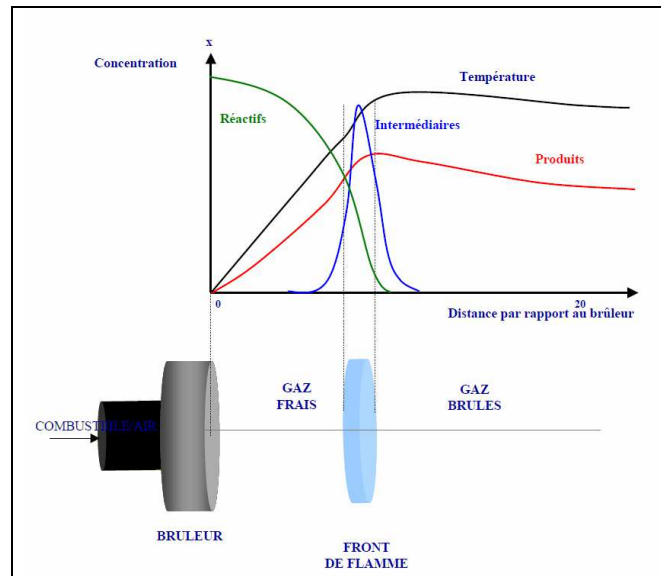


Figure 30 : Structure d'une flamme de prémélange.

L'analyse chimique de la structure d'une flamme consiste donc à établir les profils de concentration d'un maximum d'espèces moléculaires et radicalaires présentes dans la flamme ainsi que le profil de température.

II.1.1.2. La richesse

La réaction de combustion implique deux classes d'espèces chimiques, les combustibles et les comburants qui peuvent se retrouver dans le mélange en différentes proportions. Pour caractériser ce mélange, on utilise un terme nommé richesse ϕ , qui est le rapport molaire (ou volumique) combustible/comburant divisé par le rapport molaire à la stœchiométrie.

Il peut s'écrire de la façon suivante :

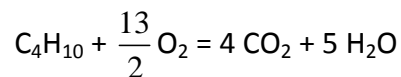
$$\phi = \frac{\left[\frac{\sum X_{\text{combustible}}}{\sum X_{\text{comburant}}} \right]_{\text{mélange}}}{\left[\frac{\sum X_{\text{combustible}}}{\sum X_{\text{comburant}}} \right]_{\text{stoéchiométrique}}} = \frac{\left[\frac{\sum Q_{\text{combustible}}}{\sum Q_{\text{comburant}}} \right]_{\text{mélange}}}{\left[\frac{\sum Q_{\text{combustible}}}{\sum Q_{\text{comburant}}} \right]_{\text{stoéchiométrique}}}$$

Équation 1

Plusieurs cas de figures peuvent être rencontrés selon la composition du mélange :

- si $\phi = 1$, le mélange est stœchiométrique, la flamme est dite stœchiométrique ou neutre.
- si $\phi < 1$, le mélange est en excès de comburant, il s'agit d'une combustion oxydante et la flamme est dite pauvre.
- si $\phi > 1$, le mélange est en excès de carburant, il s'agit d'une combustion réductrice et la flamme est dite riche.

Dans cette étude, nous avons étudié des flammes laminaires de prémélange de n-butane dont l'équation bilan de la réaction de combustion s'écrit :



Dans ces conditions, l'Équation 1 devient :

$$\phi = 6,5 \frac{X_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{X_{\text{O}_2}}$$

II.1.2. Dispositif expérimental de stabilisation des flammes sur brûleur

Le dispositif expérimental est composé de deux parties :

- Le système d'alimentation de gaz
- Le brûleur atmosphérique à flamme plate

La Figure 31 est une illustration de l'ensemble de l'appareillage de l'analyse de flamme.

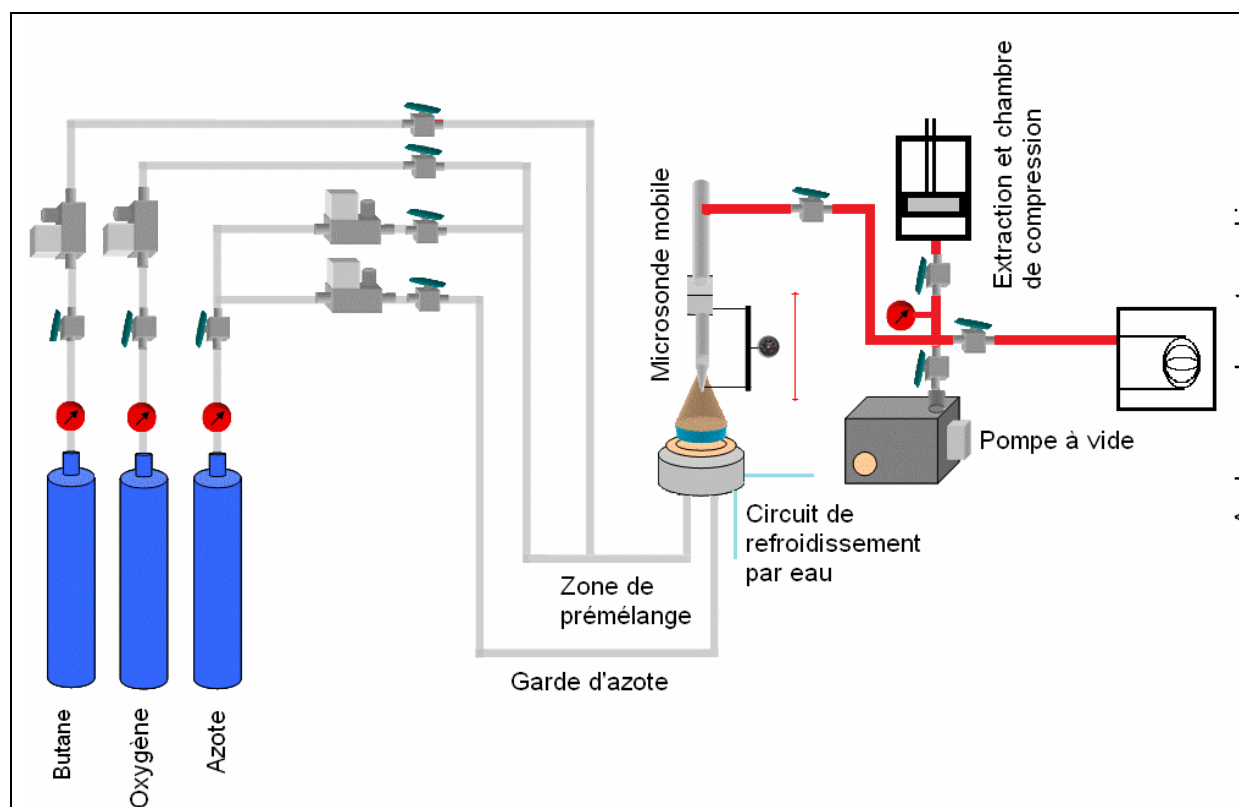


Figure 31 : Dispositif de stabilisation de flamme prémélangée.

II.1.2.1. Le système d'alimentation du brûleur en prémélange gazeux

Le prémélange gazeux carburant/comburant/diluant est acheminé jusqu'au brûleur au moyen de Régulateurs de Débit Massique (RDM) étalonnés au préalable par des étalonneurs (Drycal et Difinder). Les RDM utilisés pour le carburant et le comburant sont tous les deux de la marque Brooks. La gamme de débit du RDM carburant est de 5 slpm (standard liter per minute) et celui du comburant est de 6 slpm. Pour le diluant, nous utilisons un régulateur de débit massique Bronkorst possédant une gamme de débit de 20 slpm.

II.1.2.2. Le brûleur à flamme plate

Pour stabiliser les flammes plates de prémélange à pression atmosphérique, nous utilisons un brûleur Mac Kenna (Holthuis et Associates) (Figure 32). Ce système est composé d'une plaque en bronze de 6 cm de diamètre percé de milliers de pores de granulométrie 17 μm . Cette configuration permet de créer un champ de vitesse uniforme des gaz en tout point du brûleur et donc d'obtenir une flamme à caractère unidimensionnelle. Ce dernier permet de s'affranchir de la mécanique des fluides et il rend possible le suivi des variations des paramètres macroscopiques (température et fraction molaire) suivant un seul axe (axe perpendiculaire à la surface du brûleur). Le brûleur est thermostaté, il dispose donc d'une circulation d'eau afin d'homogénéiser la température à sa surface. Le système de production de flamme plate est muni d'une bague circulaire poreuse en bronze placée autour du poreux de la flamme afin d'y faire circuler un flux d'azote (garde d'azote). Cela a pour but de protéger la flamme de l'environnement extérieur. De plus, le brûleur est entouré d'un tube cylindrique en pyrex (hauteur 14 cm, épaisseur 1 cm et 24 cm de diamètre) qui permet de limiter les instabilités de flamme et de créer un environnement thermiquement stable. Le système est surmonté d'une plaque en acier de 6 cm de diamètre et 3 cm d'épaisseur percé en son centre permettant l'accès du système de prélèvement. Cette plaque est placée à 15 mm au dessus du brûleur dans la zone de postcombustion, ce qui a pour effet de stabiliser la flamme en l'éloignant du brûleur (stabilisation par double échange thermique de la flamme entre le brûleur et la plaque), et donc de diminuer la réactivité de celle-ci à la surface du brûleur, permettant ainsi une meilleure résolution de la zone réactionnelle. Enfin, la flamme est allumée grâce à une décharge électrique.

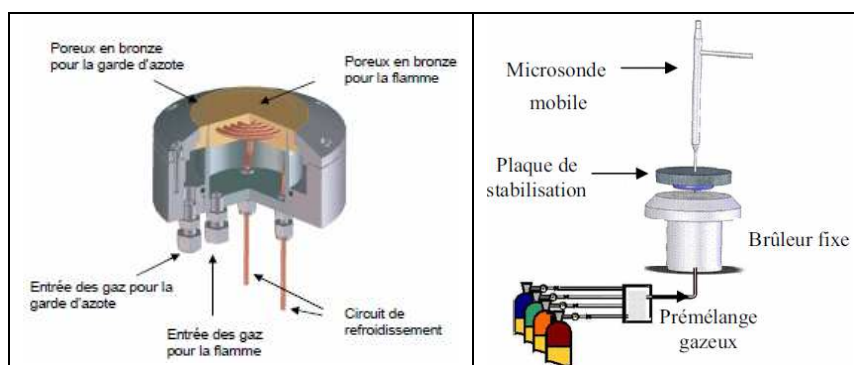


Figure 32 : Brûleur à flamme plate.

II.1.2.3. Conditions expérimentales des flammes étudiées

Deux flammes plates de prémélanges ont été stabilisées. Une flamme de richesse 2,16 et une autre de richesse 2,32. La stabilisation des flammes a été dictée par la recherche d'une moindre réactivité à la surface du brûleur. Le choix des conditions très riche est justifié par une formation significative des particules de suie dans les flammes.

Il convient de noter que la richesse 2,32 est notre limite haute car au-delà de cette richesse la flamme présente des perturbations sous des formes alvéolaires. Cela est dû à un régime d'écoulement qui ne se trouve plus dans la zone du régime laminaire. De plus, les conditions de dilution des deux flammes sont assez identiques afin de permettre d'étudier uniquement l'impact de la richesse sur la formation des suies dans les flammes de n-butane prémélangées à pression atmosphérique. Les débits des différents gaz ainsi que les proportions des espèces présentes dans les prémélanges sont regroupés dans le Tableau 2.

| Φ | Débit total (L/h) | Débit garde d'azote (L/min) | N_2 | | O_2 | | $n-C_4H_{10}$ | |
|-------------|-------------------|-----------------------------|-------------|------|-------------|------|---------------|----|
| | | | Débit (L/h) | % | Débit (L/h) | % | Débit (L/h) | % |
| 2,16 | 757,1 | 50,0 | 424,0 | 56,0 | 250,0 | 33,0 | 83,1 | 11 |
| 2,32 | 734,4 | 50,0 | 400,2 | 54,5 | 246,3 | 33,5 | 87,9 | 12 |

Tableau 2 : Conditions des flammes.

II.2. Acquisition des profils de fraction molaire des espèces stables présentes dans les flammes

L'échantillonnage des différentes zones de la flamme a pu être réalisé à l'aide d'une microsonde en quartz. Les échantillons gazeux sont prélevés au sein de la flamme grâce à la microsonde qui est placée sur une platine mobile permettant ainsi le prélèvement des espèces à différentes hauteurs au dessus du brûleur.

II.2.1. Méthode de prélèvement et d'échantillonnage des espèces

Afin d'obtenir un échantillon gazeux représentatif des espèces présentes dans la flamme, il est nécessaire de geler les réactions lors du prélèvement. En provoquant une différence de pression significative entre la microsonde et la flamme, on produit une détente rapide des gaz permettant ainsi le gel des réactions chimiques. Ce procédé ne permet en revanche que l'analyse des espèces stables. L'ensemble de la boucle d'échantillonnage est maintenue à une température de 100 °C prévenant les problèmes de condensation dans la ligne de prélèvement.

Dans le but de perturber le moins possible la flamme, la microsonde en quartz présente un profil effilé et un orifice de diamètre d'environ 200 à 300 μm . Cependant le système de prélèvement par microsonde perturbe nécessairement le milieu réactionnel ^[55] ^[56] ^[57] ^[58]. La présence de la microsonde dans une flamme peut notamment entraîner :

- Des modifications des propriétés hydrodynamiques de la flamme qui peuvent ainsi donner naissance à un phénomène d'attachement de la flamme aux parois de la sonde, des perturbations thermiques par refroidissement dû à la présence de la sonde (création d'un puit de chaleur).
- Des modifications dans la composition chimique du gaz prélevé liées à un trempage non performant, ou à des réactions « parasites » notamment entre les espèces chimiques prélevées et la paroi intérieure de la sonde.
- Des perturbations dans la diffusion des espèces réactives depuis les gaz brûlés vers les gaz frais.

Le prélèvement par microsonde minimise les perturbations des propriétés hydrodynamiques et thermiques de la flamme. De plus, la détente très rapide des gaz permet le figeage des réactions entre espèces moléculaires et radicalaires. Ces réactions sont donc négligeables lors du prélèvement (énergies d'activation élevées, proches de 10 kcal.mol^{-1}). Par contre, les réactions de recombinaison d'atomes et de radicaux se poursuivent dans la microsonde. Cependant, les espèces mises en jeu dans ce type de réactions sont présentes en faible concentration et affectent très peu la composition en

espèces stables de l'échantillon prélevé par microsonde. Enfin, il assure une bonne résolution spatiale des prélèvements effectués^[59].

Afin de déterminer au préalable la microsonde à utiliser, nous avons testé cinq microsondes de géométrie différentes. Pour cela, nous avons déterminé la fraction molaire des réactifs (dioxygène et n-butane) à la surface du brûleur pour chaque microsonde. La microsonde permettant d'obtenir la fraction molaire maximale, et donc par corrélation le minimum de réactivité a été choisie pour établir les structures de flammes. La Figure 33 montre la comparaison de deux microsondes que nous avons testées possédant une géométrie différente.

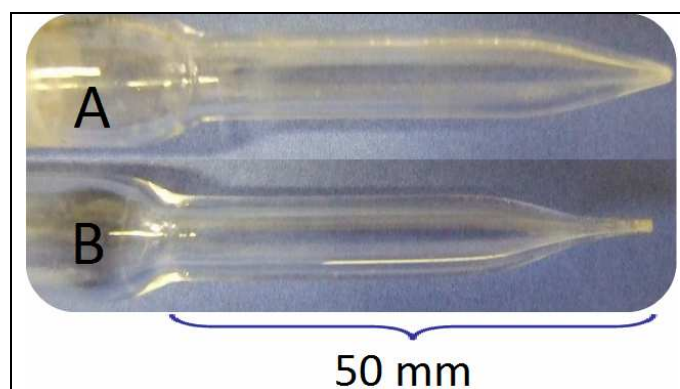


Figure 33 : Géométries de deux microsondes testées.

Le Tableau 3 montre la différence de réactivité entre deux microsondes ayant un angle au sommet et un orifice différent. On note que la microsonde B présente moins de réactivité à la surface du brûleur. On peut également noter que la différence de réactivité entre la sonde A et B s'efface à partir d'une certaine distance comme le montrent les résultats obtenus à la position 2 mm.

| | X_{O_2} initial | X_{O_2} à Z=0 mm | X_{O_2} à Z=2 mm |
|---------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Sonde A | 0,33 | 0,09 | 0,06 |
| Sonde B | | 0,18 | 0,06 |

Tableau 3 : Illustration de la réactivité de deux microsondes de géométrie différente sur le profil de fraction molaire du dioxygène.

Pour acheminer le prélèvement gazeux de la flamme vers le chromatographe nous réalisons au préalable le vide dans la boucle d'échantillonnage. Une fois le vide effectué, le

pompage est coupé et la vanne permettant l'accès de l'échantillon vers le chromatographe est ouverte jusqu'à atteindre une pression d'environ 690 Torr. Le système de prélèvement est donc constitué seulement de la ligne de prélèvement comprise entre la microsonde et le chromatographe. Le fait d'avoir une pression très faible dans la boucle d'échantillonnage et que son volume soit très petit (250 μ L) permet que le temps de prélèvement ne dure que quelques secondes, ce qui réduit les problèmes de fuite et de condensation.

II.2.2. Etablissement des profils de fraction molaire des espèces présentes dans la flamme par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

II.2.2.1. Le système d'analyse chromatographique

Le chromatographe en phase gazeuse est un CPG Varian CP-3800. Dans le four du chromatographe, le montage des colonnes semi-capillaires est le suivant : un tamis moléculaire est placé en série avec un détecteur à conductibilité thermique (TCD) et une colonne Alumine ou DB-624 reliée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) (Figure 34). Les analyses des espèces hydrocarbonées et des gaz permanents (O_2 , N_2 et CO) s'effectuent simultanément.

Trois colonnes ont été utilisées :

- Une colonne Tamis moléculaire 5A (25 m x 0.32 mm) pour l'analyse du dioxygène, du diazote et du monoxyde de carbone,
- Une colonne Alumine Al_2O_3/KCl (50 m x 0.32 mm) pour l'analyse des hydrocarbures C_1-C_6 .
- Une colonne DB-624 (60 m x 0.32 mm) pour l'analyse du n-butane, de l'acétylène et de l'allène (propadiène).

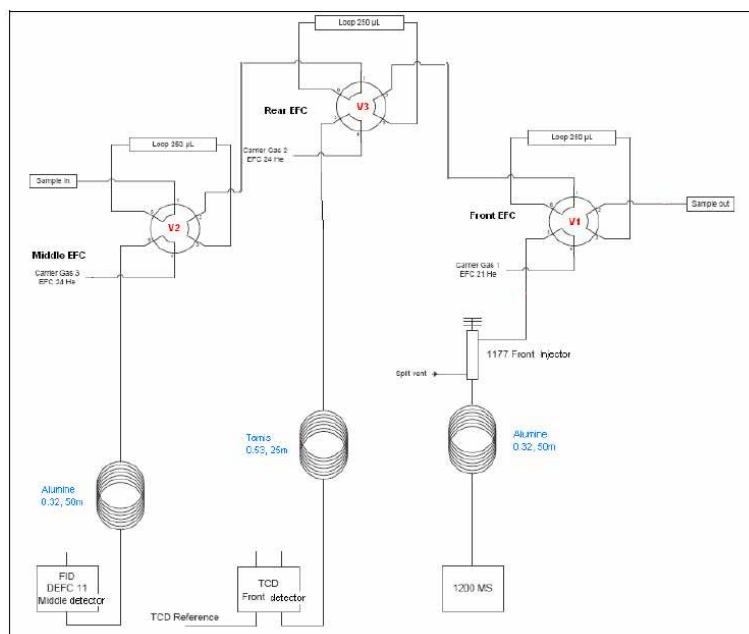


Figure 34 : Schéma du montage du dispositif des colonnes et des détecteurs de la CPG.

Les conditions d'analyse des espèces par CPG pour chaque colonne sont regroupées dans le Tableau 4.

| | Colonne | Gaz vecteur | Programmation en température | Détecteur |
|--|---|-------------|--|-------------------------------|
| O ₂ , N ₂ , CO | CP-Molsieve 5A, longueur 25 m, diamètre 0,32 mm | Hélium | Isotherme 40°C pendant 10 min, puis 10°C/min jusqu'à 180°C | Catharomètre (TCD) |
| H ₂ | CP-Molsieve 5A, longueur 25 m, diamètre 0,32 mm | Diazote | Isotherme 60°C pendant 3,30 min | Catharomètre (TCD) |
| Hydrocarbures C1 à C6 | Alumine CP- Al ₂ O ₃ /KCl, longueur 50 m, diamètre 0,32 mm | Hélium | Isotherme 40°C pendant 10 min, puis 10°C/min jusqu'à 180°C | Ionisation de flamme (FID) |
| n-C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₂ , AC ₃ H ₄ | DB-624 Longueur 60 m Diamètre 0,32 mm | Hélium | Isotherme 30°C pendant 12 min | Ionisation de flamme (FID) |

Tableau 4 : Récapitulatif des différents paramètres utilisés pour les analyses par CPG.

II.2.2.2. Identification des espèces présentes dans la flamme par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

Pour déterminer les temps de rétention des espèces chimiques analysées ainsi que leurs facteurs de réponse vis-à-vis d'un détecteur (TCD ou FID), nous avons utilisé des bouteilles commercialisées (de la marque Praxair) renfermant des mélanges d'hydrocarbures. L'identification des espèces est facilitée par les chromatogrammes fournis par le fabricant des colonnes capillaires utilisées. Chaque espèce présente dans le système à analyser possède un temps de rétention qui lui est propre, et qui dépend de la méthode d'analyse (colonne, débit du gaz vecteur, programmation en température). Elle possède également un facteur de réponse ou de sensibilité S_i qui lui est propre. Le coefficient de sensibilité est relié à la fraction molaire, X_i , d'une espèce i par la relation suivante :

$$S_i = \frac{A_i}{P_{inj}.X_i}$$

A_i étant l'aire du pic de l'espèce et P_{inj} la pression de l'échantillon (en Torr) injectée dans la colonne. Un exemple des chromatogrammes obtenus avec la colonne Alumine, en utilisant les mélanges commerciaux sont montrés aux Figures 35 et 36.

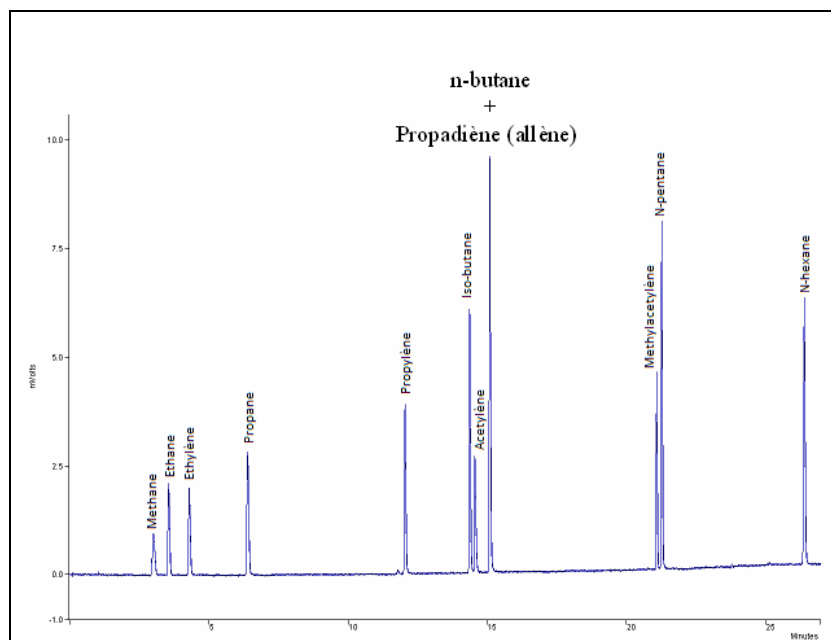


Figure 35 : Exemple d'un chromatogramme obtenu par l'analyse d'un mélange étalon commercial (colonne Alumine).

Les Tableaux 5 et 6 récapitulent les temps de rétention et les coefficients de sensibilité des différentes espèces correspondantes.

| Espèce | tr (min) | Coefficient de sensibilité : S |
|--------------------------------------|----------|--------------------------------|
| Mélange 1 | | |
| Méthane | 2,981 | $6,81.10^{+05}$ |
| Ethane | 3,537 | $1,10.10^{+06}$ |
| Ethylène | 4,278 | $1,08.10^{+06}$ |
| Propane | 6,384 | $1,63.10^{+06}$ |
| Propène | 12,041 | $1,58.10^{+06}$ |
| Iso-butane | 14,44 | $2,15.10^{+06}$ |
| Acétylène | 14,574 | $1,14.10^{+06}$ |
| N-butane + Propadiène (Allène) | 15,100 | $3,75.10^{+06}$ |
| Méthylacétylène (Propyne) | 21,082 | $1,53.10^{+06}$ |
| N-pentane | 21,266 | $2,61.10^{+06}$ |
| N-hexane | 26,384 | $3,24.10^{+06}$ |

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des temps de rétention et des facteurs de sensibilité obtenus dans le cas de la colonne Alumine.

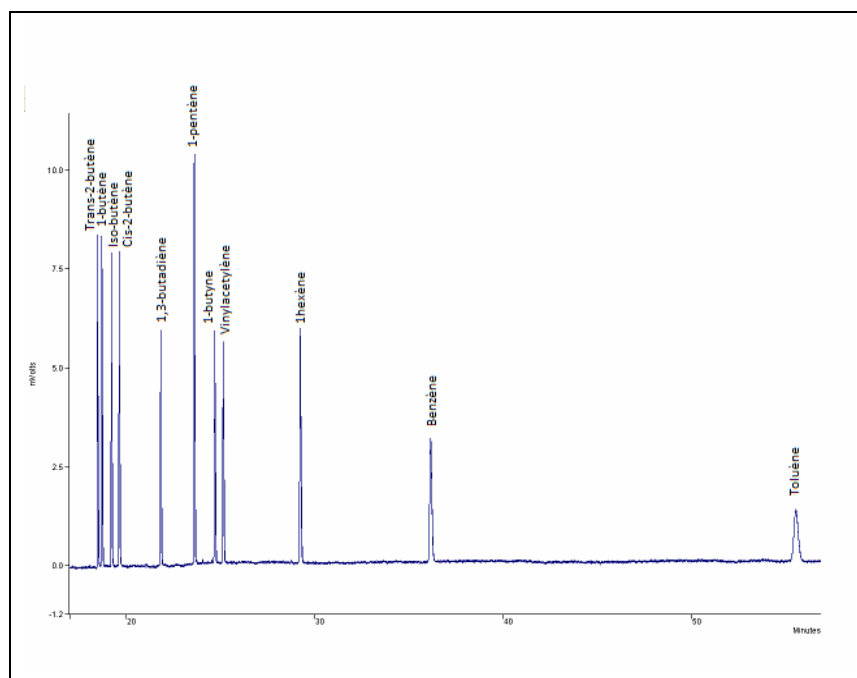


Figure 36 : Exemple d'un chromatogramme obtenu par l'analyse d'un mélange étalon commercial (colonne Alumine).

| Espèce | tr (min) | Coefficient de sensibilité : S |
|----------------|----------|--------------------------------|
| Mélange 2 | | |
| Trans-2-butène | 18,399 | $1,94.10^{+06}$ |
| But-1-ène | 18,628 | $1,98.10^{+06}$ |
| Iso-butène | 19,133 | $1,92.10^{+06}$ |
| Cis-2-butène | 19,546 | $1,95.10^{+06}$ |
| But-1,3-diène | 21,743 | $1,61.10^{+06}$ |
| 1-pentène | 23,522 | $2,67.10^{+06}$ |
| But-1-yne | 24,598 | $1,81.10^{+06}$ |
| Vinylacétylène | 25,036 | $1,83.10^{+06}$ |
| 1-Hexène | 29,118 | $2,60.10^{+06}$ |
| Benzène | 36,008 | $2,32.10^{+06}$ |
| Toluène | 55,266 | $1,81.10^{+06}$ |

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des temps de rétentions et des facteurs de sensibilité obtenus dans le cas de la colonne Alumine.

Concernant le monoxyde de carbone, nous avons utilisé des mélanges étalons de marque Matheson pour déterminer son coefficient de sensibilité. Pour déterminer les coefficients du dioxygène et de l'azote moléculaire, nous avons injecté de l'air.

Rappelons que ces espèces ont été analysées en utilisant la colonne Tamis moléculaire associée au détecteur TCD.

La séparation des pics aux alentours du n-butane n'était pas très efficace lors d'analyse dans les flammes avec la colonne Alumine. En effet, du fait de l'abondance du n-butane dans la flamme, on note un élargissement de son pic, ce qui masque les pics qui lui sont voisins. Ces pics peuvent être l'acétylène, le propadiène (espèces importantes dans la formation des suies) du fait d'un temps de rétention très proche de celui du n-butane. La séparation de ces espèces est rendue possible grâce à la colonne DB-624, qui présente une grande affinité vis-à-vis du n-butane, de C_2H_2 et C_3H_4 (allène) (Figure 37).

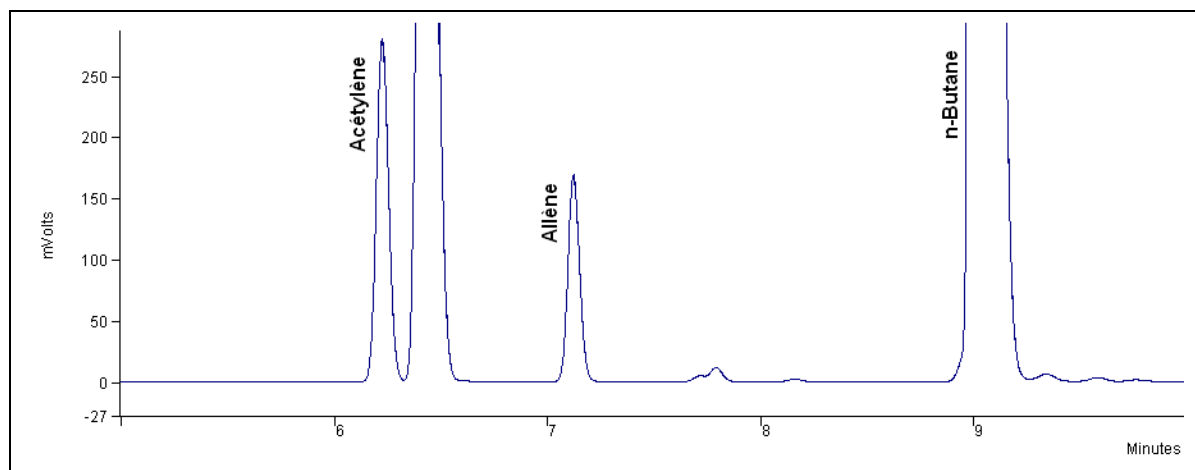


Figure 37 : Chromatogramme centré sur les temps de rétention du n-butane obtenu à l'aide de la colonne DB-624 (Flamme n-butane/O₂/N₂ ; Φ=2,16).

Les temps de rétention ainsi que les coefficients de sensibilité obtenus pour le n-butane, l'acétylène et l'allène avec la colonne DB-624 sont présentés dans le Tableau 7.

| Espèce | tr (min) | Coefficient de sensibilité : S |
|---------------------|----------|--------------------------------|
| Acétylène | 6.222 | $2,05 \cdot 10^{+06}$ |
| Allène (propadiène) | 7.119 | $9,35 \cdot 10^{+05}$ |
| n-butane | 8.991 | $1,33 \cdot 10^{+06}$ |

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des temps de rétention et des facteurs de sensibilité obtenus pour le n-butane, l'acétylène et l'allène avec la colonne DB-624.

II.2.2.3. Bilan des espèces détectées dans les flammes

Toutes les espèces chimiques analysées dans les deux flammes sont répertoriées dans le Tableau 8. Dans ce tableau figure le nom de l'espèce, sa structure ainsi que sa fraction molaire maximale analysée dans les flammes de richesse 2,16 et 2,32. 23 espèces intermédiaires ont été analysées dans la flamme de richesse 2,16 dont deux non identifiées. Dans la flamme de richesse 2,32, 25 espèces intermédiaires ont été analysées dont 4 non identifiées.



| Espèces | Formule brute | Formule développée | $\Phi = 2,16$ | | $\Phi = 2,32$ | | Ecart (%) |
|----------------------------------|--------------------------------|--|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-----------|
| | | | Fraction molaire max | Position du max (mm) | Fraction molaire max | Position du max (mm) | |
| TCD | | | | | | | |
| Dioxygène | O ₂ | O=O | 2,063.10 ⁻⁰¹ | X | 2,351.10 ⁻⁰¹ | X | 12,3 |
| Diazote | N ₂ | N≡N | 4,700.10 ⁻⁰¹ | X | 4,601.10 ⁻⁰¹ | X | 2,11 |
| Monoxyde de carbone | CO | C≡O | 3,145.10 ⁻⁰¹ | X | 3,160.10 ⁻⁰¹ | X | 0,475 |
| Dihydrogène | H ₂ | H-H | 2,622.10 ⁻⁰¹ | X | 2,764.10 ⁻⁰¹ | X | 5,14 |
| FID (colonne DB-624) | | | | | | | |
| Acétylène | C ₂ H ₂ | HC≡CH | 2,995.10 ⁻⁰² | 2.10 | 3,244.10 ⁻⁰² | 2.80 | 7,68 |
| Allène (propadiène) | AC ₃ H ₄ | H ₂ C=C=CH ₂ | 7,700.10 ⁻⁰³ | 1.40 | 7,928.10 ⁻⁰³ | 2.20 | 2,88 |
| n-butane | C ₄ H ₁₀ | H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | 1,187.10 ⁻⁰¹ | X | 1,477.10 ⁻⁰¹ | X | 19,63 |
| FID (colonne alumine) | | | | | | | |
| Méthane (1) | CH ₄ | CH ₄ | 2,300.10 ⁻⁰² | 2.00 | 2,784.10 ⁻⁰² | 3.00 | 17,4 |
| Ethane (2) | C ₂ H ₆ | CH ₃ -CH ₃ | 2,292.10 ⁻⁰³ | 1.40 | 2,278.10 ⁻⁰³ | 2.40 | 0,611 |
| Ethylène (3) | C ₂ H ₄ | CH ₂ =CH ₂ | 2,558.10 ⁻⁰² | 2.20 | 2,701.10 ⁻⁰² | 2.40 | 5,29 |
| Propane (4) | C ₃ H ₈ | CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ | 2,839.10 ⁻⁰⁴ | 1.40 | 2,993.10 ⁻⁰⁴ | 1.80 | 5,15 |
| Propène (5) | C ₃ H ₆ | CH ₂ =CH ₂ -CH ₃ | 5,385.10 ⁻⁰³ | 1.40 | 5,436.10 ⁻⁰³ | 2.00 | 0,938 |
| N-butane +acétylène + allène (6) | X | X | X | X | X | X | X |
| Trans-2-butène (7) | C ₄ H ₈ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 8,901.10 ⁻⁰⁵ | 1.40 | 9,487.10 ⁻⁰⁵ | 2.00 | 6,18 |
| but-1-ène (8) | C ₄ H ₈ | CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂ | 3,356.10 ⁻⁰⁴ | 1.40 | 3,554.10 ⁻⁰⁴ | 2.00 | 5,57 |
| Iso-butène (9) | C ₄ H ₈ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 9,846.10 ⁻⁰⁶ | 1.40 | 9,832.10 ⁻⁰⁶ | 2.40 | 0,142 |
| Cis-2-butène (10) | C ₄ H ₈ | $\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 6,293.10 ⁻⁰⁵ | 1.40 | 6,719.10 ⁻⁰⁵ | 2.00 | 6,34 |
| Propyne (11) | C ₃ H ₄ | CH≡C-CH ₃ | 7,264.10 ⁻⁰⁴ | 2.10 | 8,951.10 ⁻⁰⁴ | 3.00 | 18,8 |
| N-pentane (12) | C ₅ H ₁₂ | CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | 3,818.10 ⁻⁰⁶ | 1.40 | 4,066.10 ⁻⁰⁶ | 1.80 | 6,10 |
| but-1,3-diène (13) | C ₄ H ₆ | CH ₂ =CH-CH=CH ₂ | 2,916.10 ⁻⁰⁴ | 2.20 | 3,205.10 ⁻⁰⁴ | 2.50 | 9,0 |
| 1-Pentène (14) | C ₅ H ₁₀ | CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | 1,144.10 ⁻⁰⁶ | 1.60 | 4,859.10 ⁻⁰⁶ | 3.01 | 77,1 |
| but-1-yne (15) | C ₄ H ₆ | CH≡C-CH ₂ -CH ₃ | 3,017.10 ⁻⁰⁴ | 2.20 | 4,049.10 ⁻⁰⁴ | 3.00 | 25,5 |
| Vinylacétylène (16) | C ₄ H ₄ | CH ₂ =CH-C≡CH | 5,283.10 ⁻⁰⁵ | 2.10 | 8,464.10 ⁻⁰⁵ | 3.00 | 37,6 |
| N-hexane (17) | C ₆ H ₁₄ | CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | 3,680.10 ⁻⁰⁶ | 2.00 | 3,860.10 ⁻⁰⁶ | 2.40 | 4,66 |
| 1-Hexène (18) | C ₆ H ₁₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | 2,350.10 ⁻⁰⁶ | 2.26 | 6,855.10 ⁻⁰⁶ | 3.10 | 65,7 |
| Benzène (19) | C ₆ H ₆ |  | 1,562.10 ⁻⁰⁴ | 2.40 | 2,387.10 ⁻⁰⁴ | 3.00 | 34,6 |
| Toluène (20) | C ₇ H ₈ |  | 1,758.10 ⁻⁰⁵ | 2.26 | 2,495.10 ⁻⁰⁵ | 3.00 | 29,5 |

Tableau 8 : Récapitulatif des espèces intermédiaires, des produits de combustion et des réactifs analysés dans les flammes étudiées.

Après analyse de nos résultats expérimentaux, il ressort que les espèces intermédiaires majoritaires dans les flammes 2,16 et 2,32 étudiées sont ; l'éthylène, le propène, l'allène et l'acétylène.

La Figure 38 permet d'identifier sur le chromatogramme (se référer au chiffre entre parenthèse dans le Tableau 8) les différentes espèces analysées à la surface du brûleur dans la flamme de richesse 2,16.

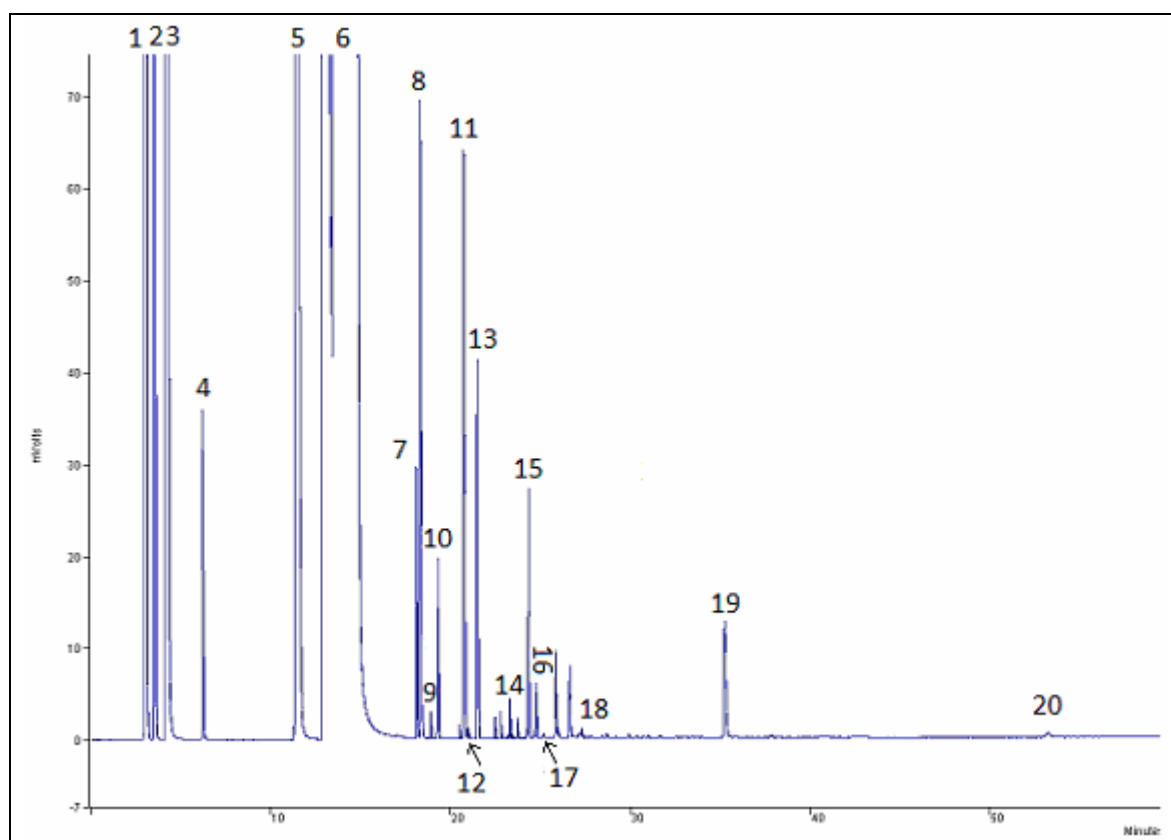


Figure 38 : Chromatogramme obtenu lors de l'analyse de la flamme de richesse 2,16 à la surface du brûleur avec la colonne Alumine.

La base de données précédente a été complétée en analysant le dioxyde de carbone (CO_2), l'eau (H_2O) mais aussi le monoxyde de carbone (CO). Ces analyses ont été effectuées par la technique InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) dont nous décrivons le principe dans ce qui suit.

II.2.3. Analyse expérimentale du CO, CO₂ et H₂O par Spectroscopie d’Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L’utilisation de la Spectroscopie d’Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) a permis d’obtenir une analyse complémentaire à la chromatographie en phase gazeuse. Afin que l’analyse de la structure de flamme soit complétée, il est nécessaire d’obtenir le profil de fraction molaire de l’eau. La trop grande dispersion des mesures expérimentales acquises par GC ne permet pas de valider le profil de l’eau obtenu par cette méthode. L’obtention des profils du monoxyde de carbone a permis de valider l’analyse par IRTF en comparant les profils expérimentaux à ceux obtenus par GC.

II.2.3.1. Principe de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l’absorption d’un rayonnement Infrarouge par l’échantillon à analyser. La molécule absorbe une partie du rayonnement incident, ce qui se traduit par une diminution de l’intensité réfléchi ou transmise.

Dans le proche et le moyen infrarouge, l’interaction entre le rayonnement de la source lumineuse et les liaisons chimiques d’une molécule a pour conséquence l’absorption de la lumière par la matière. Les atomes qui constituent une molécule sont animés d’un mouvement de vibration les uns par rapport aux autres et seulement si les deux atomes sont différents, dans ce cas ils forment donc un dipôle électrique oscillant. Si un apport d’énergie est fourni à une telle liaison asymétrique par une source lumineuse monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration, le dipôle électrique de la liaison est modifié.

Toutes les vibrations ne sont pas capables d’absorber, cela dépend de la configuration de la molécule et plus particulièrement de sa symétrie. La théorie des groupes permet de déterminer, pour une géométrie donnée, les modes de vibrations actifs en Infrarouge. La technique d’Absorption Infrarouge est alors applicable uniquement si les modes de vibration de la molécule s’accompagnent d’une variation du moment dipolaire.

Par conséquent, les atomes et les molécules diatomiques symétriques (O_2 , N_2 , H_2 , ...) ne sont pas actifs en Infrarouge car ils y sont transparents (pas de variation du moment dipolaire).

Il est possible de quantifier l'énergie totale d'une molécule due aux déplacements constants de ses atomes. Tous ces mouvements confèrent à chaque molécule une énergie mécanique totale :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{électronique}}$$

Dans le cas où le rayonnement est situé dans l'Infrarouge (rayonnement de faible énergie), seules les énergies vibrationnelles et rotationnelles de la molécule sont affectées.

La détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans la molécule. L'ensemble des fréquences d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Par conséquent, à une molécule de composition chimique et de structure donnée, correspondra un ensemble de fréquences d'absorption caractéristiques permettant d'identifier la molécule puisque ces fréquences sont spécifiques à sa géométrie, ses liaisons chimiques et ses groupements fonctionnels. Il est donc possible de réaliser une analyse qualitative et quantitative d'un mélange gazeux par cette technique.

L'analyse consiste à enregistrer les longueurs d'onde pour lesquelles les molécules absorbent, ainsi que les intensités d'absorption par l'intermédiaire d'un spectromètre à transformée de Fourier (Figure 39). Le faisceau Infrarouge issu de la source est envoyé vers un interféromètre de Michelson. Ce système est composé d'une lame séparatrice, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. Le principe de fonctionnement consiste en la décomposition d'un faisceau lumineux en deux, puis la recombinaison des deux faisceaux après introduction d'une différence de marche. La division du rayonnement est obtenue par une lame séparatrice qui transmet 50% et réfléchit 50% du flux lumineux. Un des deux rayons est dirigé vers le miroir fixe tandis que l'autre est dirigé vers le miroir mobile. Ce dernier permet d'introduire une différence de marche variable. Après réflexion, la recombinaison des deux faisceaux provoque une série d'interférences lumineuses. Le faisceau recombinaison est alors réfléchi vers l'échantillon à analyser où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en un signal électrique.

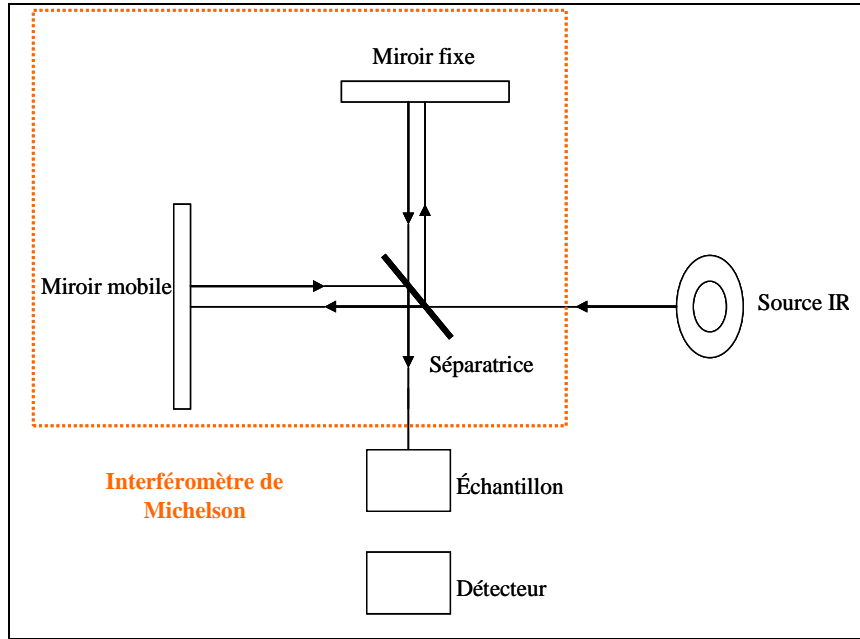


Figure 39 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

L'évolution de l'intensité du signal résultant en fonction du déplacement δ du miroir mobile porte le nom d'interférogramme. Un interférogramme typique d'une source continue lors d'un déplacement de $-\delta/2$ à $+\delta/2$ du miroir est présenté sur la Figure 40.

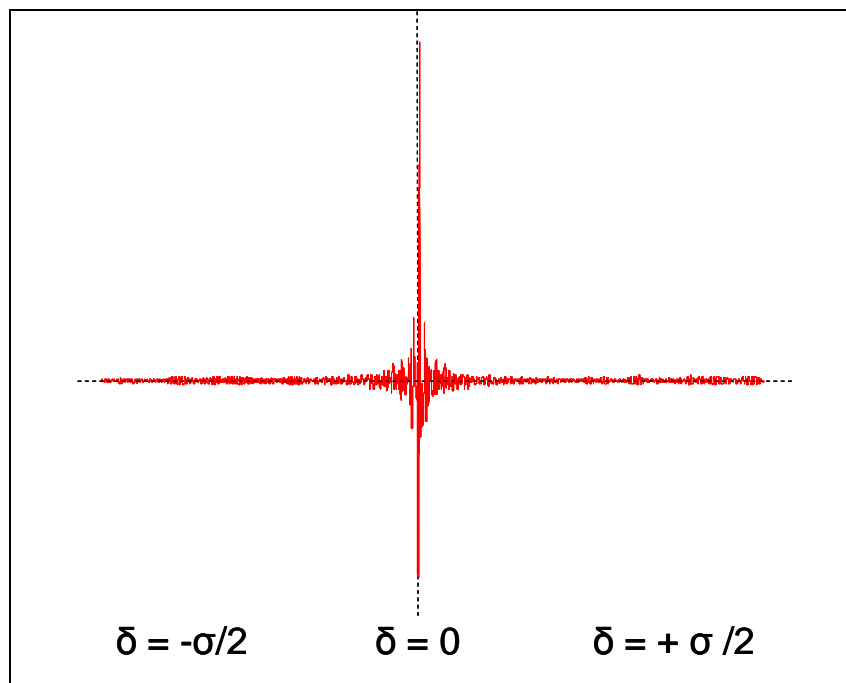


Figure 40 : Exemple d'interférogramme.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre IRTF NEXUS THERMO-OPTTEK. Ses principales caractéristiques techniques sont une source IR 9600-50 cm^{-1} , une séparatrice Ge/KBr (7400-350 cm^{-1}), un détecteur DTGS (12500-350 cm^{-1}) et une résolution maximale de 0,1 cm^{-1} .

II.2.3.2. Méthode et paramètres d'analyse des gaz par spectroscopie IRTF

Le prélèvement des espèces gazeuses au sein de la flamme est effectué par l'intermédiaire d'une microsonde. Le vide est assuré au sein d'une cellule gaz, qui est couplée au spectromètre IRTF, par une pompe à huile afin de pouvoir prélever et acheminer les échantillons gazeux à l'intérieur de celle-ci par simple dépression. La pompe permet aussi de contrôler la pression du gaz à analyser. Afin d'éviter toute condensation de l'eau, les lignes de prélèvement et la cellule d'analyse sont chauffées à 100°C. L'analyse des gaz présents dans l'échantillon gazeux est réalisée dans la cellule gaz selon un trajet optique de 10 mètres, ce qui assure à la méthode un seuil de détection bas (inférieur au ppm). Les fenêtres optiques d'entrées et de sorties du flux lumineux sont en ZnSe. La cellule gaz possède un volume interne de 21 litres et est surmontée d'une jauge de pression de 0-100 Torr permettant de fixer la pression d'analyse de l'échantillon à l'intérieur de la cellule. La Figure 41 présente l'ensemble de l'appareillage permettant l'analyse par spectroscopie IRTF.

Afin d'optimiser les conditions d'analyse, il est nécessaire de déterminer au préalable les conditions optimales à utiliser. Les différents paramètres à fixer concernent la cellule gaz, c'est-à-dire la pression d'analyse, ainsi que le paramétrage du mode d'acquisition contrôlé par le logiciel (OMNIC/QUANTPAD).

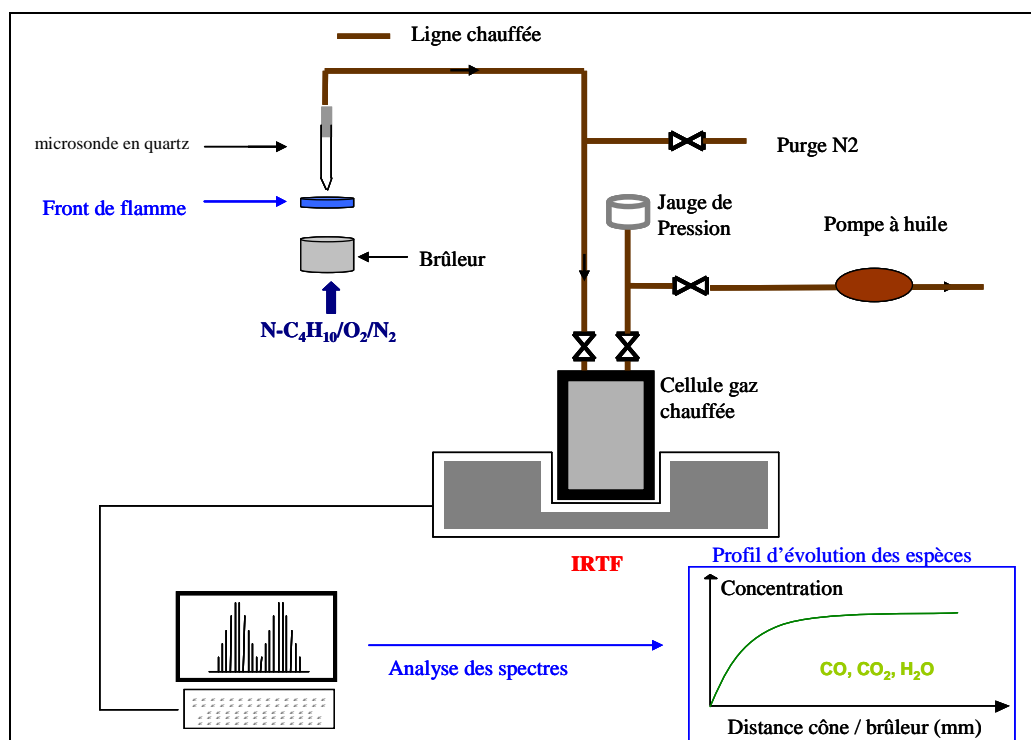


Figure 41 : Schéma général du dispositif d'analyse par spectroscopie IRTF.

Les différents paramètres d'analyse IRTF sont regroupés dans le Tableau 9.

| | |
|-------------------------------------|---------------------------|
| Pression de travail dans la cellule | 80 Torr |
| Température de la cellule | 100°C |
| Chemin optique | 10 m |
| Nombre de scans | 20 |
| Résolution | 1 cm ⁻¹ |
| Vitesse du miroir | 0.3165 cm.s ⁻¹ |
| Gain du détecteur | 8 |
| Durée d'acquisition pour un scan | 8s |

Tableau 9 : Paramètres d'analyse des échantillons gazeux par spectroscopie IRTF.

La pression d'utilisation pour effectuer les analyses a été dictée par la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre le phénomène de saturation visualisé à haute pression (Figure 42) et la faible sensibilité observée à faible pression. La prise en compte de ces deux exigences a conduit à travailler avec une pression de 80 Torr.

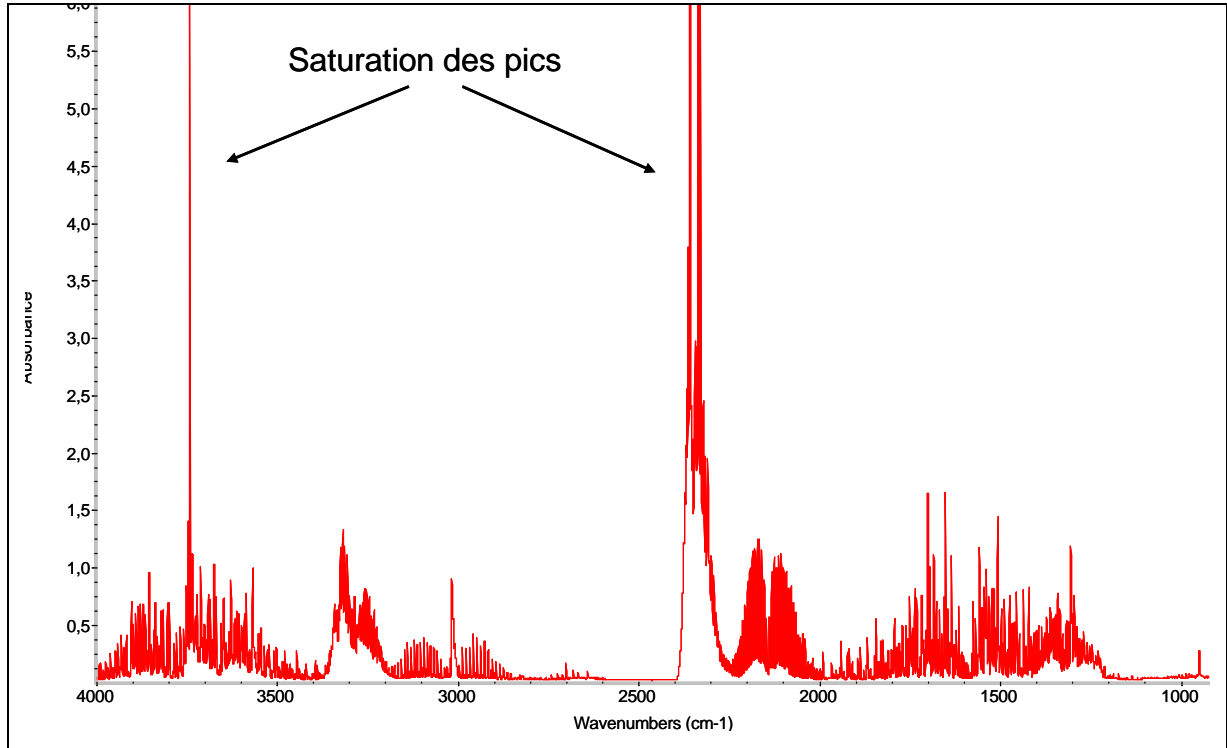


Figure 42 : Observation de la saturation des pics à Pcellule= 100 Torr dans la cellule gaz dans le cas de la flamme de richesse 2,32.

II.2.3.3. Sélection des zones spectrales de chacune des espèces à analyser

L'ensemble des espèces qui peuvent être analysées par IRTF, possède un spectre d'absorption qui constitue sa propre « empreinte digitale » (Figure 43).

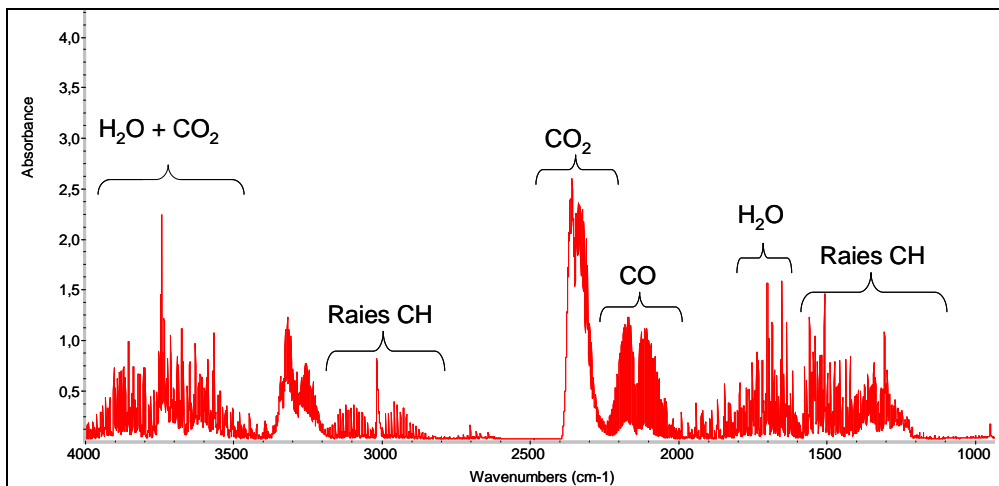


Figure 43 : Spectre d'absorption infrarouge caractéristique de la flamme n-C₄H₁₀/O₂/N₂ de richesse 2.32 et avec les paramètres du tableau 9 (Pcellule = 80 Torr).

Ce caractère qui différencie chaque molécule par absorption infrarouge permet de définir une zone spectrale pour chaque espèce mesurée exempte d'interférence. Ainsi, les Figures 44, 45 et 46 présentent les zones spectrales respectives sélectionnées pour chacune des espèces mesurées.

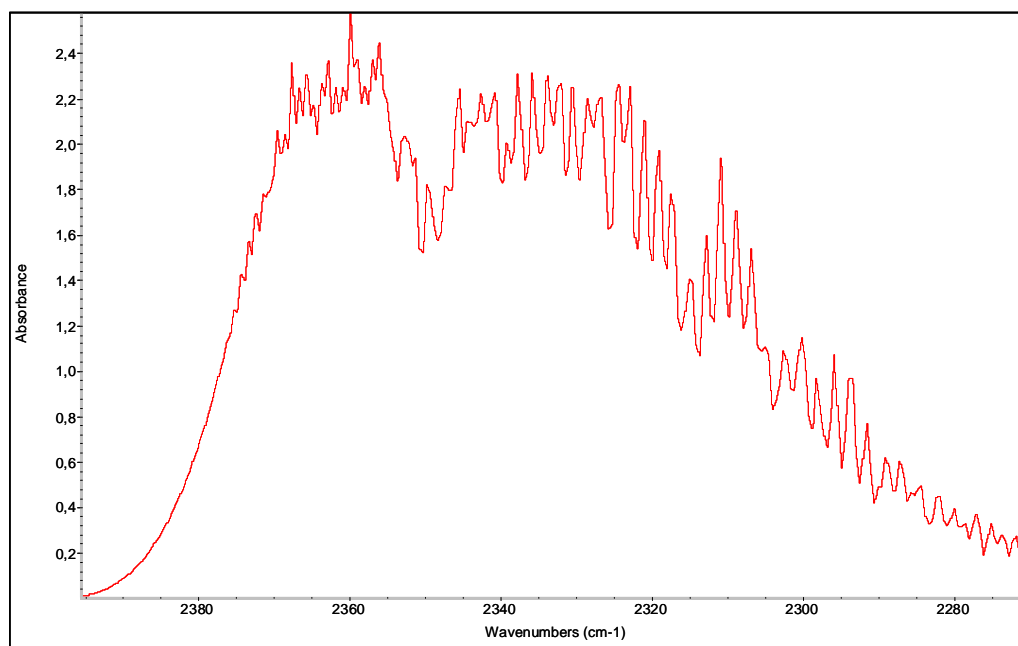


Figure 44 : Spectre d'absorption infrarouge de CO₂ obtenu dans la flamme n-C₄H₁₀/O₂/N₂ de richesse 2.32 (Pcellule = 80 Torr).

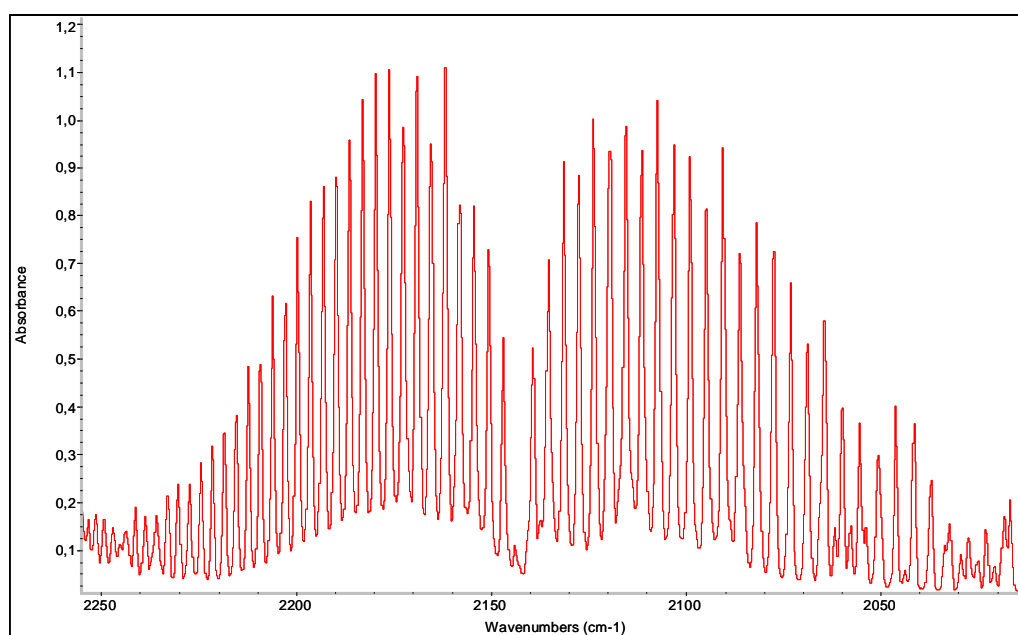


Figure 45 : Spectre d'absorption infrarouge de CO obtenu dans la flamme n-C₄H₁₀/O₂/N₂ de richesse 2.32 (Pcellule = 80 Torr).

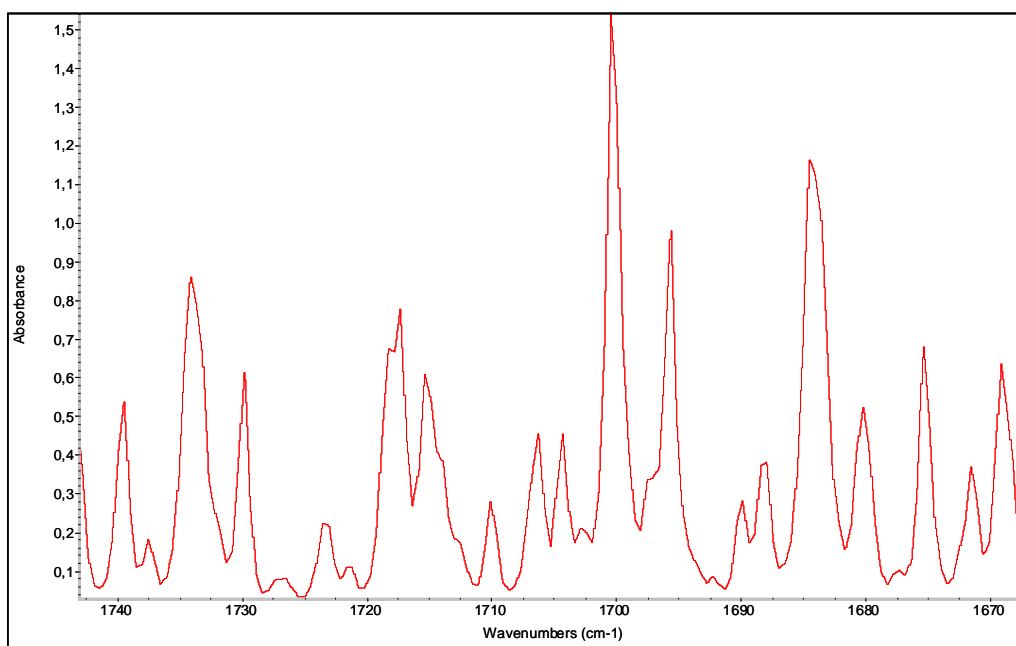


Figure 46 : Spectre d'absorption infrarouge de H₂O obtenu dans la flamme n-C₄H₁₀/O₂/N₂ de richesse 2.32 (Pcellule = 80 Torr).

Enfin, pour une visualisation plus aisée des zones spectrales utilisées pour la mesure de CO, CO₂ et H₂O, celles-ci ont été répertoriées dans le Tableau 10.

| | Zones spectrales de mesure |
|------------------|---|
| CO ₂ | 2394 cm ⁻¹ ; 2276 cm ⁻¹ |
| CO | 2142 cm ⁻¹ ; 2092 cm ⁻¹ |
| H ₂ O | 1719 cm ⁻¹ ; 1698 cm ⁻¹ |

Tableau 10 : Zones spectrales utilisées en spectroscopie IRTF pour l'analyse de CO₂, CO et H₂O.

II.2.3.4. Principe de l'analyse quantitative des espèces CO, CO₂ et H₂O par spectroscopie IRTF

La mesure quantitative par spectroscopie IRTF repose sur la loi de Beer–Lambert, qui définit l'absorbance $A_{\lambda;i}$ d'une espèce i , en fonction de la concentration molaire de l'espèce i (C_i) :

$$A_{\lambda;i} = \varepsilon_{\lambda;i} \cdot l \cdot C_i$$

$A_{\lambda,i}$ est l'absorbance à la longueur d'onde λ du composé i ,

l correspond à la longueur du trajet optique (cm),

$\epsilon_{\lambda,i}$ est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce i à la longueur d'onde λ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

et C_i est la concentration de l'espèce i ($mol \cdot L^{-1}$).

Les coefficients d'extinction molaire n'étant pas facilement accessibles, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage $A=f(C_i)$ afin de pouvoir s'affranchir de ce terme.

L'absorbance $A_{\lambda,i}$ est expérimentalement obtenue en mesurant l'intensité de la radiation infrarouge à la longueur d'onde λ après traversée de la cellule contenant l'échantillon (I), et de la mesure de l'intensité de la radiation infrarouge à la longueur d'onde λ lorsque la cellule est vide (I_0).

$$A_{\lambda,i} = -\log (I/I_0)$$

L'intensité initiale I_0 est obtenue en faisant l'acquisition d'un spectre lorsque la cellule est sous vide. Le spectre ainsi obtenu est appelé « Background ». La valeur de l'intensité I est obtenue lorsque l'échantillon est introduit dans la cellule.

L'acquisition du background a été effectuée avant chaque analyse, contrairement à la méthode la plus utilisée qui consiste à enregistrer un background en début de série pour un ensemble d'analyses sans le renouveler. Cette méthodologie a été adoptée car nous avons observé que les backgrounds subissaient une évolution (Figures 47 et 48) sur une journée d'analyse.

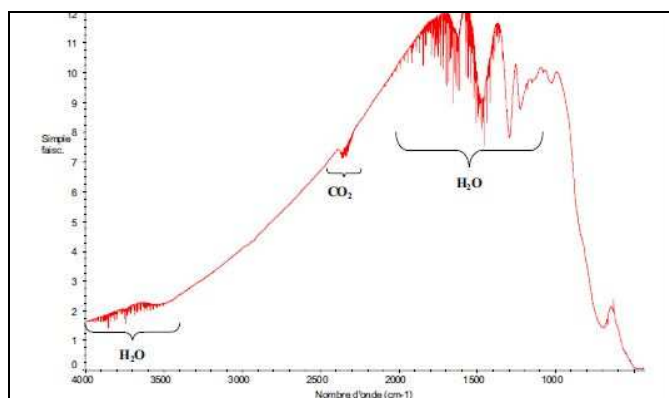


Figure 47 : Spectre IRTF caractéristique du background de la cellule (Pcellule = 80 Torr N₂).

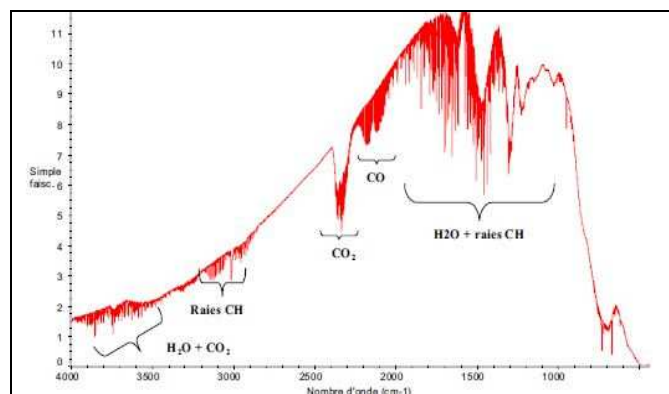


Figure 48 : Exemple de background observé entre deux analyses de flamme $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ de richesse. $\Phi = 2,16$, ($P_{\text{cellule}} = 80 \text{ Torr N}_2$).

Notons que, chaque acquisition de background s'est effectuée avec la cellule remplie à 80 Torr d'azote, afin de se placer dans les mêmes conditions d'analyse des espèces gazeuses. Le background est systématiquement précédé d'un flux d'azote sec pour nettoyer la cellule.

II.2.3.5. Etalonnage des espèces CO , CO_2 et H_2O

Afin de constituer les différentes courbes d'étalonnages de ces trois espèces, un bâti en verre constitué de treize ballons a été utilisé pour réaliser les différents mélanges gazeux étalons. Le vide est réalisé à l'intérieur du bâti par l'intermédiaire d'une pompe sèche avant la réalisation des mélanges gazeux. Les étalons sont réalisés en introduisant différentes quantités de monoxyde de carbone ou de dioxyde de carbone dilués dans l'azote.

Concernant la réalisation des étalons comprenant l'eau, ceux-ci ont été réalisés en utilisant la pression de vapeur d'eau. Celle-ci étant de 17,5 Torr à pression atmosphérique et à une température de 20°C, nous avons introduit une faible quantité de vapeur d'eau ($P = 6 \text{ Torr}$) dans les ballons. Par la suite, les ballons ont été complétés avec de l'azote à différentes proportions pour obtenir la concentration désirée en H_2O . La Figure 49 présente les courbes d'étalonnages obtenues pour le CO , CO_2 et H_2O dans nos conditions d'analyses de flammes.

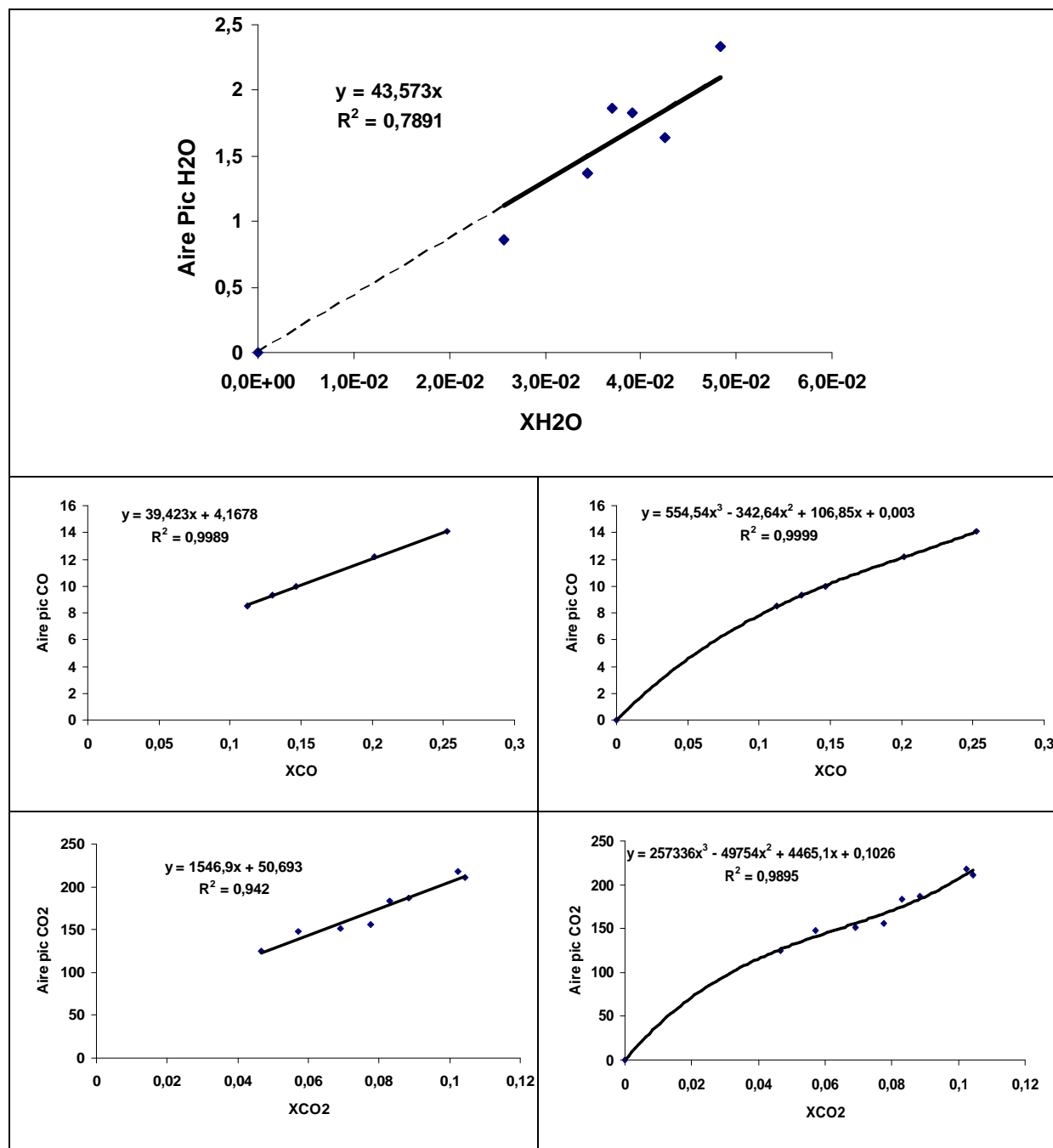


Figure 49 : Courbes d'étalonnages de H₂O, CO et CO₂ obtenues par spectroscopie IRTF.

Il est nécessaire de remarquer que dans la gamme de concentration considérée pour le CO et le CO₂, l'évolution présentée est de type polynomial, en prenant en compte l'ensemble des points. Cependant, la courbe de tendance, qu'elle soit effectuée par régression linéaire ou de type polynomial n'a aucune influence sur les concentrations de ces deux espèces dans les gaz brûlés. Ceci est dû au fait que les concentrations de ces espèces dans les flammes étudiées sont comprises dans le domaine linéaire des courbes d'étalonnage.

A titre d'exemple, le CO analysé dans nos flammes varie de 10 à 25%, ce qui est parfaitement couvert par la partie linéaire de la courbe d'étalonnage.

II.2.3.6. Comparaison des profils de fraction molaire de CO obtenus par spectroscopie IRTF et par chromatographie en phase gazeuse

Les Figures 50 et 51 présentent la comparaison des profils de fraction molaire de CO obtenus par IRTF et GC. Nous observons un très bon accord des profils de CO dans les flammes de n-butane/O₂/N₂ de richesses 2,16 et 2,32 à pression atmosphérique ce qui valide la méthode d'analyse par IRTF.

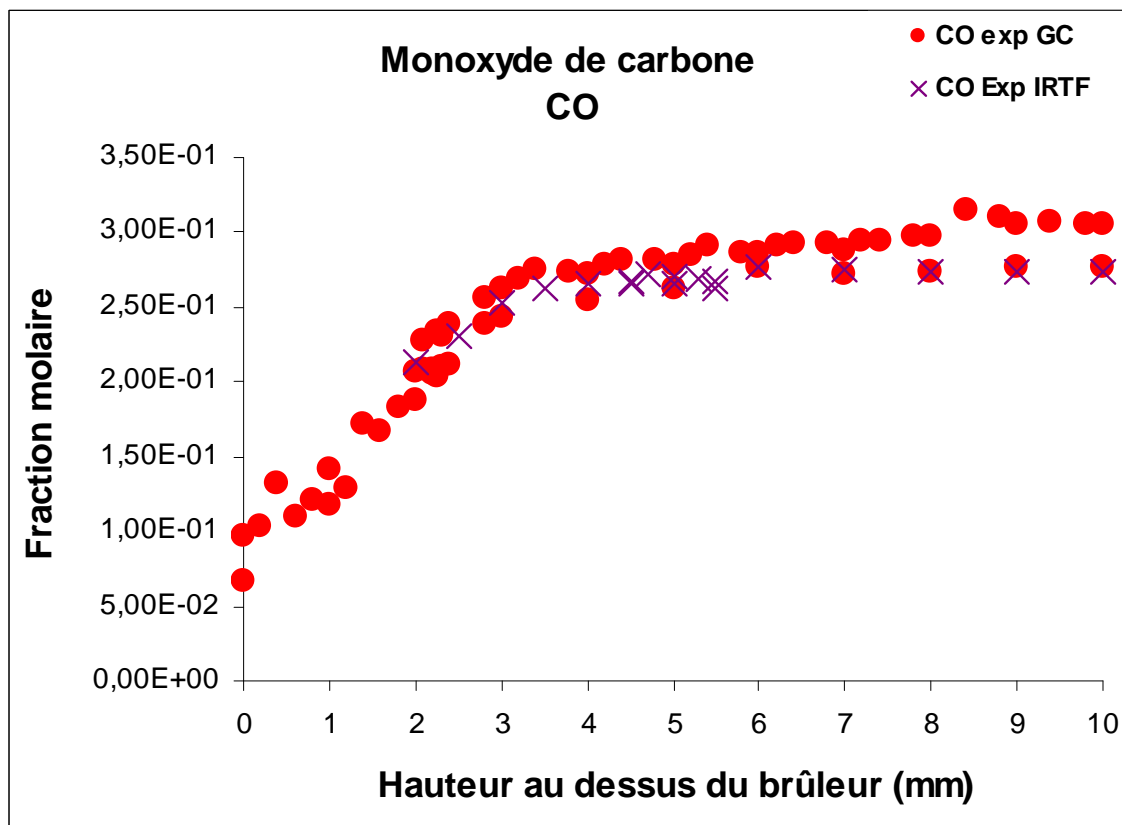


Figure 50 : Profils expérimentaux du CO obtenus par IRTF (croix) et GC (rond). Cas de la flamme n-C₄H₁₀/O₂/N₂ (P_{atm} et $\phi = 2.16$).

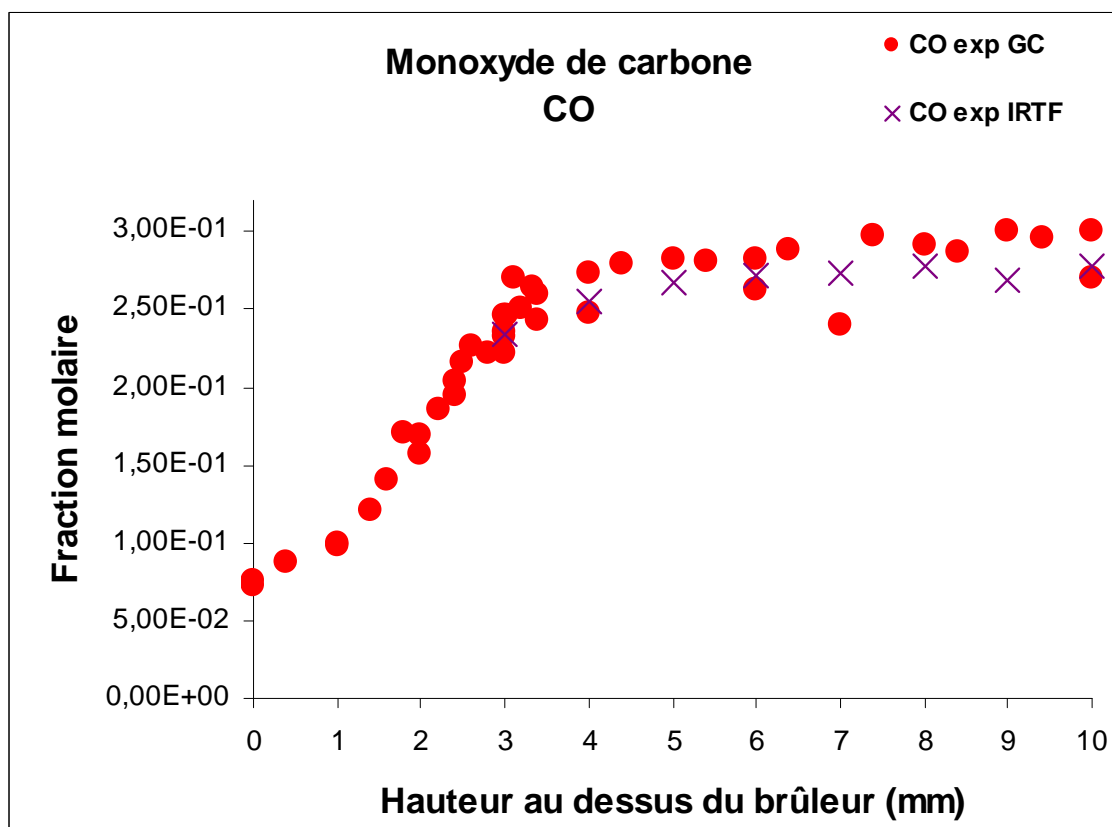


Figure 51 : Profils expérimentaux du CO obtenus par IRTF (croix) et GC (rond). Cas de la flamme n- $C_4H_{10}/O_2/N_2$ (P_{atm} et $\varphi = 2.32$).

II.2.4. Bilans matière et incertitudes

II.2.4.1. Bilans matière

Dans le but de valider les résultats expérimentaux obtenus, il est nécessaire de réaliser les différents bilans atomiques des éléments constituant les différentes espèces du système réactif utilisé. Cela consiste à totaliser l'ensemble des atomes dans les gaz brûlés, et les comparer à ceux présents dans la composition initiale des flammes (gaz frais). Afin d'affirmer que les résultats expérimentaux sont fiables, l'écart entre les rapports des différents atomes doit être le plus petit possible.

Les bilans matière initial et final en éléments carbone/hydrogène/oxygène sont calculés en utilisant les relations du Tableau 11. Le bilan final est calculé dans les gaz brûlés afin d'éviter le phénomène de diffusion.

| | Gaz Frais | Gaz Brûlés |
|---|----------------------|--|
| H | $10 X_{n-C_4H_{10}}$ | $2 X_{H_2O} + 2 X_{C_2H_2} + 4 X_{CH_4} + 2 X_{H_2}$ |
| O | $2 X_{O_2}$ | $X_{H_2O} + 2 X_{CO_2} + X_{CO} + 2 X_{O_2}$ |
| C | $4. X_{n-C_4H_{10}}$ | $X_{CO} + X_{CO_2} + 2 X_{C_2H_2} + X_{CH_4}$ |

Tableau 11 : Relations utilisées pour calculer les bilans atomiques.

Le Tableau 12 présente les valeurs des rapports C/O, C/H et O/H dans les deux flammes étudiées.

| ϕ | C/O | C/O | Ecart | C/H | G/H | Ecart | O/H | O/H | Ecart |
|--------|-----------|------------|-------|-----------|------------|-------|-----------|------------|-------|
| | gaz Frais | gaz Brûlés | | gaz Frais | gaz Brûlés | | gaz Frais | gaz Brûlés | |
| 2,16 | 0,67 | 0,64 | -4% | 0,40 | 0,42 | 5% | 0,60 | 0,66 | 9% |
| 2,32 | 0,72 | 0,66 | -8% | 0,40 | 0,40 | 0% | 0,56 | 0,62 | 10% |

Tableau 12 : Bilans atomiques en H, C et O dans les deux flammes étudiées.

Ces écarts sont satisfaisants et peuvent être attribués à une sous-estimation de l'eau analysée ou à la non détection d'éventuelles espèces, mais aussi aux suies.

II.2.4 2. Reproductibilité-Incertitudes

Les profils de fractions molaires des espèces ont été effectués plusieurs fois et dans les deux sens (du brûleur vers les gaz brûlés et inversement) afin de vérifier d'une part la bonne reproductibilité des mesures et d'autre part la localisation de la fraction molaire maximale de chaque espèce hydrocarbonée intermédiaire. Cependant la bonne reproductibilité des résultats expérimentaux n'assure pas la fiabilité de ceux-ci. En effet, il est tout à fait envisageable d'obtenir plusieurs fois un même résultat mais en répétant plusieurs fois la même erreur. Ces erreurs peuvent être nombreuses et elles dépendent notamment de la calibration, de la nature de l'espèce, de sa concentration et de la méthode de prélèvement.

➤ La calibration :

La calibration consiste à déterminer les coefficients de sensibilité des espèces chimiques en utilisant des mélanges étalons de concentrations connues. Ces mélanges sont disponibles dans le commerce (Praxair) dans des bouteilles MicroMat (erreur $\pm 2\%$).

➤ La fraction molaire des espèces :

Les erreurs commises sur les fractions molaires des espèces majoritaires sont moins importantes que dans le cas des espèces minoritaires ou ultra minoritaires, l'erreur augmente lorsqu'on se rapproche des limites de détection (10 ppb).

II.3. Bases théoriques de la modélisation cinétique d'une flamme monodimensionnelle

Afin de bâtir un mécanisme réactionnel il faut procéder en plusieurs étapes. La première consiste à élaborer le schéma réactionnel en fonction des résultats expérimentaux obtenus. Une fois le schéma réalisé, il faut construire les fichiers d'entrées des données cinétiques, thermodynamiques et de transports, dans le but d'évaluer le mécanisme. Ces données peuvent être trouvées dans la littérature ou dans la base de données du NIST (paramètres cinétiques) ou encore par comparaison avec d'autres réactions (paramètres cinétiques) ou espèces (données de transports et thermodynamiques). Les données peuvent aussi être calculées en utilisant des méthodes de chimie quantique (paramètres cinétiques) ou la théorie des groupes (paramètres cinétiques). La seconde étape consiste à valider le mécanisme en comparant les résultats expérimentaux à ceux obtenus grâce au modèle. A cette étape, il y a comparaison des profils des fractions molaires des espèces en fonction de la hauteur au dessus du brûleur entre l'expérience et la modélisation. Pour le modèle, ces profils sont obtenus grâce au code de modélisation des flammes PREMIX développé par Sandia^[60] ^[61]. Des données thermodynamiques et de transport sont disponibles dans la base de programmes CHEMKIN II développé aussi par Sandia^[60] ^[61].

II.3.1. Equation de conservation

Les équations qui régissent la combustion sont les mêmes que celles de la mécanique des fluides auxquelles on ajoute les équations de conservation de chaque espèce et un terme source qui est présent dans l'équation de l'énergie. Les équations bilans qui décrivent la structure d'une flamme de prémélange, unidimensionnelle et plate^[62], s'écrivent donc sous forme conservatrice et ceci pour la masse totale, la fraction massique de chaque espèce et de l'énergie. Le traitement numérique d'une flamme se fait en résolvant le système indépendant du temps donné par les équations de conservation suivantes :

- Conservation de la masse totale :

$$\frac{d(\rho v A)}{dz} = 0$$

- Conservation de la fraction massique de chaque espèce chimique :

$$\rho v A \frac{dY_k}{dz} + \frac{d(\rho A V_k Y_k)}{dz} - A R_k M_k = 0 \quad (\text{k variant de 1 à k espèces}).$$

- Conservation de l'énergie :

$$\rho v A \frac{dT}{dz} - \frac{1}{C_p} \frac{d}{dz} \left(\frac{dT}{dz} \lambda A \right) + \frac{A}{C_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k C_{pk} \frac{dT}{dz} - \frac{A}{C_p} \sum_{k=1}^K R_k H_k M_k = 0$$

↑
Convection

↑
Conduction
Thermique

↑
Diffusion

↑
Réactions chimiques

Ces équations sont complétées par l'équation d'état :

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

Les termes présents dans ces équations sont :

- z, la coordonnée spatiale,

- $\rho(z)$, la masse volumique de l'écoulement gazeux,
- $v(z)$, la vitesse de l'écoulement gazeux,
- $A(z)$, le coefficient d'expansion latérale de la flamme,
- ρvA , le flux massique,
- Y_k, M_k , la fraction massique et masse molaire de l'espèce k ,
- V_k , la vitesse de diffusion de l'espèce k ,
- $C_{p,k}$, la capacité calorifique à pression constante de l'espèce k ,
- C_p , la capacité calorifique à pression constante du mélange,
- H_k , l'enthalpie spécifique de l'espèce k ,
- R_k , la vitesse globale d'évolution de l'espèce k par réactions chimiques,
- T, P , la température et la pression,
- λ , la conductivité thermique du mélange,
- M , la masse molaire moyenne du mélange.

Ces équations peuvent être utilisées à condition qu'elles répondent à plusieurs hypothèses :

- L'écoulement des gaz est laminaire et permanent pour que les grandeurs mesurées soient indépendantes du temps, c'est-à-dire en régime stationnaire.
- La flamme est unidimensionnelle c'est-à-dire que les variations macroscopiques ne varient que suivant une direction parallèle à l'écoulement gazeux.
- La pression est constante le long de la zone réactionnelle.
- Il n'y a pas de perte de chaleur par radiation.
- Les effets de la viscosité sont négligeables.
- La diffusion thermique inverse due aux gradients de concentration n'est pas prise en compte.

La prise en compte de la conservation de l'énergie par le programme, engendre le calcul simultané des profils de fraction molaire des espèces mises en jeu dans le mécanisme ainsi que les profils de température. Cependant, le programme ne prend pas en compte les pertes de chaleur. Cela est un inconvénient majeur quand il s'agit de modéliser la chimie des

flammes non adiabatiques. Pour y remédier, le profil expérimental de température est imposé dans le code de calcul.

II.3.2. Structure de CHEMKIN II

CHEMKIN II est un ensemble de codes de calculs très structuré qui nécessite la manipulation d'un certain nombre de programmes, sous-programmes et des fichiers de données. La Figure 52 montre un schéma de la structure générale de l'ensemble CHEMKIN. Il est composé de quatre éléments importants : l'interpréteur, la base de données thermodynamiques, le fichier de liaison et la bibliothèque de sous-programme de calculs cinétiques en phase gazeuse.

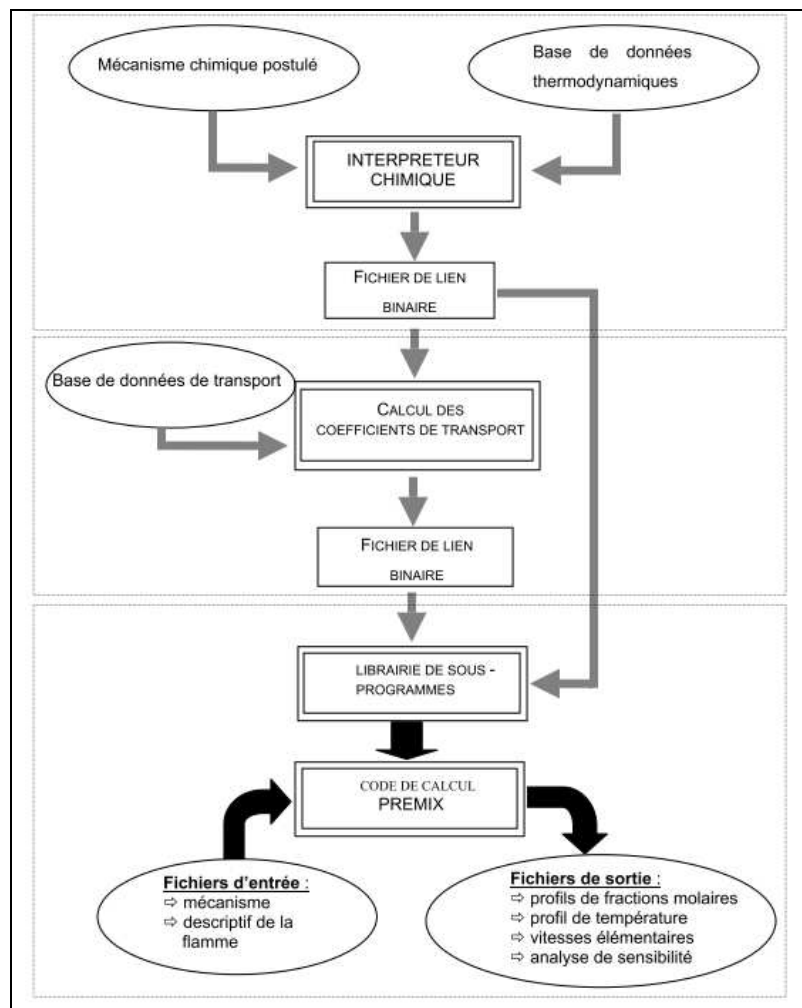


Figure 52: Structure de CHEMKIN II.

L'interpréteur est un programme qui a pour but de lire et d'interpréter en langage Fortran le mécanisme chimique détaillé écrit par l'utilisateur, où le facteur pré-exponentiel A , la température T et son exposant n , ainsi que l'énergie d'activation E sont spécifiés.

Après avoir lu le mécanisme réactionnel, CHEMKIN extrait ensuite les données thermodynamiques pour les espèces concernées d'une base de données thermodynamiques. Les données thermodynamiques, C_{pk}° (chaleur spécifique), H_k° (enthalpie), S_k° (entropie) sont enregistrées sous formes polynomiales dans un fichier lien binaire.

Le code TRANFIT permet l'évaluation des coefficients de transport en fonction de la température des espèces chimiques à partir du fichier lien issu de l'interpréteur, de la base de données de transport et de sous-programmes liés à la bibliothèque de CHEMKIN II. Elle complète les informations chimiques et physiques stockées par l'interpréteur. Tout comme l'interpréteur, TRANFIT crée un fichier lien binaire qui sera utilisé par les autres codes de la bibliothèque de programmes.

Ces fichiers lien binaires ainsi que les sous-programmes du code de CHEMKIN II peuvent être utilisés par différents codes de calcul tel que PREMIX que nous utilisons pour modéliser des flammes plates laminaires de prémélange de cette étude.

II.3.3. Les données thermodynamiques

La base de données thermodynamiques est un tableau renfermant la chaleur spécifique, l'enthalpie et l'entropie en fonction de la température. Etant donné que les polynômes s'étendent sur deux plages de température, celle-ci doivent être spécifiées. Une température commune est utilisée, reliant les deux plages, généralement 1000 K. Chaque polynôme comprend sept coefficients pour chacune des deux plages de température. Ainsi, pour chacune des espèces, il y a 14 coefficients en tout. En plus des coefficients polynomiaux pour chaque espèce, la base de données thermodynamiques fournit le nom de l'espèce, sa composition élémentaire, et les plages de température sur lesquelles les polynômes sont valides. Les expressions des polynômes de la chaleur spécifique, de l'enthalpie et de l'entropie sont écrites ci-dessous :

- Chaleurs spécifiques C_{pk}° :

$$Cp_k^0 = a_{1k} + a_{2k}T + a_{3k}T^2 + a_{4k}T^3 + a_{5k}T^4$$

- Enthalpie H_k° :

$$\frac{H_k^0}{RT} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T + \frac{a_{3k}}{3}T^2 + \frac{a_{4k}}{4}T^3 + \frac{a_{5k}}{5}T^4 + \frac{a_{6k}}{T}$$

- Entropie S_k° :

$$\frac{S_k^0}{RT} = a_{1k} \ln T + a_{2k}T + \frac{a_{3k}}{2}T^2 + \frac{a_{4k}}{3}T^3 + \frac{a_{5k}}{4}T^4 + a_{7k}$$

Les données thermodynamiques sont indispensables pour les réactions réversibles. Elles servent à déterminer la constante de vitesse inverse connaissant celle de la réaction directe.

II.3.4. Les données de transport

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et des coefficients de diffusion moléculaire et thermique, spécifiques aux espèces et aux mélanges. Les coefficients de transport s'expriment en fonction des variables d'état de pression, de température, de fraction massique de l'espèce k considérée et des paramètres de transport moléculaire des espèces. Les formules exprimant les coefficients de transport issues de la théorie cinétique des gaz sont en général très complexes mais des comparaisons ont montré que des expressions simplifiées ^[63] ^[64] pouvaient conduire à une précision suffisante. Pour chaque espèce k , la base de données de transport ^[63] ^[64] contient six paramètres qui sont suffisants pour calculer et définir complètement ces différentes propriétés de transport :

- géométrie de la molécule (monoatomique (0), linéaire (1) ou non linéaire (2)),
- potentiel de Lennard-Jones (ϵ_k/k_B),
- diamètre moyen de collision (σ_k),
- moment dipolaire (μ_k),
- polarisabilité (α_k),

- nombre de collision ($Z_{rot,k}$) lié à la relaxation de l'énergie rotationnelle.

Il faut aussi connaître les intégrales de collision réduites. Elles sont déterminées par une interpolation quadratique des tables faites par Mason et Monchik ^[65] pour des potentiels d'interaction de Stockmayer (molécules polaires) ou de Lennard-Jones (molécules non polaires) dont les paramètres sont tabulés dans la publication de Hirschfelder et al. ^[62]. Le nombre de collision de relaxation rotationnelle est le paramètre le plus difficile à obtenir mais ces valeurs ne sont pas critiques. A partir de cette base de données, le programme ^[63-64] détermine des expressions polynomiales des propriétés de transport pour les espèces pures. Des polynômes du logarithme de la propriété en fonction du logarithme de la température sont évalués pour la viscosité et la conductivité des espèces pures, pour les coefficients de diffusion massique binaire et les facteurs de diffusion thermique binaire. Seuls les coefficients de diffusion binaire dépendent de la pression et le calage polynomial s'effectue dans ce cas à pression atmosphérique. L'utilisation de ces polynômes de degré quatre permet de diminuer les temps de calcul avec une erreur inférieure à 1% par rapport aux expressions tirées de la théorie cinétique des gaz. Ils s'écrivent :

- $\log \eta_k = b_{1k} + b_{2k} \log T + b_{3k} (\log T)^2 + b_{4k} (\log T)^3, \quad k = 1, \dots, K$
- $\log \lambda_k = c_{1k} + c_{2k} \log T + c_{3k} (\log T)^2 + c_{4k} (\log T)^3, \quad k = 1, \dots, K$
- $\log D_{jk} = d_{1jk} + d_{2jk} \log T + d_{3jk} (\log T)^2 + d_{4jk} (\log T)^3, \quad k = 1, \dots, K$

Les coefficients de diffusion thermique k_{jk}^T , ne dépendant que faiblement de la température, sont exprimés en fonction de la température plutôt que du logarithme de la température :

- $k_{jk}^T / X_j \cdot X_k = e_{1jk} + e_{2jk} T + e_{3jk} T^2 + e_{4jk} T^3$, pour une espèce k légère telle que $M_k \leq 5$ g.

II.3.5. Le code de calcul de flamme PREMIX

Ce modèle est capable de prédire les profils de température et de fraction molaire des espèces présentes dans deux configurations de flamme laminaire prémélangée.

La première configuration est le cas de la flamme adiabatique se propageant librement. Dans ce cas, il n'y a pas de pertes de chaleur (par définition) et donc les températures sont calculées à partir de l'équation de conservation de l'énergie. L'intérêt principal est de calculer la vitesse de propagation et la température adiabatique de la flamme.

La seconde est la plus souvent utilisée pour analyser les profils des espèces dans les expériences de flamme, la flamme est stabilisée sur un brûleur avec un débit massique connu. Nous considérons deux cas de flamme stabilisée sur ce type de brûleur. Une où le profil de température est connu, et une dans laquelle le profil de température est déterminé par l'équation de conservation d'énergie. Dans le cas où le profil de température est connu, seules les équations de transport des espèces sont résolues. Dans beaucoup de flammes il peut y avoir des pertes importantes de chaleur vers l'environnement extérieur, qui sont gênantes pour le modèle. La chimie dépend fortement de la température, il est donc essentiel de connaître le profil de température avec précision afin de tirer des conclusions sur le comportement cinétique des espèces chimiques. Si le profil de température peut être mesuré avec précision, il est souvent préférable d'utiliser cette mesure plutôt que le profil de température obtenu en résolvant une équation de conservation de l'énergie. Pour les cas où les pertes de chaleur sont connues pour être négligeables, le programme permet de résoudre un problème de flamme stabilisée sur brûleur, dans lequel les températures sont déterminées de façon adiabatique à partir de l'équation de conservation de l'énergie. Les non-linéarités les plus critiques en cinétique chimique proviennent de la dépendance exponentielle de la température sur les vitesses de réaction. Ainsi, l'élimination de la température de flamme rend le problème beaucoup plus facile à résoudre et par conséquent un gain de temps considérable est gagné.

Pour modéliser la flamme, le mécanisme et les caractéristiques de la flamme sont enregistrés dans un fichier d'entrée. PREMIX fait appel au programme CHEMKIN et à la bibliothèque de données de transport pour initialiser les espèces et les informations spécifiques aux réactions. Par la suite, afin de modéliser la flamme, PREMIX utilise les fichiers liens binaires créés par l'interpréteur et TRANFIT.

La première étape de la procédure de résolution numérique consiste à faire des approximations initiales aux problèmes rencontrés. Il existe une disposition pour le

programme de calcul de la flamme, permettant de commencer l'approximation à partir d'une solution d'une flamme précédemment calculée. Cette solution est avantageuse car elle permet de réduire les temps de calcul. Cependant, les approximations initiales doivent être estimées à partir des valeurs approximatives des fractions molaires des espèces chimiques, en utilisant un maillage très grossier qui a généralement peu de points (5 à 6).

Après l'obtention d'une solution sur le gros maillage, des points de maillage sont ajoutés dans les régions de forts gradients où les courbures des profils d'espèces changent rapidement. Ainsi, on obtient une nouvelle estimation initiale de la solution sur le maillage plus fin par interpolation de la solution de maille grossière. Cette procédure se poursuit jusqu'à ce qu'il n'y ait de nouveaux points de maillage nécessaires pour résoudre la solution au degré spécifié par l'utilisateur. A partir des estimations initiales obtenues par cette succession de résolution par maillage grossier et fin, le code de calcul essaye de résoudre les équations de conservation en utilisant une méthode de résolution numérique de Newton. Toutefois, si l'algorithme de Newton ne converge pas, l'estimation de la solution est obtenue par intégration dans le temps. Cela donne un nouveau point de départ pour l'algorithme de Newton qui est plus proche de la solution, et donc plus susceptible d'être dans le domaine de convergence de la méthode de Newton. Comme le maillage devient plus fin, il est normal que l'estimation interpolée à partir de la maille précédente se trouve dans le domaine de convergence de la méthode de Newton. La diminution progressive de ces critères augmente le nombre de points du maillage jusqu'à l'obtention d'une bonne définition des profils et à conduire à une solution finale stationnaire qui correspond alors à une stabilité des profils d'espèces modélisés.

II.3.6. Analyse des chemins réactionnels

Lorsqu'un mécanisme postulé a été validé, une analyse des chemins réactionnels peut être réalisée. Elle consiste à calculer les vitesses élémentaires nettes des différentes réactions chimiques et à étudier leur influence sur la formation et/ou la consommation d'une espèce donnée. Elle repose sur le principe que plus la vitesse d'une réaction impliquant l'espèce choisie est grande, plus la réaction est importante.

A titre d'exemple, les Figures 53, 54 et 55 représentent la procédure et les différentes méthodes utilisées pour effectuer l'analyse cinétique de la structure d'une flamme. Le calcul des vitesses élémentaires nettes relatives à une espèce permet de tracer un histogramme des vitesses maximales (Figure 53) ainsi qu'un profil des vitesses (Figure 54) qui mettent en évidence, respectivement, la formation et la consommation de l'espèce considérée. Un squelette du schéma cinétique d'évolution de l'espèce considérée peut ensuite être établi (Figure 55).

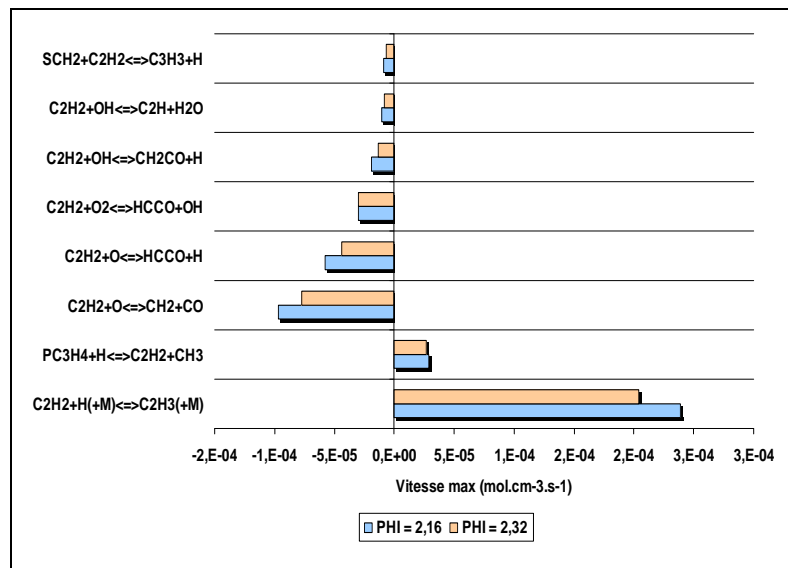


Figure 53 : Comparaison des vitesses élémentaires nettes maximales de l'acétylène dans les flammes n-C₄H₁₀/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$; $P= 1\text{atm}$).

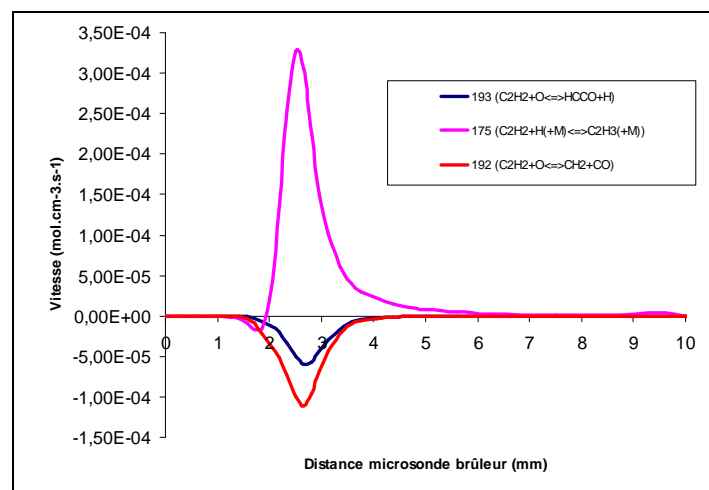


Figure 54 : Vitesses élémentaires nettes de l'acétylène dans la flamme n-C₄H₁₀/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$; $P= 1\text{atm}$).

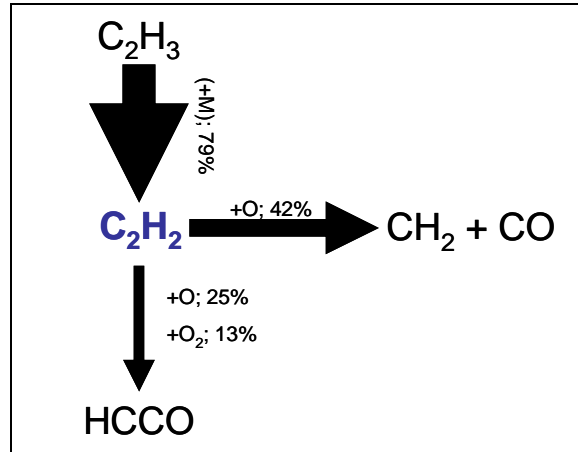


Figure 55 : Schéma cinétique de formation et de consommation de l'acétylène dans la flamme n-C₄H₁₀/O₂/N₂ ($\Phi = 2.16$; P=1 atm).

II.3.7. Analyse de sensibilité

Afin d'optimiser le mécanisme cinétique, l'analyse de sensibilité permet de mettre en évidence les réactions qui ont une influence sur les concentrations des espèces. Le principe de l'analyse repose sur le calcul de la sensibilité des fractions massiques Y_k des espèces à la variation des constantes de vitesses des réactions. Le coefficient de sensibilité $\gamma_{k,i}$ d'une espèce k à une réaction i est défini par la relation $\gamma_{k,i} = (\alpha_i/Y_k) * (\delta Y_k / \delta \alpha_i)$, où α_i est le facteur pré-exponentiel A_i de la constante de vitesse de la réaction i.

Le signe du coefficient de sensibilité est positif lorsque l'augmentation du facteur pré-exponentiel induit une augmentation de la fraction massique de l'espèce considérée ; dans le cas contraire, il est négatif. Le Tableau 13 donne un exemple synthétique de résultat d'analyse de sensibilité obtenu dans le cas de l'acétylène.

| Réactions | Coefficient de sensibilité $\gamma_{k,i}$ de l'acétylène |
|-------------------------------|--|
| $C_2H_2 + OH = CH_2CO + H$ | $-3,4991 \cdot 10^{-01}$ |
| $C_2H_3 + O_2 = CH_2O + HCO$ | $-2,6394 \cdot 10^{-01}$ |
| $H + O_2 = OH + O$ | $2,3971 \cdot 10^{-01}$ |
| $PC_3H_4 + H = C_2H_2 + CH_3$ | $1,9083 \cdot 10^{-01}$ |
| $C_2H_2 + O = CH_2 + CO$ | $-1,8904 \cdot 10^{-01}$ |

Tableau 13 : Analyse de sensibilité de l'acétylène dans la flamme n-C₄H₁₀/O₂/N₂ ($\phi = 2.16$; P= 1 atm).

II.3.8. Dépendance de certaines constantes de vitesse avec la pression : Effet fall-off

Les constantes de vitesse de certaines réactions chimiques peuvent dépendre de la pression. Sur la Figure 56, on observe que pour ces réactions, dans la zone dite « région basse pression », la constante de vitesse k augmente linéairement avec la pression. Dans la zone nommée « région haute pression », la dépendance avec la pression n'existe plus, la constante de vitesse devient constante et à une valeur maximale (k_∞). La partie comprise entre ces deux régions est appelée zone de « Fall-off ». La zone de « Fall-off » est propre à chaque réaction.

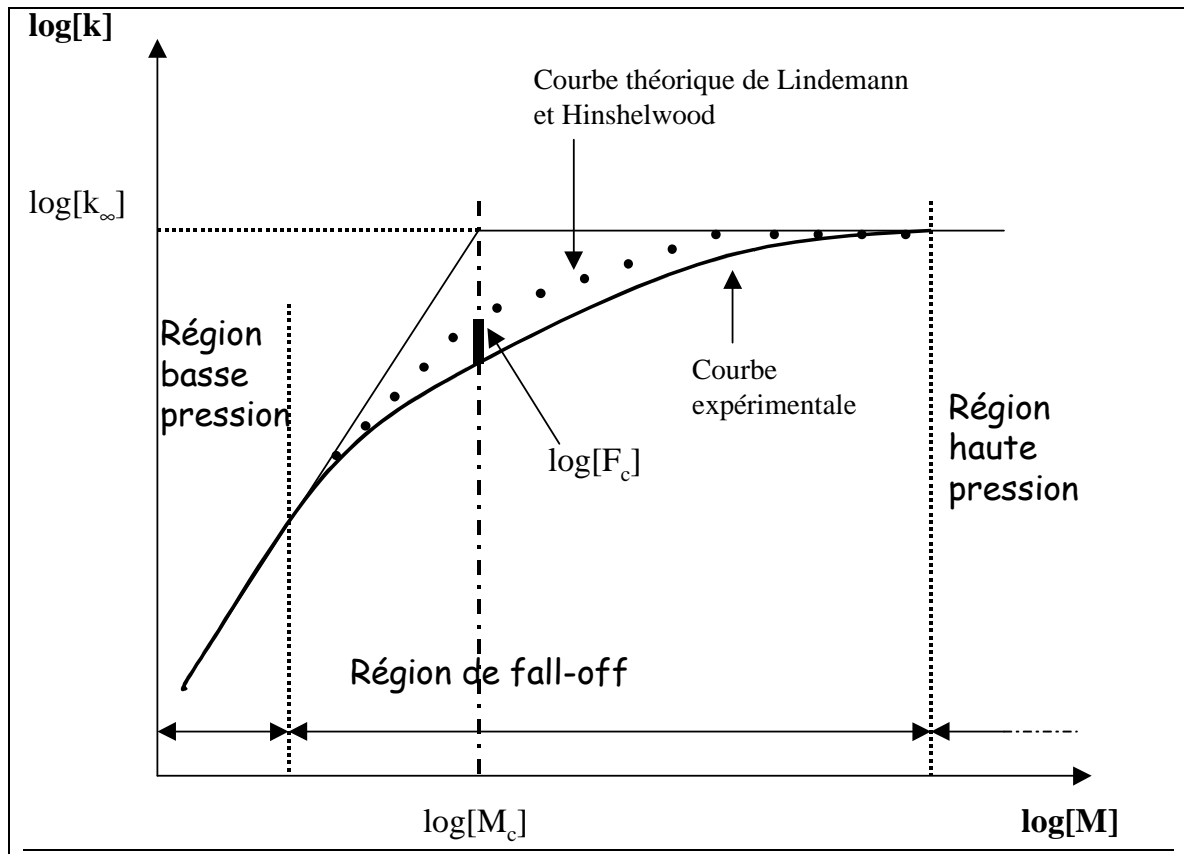
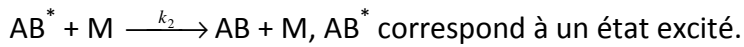
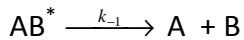
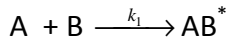


Figure 56 : Courbe de Fall-off.

L'effet « Fall-off » s'explique par un mécanisme proposé par Lindemann et Hinshelwood (1922)^[66]. Dans le cas d'une réaction de recombinaison, par exemple, la réaction entre deux espèces A et B diluées dans un troisième corps M, $A + B + M \xrightarrow{k} AB + M$. Lindemann et Hinshelwood (1922)^[66] proposent le mécanisme suivant pour expliquer sa dépendance avec la pression :



En supposant que AB^* a une courte durée de vie, l'approximation des états quasi-stationnaires peut être appliquée pour résoudre l'équation différentielle relative à AB^* .

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = 0 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [AB^*] - k_2 \cdot [AB^*] \cdot [M]$$

$$\text{soit } [AB^*] = \frac{k_1 \cdot [A] \cdot [B]}{k_{-1} + k_2 \cdot [M]}$$

$$\text{de plus } \frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [M]}{k_{-1} + k_2 \cdot [M]} \cdot [A] \cdot [B].$$

L'expression de la constante de vitesse k pour ce système est donc de la forme suivante :

$$k = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [M]}{k_{-1} + k_2 \cdot [M]}$$

Lorsque k dépend de la pression, il existe deux cas limites :

- à basse pression, $k_2 \cdot [M] \ll k_{-1}$, k s'exprime alors de la manière suivante et augmente linéairement avec la pression.

$$k = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [M]}{k_{-1}} = k_0 \cdot [M]$$

- à haute pression, $k_2 \cdot [M] \gg k_{-1}$, l'expression de la constante de vitesse devient alors $k = k_1 = k_\infty$ et ne dépend plus de la pression.

Les constantes k_0 et k_∞ sont respectivement nommées « limite basse pression » et « limite haute pression ». L'expression de la constante de vitesse k peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{1}{k_0 \cdot [M]}$$

Le même raisonnement peut être réalisé pour les réactions de décomposition unimoléculaire.

La courbe de fall-off, $\log[k] = f(\log[M])$, représentée sur la Figure 56, résume l'ensemble de la théorie qui met en évidence l'effet de la pression sur la constante de vitesse et introduit un paramètre $[M_c]$, appelé « centre de la courbe de fall-off », est défini par la relation :

$$k_0 \cdot [M] = k_0 \cdot [M_c] = k_{\infty}$$

Les limites k_0 et k_{∞} sont difficiles à obtenir expérimentalement. Cependant, pour une réaction donnée, les deux limites sont déterminées théoriquement et la courbe de fall-off qui en découle est toujours située au-dessus de la courbe expérimentale (Figure 56). Troe (1974)^[67] explique cet écart systématique par la surestimation de l'efficacité des collisions dans les mécanismes cités. Il propose d'ajouter un terme correctif F ($0 < F < 1$) aux expressions de k , pour tenir compte du fait que toutes les collisions ne sont pas également efficaces dans le transfert d'énergie. Les expressions de k s'écrivent alors de la façon suivante :

$$k = \frac{k_0 \cdot [M]}{1 + \frac{k_0 \cdot [M]}{k_{\infty}}} \cdot F$$

avec $\log(F) = \frac{\log(F_c)}{1 + \left(\frac{\log\left(\frac{k_0 \cdot [M]}{k_{\infty}}\right)}{N} \right)^2}$ et $N = 0,75 - 1,27 \cdot \text{Log}(F_c)$.

La valeur de k dépend donc des trois paramètres de fall-off : k_0 , k_{∞} et F_c .

II.3.9. Autres codes de calculs utilisés dans cette thèse : SENKIN et PSR

Dans ce travail, d'autres codes ont été utilisés pour modéliser les délais d'auto-inflammation mesurés en tube à choc et en machine à compression rapide, et les fractions molaires d'espèces en fonction de la température obtenues en réacteur parfaitement agité.

Les différents codes de cinétique chimique basés sur le formalisme CHEMKIN ont été développés par SANDIA National Laboratories. Ces codes permettent de traiter les différents types de réacteurs utilisés en recherche : le code **PREMIX** pour le brûleur à flamme plate laminaire, le code **PSR** pour le réacteur parfaitement agité, le code **SENKIN** pour la machine à compression rapide, le tube à choc, le réacteur statique et le réacteur à écoulement piston.

II.3.9.1. Le code de calcul SENKIN

Le code de calcul SENKIN prédit l'évolution temporelle d'un mélange gazeux idéal et homogène dans un réacteur fermé (Lutz et al., 1987)^[68]. Il fournit les profils temporels de pression, de température et des fractions massiques des espèces chimiques qui figurent dans le mécanisme cinétique. Le code utilisé dans ce travail permet de modéliser les cinq cas suivants :

- a) système adiabatique à pression constante,
- b) système adiabatique à volume constant,
- c) système adiabatique où le volume est une fonction du temps spécifiée par l'utilisateur,
- d) système où la pression et la température sont constantes,
- e) système où la pression est constante et où la température est une fonction du temps spécifiée par l'utilisateur.

Les situations (a), (b) et (c) s'appliquent aux cas des phénomènes d'inflammation spontanée observés en machine à compression rapide ou en tube à choc. L'option (c) permet de prendre en compte la phase de compression d'une expérience en machine à

compression rapide (MCR). Les options (d) et (e) s'appliquent aux systèmes dont l'exothermicité est faible, soit parce que le processus chimique est faiblement exothermique, soit parce que le mélange contient une proportion importante de diluant. L'option (e) convient aussi pour modéliser un réacteur à écoulement piston pour lequel le profil de température est connu précisément.

L'option (b) est utilisée pour modéliser les délais d'auto-inflammation obtenus en machine à compression rapide. Les conditions initiales sont la pression p_1 mesurée en fin de compression, la température calculée T_c en fin de compression et la composition initiale du mélange.

II.3.9.2. Le code de calcul PSR

Le code de calcul PSR est un programme écrit en Fortran-77 développé par Glarborg et al. (1990)^[69].

II.3.9.2.1. Gammes d'utilisation

Il est destiné à prédire les états stables en température et en composition d'espèces à l'intérieur d'un réacteur parfaitement agité.

Le réacteur parfaitement agité est un volume thermiquement isolé où un flux stationnaire de combustible et d'oxydant prémélangé est introduit (Figure 57).

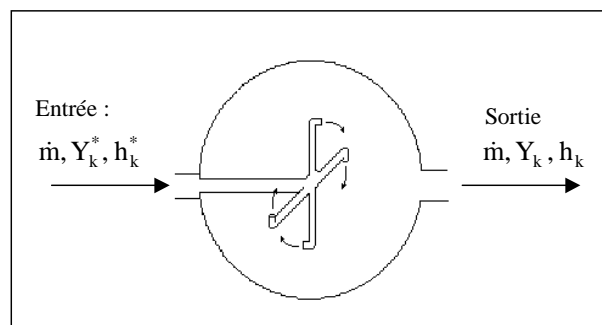


Figure 57 : Données associées à un réacteur parfaitement agité.

La composition et la température y sont le plus homogène possible. Le degré d'homogénéité dépend de la turbulence du mélange réactionnel. Dans le cas idéal, la turbulence est supposée être infiniment grande et par conséquent, seuls les processus chimiques contrôlent la vitesse de conversion des réactifs et des produits. Le réacteur est alors stabilisé en régime stationnaire. Les conservations de la masse et de l'énergie sont les deux équations de base qui régissent le fonctionnement des réacteurs parfaitement agités. Pour un mécanisme renfermant K espèces, ces équations s'écrivent :

- conservation de la masse :

$$\dot{m} (Y_k - Y_k^*) - \dot{w}_k W_k V = 0$$

- conservation de l'énergie :

$$\dot{m} \sum_{k=1}^k (Y_k h_k - Y_k^* h_k^*) + Q = 0$$

où Y_k : la fraction massique de la $k^{\text{ième}}$ espèce,

W_k : la masse molaire de la $k^{\text{ième}}$ espèce,

V : le volume du réacteur,

\dot{w}_k : la vitesse molaire de production par réaction chimique de la $k^{\text{ième}}$ espèce,

h_k : l'enthalpie de la $k^{\text{ième}}$ espèce,

Q : les pertes thermiques du réacteur.

Ces principes conduisent à un système de k équations algébriques non linéaires dont les solutions sont les fractions massiques et la température. Le programme résout ces équations en utilisant la méthode de Newton modifiée et amortie (méthode Newton-Raphson). Cependant, lorsque la méthode de Newton rencontre des difficultés de convergence, il est parfois nécessaire d'intégrer numériquement le système d'équations différentielles lié au régime transitoire du réacteur. La solution du système d'équations

différentielles à un temps infini ($t=\infty$) est alors la solution du système algébrique au temps de séjour des gaz dans le réacteur.

Dans la pratique, la résolution du problème stationnaire par la méthode de Newton, nécessite de fournir au programme une estimation initiale de la solution (température et composition). L'estimation initiale de la solution correspond à l'état d'équilibre thermodynamique du système ($\tau=\infty$) à pression et température constantes (réacteur isotherme). La composition à l'équilibre thermodynamique est calculée en minimisant la fonction d'énergie libre de Gibbs. Ce calcul est effectué par le sous-programme STANJAN.

II.3.9.2.2. Structure de CHEMKIN-PSR

Le code PSR est également constitué de trois blocs principaux :

- les fichiers d'entrée,
- le programme de calcul PSR,
- les fichiers de résultats.

La Figure 58 présente l'organigramme de la structure générale de CHEMKIN-II/PSR. Pour effectuer les calculs, PSR a donc besoin de deux fichiers d'entrée. Le premier est le fichier lien créé ultérieurement par l'interpréteur CHEMKIN-II qui contient sous la forme d'un codage binaire, le mécanisme cinétique proposé et les données thermodynamiques des différentes espèces. Le second est un fichier contenant les données d'entrée du problème, c'est-à-dire, les conditions thermodynamiques de la transformation (adiabatique, isobare) ainsi que les conditions initiales de l'expérience, soit la pression, la température, le temps d'intégration (temps de séjour maximum) et les concentrations des réactifs initiaux.

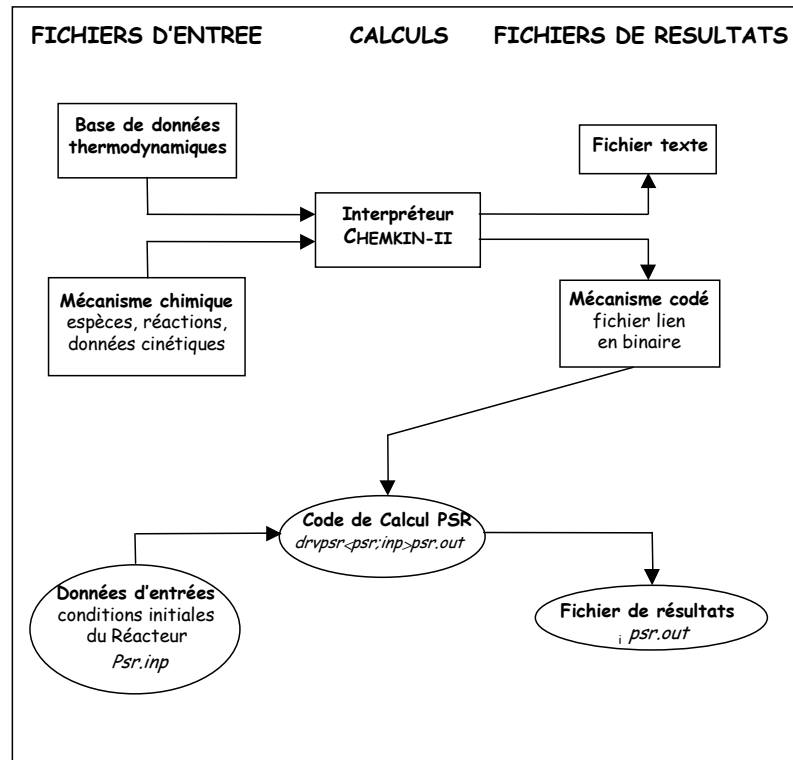


Figure 58 : Organigramme de la structure générale CHEMKIN-II/PSR.

CHAPITRE III

Mise au point et évaluation du mécanisme

Mise au point et évaluation du mécanisme

La finalité de cette étude est l'élaboration d'un mécanisme chimique détaillé de la combustion riche de flamme de n-butane à pression atmosphérique. Pour cela, nous avons étendu le domaine de validité du mécanisme développé par El Bakali et al. (2012)^[1]. Ce mécanisme prend en compte la formation des HAP jusqu'au pyrène.

Le corps de ce chapitre portera sur l'historique du mécanisme qui a servi de référence dans ce travail. Par la suite, nous mettrons en avant les points faibles du mécanisme de départ afin de distinguer les différents chemins à suivre pour améliorer les voies réactionnelles des espèces chimiques présentes dans le mécanisme. La validation sera discutée dans ce chapitre et reposera sur la comparaison des données obtenues expérimentalement et par modélisation. La version finale du mécanisme a été aussi comparée à d'autres modèles tirés de la littérature afin d'identifier les éventuels points forts et faibles des différents mécanismes. Enfin, afin d'étendre le domaine de validité du mécanisme, des données obtenues en tube à choc, en réacteur parfaitement agité et dans des flammes, ont été également modélisées

III.1. Curriculum Vitae du mécanisme de départ

Le mécanisme cinétique chimique détaillé de base que nous utilisons a subi plusieurs évolutions au cours de son élaboration. Il a été créé tout d'abord pour prédire la combustion du gaz naturel suite à une collaboration entre le laboratoire ICARE, le PC2A et GDF-Suez.

La création de la première version du mécanisme a engendré un modèle comprenant 91 espèces impliquées dans 653 réactions réversibles. Le mécanisme a été développé au PC2A^[70] en s'appuyant sur les travaux réalisés au laboratoire ICARE^[71] sur l'oxydation des mélanges représentatifs du gaz naturel en réacteur parfaitement agité. Ce mécanisme comprend la chimie d'oxydation des alcanes majoritaires et minoritaires composants le gaz naturel (méthane, éthane, propane, n-butane, isobutane, n-pentane, n-hexane) et une mise à jour des paramètres cinétiques des réactions impliquant les espèces hydrocarbonées en

C2. Ce mécanisme a été validé sur des profils expérimentaux de fraction molaire d'espèces stables et réactives obtenus dans des flammes laminaires de prémélange de méthane, méthane/éthane, méthane/éthane/propane et de gaz naturel synthétique analysées par la méthode Faisceau Moléculaire-Spéctrométrie de Masse (FM-SM). La base de données établie au cours de ces travaux a permis la validation du mécanisme sur un domaine de richesse allant de 0,5 à 1,3 et pour des basses pressions (40-300 Torr).

La seconde version du mécanisme comprend 99 espèces et 671 réactions élémentaires^[72]. Le but de cette évolution étant, d'étendre le domaine de validité du premier mécanisme (vitesses de flamme, délais d'auto-inflammation, oxydation en réacteur parfaitement agité). Dans ce mécanisme, il a aussi été introduit la chimie de basse température du radical éthyle (C₂H₅) pour améliorer la prédiction de l'éthane dans des conditions d'oxydation en réacteur parfaitement agité. De plus, 8 espèces et 18 réactions ont été ajoutées. La validation du mécanisme a été effectuée au moyen :

- des profils de fraction molaire des espèces dans les flammes de Turbiez^[70] et de Turbiez et al.^[73];
- des profils de fraction molaire des espèces obtenus en réacteur parfaitement agité dans le cas de l'oxydation de mélanges méthane/éthane pour des richesses comprises entre 0,3 et 2 et à pression atmosphérique^[72];
- des vitesses de flamme de méthane, d'éthane et de propane mesurées à pression atmosphérique par différents auteurs^{[74], [75], [76], [17]};
- des délais d'auto-inflammation mesurés en tube à choc^{[77], [78], [79]} à pression atmosphérique pour des richesses comprises entre 0,5 et 1,5 dans le cas de mélanges méthane et méthane/éthane.

La troisième version du mécanisme a été réalisée par Pilier (2003)^[80] afin de prendre en compte la chimie des oxydes d'azote en ajoutant puis en améliorant une partie du mécanisme de Dagaut et al. (1998)^[81], et plus particulièrement le sous-mécanisme de la chimie de CH. Le mécanisme comprend ainsi 121 espèces et 883 réactions. Ce mécanisme a été validé sur des profils expérimentaux des espèces NO et CH établis dans des flammes de

prémélange de méthane, méthane/éthane, de méthane/propane et de méthane/éthane/propane à basse pression réalisés par Pilier (2003)^[80].

L'évolution suivante effectuée par Nicolle (2005)^[82] du mécanisme comprend 122 espèces et 1037 réactions. Ce mécanisme a été optimisé dans les conditions typiques de la combustion sans flamme, en particulier pour la formation des NO_x lors de la combustion du gaz naturel. Il a été validé en réacteur parfaitement agité, flammes laminaires et tube à choc. Le domaine de validité du mécanisme s'étend de 800 à 2000 K, de 0,01 à 10 atm et pour des richesses comprises entre 0,1 et 10. Le mécanisme comprend trois niveaux correspondant à la pression d'étude : basse pression (40 Torr), pression atmosphérique et un niveau à haute pression (10 atm).

En parallèle, Lefort (2006)^[83] a proposé une nouvelle version du mécanisme GDF-kin[®] en modélisant ses résultats obtenus dans des flammes plates de prémélange laminaires riches de méthane/éthane/propane pour des pressions d'étude comprises entre 80 et 300 Torr. Ce mécanisme comprend 197 espèces impliquées dans 1207 réactions. Ce mécanisme n'a pas été publié dans la littérature car cette thèse est encore sous clause de confidentialité.

La sixième version du mécanisme comprend 192 espèces et 1287 réactions. Il a été élaboré par De Ferrieres (2008)^[84] afin d'élargir le domaine de validité du mécanisme à la combustion de mélanges hybrides gaz naturel/hydrogène sur une large gamme de pression et de richesse.

Enfin la dernière mise à jour du mécanisme est le mécanisme de base que nous utiliserons pour modéliser nos flammes riches laminaires prémélangées de n-butane. Ce mécanisme a été développé par El Bakali et al. (2012)^[1] pour modéliser la formation du premier cycle aromatique et des aromatiques dans des flammes suitées de prémélange de méthane pour différentes richesses et pressions.

Le sous-mécanisme d'oxydation des aromatiques utilisé, découle de travaux antérieurs effectués sur le benzène, le toluène et le para-xylène dans une flamme plate stœchiométrique laminaire prémélangée méthane/air à faible pression^{[85], [86], [87]}. Ce sous-mécanisme a été évalué sur des profils expérimentaux de fraction molaire d'espèces provenant de quatre flammes stœchiométriques méthane/air avec et sans addition de 1,5% de benzène, 1,5% de toluène et 1,5% de para-xylène. Les profils de fraction molaire des réactifs et des espèces chimiques stables, ont été obtenus au moyen de la technique

d'échantillonnage par faisceau moléculaire en utilisant la spectrométrie de masse, ainsi que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tant qu'outils analytiques. Le mécanisme de départ a également été testé dans des conditions de basse température en modélisant les délais d'auto-inflammation du mélange stœchiométrique n-heptane/benzène étudié en machine à compression rapide. Le sous-mécanisme de l'oxydation du n-heptane considéré est dérivé du modèle développé par Curran et al.^[88] pour l'oxydation du n-heptane et il a été validé dans une large gamme de conditions paramétriques. Cependant, ce sous-mécanisme n'a jamais été validé dans une flamme prémélangée en condition suitée. Toutefois, le présent modèle cinétique a été élargi et comprend notamment le sous-modèle de formation des HAP (à partir de l'indène jusqu'au dicyclopentapyrène) pour prendre en compte la formation d'hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques insaturés, qui se produit au cours de la combustion en condition riche. Le sous-modèle de combustion des HAP développé par Richter et al.^[89] a été préféré. Il a été testé sur des flammes laminaires prémélangées à basse pression d'acétylène, d'éthylène et de benzène. De plus, certaines modifications ont été effectuées sur la chimie de formation du benzène, de l'indène, du naphtalène et du phénanthrène pour mieux décrire l'évolution de la fraction molaire du benzène, du naphtalène et du pyrène pendant la combustion riche du méthane. Le modèle complet se compose de 279 espèces et 1379 réactions élémentaires, la plupart étant réversibles, modèle qui n'a jamais fait l'objet d'une validation dans le cas de l'oxydation d'hydrocarbures supérieurs tel que le n-butane.

III.2. Limites du mécanisme de départ dans nos conditions d'études

Dans le but d'identifier les insuffisances du mécanisme de départ, nous l'avons testé dans nos conditions expérimentales. Pour cela, nous avons comparé les profils de fraction molaire calculés par le mécanisme de base (noté **El Bakali 2012** dans les figures) avec les profils de fraction molaire obtenus dans cette étude pour les flammes n-butane/oxygène/azote pour les richesses $\phi = 2,16$ et $2,32$. Cette étape est essentielle dans la construction de notre mécanisme, car elle permet de mettre en évidence les modifications à apporter au modèle de simulation cinétique.

Rappelons que le mécanisme de départ, bien qu'il renferme la chimie d'oxydation du n-butane, n'a jamais été validé dans le cas des flammes de n-butane.

III.2.1. Cas des réactifs

Le mécanisme reproduit suffisamment bien l'effet de la richesse sur les profils de fraction molaire du n-butane (Figure 59). Même si le mécanisme sous-estime quelque peu la fraction molaire maximum de ce réactif, le mécanisme donne un accord satisfaisant avec les profils expérimentaux.

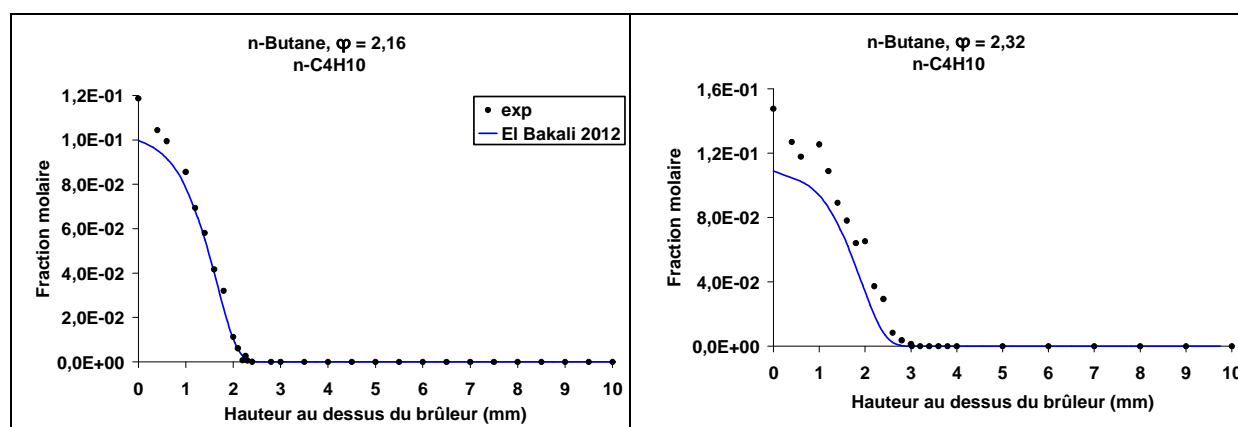


Figure 59 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés avec le mécanisme El Bakali 2012 (traits) du n-butane obtenus dans les flammes n-C₄H₁₀/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$; $P = 1\text{atm}$).

De la même manière, concernant le second réactif présent dans le prémélange, à savoir le dioxygène (Figure 60), le mécanisme reproduit bien les profils de fraction molaire expérimentaux du dioxygène et ceci pour les deux richesses étudiées. Le mécanisme surestime la fraction molaire de ce réactif à la surface du brûleur d'environ 23% pour la flamme 2,16 et approximativement de 16% dans la flamme 2,32. De plus, le mécanisme a tendance à sous-estimer la fraction molaire du dioxygène dans les gaz brûlés. Enfin, nous pouvons constater que la valeur de la concentration en dioxygène à la surface du brûleur est moindre que la fraction injectée dans le prémélange.

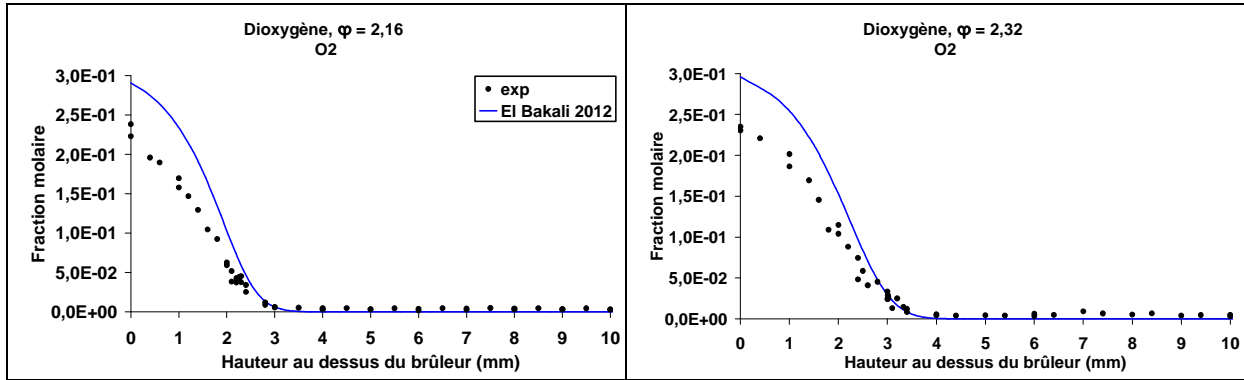
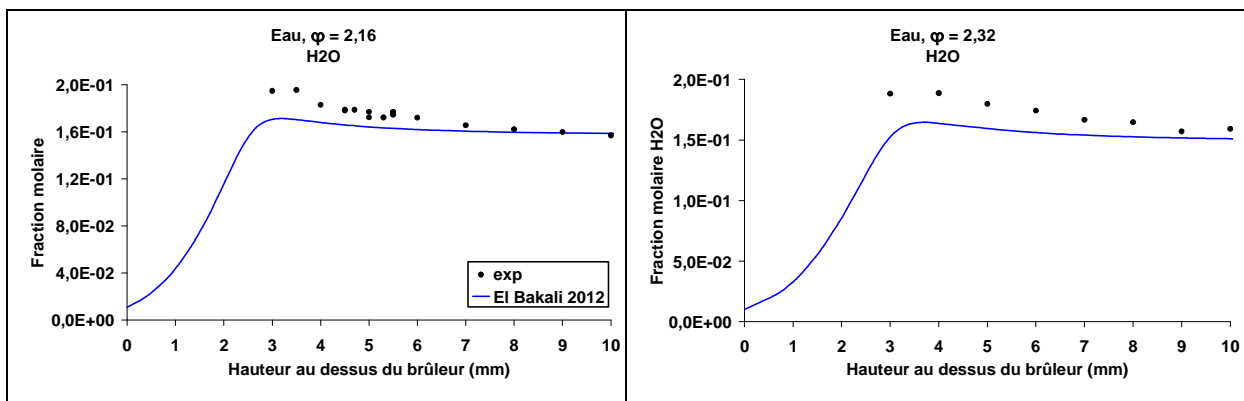


Figure 60 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés avec le mécanisme El Bakali 2012 (traits) du dioxygène obtenus dans les flammes n-C₄H₁₀/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$; P = 1atm).

III.2.2. Cas des produits de combustion

Les profils de fraction molaire de l'eau et du dioxyde de carbone ont été obtenus par IRTF. A cause d'une réactivité importante de la sonde, ces espèces n'ont pas été analysées au voisinage de la surface du brûleur.

Les profils de concentration de l'eau sont très bien reproduits par le mécanisme et ceci pour les deux conditions de richesses. Il en est de même pour les profils de fraction molaire du monoxyde de carbone. Pour ces deux espèces, l'influence de la richesse est bien prise en compte par le mécanisme de départ. Cependant, nous avons constaté une forte disparité entre le dioxyde de carbone expérimental et modélisé. En effet, les calculs sous-estiment fortement le CO₂ dans les gaz brûlés (Figure 61).



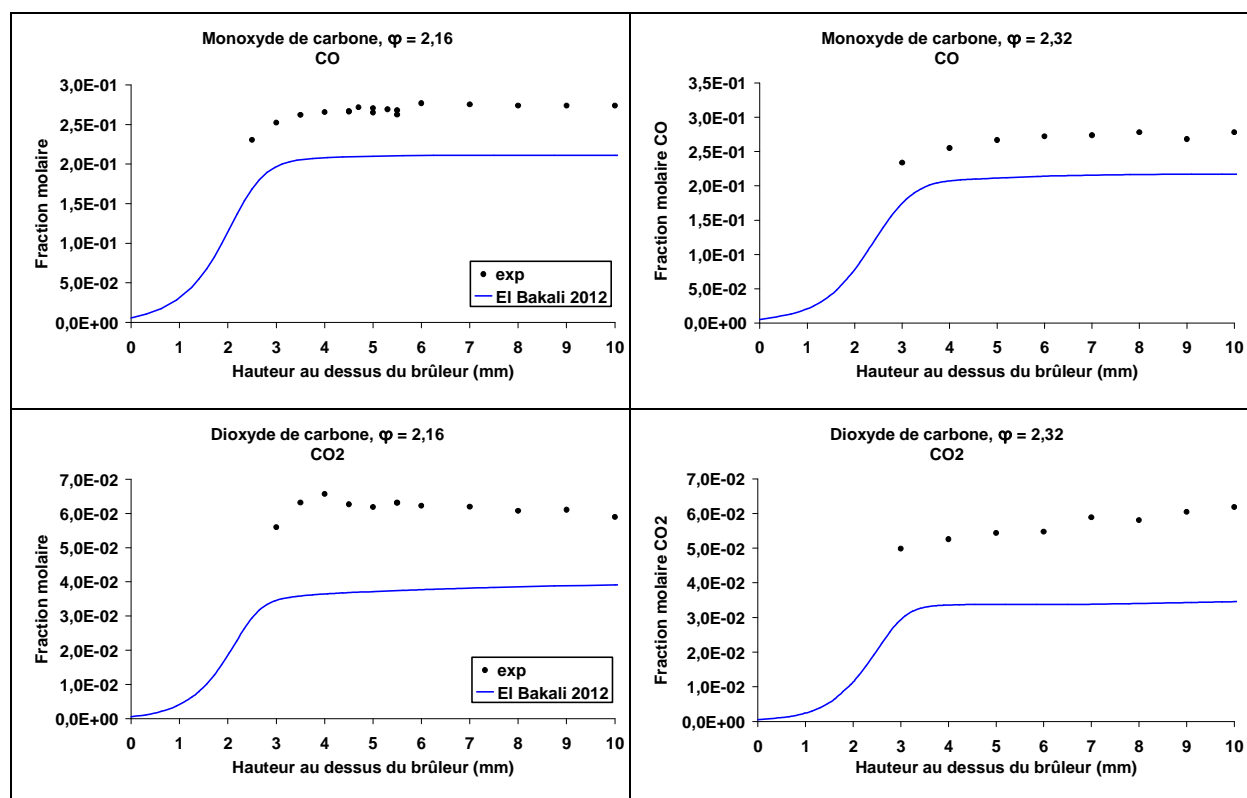


Figure 61 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés avec le mécanisme El Bakali 2012 (traits) des produits de combustion obtenus dans les flammes n-C₄H₁₀/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$; $P = 1\text{atm}$).

III.2.3. Cas des espèces intermédiaires hydrocarbonées

III.2.3.1. Cas des alcanes (méthane, éthane, propane)

Les résultats issus du calcul concernant les profils de fraction molaire du méthane et du propane sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Concernant, le méthane seul le maximum de fraction molaire est quelque peu surestimé et cela est accentué dans le cas de la flamme la plus riche. Cependant, dans la zone des gaz brûlés, le modèle reproduit très bien la consommation du méthane. Pour le propane, le modèle est en dessous des observations expérimentales mais donne une prédiction satisfaisante. Cependant, le modèle sous-estime de plus de 50% le maximum de fraction molaire de l'éthane et ceci pour les deux flammes (Figure 62).

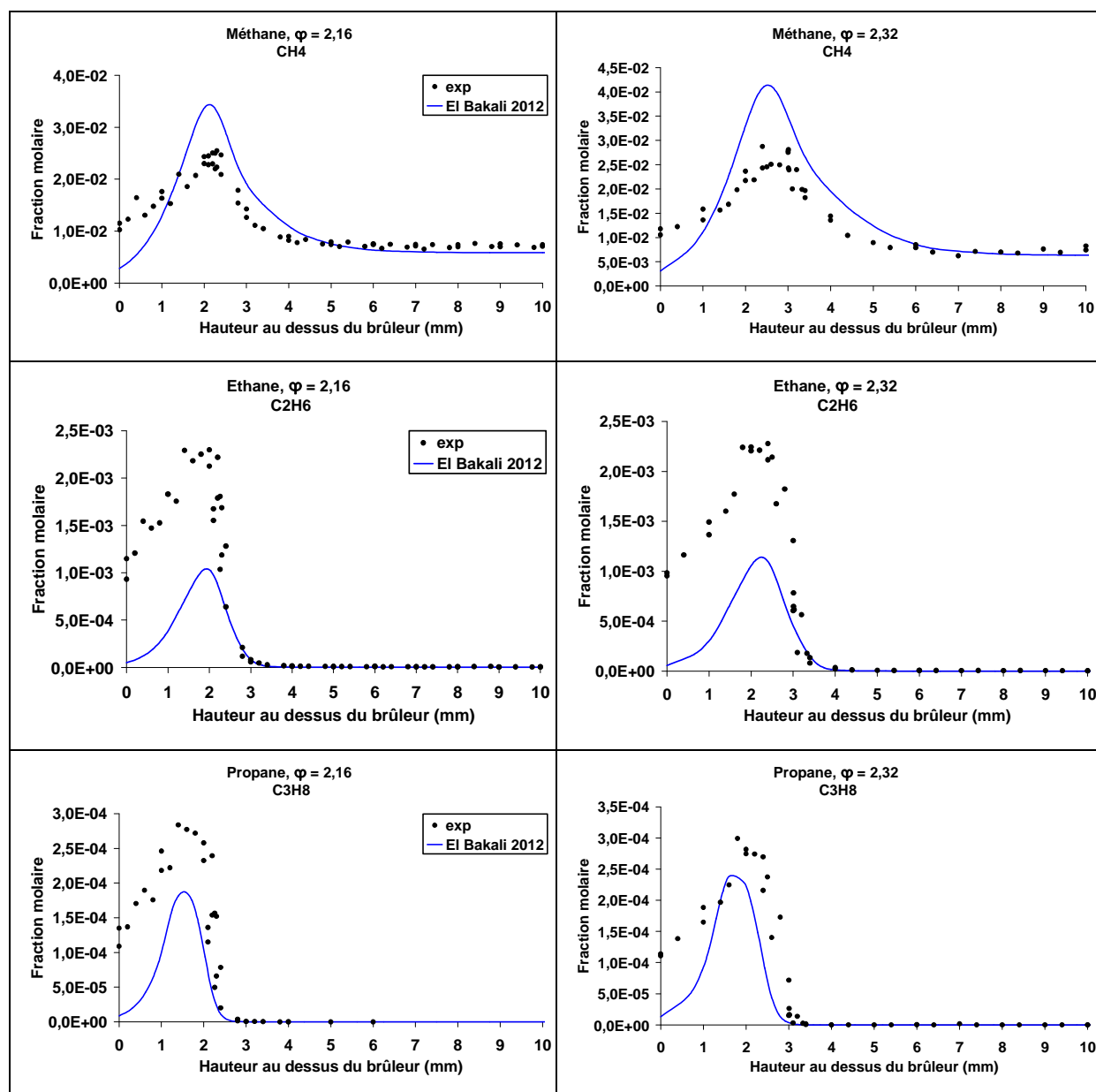


Figure 62 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés avec le mécanisme El Bakali 2012 (traits) des alcanes obtenus dans les flammes n- $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$; $P = 1\text{atm}$).

III.2.3.2. Cas des alcènes (éthène et propène)

Après analyse de nos résultats expérimentaux, il ressort que les alcènes majoritaires dans les flammes 2,16 et 2,32 étudiées sont l'éthylène et le propène (Figure 63). Ces observations se retrouvent dans le cas d'une étude menée au laboratoire (Turbiez 1998^[70] et Turbiez et al. 2004^[73]) sur des flammes représentatives du gaz naturel dans des conditions

proches de la stœchiométrie. Les fractions molaires de ces espèces sont peu sensibles à la richesse et le mécanisme est conforme à ces observations. Le fait que la richesse n'a pas d'influence sur les profils de fraction molaire de ces deux espèces peut suggérer que les réactions de consommation et/ou de formation de ces deux espèces sont très peu affectées par l'évolution de la richesse de 2,16 à 2,32.

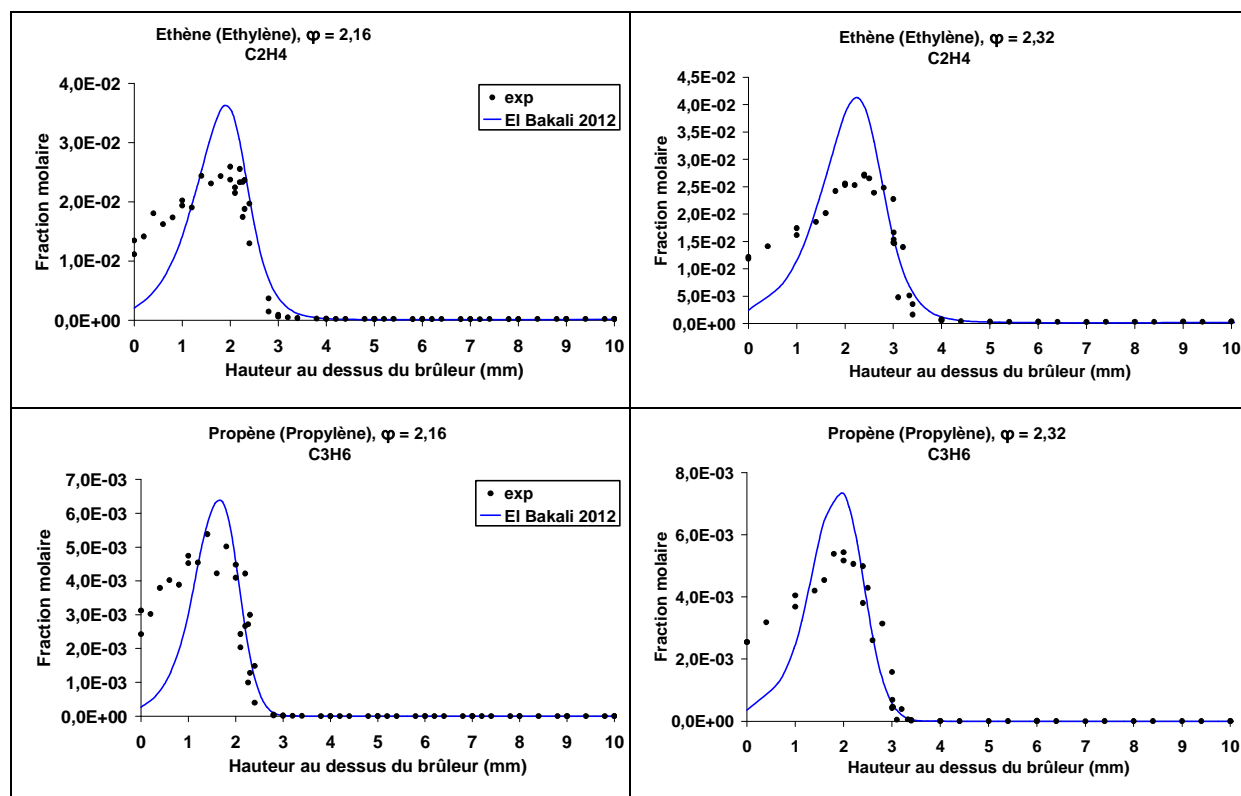


Figure 63 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés avec le mécanisme El Bakali 2012 (traits) des alcènes majoritaires obtenus dans les flammes $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$; $P = 1\text{atm}$).

III.2.3.3. Cas du vinylacétylène (C_4H_4)

Les profils calculés surestiment les fractions molaires maximales du vinylacétylène pour les deux richesses (Figure 64). On peut constater une surévaluation du vinylacétylène d'environ 60% dans les deux flammes. Le mécanisme prend en compte la variation de richesse observée expérimentalement mais la sous-estime. En effet, au niveau expérimental la variation de la richesse engendre une augmentation de 30% du maximum de fraction

molaires du vinylacétylène alors que les résultats calculés affichent une augmentation de 20%. On peut aussi observer que le modèle prédit des fractions molaires du même ordre de grandeur que l'expérience dans les gaz brûlés, et prédit même la légère reformation du C_4H_4 qui a été observée dans cette zone.

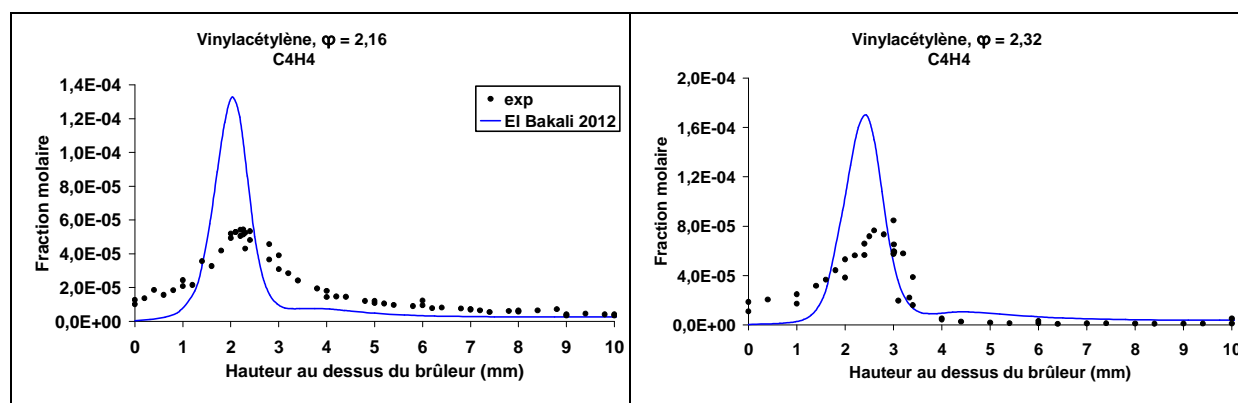
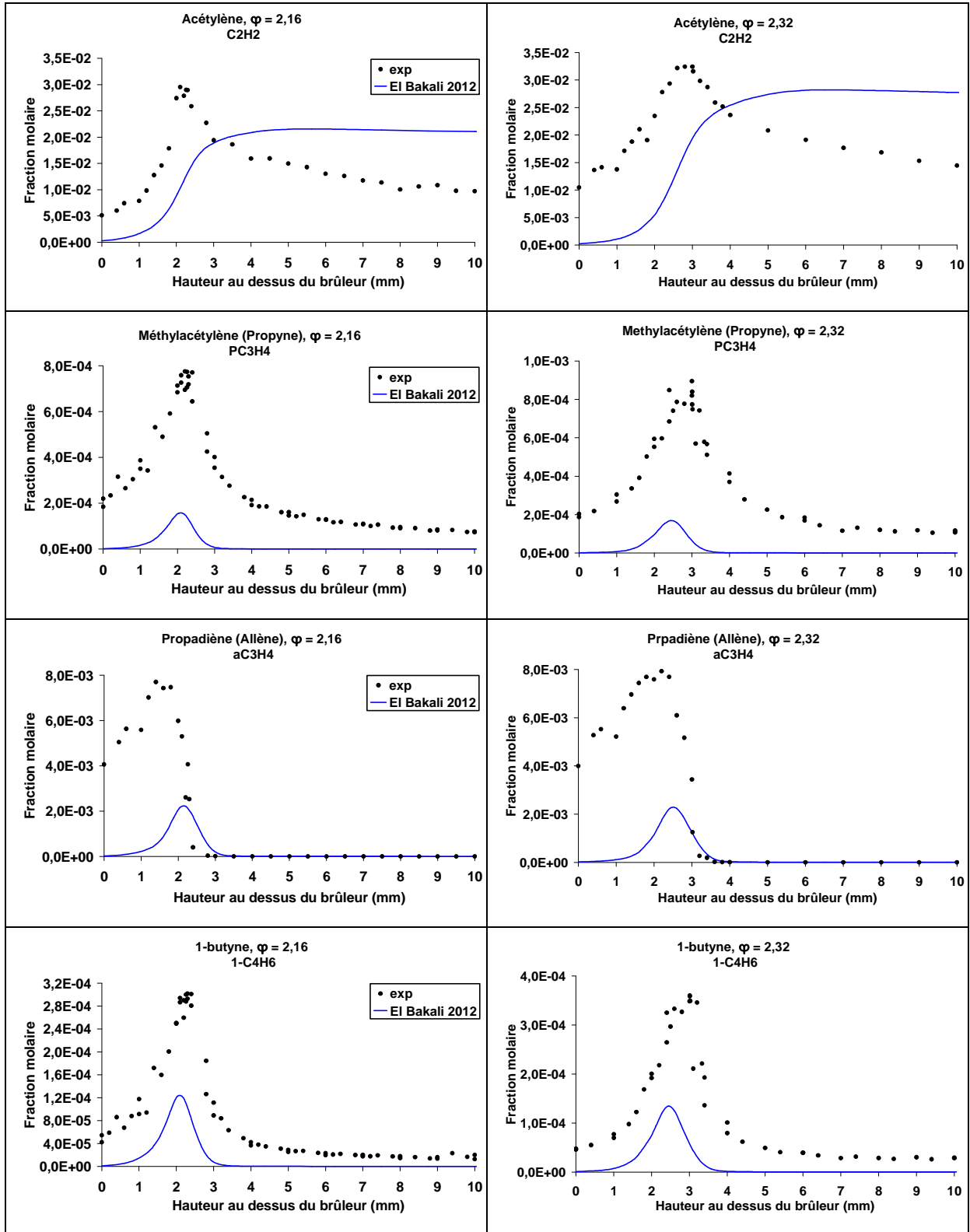


Figure 64 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés avec le mécanisme El Bakali 2012 (traits) du vinylacétylène obtenus dans les flammes $n-C_4H_{10}/O_2/N_2$ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$; $P = 1\text{atm}$).

III.2.3.4. Cas des précurseurs du benzène

Le propyne, l'allène et l'acétylène sont des précurseurs du benzène et du radical phényle et sont donc des espèces intermédiaires très importantes dans la formation des HAP. L'étude bibliographique sur la formation du premier cycle aromatique, menée dans ce travail a pu mettre en évidence deux séquences réactionnelles principales de formation du benzène (voie en C_3+C_3 et voie en C_4+C_2). L'une mettant en scène l'auto-recombinaison du radical propargyle, et l'autre faisant intervenir l'acétylène avec le radical butadiényle.

Concernant, l'allène, le propyne et le but-1-yne le modèle ne reproduit pas bien les profils de fraction molaire pour les deux richesses de flamme (Figure 65). Un écart d'un facteur 3 est relevé pour le but-1-yne dans la flamme 2,16, et cet écart est le plus petit constaté pour les trois espèces. De plus, dans le cas du propyne et du but-1-yne, un désaccord est également observé entre le modèle et l'expérience dans les gaz brûlés. Le mécanisme se situe plutôt bien par rapport aux profils expérimentaux de l'acétylène et du but-1,3-diène. L'acétylène est en revanche sur-estimée dans la zone des gaz brûlés et ceci pour les deux flammes.



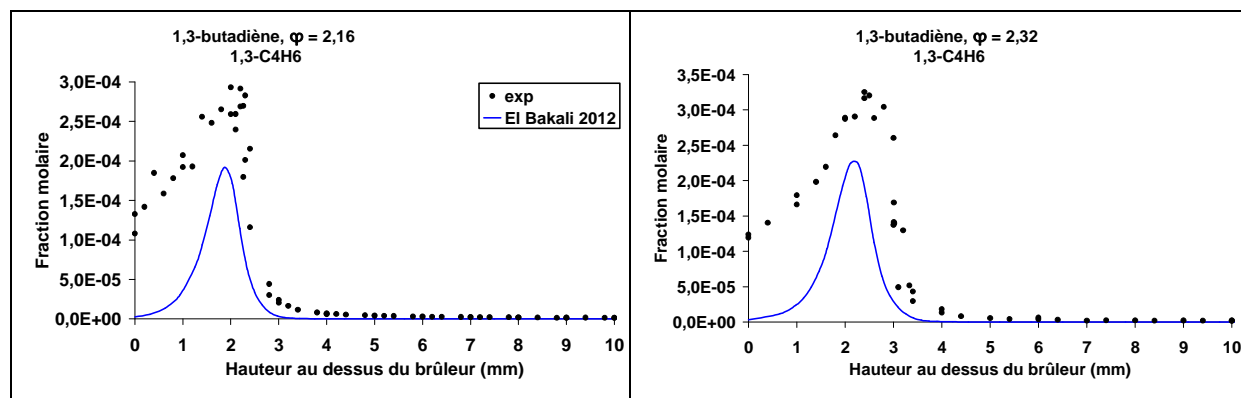
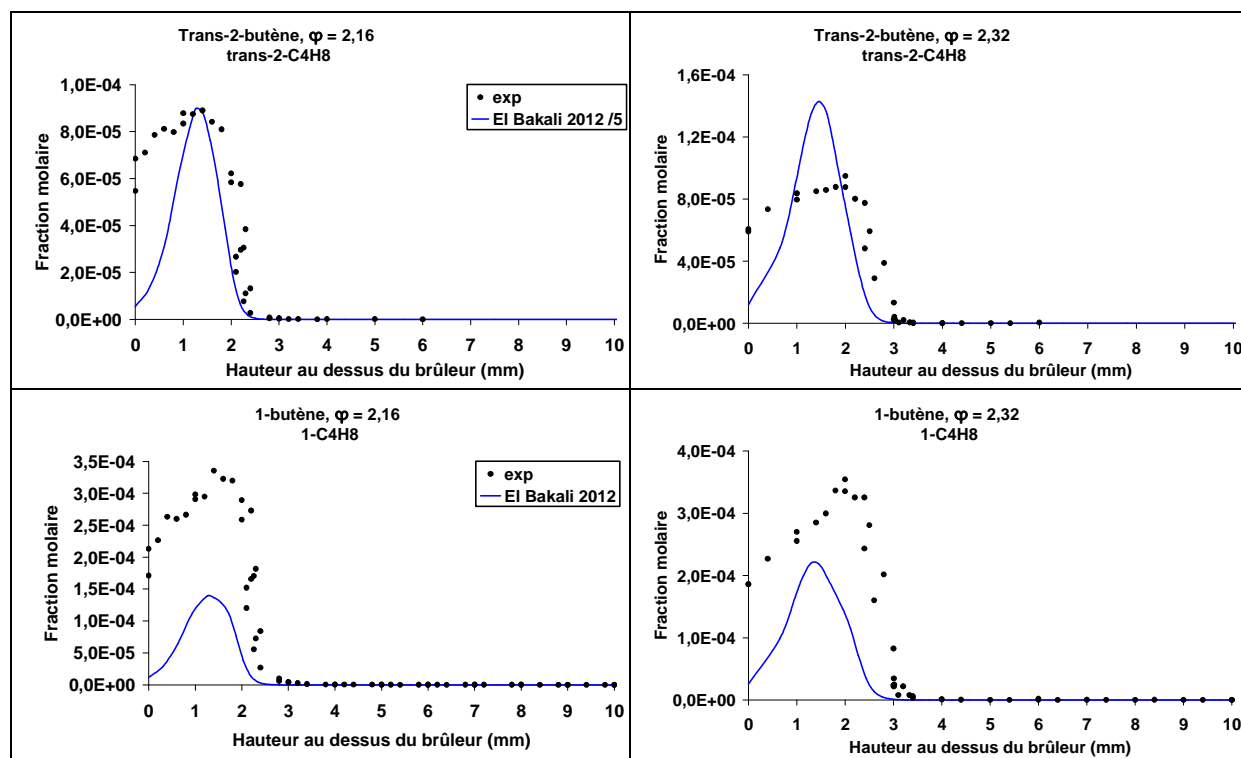


Figure 65 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés avec le mécanisme El Bakali 2012 (traits) des précurseurs du benzène obtenus dans les flammes n-C₄H₁₀/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$; $P = 1\text{atm}$).

III.2.3.5. Cas des isomères du butène (C₄H₈)

Les isomères du butène (trans-2-butène, but-1-ène, iso-butène et cis-2-butène) sont pris en compte par le modèle (Figure 66). Ces espèces sont sur-estimées par le mécanisme à l'exception du but-1-ène dont la fraction molaire maximale est sous-estimée.



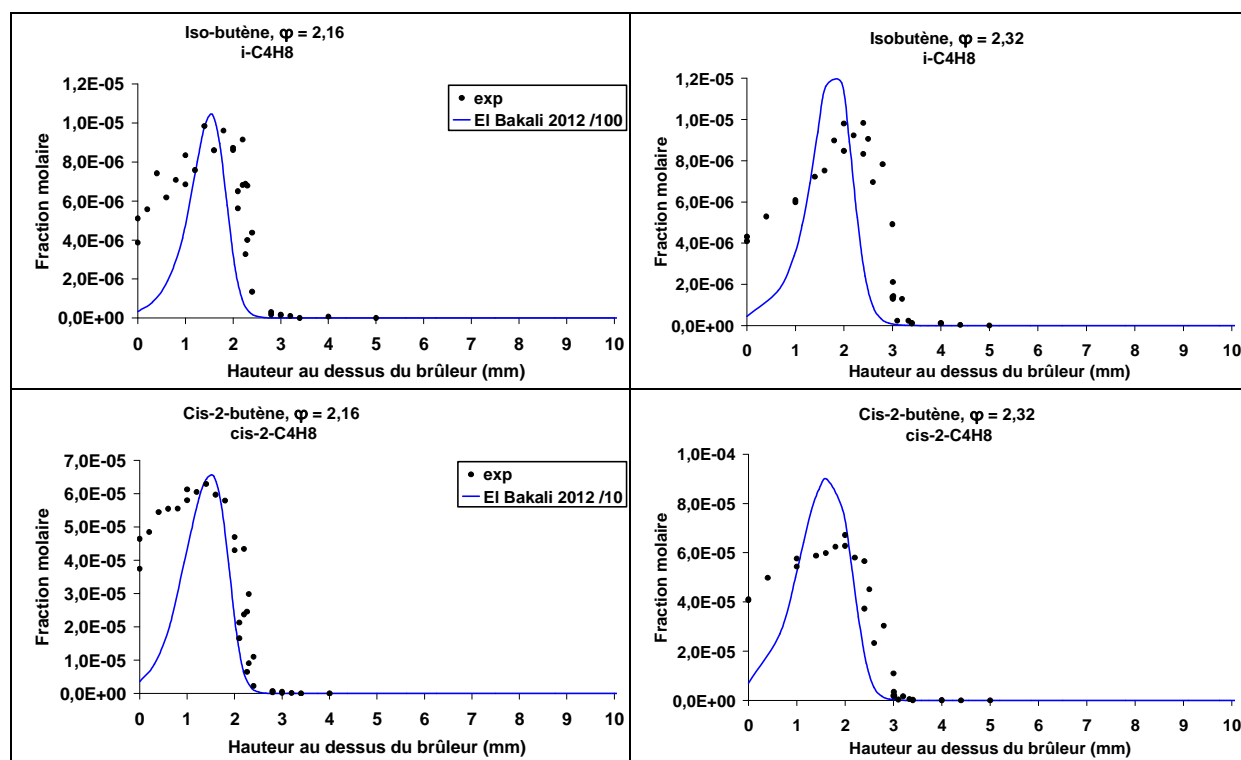


Figure 66 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés avec le mécanisme El Bakali 2012 (traits) des isomères du butène obtenus dans les flammes $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$; $P = 1\text{atm}$).

III.2.3.6. Les premiers cycles aromatiques (benzène et toluène)

Concernant le benzène et le toluène (Figure 67), on observe une augmentation de la fraction molaire maximale quand la richesse augmente, ce qui est bien pris en compte par le modèle.

Le mécanisme prédit moins bien la fraction molaire maximale du benzène et montre une surestimation maximale de près de 50% dans le cas de la flamme de richesse 2,32.

Un très bon accord est également observé dans le cas du toluène. Le mécanisme reproduit très correctement l'allure des profils des fractions molaires du benzène et du toluène y compris dans la zone des suies où ces deux espèces se reforment.

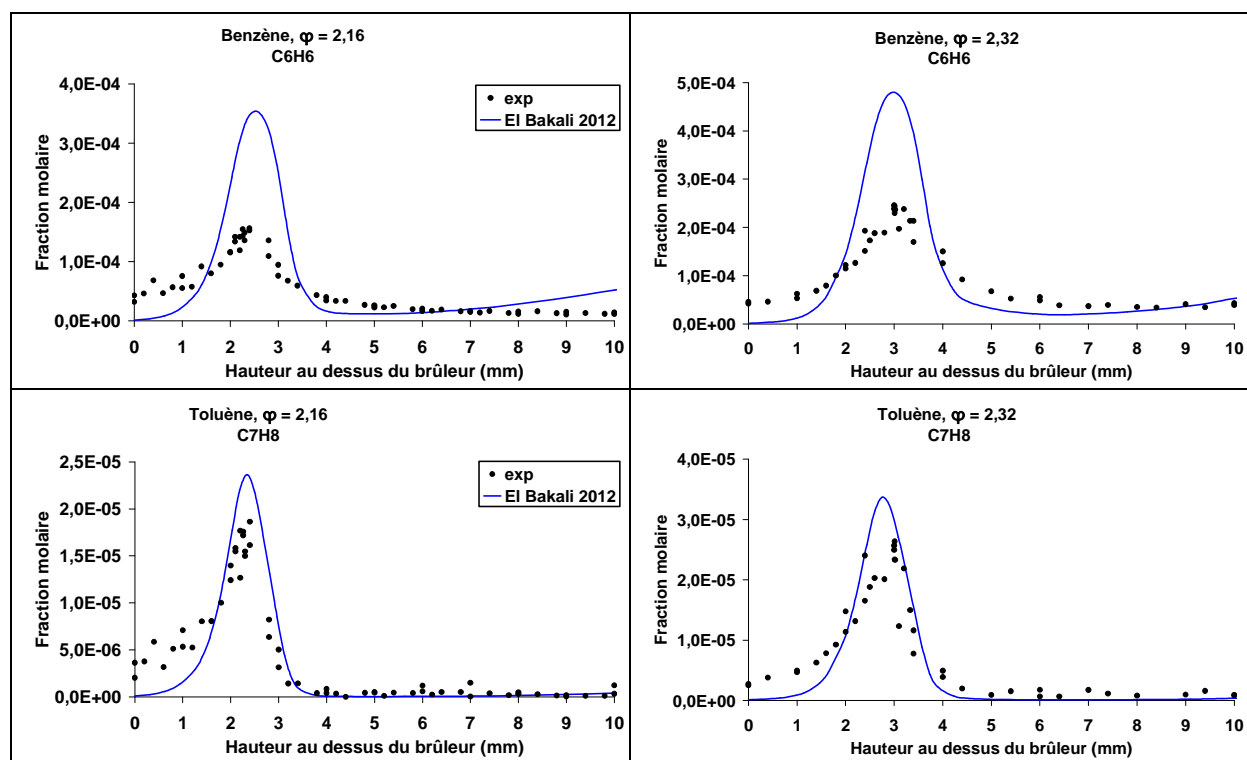


Figure 67 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés avec le mécanisme El Bakali 2012 (traits) du benzène et du toluène obtenus dans les flammes n-C₄H₁₀/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$; $P = 1\text{atm}$)

III.3. Mise au point du mécanisme chimique détaillé de l'oxydation du n-butane en flamme plate de prémélange

Précédemment, nous avons pu observer que le mécanisme présentait certaines difficultés à prédire l'oxydation de quelques espèces. Afin d'améliorer le modèle et de l'étendre à la combustion du n-butane, nous nous sommes appuyés sur l'analyse de sensibilité et l'analyse des vitesses. Cela permet d'extraire les réactions importantes pour lesquelles les paramètres cinétiques devaient éventuellement être modifiés.

L'ensemble de la mise au point du nouveau mécanisme chimique détaillé de combustion du n-butane est discuté dans ce paragraphe. Les modifications apportées concernent surtout les espèces en C3 et C4 et la formation/consommation des précurseurs du premier cycle aromatique.

III.3.1. Modification du mécanisme sur la chimie des espèces hydrocarbonées C₂ (éthane, éthène)

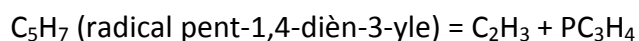
Dans le but d'améliorer la prédiction du mécanisme vis-à-vis de l'éthane et de l'éthylène, nous avons opéré quelques mises à jour des paramètres cinétiques des réactions intervenant dans le processus de combustion de ces espèces. Les modifications sont regroupées dans le Tableau 14.

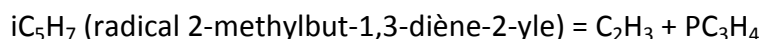
| Réactions | A (cm ³ .mol ⁻¹ .S ⁻¹) | n | E (cal.mol ⁻¹) | Référence |
|--|--|-----|----------------------------|--|
| C ₂ H ₆ + H = C ₂ H ₅ + H ₂ (R132) | 4,46.10 ¹³ | 0.0 | 11400 | Parsamyan et al. (1968) ^[90] |
| CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂ (R57) | 4,08.10 ³ | 3.2 | 8756 | Sutherland et al. (2001) ^[91] |
| C ₂ H ₆ + CH ₃ = C ₂ H ₅ + CH ₄ (R137) | 5,0.10 ¹³ | 0.0 | 19500 | Roth et al. (1979) ^[92] |
| C ₂ H ₆ + OH = C ₂ H ₅ + H ₂ O (R133) | 1,40.10 ¹³ | 0.0 | 2663 | Baulch et al. (1986) ^[93] |
| C ₂ H ₄ + OH = C ₂ H ₃ + H ₂ O (R151) | 3,00.10 ¹³ | 0.0 | 2981 | Warnatz et al. (1984) ^[94] |
| C ₂ H ₄ + CH ₃ = C ₂ H ₃ + CH ₄ (R157) | 8,30.10 ¹² | 0.0 | 11128 | Baulch et al. (1992) ^[95] |

Tableau 14 : Réactions jouant un rôle sur l'évolution de l'éthane et de l'éthylène dont les paramètres cinétiques ont été modifiés.

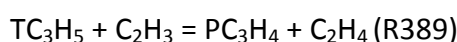
III.3.2. Modification du mécanisme sur la chimie des précurseurs du benzène (propyne, allène, acétylène et isomères du C₄H₆)

La formation du propyne (référéncé PC₃H₄) n'est presque pas prise en compte dans le mécanisme de départ pour les flammes suitées de n-butane. Afin de mieux prédire sa formation nous avons retiré deux réactions qui limitaient fortement la formation du propyne. Cela a permis d'améliorer notablement le profil du propyne.

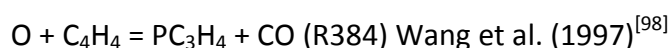
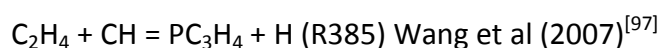
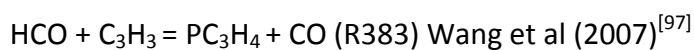




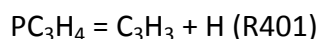
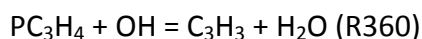
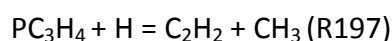
Nous avons également ajouté de nouvelles réactions de transfert d'un atome H à partir des radicaux C_3H_5 :



Les données cinétiques des deux premières réactions sont extraites du mécanisme développé par Dagaut et al. (2003)^[96]. Les réactions faisant intervenir les radicaux allyle (AC_3H_5) et prop-1-yle (SC_3H_5) pour former le propyne (PC_3H_4) ont été assimilées aux réactions de formation de l'allène^[96] (AC_3H_4) par ces mêmes radicaux. Les réactions suivantes proposées par Wang et al. ont été également considérées dans la nouvelle version du mécanisme :



Les réactions suivantes sont écrites dans le sens inverse par rapport au mécanisme initial :



Les modifications ont permis d'améliorer les prédictions du mécanisme vis-à-vis du propyne, mais aussi du benzène. Toutefois, les améliorations apportées ne sont pas suffisantes pour prédire correctement le profil de fraction molaire du propyne. Par

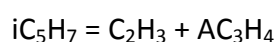
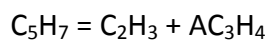
conséquent, nous avons adapté plusieurs paramètres cinétiques mis en évidence par l'analyse de sensibilité (Tableau 15).

| Reaction | A (cm ³ .mol ⁻¹ .S ⁻¹) | n | E (cal.mol ⁻¹) | Référence |
|---|--|------|----------------------------|---|
| TC ₃ H ₅ + H = PC ₃ H ₄ + H ₂ (R372) | 2,0.10 ¹³ | 0.0 | 0.0 | Marinov et al. (1996) ^[35] |
| TC ₃ H ₅ + OH = PC ₃ H ₄ + H ₂ O (R373) | 2,0.10 ¹³ | 0.0 | 0.0 | Marinov et al. (1996) ^[35] |
| SC ₃ H ₅ + H = PC ₃ H ₄ + H ₂ (R378) | 2,0.10 ¹³ | 0.0 | 0.0 | Marinov et al. (1996) ^[35] |
| SC ₃ H ₅ + OH = PC ₃ H ₄ + H ₂ O (R379) | 2,0.10 ¹³ | 0.0 | 0.0 | Marinov et al. (1996) ^[35] |
| AC ₃ H ₅ + H = PC ₃ H ₄ + H ₂ (R375) | 8,0.10 ¹³ | 0.0. | 0.0 | Marinov et al. (1996) ^[35] A multiplié par 4 |
| AC ₃ H ₅ + OH = PC ₃ H ₄ + H ₂ O (R376) | 8,0.10 ¹³ | 0.0 | 0.0 | Marinov et al. (1996) ^[35] A multiplié par 4 |
| PC ₃ H ₄ + H = TC ₃ H ₅ (R366) | 6,5.10 ¹² | 0.0 | 2700 | Wagner et al. (1972) ^[99] |
| PC ₃ H ₄ + O ₂ => HCCO + OH + CH ₂ (R357) | 1,0.10 ⁷ | 1.5 | 30100 | Dagaut et al. (1989) ^[100] |
| PC ₃ H ₄ + O = CH ₂ CO + CH ₂ (R362) | 2,13.10 ¹² | 0.0 | 2010 | Kanofsky et al. (1974) ^[101] A divisé par 3 |
| PC ₃ H ₄ + AC ₃ H ₅ = C ₃ H ₃ + C ₃ H ₆ (R370) | 3,33.10 ¹¹ | 0.0 | 7700 | Dagaut et al. (1989) ^[100] A divisé par 3 |
| PC ₃ H ₄ = C ₂ H + CH ₃ (R371) | 4,2.10 ¹⁷ | 0.0 | 100000 | Wu et al (1987) ^[102] A multiplié par 10 |
| C ₄ H _{6_12} + H = PC ₃ H ₄ + CH ₃ (R1051) | 2,1.10 ¹² | 0.0 | 2000 | Douté (1995) ^[103] A divisé par 2 |

Tableau 15 : Réactions jouant un rôle dans la formation du propyne et dont les paramètres ont été modifiés.

Prises une par une, ces modifications ne contribuent que faiblement à la formation du propyne, mais ensemble elles permettent d'améliorer l'accord entre le modèle et l'expérience. L'évolution du mécanisme vers une meilleure prédiction de la fraction molaire maximale du propyne a permis de faire augmenter la concentration maximale de cette espèce d'un facteur 7.

Comme pour le propyne, dans le cas de l'allène (AC_3H_4), nous avons retiré deux réactions qui limitaient fortement sa formation. Ces deux réactions consommaient fortement l'allène (AC_3H_4) pour former les radicaux pent-1,4-diène-3-yle (C_5H_7) et 2-methylbut-1,3-diène-2-yle (iC_5H_7).



L'amélioration de la prédiction de l'allène s'est effectuée majoritairement sur des réactions qui inhibaient sa formation. Les constantes de vitesse dont les facteurs pré-exponentiels ont été ajustés sont regroupées dans le Tableau 16.

| Reaction | A ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot S^{-1}$) | n | E ($cal \cdot mol^{-1}$) | Référence |
|--------------------------------------|--|-----|----------------------------|--|
| $AC_3H_4 + H = AC_3H_5$ (R352) | $2,5 \cdot 10^{11}$ | 0.0 | 2700 | Wagner et al. (1972) ^[99] A divisée par 8 |
| $AC_3H_4 + H = TC_3H_5$ (R353) | $8,13 \cdot 10^{11}$ | 0.0 | 2000 | Wagner et al. (1972) ^[99] A divisée par 8 |
| $AC_3H_4 + CH_3 = iC_4H_7$ (R588) | $1,58 \cdot 10^{10}$ | 0.0 | 4970 | Tsang (1973) ^[104] A divisée par 10 |

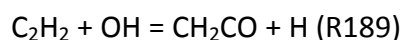
Tableau 16 : Réactions jouant un rôle dans l'évolution de l'allène et dont les paramètres cinétiques ont été actualisés.

Afin d'étendre la prédiction du modèle, par rapport à l'allène, les paramètres cinétiques de 5 réactions ont été révisés sur la base des données issues de la littérature (Tableau 17).

| Reaction | A (cm ³ .mol ⁻¹ .S ⁻¹) | n | E (cal.mol ⁻¹) | Référence |
|---|--|-------|----------------------------|--|
| AC ₃ H ₄ + OH = CH ₂ CO + CH ₃ (R349) | 2,7.10 ¹¹ | 0.0 | 0.0 | Warnatz et al. (1984) ^[94] |
| AC ₃ H ₅ + H = AC ₃ H ₄ + H ₂ (R326) | 7,24.10 ¹³ | 0.0 | 0.0 | Tsang et al. (1991) ^[105] A multiplié par 4 |
| AC ₃ H ₅ + CH ₃ = AC ₃ H ₄ + CH ₄ (R328) | 4,6.10 ¹¹ | -0,32 | -131 | Norinaga et al. (2005) ^[106] A divisé par 5 |
| AC ₃ H ₄ + O = C ₂ H ₃ + HCO (R351) | 9,0.10 ¹² | 0.0 | 1870 | Zhang et al. (1995) ^[107] |
| BC ₄ H ₆ + H = AC ₃ H ₄ + CH ₃ (R939) | 1,3.10 ² | 2.5 | 1000 | Lindstedt et al. (1997) ^[108] |

Tableau 17 : Réactions jouant un rôle dans la formation de l'allène et dont les paramètres cinétiques ont été actualisés.

Les modifications apportées aux réactions sensibles à la formation et à la consommation de l'acétylène, ont consisté à faire augmenter la concentration de l'acétylène au niveau du front de flamme et à la réduire dans les gaz brûlés. Une seule réaction a permis de consommer l'acétylène dans la zone des suies. La consommation de l'acétylène a lieu par oxydation par le radical OH (R189) dont les paramètres cinétiques ont été proposés par Miller et al. (1989)^[109].



Cette réaction est la seule qui a conduit à diminuer la fraction molaire de l'acétylène dans les gaz brûlés. Cependant le facteur pré-exponentiel a dû être multiplié par 6 afin d'accentuer la consommation de l'acétylène. En traçant le logarithme de vitesse de cette réaction en fonction de l'inverse de la température ($\log(k)=f(1000/T)$) et ceci pour les différents paramètres cinétiques proposés dans la littérature (Figure 68), on constate que les courbes présentent des écarts très importants. La modification des paramètres de Miller et al. (1988) par un facteur 6 montre une courbe qui se situe dans l'intervalle des données de la littérature (Figure 68).

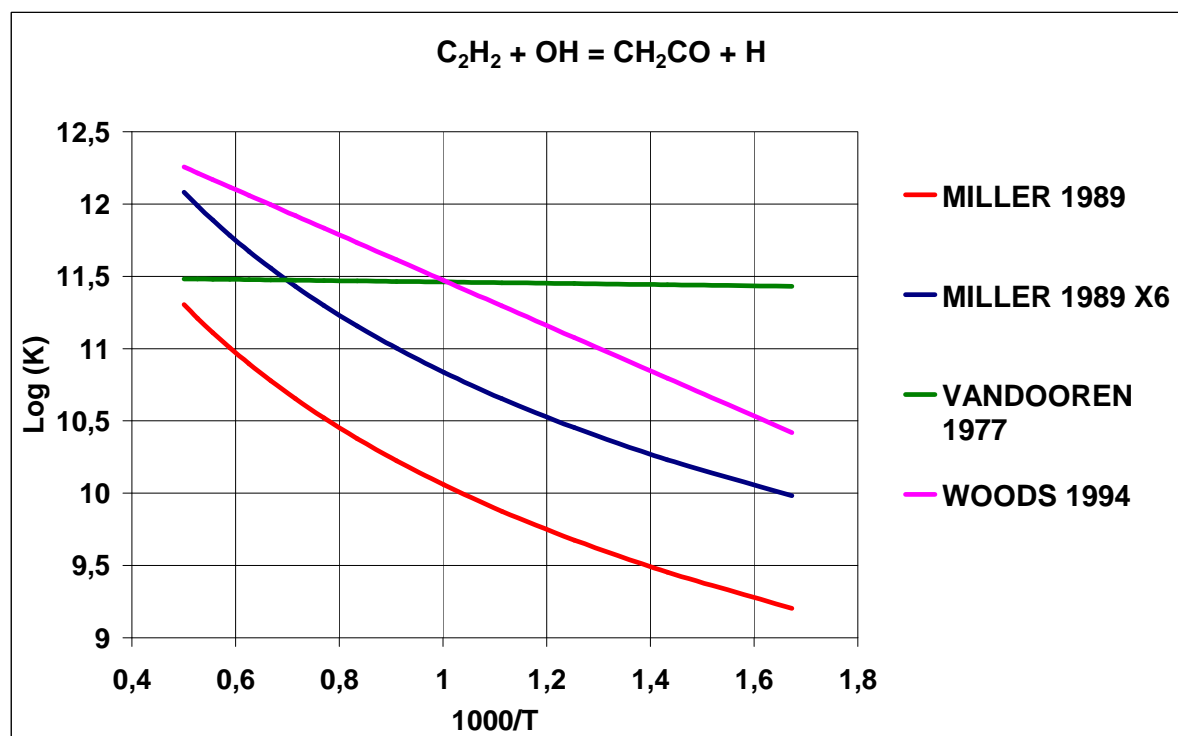


Figure 68 : Vitesse de la réaction R189 en fonction de la température pour les différents paramètres cinétiques proposés dans la littérature.

L'évolution des données cinétiques engendre une baisse de la concentration en acétylène mais favorise tout de même une plus forte consommation dans les gaz brûlés. Pour cibler une formation de l'acétylène dans la zone du front de flamme, il était notamment nécessaire d'actualiser les paramètres cinétiques des réactions proposées dans le Tableau 18.

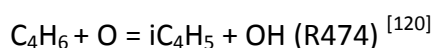
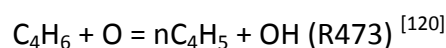
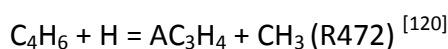
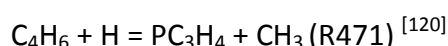
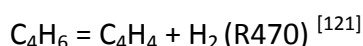
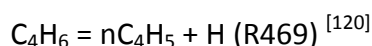
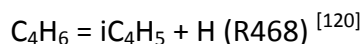
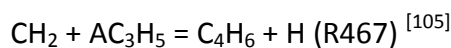
| Reaction | A (cm ³ .mol ⁻¹ .S ⁻¹) | n | E (cal.mol ⁻¹) | Référence |
|--|--|-----|----------------------------|--|
| CH ₂ + C ₂ H ₂ = H + C ₃ H ₃ (R87) | 2,4.10 ¹² | 0.0 | 6620 | Bohland et al. (1986) ^[110] A divisé par 5 |
| SCH ₂ + C ₂ H ₂ = C ₃ H ₃ + H (R105) | 3,6.10 ¹³ | 0.0 | 0.0 | Miller et al. (1992) ^[34] A divisé par 5 |
| HCCOH + H = CH ₂ CO + H (R191) | 2,0.10 ¹³ | 0.0 | 0.0 | Miller et al. (1992) ^[34] A multiplié par 2 |

| | | | | |
|--|----------------------|-----|-------|--|
| $\text{H}_2\text{C}_4\text{O} + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCCO}$ (R503) | $1,0 \cdot 10^{14}$ | 0.0 | 3000 | Miller et al. (1992) ^[34] A multiplié par 2 |
| $\text{SCH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH}$ (R100) | $3,2 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | Tsang et al. (1986) ^[111] A multiplié par 2 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{HCCO} + \text{H}$ (R193) | $4,3 \cdot 10^{14}$ | 0.0 | 12100 | Cvetanovic (1987) ^[112] |
| $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCO}$ (R403) | $6,8 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | Warnatz et al. (1982) ^[113] |
| $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ (R6) | $1,02 \cdot 10^{14}$ | 0.0 | 16600 | Balakhnin et al. (1966) ^[114] |
| $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$ (R154) | $5,0 \cdot 10^{15}$ | 0.0 | 22900 | Just et al. (1977) ^[115] |
| $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$ (R234) | $3,4 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 2603 | Vandooren et al. (1981) ^[116] |
| $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$ (R392) | $5,0 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 1000 | Pauwels et al. (1995) ^[117] |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{CO}$ (R192) | $6,7 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 3994 | Vandooren et al. (1977) ^[118] |

Tableau 18 : Réactions jouant un rôle dans la formation de l'acétylène et dont les paramètres cinétiques ont été actualisés.

Par rapport au but-1-yne (BC_4H_6), une seule réaction, d'après l'analyse de sensibilité, a été identifiée comme pouvant améliorer la formation du but-1-yne. Elle concerne l'addition du radical propargyle sur le radical méthyle pour former le but-1-yne dont la constante de vitesse a été extraite des travaux de Fahr et al. (2000)^[119]. Cette modification a permis d'augmenter la fraction molaire maximale du but-1-yne de 33% dans la zone réactionnelle.

Pour améliorer la formation du but-1,3-diène (C₄H₆), nous avons introduit de nouvelles réactions produisant cette espèce à partir d'espèces en C3 et C4. Il s'agit pour la plupart de l'addition d'un atome d'hydrogène sur une espèce en C4 et de l'addition du radical méthyle sur des espèces en C3 :



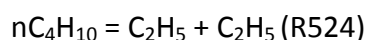
Les constantes de vitesse des réactions impliquant les radicaux C₄H₅ regroupées dans le Tableau 19 ont été ajustées. Le facteur pré-exponentiel a été réduit d'un facteur 2.

| Reaction | A (cm ³ .mol ⁻¹ .S ⁻¹) | n | E (cal.mol ⁻¹) | Référence |
|--|--|-----|----------------------------|--|
| C ₄ H ₆ + H = nC ₄ H ₅ + H ₂ (R459) | 1,5.10 ⁷ | 2,0 | 13000 | Miller et al. (1992) ^[34] A divisé par 2 |
| C ₄ H ₆ + H = iC ₄ H ₅ + H ₂ (R460) | 3,15.10 ¹⁰ | 0.7 | 5999 | Weissman et al. (1988) ^[122] A divisé par 2 |
| C ₄ H ₆ + OH = nC ₄ H ₅ + H ₂ O (R461) | 1,0.10 ⁷ | 2,0 | 5000 | Miller et al. (1992) ^[34] A divisé par 2 |

Tableau 19 : Réactions jouant un rôle dans la formation du but-1,3-diène et dont les paramètres cinétiques ont été actualisés.

D'autres réactions faisant intervenir directement le combustible (n-C₄H₁₀) ont été identifiées par l'analyse de sensibilité comme étant importantes dans la formation du but-

1,3-diène. Ainsi, les constantes des réactions 524 et 525 ont été remplacées par celles proposées par Dean et al. (1985)^[123] (R524) et Baldwin et al. (1979)^[124] (R525) :

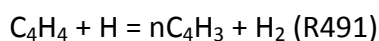
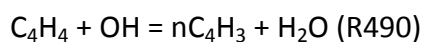


III.3.3. Modification du mécanisme sur la chimie des espèces hydrocarbonées en C₄ (isomères du butène et vinylacétylène)

Les modifications opérées sur les réactions concernant l'allène et l'acétylène ont engendré une diminution du profil du vinylacétylène (C₄H₄). Le modèle, après modification, sous-estimait d'un facteur deux la fraction molaire maximale.

Afin d'augmenter uniquement la formation du vinylacétylène (C₄H₄), nous avons modifié les paramètres cinétiques des réactions suivantes :

- la réaction de recombinaison de l'acétylène avec le radical vinyle (R184) conduisant à la formation du C₄H₄. La constante de vitesse proposée par Tanzawa et al. (1980)^[125] a été préférée pour cette réaction ; $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H} + \text{HO}_2$.
- La réaction d'abstraction d'un atome H par H ou OH à partir du vinylacétylène pour former l'hydrogène moléculaire ou l'eau et le nC₄H₃ (R490 et R491). Les constantes utilisées pour ces réactions sont extraites des travaux de Wang et al. (2007)^[97].



- La réaction d'auto-addition du radical vinyle C₂H₃ (R182) pour former le but-1,3-diène ; $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_4\text{H}_6$ (R182). Les constantes de Fahr et al. (1991)^[126] ont été utilisées pour ces réactions.

Ces modifications ont entraîné une augmentation de la fraction molaire du vinylacétylène de 62%.

Les prédictions du mécanisme vis-à-vis des différentes formes isomériques des butènes ont été très largement améliorées dans ce travail. Les modifications concernant le cis et trans-2-butène, l'iso-butène et le but-1-ène sont recensées dans le Tableau 20.

Dans le cas du cis-2-butène ($C_2C_4H_8$), seules deux modifications ont été opérées, ce qui a réduit le profil modélisé d'un facteur 14.

Les modifications apportées au trans-2-butène sont également regroupées dans le Tableau 20. Nous avons en particulier proposé pour la réaction de décomposition du trans-2-butène selon la réaction ($T_2C_4H_8 = SC_3H_5 + CH_3$ (R438)). La constante de vitesse utilisée est celle de Scharfe et al. (1985)^[127] dont le facteur pré-exponentiel a été divisé par un facteur 10. L'évolution de la constante proposée en fonction de la température est comparée aux constantes de la littérature^{[123] [127]} à la Figure 69.

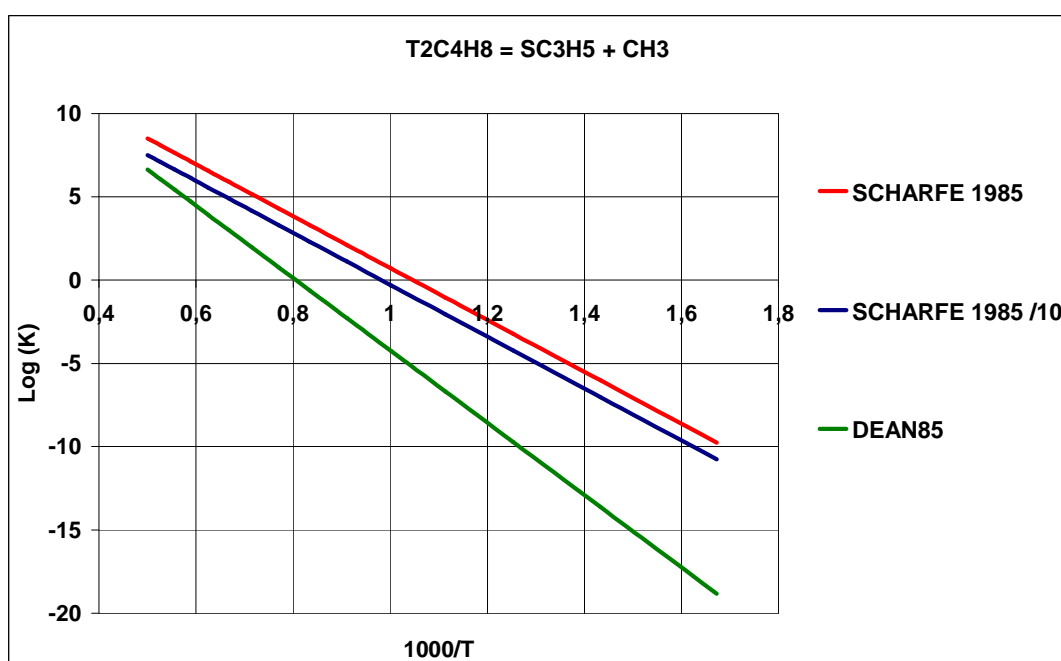


Figure 69 : Vitesse de la réaction R438 en fonction de la température pour les différents paramètres cinétiques proposés dans la littérature.

Les modifications ont permis de réduire d'un facteur 6 la fraction molaire maximale du trans-2-butène.

Les modifications opérées sur le cis-2-butène et le trans-2-butène ont permis d'augmenter la fraction molaire maximale du but-1-ène de 68%.

| Reaction | A (cm ³ .mol ⁻¹ .S ⁻¹) | n | E (cal.mol ⁻¹) | Référence |
|---|--|-----|----------------------------|--|
| SC ₄ H ₉ + O ₂ = C2C ₄ H ₈ + HO ₂ (R553) | 9,0.10 ⁹ | 0.0 | -2000 | Pitz et al. (1988) ^[127] |
| C2C ₄ H ₈ = SC ₃ H ₅ + CH ₃ (R431) | 1,0.10 ¹⁶ | 0.0 | 80100 | Jeffers et al (1974) ^[128] |
| T ₂ C ₄ H ₈ = SC ₃ H ₅ + CH ₃ (R438) | 2,0.10 ¹⁵ | 0.0 | 71300 | Scharfe et al (1985) ^[127] A divisé par 10 |
| SC ₄ H ₉ + O ₂ = T2C ₄ H ₈ + HO ₂ (R554) | 9,0.10 ⁹ | 0.0 | -2000 | Pitz et al. (1988) ^[127] |
| C ₃ H ₆ = SC ₃ H ₅ + H (R292) | 7,59.10 ¹⁴ | 0.0 | 101300 | Tsang et al. (1991) ^[105] Assimilé à AC ₃ H ₅ |
| iC ₄ H ₈ + H = H ₂ + iC ₄ H ₇ (R577) | 5,16.10 ¹⁴ | 0.0 | 7989 | Tsang et al (1989) ^[129] A multiplié par 3 |
| iC ₄ H ₈ + H = CH ₃ + C ₃ H ₆ (R578) | 2,95 | 0.0 | 3974 | Marshall et al (1980) ^[130] |
| iC ₄ H ₈ = AC ₃ H ₅ + CH ₃ (R584) | 9,1.10 ¹⁷ | 0.0 | 89600 | Bradley et al. (1976) ^[131] A divisée par 2 |
| iC ₄ H ₉ + O ₂ = iC ₄ H ₈ + HO ₂ (R574) | 6.03.10 ⁰⁹ | 0.0 | 0.0 | Tsang et al. (1990) ^[132] A divisée par 4 |

Tableau 20 : Réactions jouant un rôle dans l'évolution de l'iso-butène et dont les paramètres cinétiques ont été actualisés.

Afin de réduire la fraction molaire de l'iso-butène, nous avons dû modifier les paramètres cinétiques de quatre réactions réversibles impliquant l'iso-butène (Tableau 20).

Le mécanisme final comporte le même nombre d'espèces chimiques que le mécanisme initial (279) tandis que le nombre de réactions chimiques est passé de 1379 à 1422 réactions.

Dans ce qui suit, le mécanisme développé lors de cette étude a été mis en confrontation à nos résultats expérimentaux ainsi qu'aux prédictions d'autres mécanismes de référence choisis dans la littérature. Par la suite, nous avons également testé la robustesse de notre mécanisme en modélisant des données expérimentales tirées de la littérature obtenues dans différents réacteurs.

III.4. Evaluation et validation du mécanisme par comparaison expérience/modélisation

III.4.1. Validation du mécanisme dans les flammes plates de prémélanges de n-butane stabilisées à pression atmosphérique

La validation du mécanisme a reposé sur la comparaison des profils de fraction molaire simulés et expérimentaux des espèces chimiques analysées dans les flammes n-C₄H₁₀/O₂/N₂ de richesse $\phi = 2,16$ et $2,32$. Le mécanisme validé a été ensuite confronté aux mécanismes de la littérature suivants :

- **Mécanisme du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) :** Ce mécanisme a été développé au Lawrence Livermore National Laboratory par Marinov et al. (1998)^[4]. Ce modèle est dérivé d'un mécanisme chimique détaillé précédemment utilisé par cette équipe pour simuler l'oxydation du méthane, de l'éthane et du propane en flammes riches de prémélange. La version finale a été validée sur des flammes riches de n-butane/O₂/Ar. Le mécanisme comprend 156 espèces impliquées dans 680 réactions réversibles.
- **Mécanisme du Clean Combustion Research Center (Mécanisme KM2) :** Il a été développé par Wang et al. (2013)^[133] pour simuler la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques jusqu'au coronène aussi bien à basse pression qu'à

haute pression. Il a été testé dans le cas de flammes laminaires prémélangées d'éthylène et des flammes de diffusion éthylène/propane. Le mécanisme comprend 202 espèces intervenant dans 1351 réactions réversibles.

- **Mécanisme du Department of Mechanical and industrial Engineering (Saffaripour et al., University of Toronto (2014)^[134])** : Il est composé de 226 espèces impliquées dans 1721 réactions. Il a été validé sur des flammes de diffusion laminaires à contre-courant à pression atmosphérique de n-décane. C'est une version réduite d'un mécanisme chimique détaillé composé de 2185 espèces impliquées dans 8127 réactions capable de prédire la structure de flamme et la formation des suies pour l'oxydation des carburants JET-A1, du kérosène et du n-decane.

Ces mécanismes n'ont jamais été validés sur des flammes de n-butane excepté le mécanisme du LLNL. Cependant, ils comprennent tous la chimie d'oxydation du n-butane et les voies de formation des HAP.

Par la suite, les différents modèles seront identifiables par :

- Le mécanisme du Livermore **LLNL**,
- le mécanisme du Clean Combustion Research Center **KM2**,
- le mécanisme de l'université de Toronto **Saffaripour**,
- le mécanisme validé dans cette étude sera noté « **Ce travail** ».

III.4.1.1. Les profils de température

Les deux profils de température obtenus expérimentalement pour les flammes de n-butane pour les richesses $\phi = 2,16$ et $2,32$ sont présentés dans la Figure 70 avec les barres d'incertitudes. Les mesures de température des flammes ont été réalisées par Fluorescence Induite par Laser du monoxyde d'azote (NO). Cette méthode consiste à ensemercer les flammes avec la molécule de monoxyde d'azote et à l'exciter par une impulsion laser. Par la

suite, le spectre de fluorescence expérimental de NO est récolté puis comparé à une banque de données de spectres de fluorescence simulés à différentes températures. Les principes et la méthode de mesure de température par Fluorescence Induite par Laser du monoxyde d'azote sont détaillés en Annexe (Annexe A.2).

Les mesures de température ont été accessibles à partir de 0,50 mm pour les flammes de richesse $\phi = 2,16$ et $2,32$. La mesure de température au voisinage du brûleur par cette méthode est difficile car on y rencontre des problèmes de diffusion du laser à la surface du brûleur.

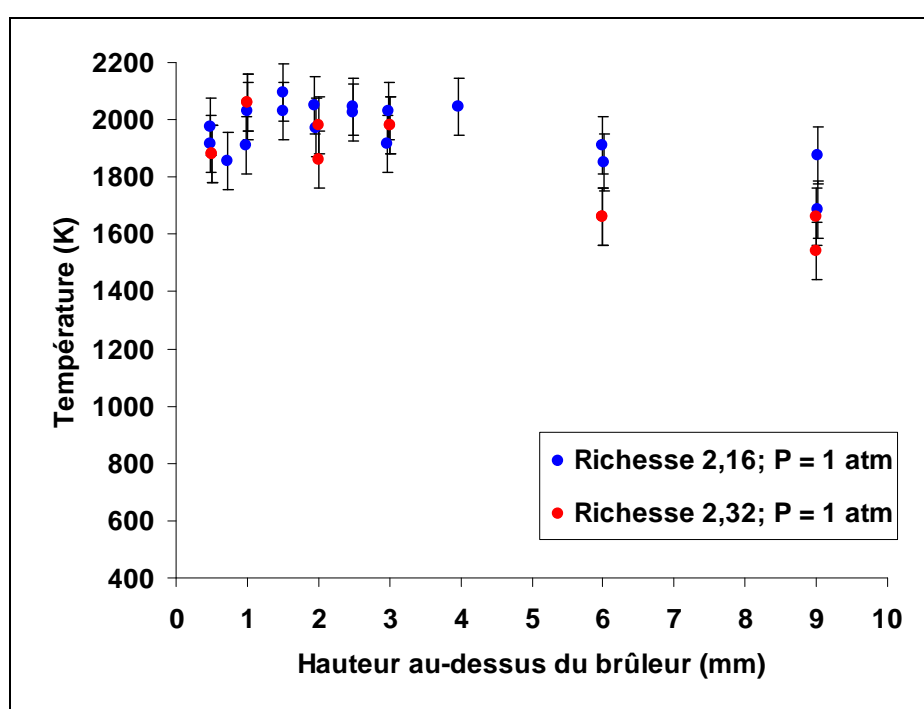


Figure 70 : Profils de température expérimentaux mesurés dans les flammes $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ pour les richesses 2,16 et 2,32.

On note que les profils de température des deux flammes sont assez similaires. La position et la valeur maximale de température sont proches. De plus, les pentes de perte de chaleur dans la zone des gaz brûlés sont quasi identiques. La température maximale (2100 K) est atteinte pour les deux flammes à environ 1,5 mm au dessus du brûleur.

La température décroît ensuite dans la zone des gaz brûlés de manière significative ; elle a atteint 1650 K à 10 mm au dessus du brûleur. Il convient de préciser que les mesures de température ont été effectuées en absence de la microsonde.

Dans le but de prédire correctement la position du maximum de fraction molaire des différentes espèces analysées après échantillonnage par microsonde, il était nécessaire de décaler les profils de température expérimentaux vers la zone des gaz brûlés. De plus, une extrapolation linéaire a été appliquée pour obtenir la température à la surface du brûleur. A noter que l'allure des profils modélisés sont très peu sensibles à la température initiale, même en prenant une incertitude de 200 K. A titre d'exemple, la Figure 71 montre les profils calculés pour CO et C₂H₂ en prenant $T_i = 400$ K, $T_i = 500$ K et $T_i = 600$ K pour la flamme de richesse 2,16.

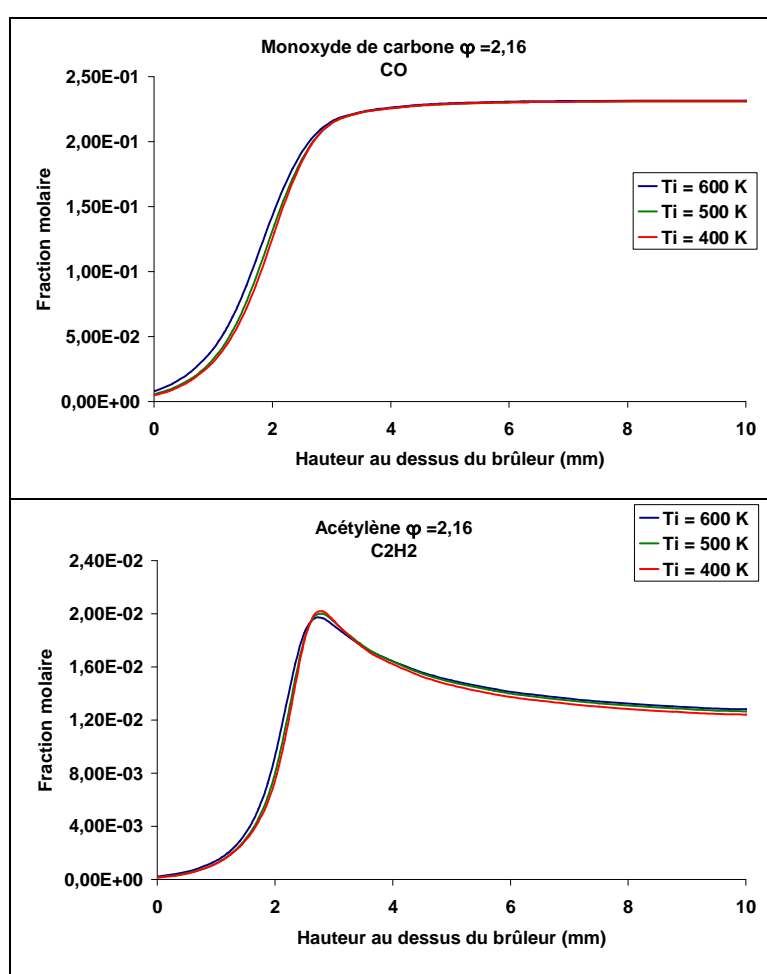


Figure 71: Profils de fraction molaire du monoxyde de carbone et de l'acétylène pour différentes températures à la surface du brûleur dans le cas de la flamme de richesse 2,16

Par conséquent, les températures initiales ont été fixées à 600 K et les points expérimentaux ont subi un décalage de 2.5 mm pour la richesse $\phi = 2,16$ et de 3 mm pour la richesse $\phi = 2,32$. La Figure 72 montre les profils décalés et utilisés en modélisation.

Pour justifier ce décalage nous avons observé la position de la zone réactionnelle pour les deux flammes en présence de la microsonde ; celle-ci débute à environ 2 mm. Ce décalage affecté aux profils de température correspond bien à la position de la zone du front de flamme observée expérimentalement pour les deux flammes. La température de 1800 K à 1 mm au dessus du brûleur obtenue expérimentalement semble très discutable en présence de la microsonde. Les profils de température modélisés sont situés dans le domaine d'incertitude de la mesure de température expérimentale.

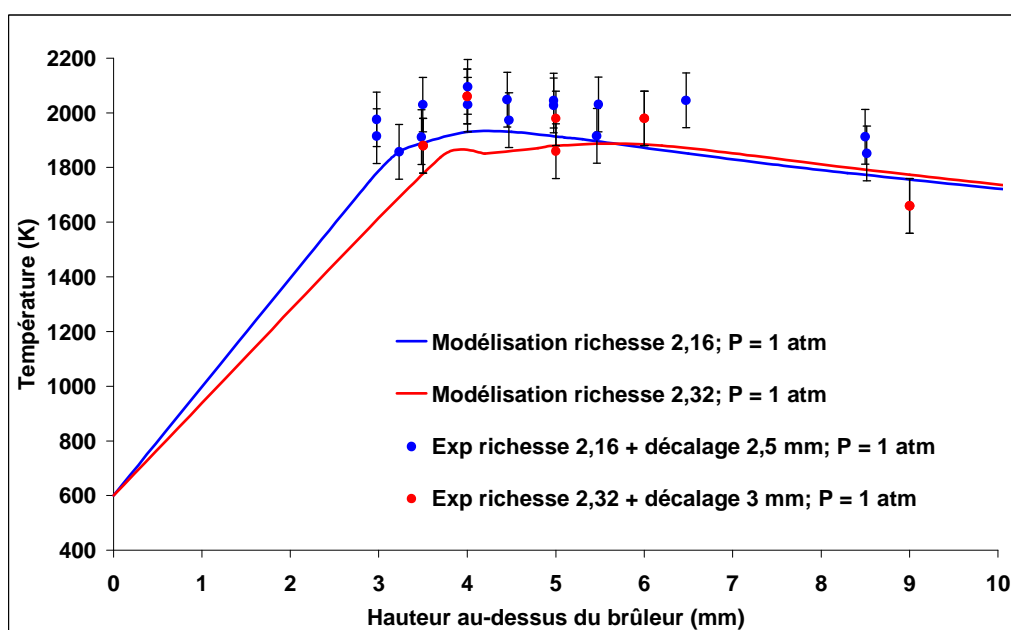


Figure 72 : Profils de température introduits dans le fichier input pour les flammes n-butane/O₂/N₂ de richesse 2,16 et 2,32.

III.4.1.2. Cas des réactifs

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du n-butane et de l'oxygène obtenus dans les deux conditions de richesse sont présentés dans la Figure 73.

Les quatre mécanismes prédisent de la même manière et très correctement la consommation du combustible et ceci pour les deux richesses. Il en est de même dans le cas de la consommation du dioxygène, exception faite du mécanisme de Saffaripour qui prédit une concentration trop élevée en comburant à la surface du brûleur et un profil d'oxygène

moins réactif. A noter que la consommation de l'oxygène est achevée plus tôt dans la flamme la moins riche et le modèle est sensible à cette différence.

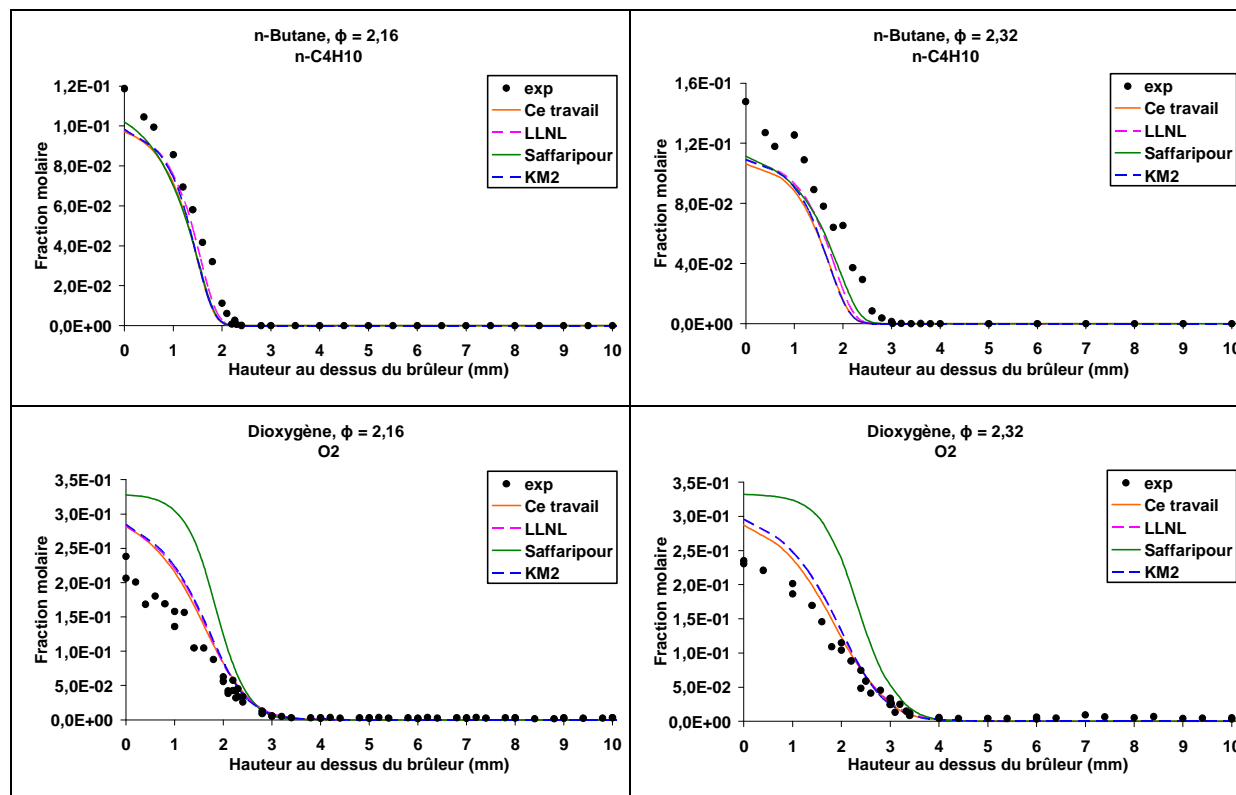


Figure 73 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) des réactifs dans les flammes n-butane/O₂/N₂ de richesse 2,16 et 2,32.

III.4.1.3. Cas des produits de combustion

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'eau (H₂O) sont présentés dans la Figure 74.

Les prédictions des trois mécanismes de la littérature sont identiques dans le cas du monoxyde de carbone et de l'eau, à part un léger retard dans l'apparition de ces deux produits de combustion à la surface du brûleur pour le mécanisme de Saffaripour. Les fractions molaires prédites par ces trois mécanismes sont 30% en dessous des valeurs expérimentales et de 20% dans le cas du mécanisme développé dans ce travail.

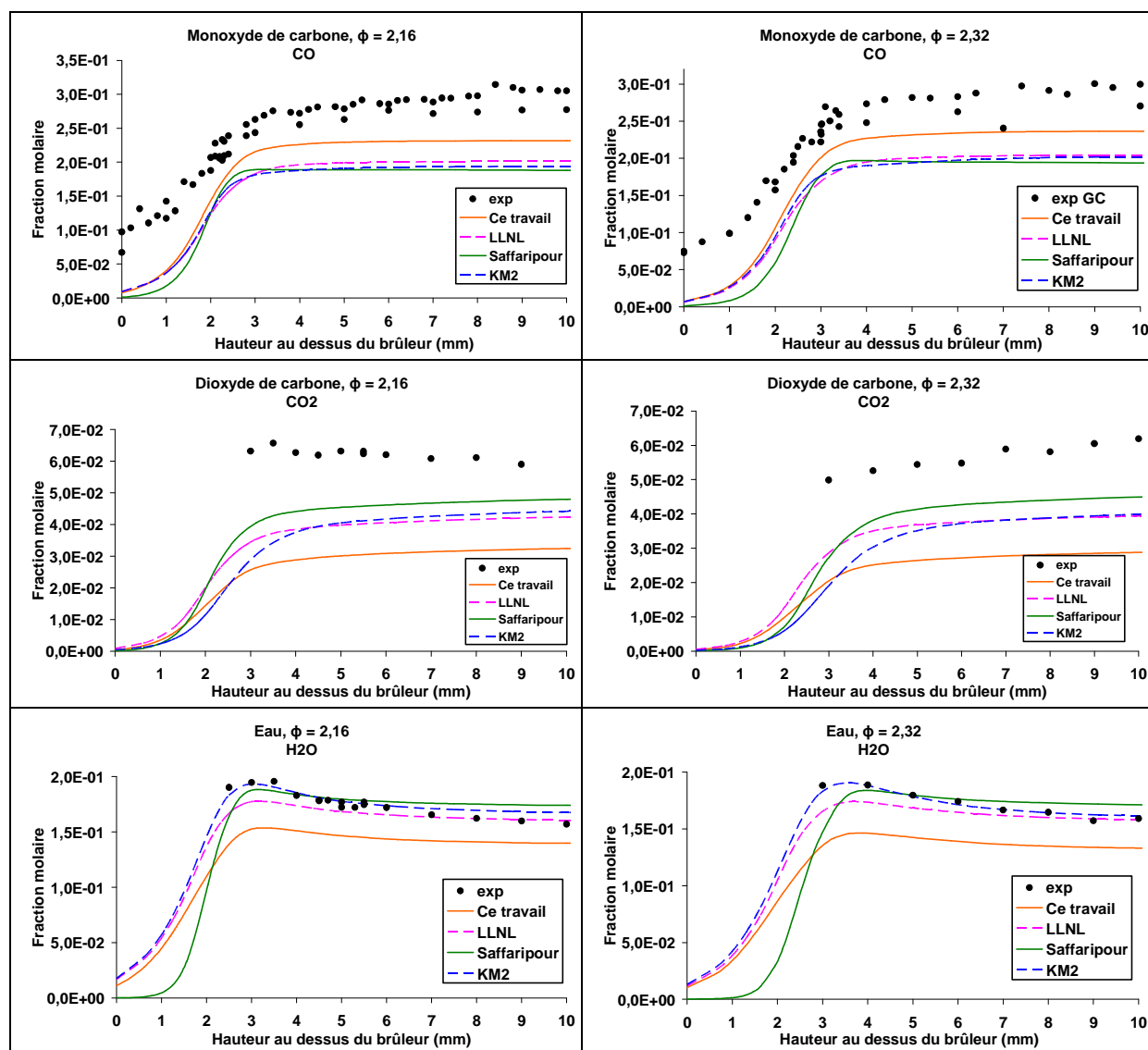


Figure 74 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) des produits de combustion dans les flammes n-butane/O₂/N₂ de richesse 2,16 et 2,32.

Un bon accord modèle-expérience a été observé dans le cas de l'eau. On note cependant une légère sous-estimation ($\approx 13\%$) dans les gaz brûlés de sa fraction molaire par le mécanisme de ce travail.

Le dioxyde de carbone est sous-estimé par l'ensemble des mécanismes et particulièrement par celui développé dans cette étude. On peut toutefois émettre une hypothèse sur les raisons de ces écarts, en effet ils pourraient être attribués plus à la technique d'analyse par spectrométrie infrarouge et aux incertitudes sur l'étalonnage de cette espèce qu'aux mécanismes cinétiques. On peut également faire remarquer que

l'étalonnage de cette espèce par IRTF ne conduit pas à une fonction linéaire (voir Chapitre II.2.3.5. Etalonnage des espèces CO, CO₂ et H₂O).

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du dihydrogène obtenus dans les deux flammes sont présentés à la Figure 75. L'accord modèle-expérience est satisfaisant compte tenu des problèmes de diffusion que posent cette espèce. Le mécanisme de Saffaripour exhibe un désaccord important vis-à-vis de l'expérience notamment dans la zone présentant le gradient de température. Le mécanisme de ce travail est celui qui enregistre le meilleur accord.

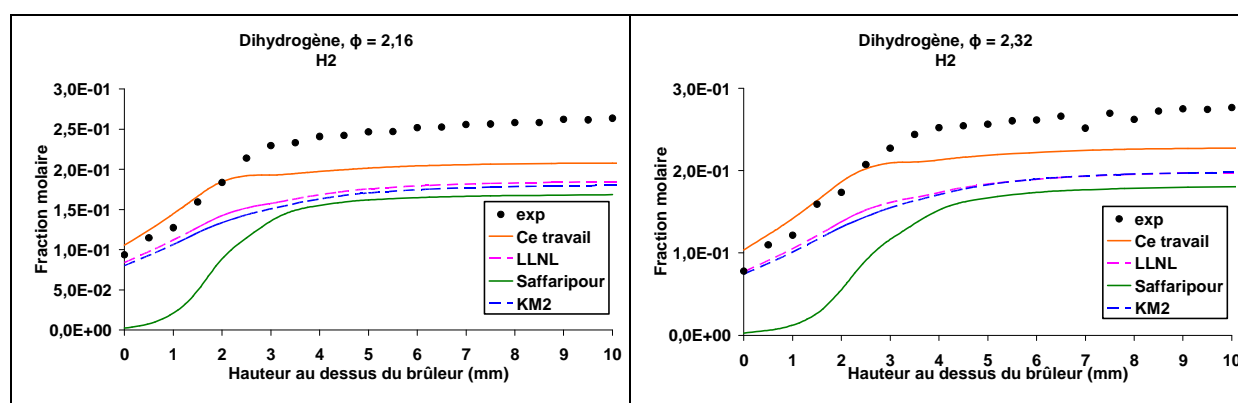


Figure 75 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) du dihydrogène dans les flammes n-butane/O₂/N₂ de richesse 2,16 et 2,32.

III.4.1.4. Cas des espèces intermédiaires

Les mécanismes de la littérature testés vis-à-vis de nos résultats expérimentaux ne prennent pas forcément en compte l'ensemble des espèces analysées lors de cette étude. Cela explique le fait que sur certaines figures, un ou plusieurs modèles n'apparaîtront pas. Cela souligne donc que l'espèce n'est pas prise en compte dans le mécanisme considéré.

III.4.1.4.1. Cas des alcanes

La Figure 76 compare les fractions molaires calculées et expérimentales du méthane, de l'éthane et du propane. Dans le cas du méthane, globalement les trois mécanismes de la littérature prédisent correctement le méthane dans la zone du front de flamme. Les fractions molaires dans les gaz brûlés sont correctement reproduites excepté dans le mécanisme du LLNL. A noter que le mécanisme de ce travail se distingue en reproduisant fidèlement l'ensemble du profil de fraction molaire du méthane.

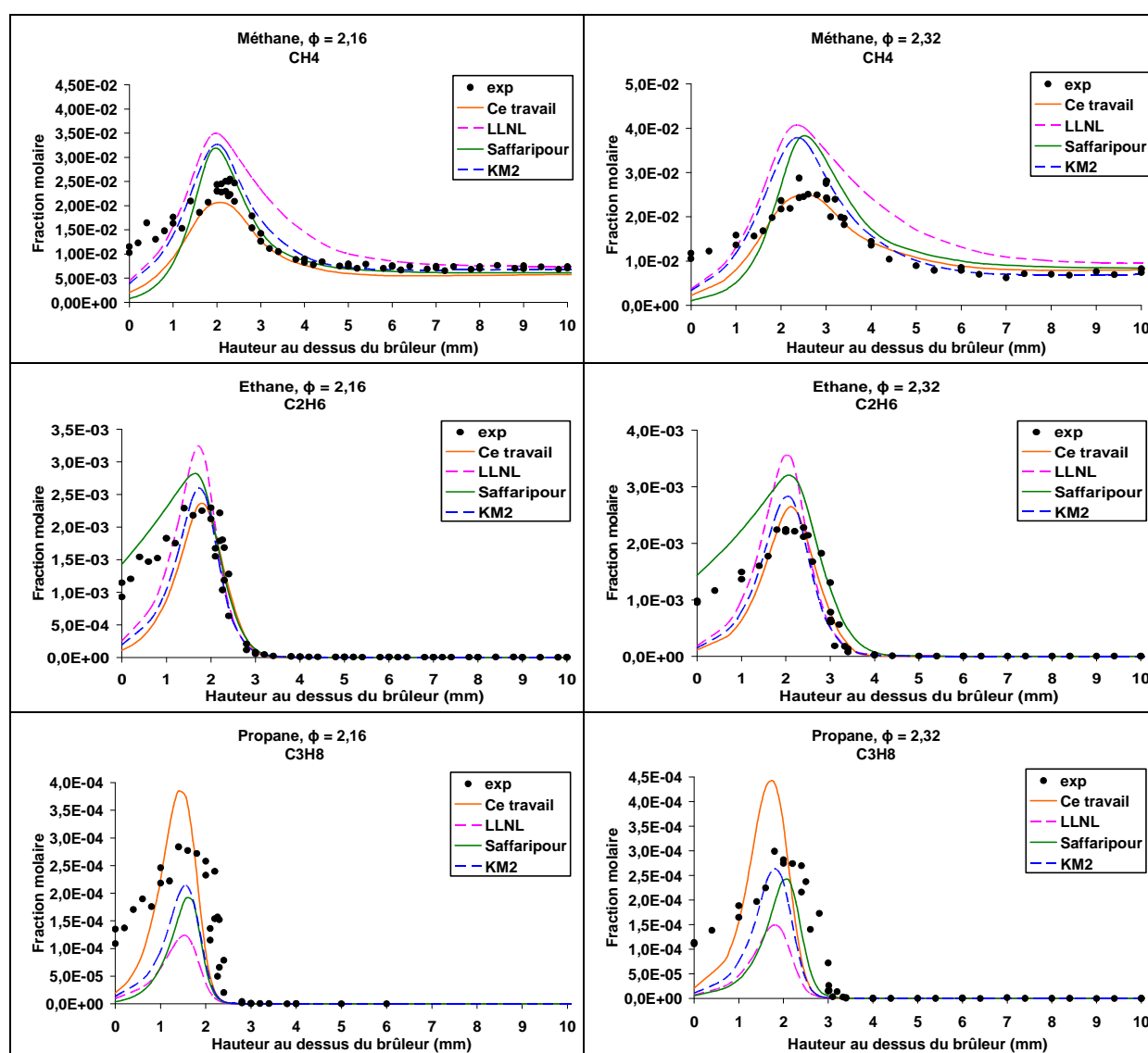


Figure 76 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) du méthane, de l'éthane et du propane dans les flammes n-butane/O₂/N₂ de richesse 2,16 et 2,32.

La fraction molaire de l'éthane est très correctement prédite par les quatre mécanismes (Figure 76). Le mécanisme proposé dans cette étude est celui qui présente l'écart le plus faible entre l'expérience et le calcul. A noter que le très bon accord entre le mécanisme Saffaripour et les fractions molaires de l'éthane à la surface du brûleur n'en est pas un en réalité. En effet, la fraction molaire de cette espèce est sur-estimée en raison d'une forte réactivité dans la micro-sonde dans cette zone.

Dans le cas du propane, les mécanismes de la littérature sous-évaluent sa concentration maximale, et plus particulièrement le mécanisme LLNL (sous-estimation de 55%). A l'inverse des trois autres mécanismes, le mécanisme de ce travail surestime légèrement la fraction molaire maximale du propane. Ce dernier prévoit cependant une fraction molaire maximale sensiblement identique dans les deux flammes, ce qui est conforme aux observations expérimentales (Figure 76).

III.4.1.4.2. Cas des alcènes majoritaires (éthylène et propène)

L'éthylène et le propène sont les deux alcènes majoritaires analysés dans nos conditions expérimentales. Comme le montre la Figure 77, les prédictions de l'ensemble des mécanismes testés sont sensiblement identiques ; ils surestiment légèrement les fractions molaires maximales des deux espèces. On note cependant, comme nous l'avons évoqué précédemment, un défaut du mécanisme Saffaripour au voisinage de la surface du brûleur. On peut voir que ce mécanisme surestime très fortement la fraction molaire du propène dans cette zone.

Notons enfin que les fractions molaires expérimentales de ces deux espèces sont pratiquement insensibles à la richesse. Globalement, il en est de même en ce qui concerne les prédictions des mécanismes.

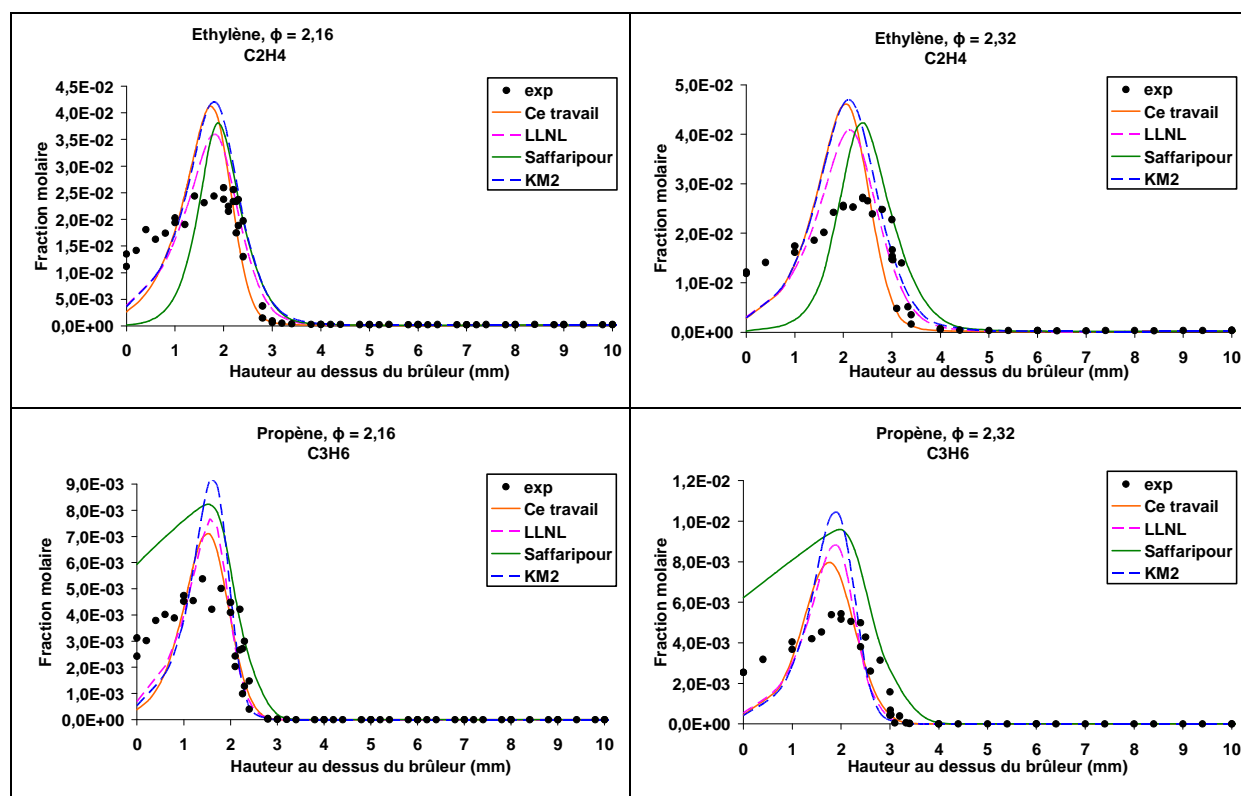


Figure 77 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de l'éthylène et du propène dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 de richesse 2,16 et 2,32.

III.4.1.4.3. Cas de l'acétylène, de l'allène, du propyne, du but-1-yne, du but-1,3-diène et du vinylacétylène

Nous avons regroupé dans cette partie les alcynes et les diènes en C2, C3 et C4 car ces espèces sont souvent considérées comme des précurseurs du premier cycle aromatique. Une attention particulière doit être portée à ces espèces, et notamment leur évolution en fonction de la richesse. Les Figures 78 à 82 comparent les profils expérimentaux et calculés pour l'ensemble des espèces précédentes.

L'évolution de l'acétylène est prédite convenablement par notre mécanisme mais il faut tout de même remarquer qu'il sous-estime légèrement la fraction molaire maximale. Le mécanisme KM2 est le modèle qui se rapproche le plus de la concentration maximale de l'acétylène dans la zone réactionnelle (Figure 78). Cependant, la consommation de l'acétylène dans les gaz brûlés n'est pas suffisante pour admettre que ce modèle est fidèle aux observations expérimentales. Les deux autres mécanismes sous-estiment le maximum

du profil et prennent mal en compte la consommation de l'acétylène. Il faut aussi préciser que la position du maximum expérimental est mal prédite par les quatre modèles.

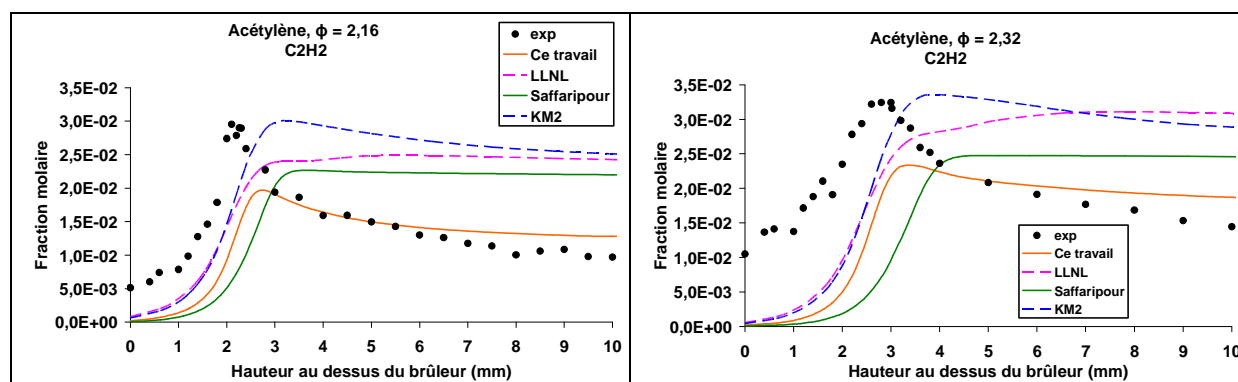


Figure 78 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de l'acétylène dans les flammes n-butane/O₂/N₂ de richesse 2,16 et 2,32.

Les Figures 79 et 80 comparent les fractions molaires expérimentales et modélisées des deux formes isomériques du C₃H₄ (propyne et allène). En ce qui concerne l'allène, les mécanismes de la littérature, sont incapables de prédire sa formation. C'était également le cas de la version initiale du mécanisme développé dans cette étude. Comme on peut le voir sur la Figure 79, nous avons très largement amélioré les prédictions du mécanisme vis-à-vis de cette espèce. Il convient de noter qu'un seul isomère a été considéré dans le mécanisme de Saffaripour : le propyne.

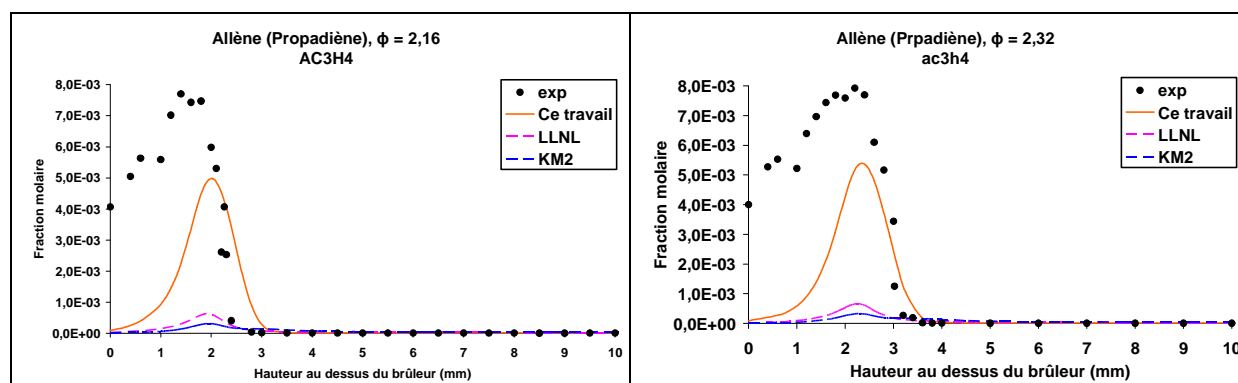


Figure 79 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de l'allène dans les flammes n-butane/O₂/N₂ de richesse 2,16 et 2,32.

Le mécanisme proposé dans ce travail prédit également de manière satisfaisante le propyne (Figure 80). Excepté le mécanisme LLNL qui sous-estime la fraction molaire

maximale, les autres mécanismes de la littérature sont en bon accord avec l'expérience. On note cependant, un problème de consommation du propyne par le mécanisme KM2.

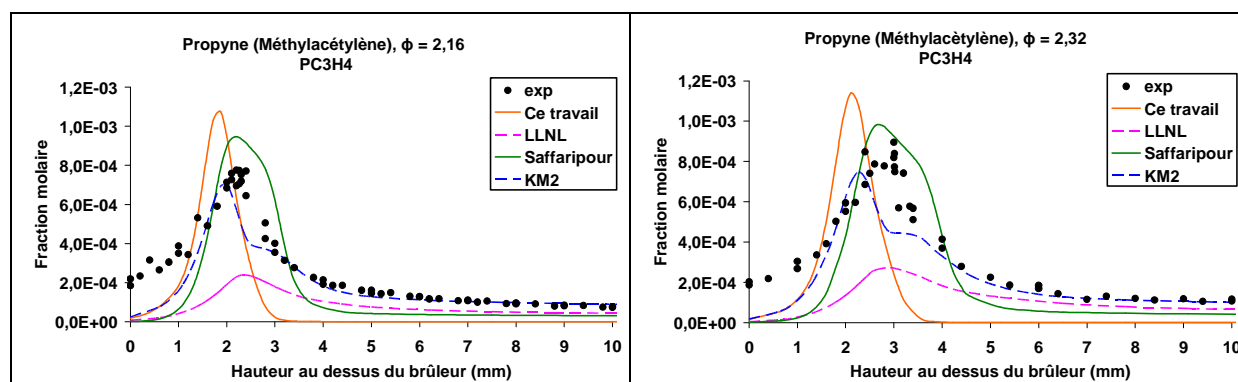


Figure 80 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) du propyne dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 de richesse 2,16 et 2,32.

Dans nos conditions expérimentales, deux formes isomériques du C_4H_6 ont pu être analysées : le but-1-yne ($1-C_4H_6$) et le but-1,3-diène. Les profils de fraction molaire expérimentaux et calculés sont comparés sur la Figure 81.

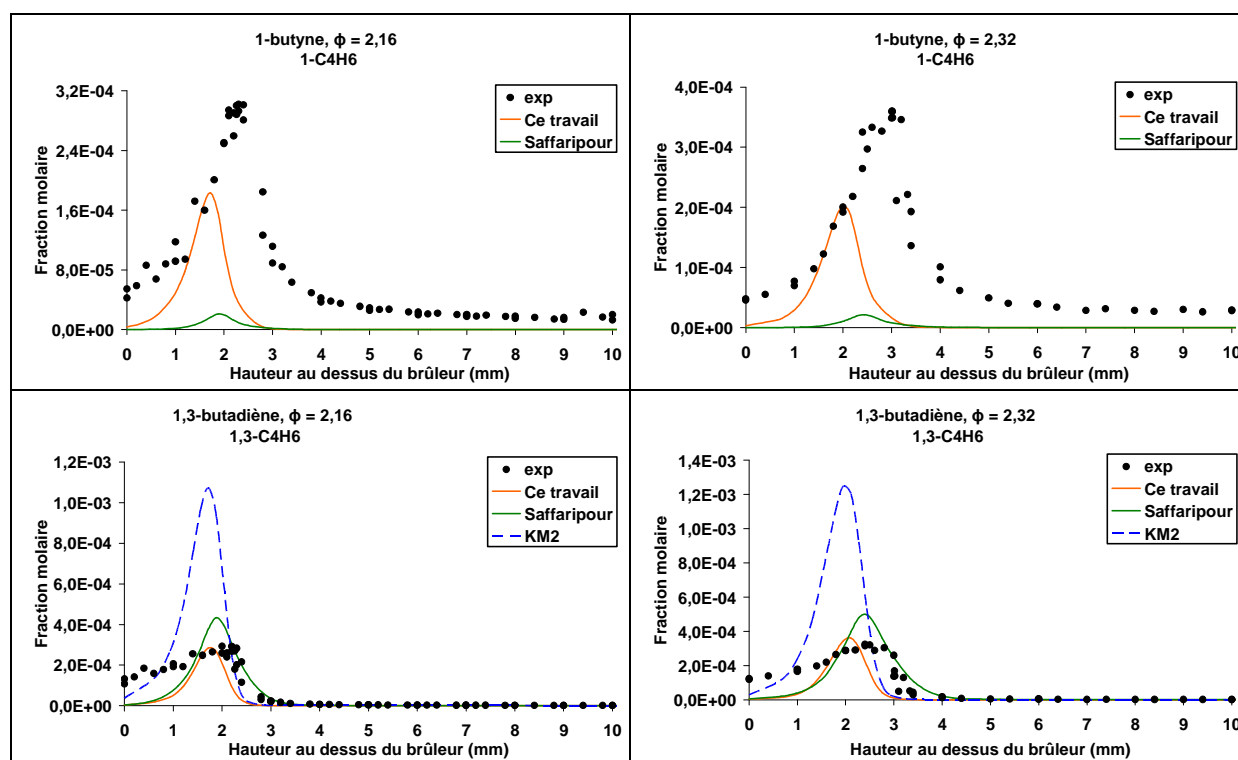


Figure 81 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) du but-1-yne et du but-1,3-diène dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 de richesse 2,16 et 2,32.

Dans le cas du but-1-yne, on peut noter que seul le mécanisme de Saffaripour le prend en compte. Cependant, ce mécanisme est incapable de prédire les profils expérimentaux. Un meilleur accord est obtenu avec le mécanisme de ce travail. Une amélioration est cependant nécessaire pour favoriser sa formation d'une part, et la position de son maxima d'autre part.

Pour le but-1,3-diène, à l'exception du mécanisme KM2 qui le surestime d'un facteur 7, les autres mécanismes le prédisent correctement. Il est à noter que le mécanisme LLNL ne le prend pas en compte (Figure 81).

Expérimentalement, la variation de la richesse induit une augmentation de la fraction molaire maximale du but-1-yne de 16% et du but-1,3-diène de 11%. L'influence de la richesse est bien prise en compte par le modèle de ce travail, mais il est sous-estimé dans le cas du but-1-yne (8%) et surestimé pour le but-1,3-diène (20%).

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du vinylacétylène sont présentés sur la Figure 82. Les mécanismes LLNL et KM2 prédisent des fractions molaires maximales 3 fois supérieures aux données expérimentales. Un désaccord est également observé dans les gaz brûlés. Le mécanisme de ce travail et le mécanisme de Saffaripour reproduisent très bien l'allure du profil expérimental du vinylacétylène. Cependant, le mécanisme Saffaripour ne prédit pas correctement la position de la fraction molaire maximale de cette espèce.

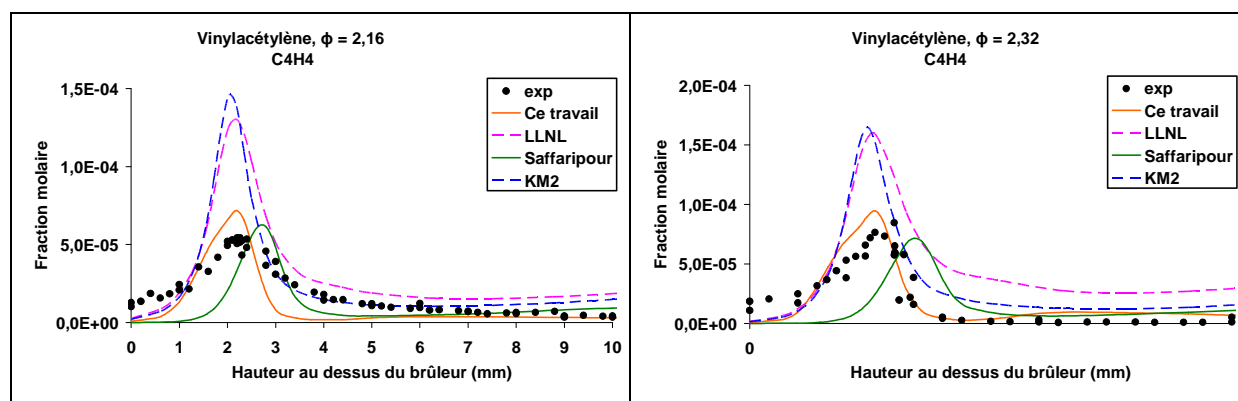


Figure 82 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) du vinylacétylène dans les flammes n-butane/O₂/N₂ de richesse 2,16 et 2,32.

III.4.1.4.4. Cas des isomères du butène

Comme l'illustre le Tableau 21, quatre isomères du butène ont été observés dans les flammes de n-butane. Les prédictions du mécanisme de ce travail sont conformes aux résultats expérimentaux, excepté pour l'iso-butène où l'écart expérience/modélisation est supérieur à un facteur 2. Globalement, les mécanismes de la littérature présentent des désaccords très prononcés vis-à-vis de ces espèces. A noter que seul le mécanisme Saffaripour considère les quatre isomères du butène. Cependant, il est très loin d'être satisfaisant et prévoit des fractions molaires 10 fois plus importantes que celles observées expérimentalement (Tableau 21).

| Flammes | Xmax | T2C ₄ H ₈ | 1-C ₄ H ₈ | iC ₄ H ₈ | C2C ₄ H ₈ |
|----------|-------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Φ = 2,16 | Expérience | 8,9.10 ⁻⁵ | 3,4.10 ⁻⁴ | 9,6.10 ⁻⁶ | 6,3.10 ⁻⁵ |
| | Ce travail | 8,26.10 ⁻⁵ (-7%) | 4,31.10 ⁻⁴ (+22%) | 3,84.10 ⁻⁵ (+75%) | 4,80.10 ⁻⁵ (-24%) |
| | LLNL | X | 4,6.10 ⁻⁴ (+26%) | X | X |
| | Saffaripour | 6,6.10 ⁻⁴ (+87%) | 2,8.10 ⁻⁴ (-18%) | 1,6.10 ⁻⁵ (+40%) | 6,1.10 ⁻⁴ (+90%) |
| | KM2 | X | 2,5.10 ⁻⁵ (-93%) | 6,32.10 ⁻⁵ (+85%) | X |
| Φ = 2,32 | Expérience | 8,87.10 ⁻⁵ | 3,5.10 ⁻⁴ | 9,8.10 ⁻⁶ | 6,3.10 ⁻⁵ |
| | Ce travail | 9,47.10 ⁻⁵ (+6%) | 5,30.10 ⁻⁴ (+34%) | 4,78.10 ⁻⁵ (+79%) | 5,68.10 ⁻⁵ (-10%) |
| | LLNL | X | 5,4.10 ⁻⁴ (+35%) | X | X |
| | Saffaripour | 7,3.10 ⁻⁴ (+88%) | 3,3.10 ⁻⁴ (-6%) | 1,9.10 ⁻⁵ (+48%) | 6,7.10 ⁻⁴ (+91%) |
| | KM2 | X | 2,8.10 ⁻³ (+88%) | 7,6.10 ⁻⁵ (+87%) | X |

Tableau 21 : Comparaisons des fractions molaires expérimentales maximales avec leurs prédictions dans le cas des isomères du butène obtenues dans les flammes n-butane/O₂/N₂ pour les richesses 2,16 et 2,32.

III.4.1.4.5. Cas des espèces aromatiques (benzène et toluène)

La Figure 83 montre les prédictions des différents mécanismes vis-à-vis du benzène. Lorsque la richesse augmente, la fraction molaire maximale du benzène passe de $1,56 \cdot 10^{-6}$ à $2,44 \cdot 10^{-6}$. Le mécanisme de cette étude est parfaitement en accord avec cette observation expérimentale. Le mécanisme est également sensible à la reformation de cette espèce que l'on observe dans les gaz brûlés.

Les mécanismes de la littérature montrent des prédictions très différentes. Le désaccord le plus important est observé dans le cas du mécanisme KM2. Celui-ci forme très mal le benzène.

La Figure 83 compare également les profils de fraction molaire calculés et expérimentaux du toluène. Globalement, on retrouve les mêmes remarques que celles formulées dans le cas du benzène. On note cependant que le mécanisme LLNL exhibe une meilleure prédiction vis-à-vis du toluène que dans le cas du benzène.

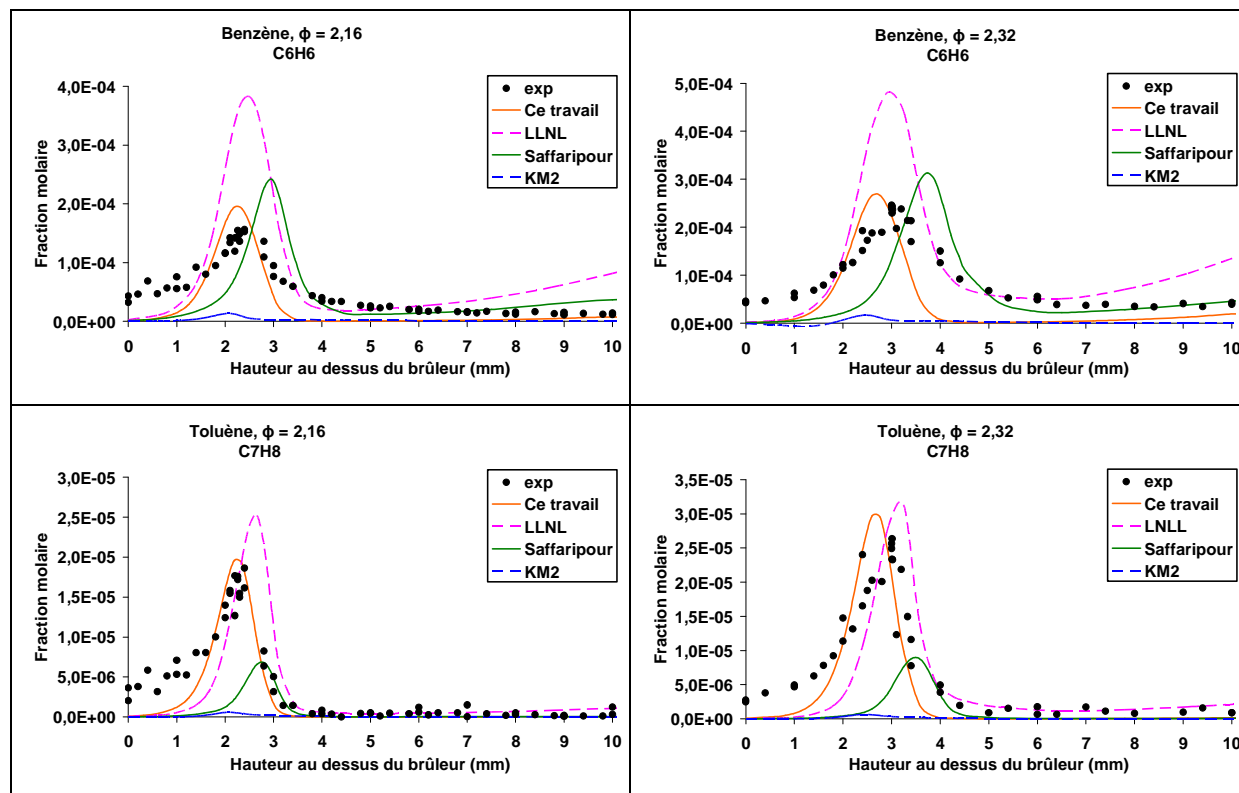


Figure 83 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) du benzène et du toluène dans les flammes n-butane/O₂/N₂ de richesse 2,16 et 2,32.

III.4.2. Extension du domaine de validité du mécanisme aux données de la littérature

III.4.2.1. Délais d'auto-inflammation obtenus en tube à choc

Les délais d'auto-inflammation de mélanges de n-butane les plus récents recensés dans la littérature proviennent des études menées par Healy et al. (2010)^[30] et de Zhang et al. (2013)^[31]. Les résultats expérimentaux issus de ces travaux ont été comparés aux prédictions du mécanisme développé dans cette étude.

Les mesures recueillies par Healy et al. (2010)^[30] en tube à choc ont été réalisées pour des mélange n-butane/O₂/N₂ avec différentes conditions de richesse (0,5, 1 et 2) et à 1,1 atm et pour un large domaine de température (1350 à 1730 K). Les conditions de mélanges n-Butane/O₂/N₂ étudiées sont détaillées dans le Tableau 22.

| % n-C4H10 | % O2 | % N2 | ϕ |
|-----------|------|-------|--------|
| 1,0 | 13 | 86,00 | 0,5 |
| 1,0 | 6,50 | 92,50 | 1,0 |
| 1,0 | 3,25 | 95,75 | 2,0 |

Tableau 22 : Condition des mélanges n-butane/O₂/N₂ étudiées dans le travail de Healy et al. (2010)^[30].

Les délais d'auto-inflammation (en ms) sont mesurés et calculés comme le temps entre le passage de l'onde de choc réfléchi et 50% du maximum d'émission UV des émissions OH. Les comparaisons entre notre modèle et les mesures en tube à choc menées par Healy et al. (2010)^[30] sont regroupées dans la Figure 84.

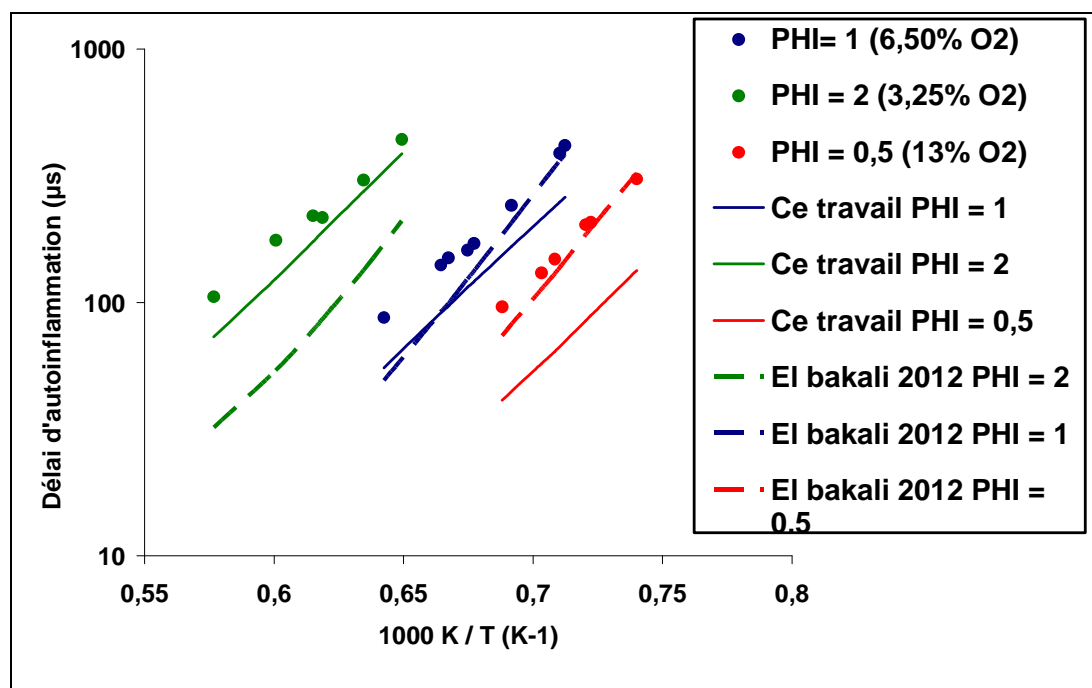


Figure 84 : Comparaison modélisation/expérience de délais d'auto-inflammation en tube à choc de mélanges n-butane/O₂/Ar pour différentes richesses et à pression constante (Healy et al. (2010)^[30]).

Le mécanisme prédit avec une bonne précision les délais d'auto-inflammation dans le cas du mélange riche. Cette précision diminue à mesure que la richesse diminue. A l'inverse, le mécanisme initial (El bakali et al.(2012)^[1]) est en parfait accord pour les mélanges pauvres et les écarts augmentent quand le mélange est de plus en plus riche. Ainsi, lors de ce travail nous avons pu améliorer les prédictions du mécanisme sur des données globales pour des mélanges très riches, ce qui est un avantage quand on cherche à simuler la formation de la phase particulaire dans les flammes. Rappelons que le mécanisme initial n'a jamais été validé dans le cas du n-butane.

Zhang et al. (2013)^[31] ont aussi obtenu des mesures de délais d'auto-inflammation pour des mélanges stœchiométriques 0,95% n-C₄H₁₀/ 6,19% O₂/ 92,86% Ar pour des pressions de 1,2 atm et 5,3 atm (Figure 85). La mesure des délais d'auto-inflammation s'est effectuée derrière l'onde de choc réfléchi. L'inflammation est suivie grâce à l'émission des radicaux CH.

Le mécanisme reproduit suffisamment bien les délais d'auto-inflammation des mélanges stœchiométriques à pression proche de 1 atm. Les délais sont légèrement sous-estimés avec un écart constant sur toute la gamme de température. Le mécanisme initial (El

bakali et al.(2012)^[1]) simule correctement les délais d'auto-inflammation du n-butane proposés par Zhang et al. (2013)^[31] à haute pression. Le mécanisme de ce travail semble moins efficace quand il s'agit de modéliser les délais d'auto-inflammation à pression élevée. Des difficultés sont également à souligner dans le cas de mélanges pauvres.

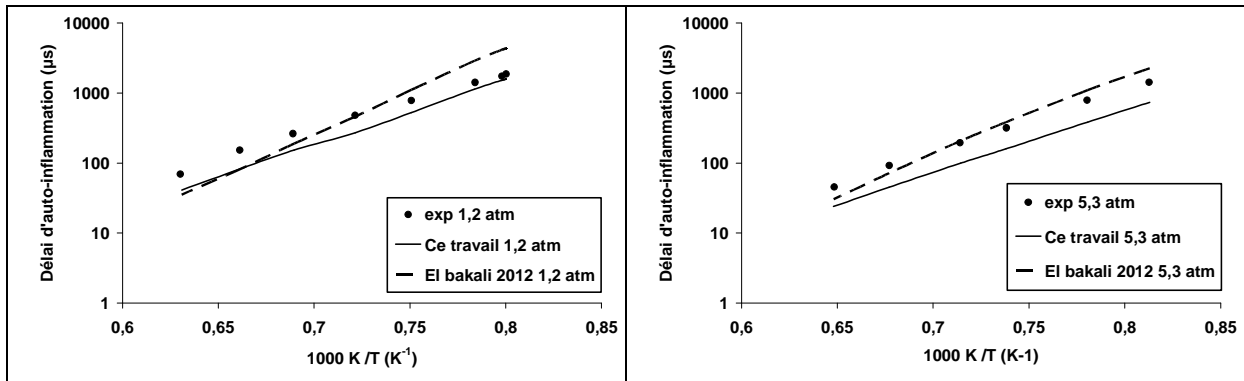
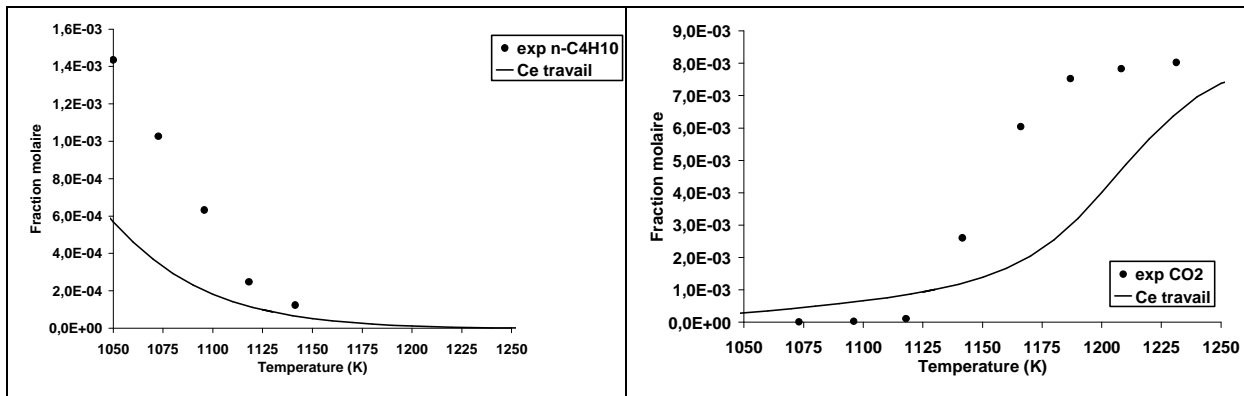


Figure 85 : Comparaison modélisation/expérience de délais d'auto-inflammation en tube à choc de mélange stœchiométriques n-butane/O₂/Ar pour différentes pressions (Zhang et al. (2013)^[31]).

III.4.2.2. Profils de fraction molaire d'espèces obtenus en réacteur parfaitement agité

Dagaut et al. (2000)^[12] ont mené une étude sur l'oxydation du n-butane en RPA pour un mélange stœchiométrique 0.22%n-butane/ 1,43%O₂/ 98.38%N₂ à pression atmosphérique. Les profils expérimentaux et calculés de fraction molaires des espèces sont comparés sur la Figure 86. Il existe des désaccords entre le modèle et les résultats expérimentaux. On note en particulier que le mécanisme est trop réactif.



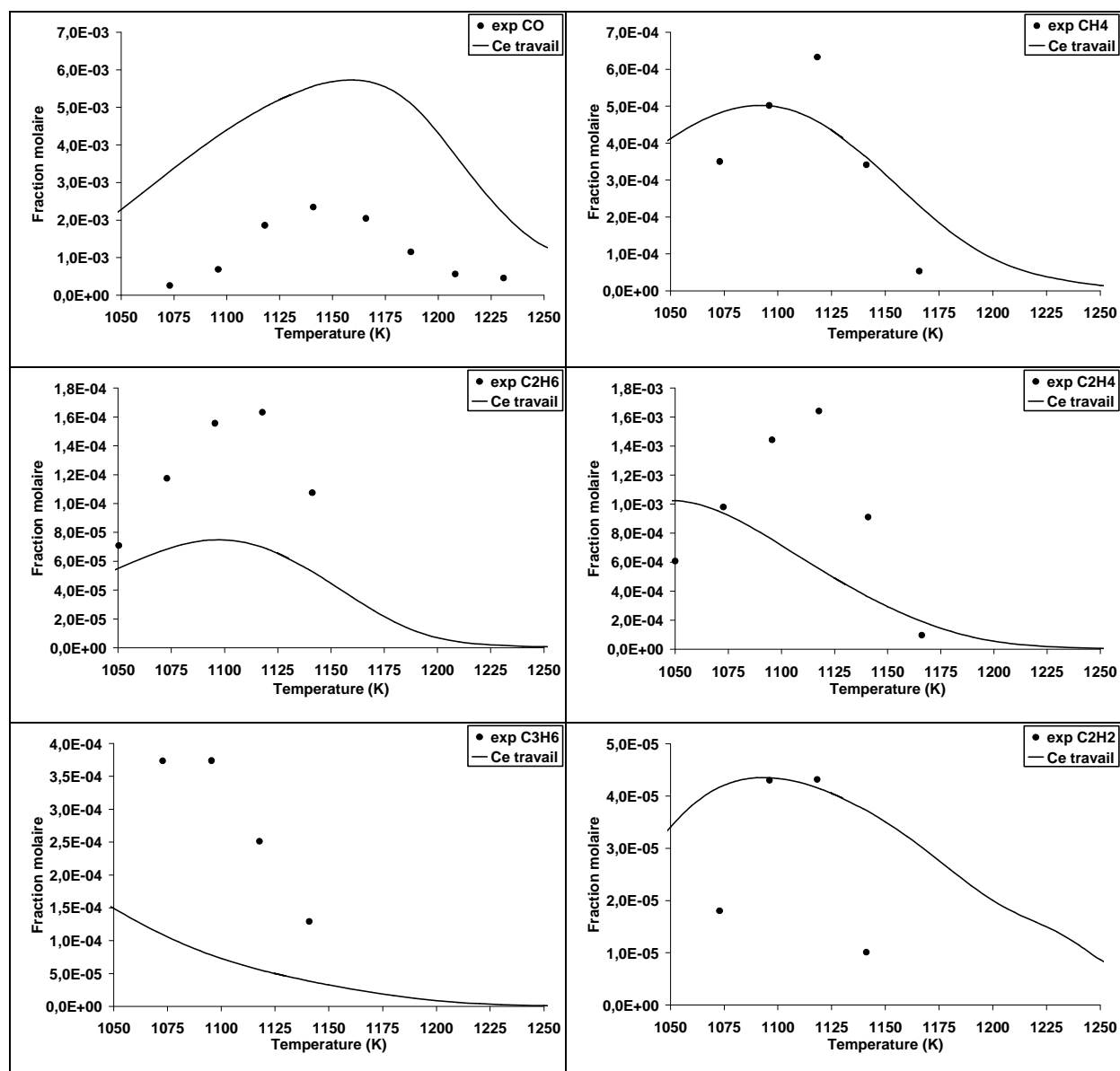
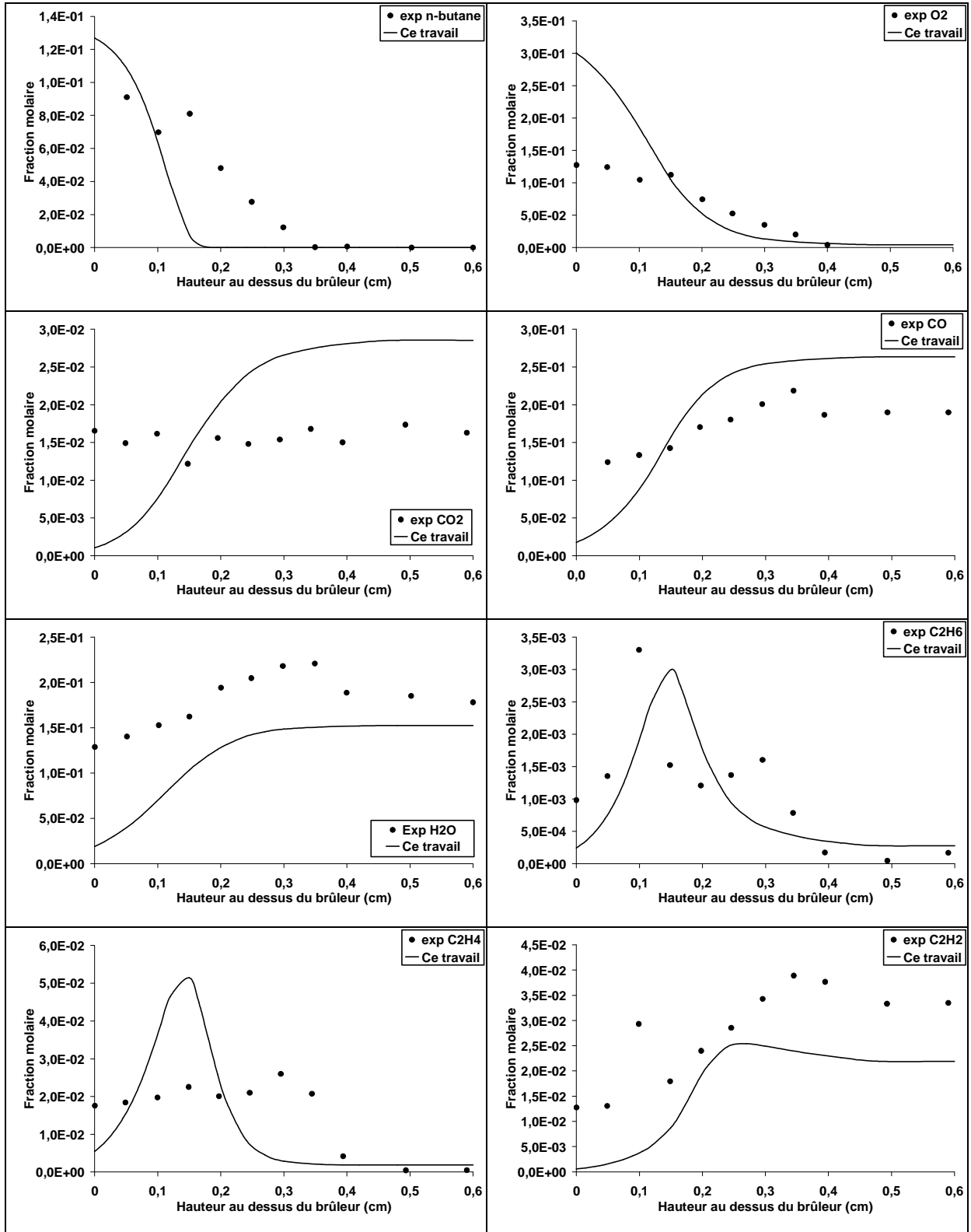


Figure 86 : Comparaison modélisation/expérience dans le cas de l'oxydation en réacteur parfaitement agité d'un mélange stœchiométrique n-butane/O₂/N₂ (P = 1 atm, Φ = 1 et τ = 0,16 s) (Dagaut et al. (2000)^[12]).

III.4.2.3. Profils de fraction molaire d'espèces obtenus dans des flammes

Dans le cas des flammes, les prédictions de notre mécanisme ont été comparées avec les profils de fraction molaire des espèces mesurés dans la flamme étudiée par Marinov et al. (1998)^[4] (Figure 87). C'est la seule flamme disponible dans la littérature qui se rapproche le plus des conditions expérimentales de notre étude.



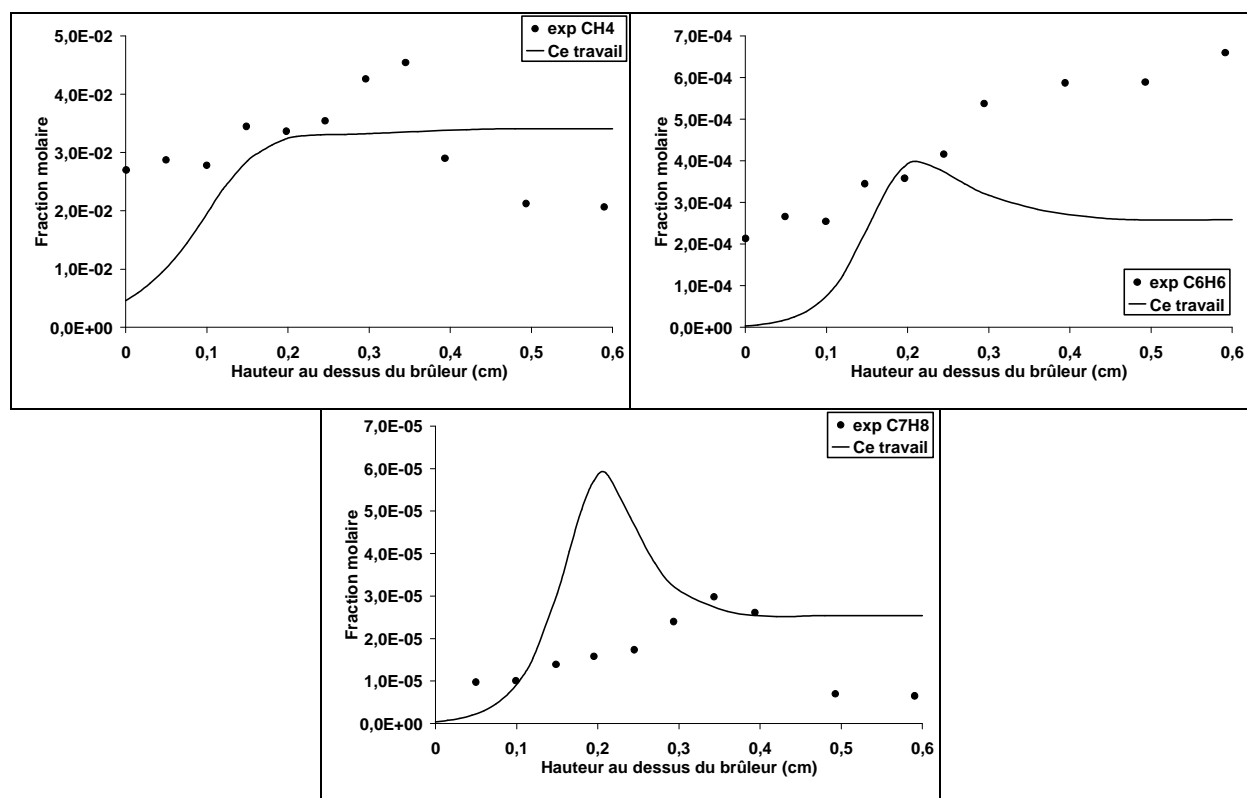


Figure 87 : Comparaison modélisation/expérience dans le cas d'une flamme n-butane/O₂/Ar ($\Phi = 2,6$ et $P = 1$ atm) (Marinov et al. (1998)^[4]).

Les prédictions de notre mécanisme ont été comparées aux profils d'espèces obtenus dans une flamme laminaire de prémélange suitée n-butane/O₂/Ar de richesse 2,6 et stabilisée à pression atmosphérique.

Il semble difficile de conclure sur le caractère prédictif du mécanisme à partir de ces résultats expérimentaux. On note en effet que certaines espèces chimiques importantes présentent des profils anormaux. A titre d'exemple, la fraction molaire de CO₂ est pratiquement constante dans les différentes zones de la flamme. Le profil de concentration expérimental de l'éthylène est également surprenant ; sa fraction molaire reste identique jusqu'à 0,3 cm et décroît par la suite.

Une autre flamme plate de prémélange a été recensée dans la littérature. L'étude a été menée par Oβwald et al. (2011)^[6] à une richesse de $\phi = 1.71$ et à basse pression (40 mBar = 30 Torr). Ces conditions ne permettent pas de former des suies.

Les résultats expérimentaux des réactifs et des produits de combustion ainsi que les prédictions sont regroupés sur la Figure 88. Globalement, le mécanisme de ce travail reproduit correctement les profils de concentration des réactifs et des produits de combustion dans le cas de l'oxydation du n-butane en flamme riche de prémélange à basse pression.

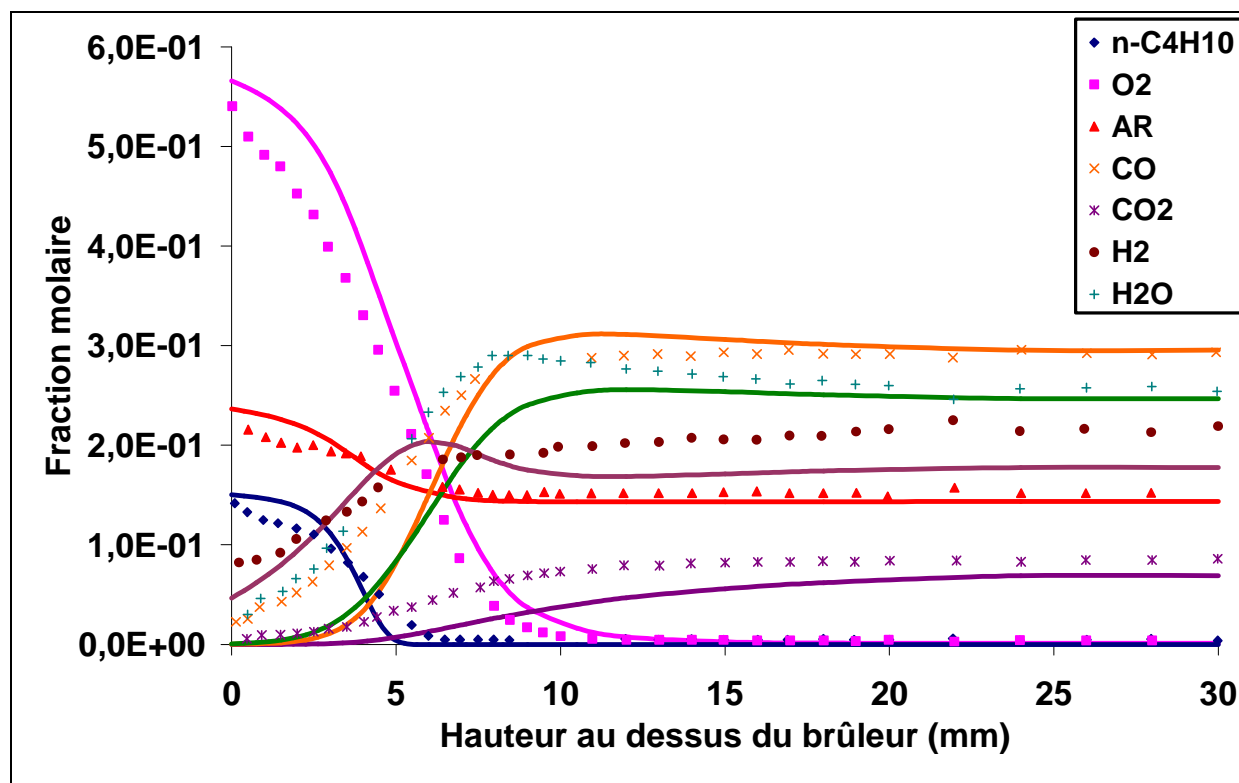


Figure 88 : Comparaison modélisation (traits)/expérience (symboles) des profils de fraction molaire des réactifs et des produits de combustion d'une flamme n-butane/O₂/Ar ($\Phi = 1,71$ et $P = 40$ mbar) (Oßwald et al. (2011)^[6]).

Les comparaisons des résultats expérimentaux et calculés pour les espèces intermédiaires sont regroupées dans la Figure 89.

Dans ces conditions de combustion, les profils de fraction molaire de l'éthylène, éthane, acétylène et du propène sont raisonnablement bien prédits (écart inférieur à 2). Le mécanisme présente en revanche des désaccords significatifs vis-à-vis du toluène, benzène et du vinylacétylène mesurés dans la flamme du n-butane à pression réduite, non suitée.

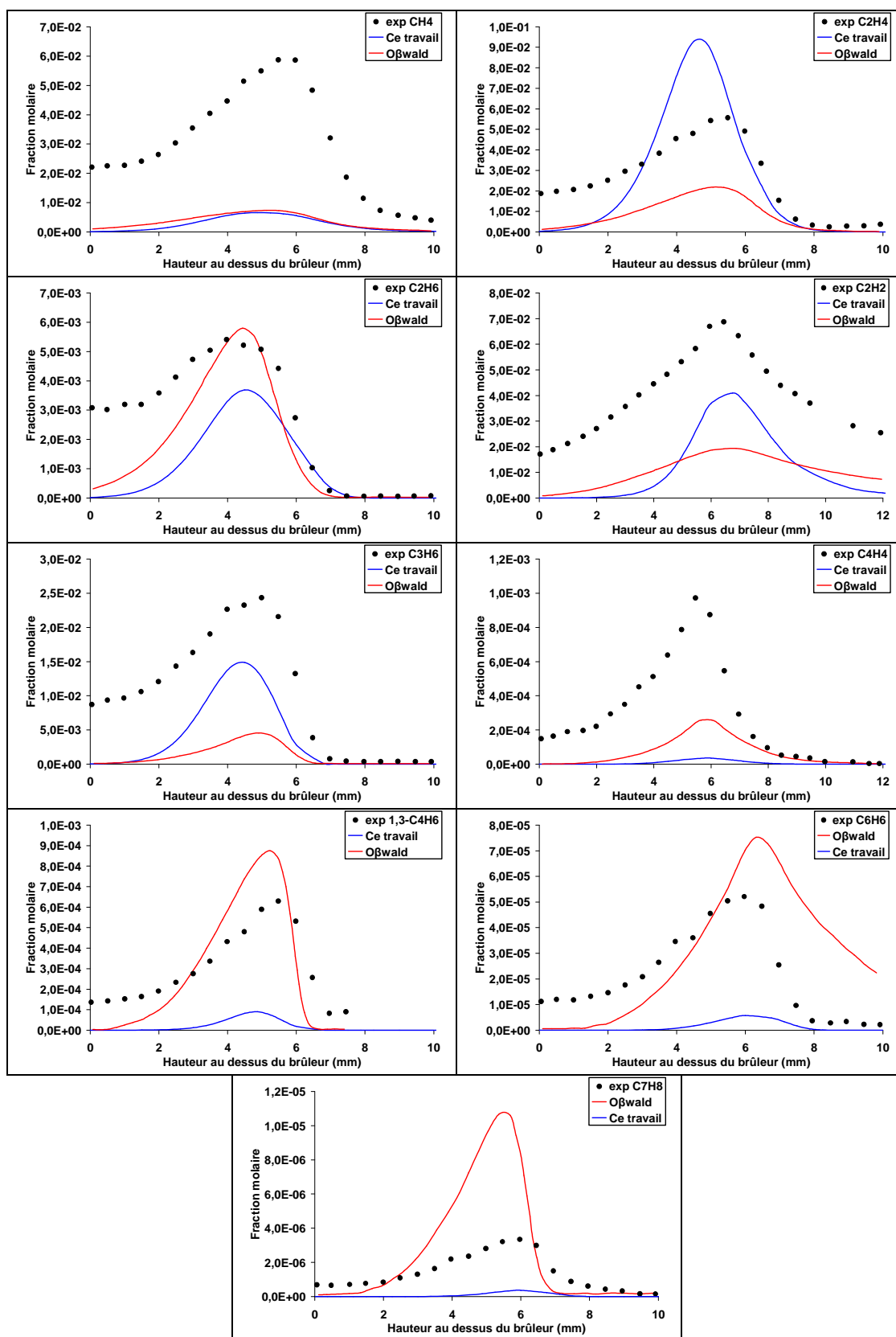


Figure 89 : Comparaison modélisation/expérience des profils de fraction molaire des espèces intermédiaires d'une flamme n-butane/O₂/Ar ($\Phi = 1,71$ et $P = 40$ mbar) (Oβwald et al. (2011)^[6]).

Pour conclure, le mécanisme proposé dans cette étude, ainsi que d'autres mécanismes de la littérature ont été testés pour reproduire la base de données expérimentale acquise lors de ce travail.

Globalement, la consommation des réactifs est correctement prédite. Concernant les produits de combustion, ils sont prédits de manière satisfaisante dans les gaz brûlés. Cependant, des problèmes subsistent pour certaines espèces intermédiaires. C'est en particulier le cas du propyne dont la consommation dans les gaz brûlés doit être améliorée. C'est également le cas du but-1-yne dont la formation est sous-évaluée par le mécanisme.

CHAPITRE IV

Schémas réactionnels d'oxydation dans les flammes riches de n-butane à pression atmosphérique

Schémas réactionnels d'oxydation dans les flammes riches de n-butane à pression atmosphérique

Dans ce chapitre, nous allons distinguer les différentes voies réactionnelles de consommation et de formation des entités chimiques ayant une importance notable dans le mécanisme d'oxydation du n-butane. Ainsi, l'interprétation des observations expérimentales peuvent être mises en évidence par l'analyse des vitesses réactionnelles. Nous avons vu dans le chapitre II, la procédure à suivre pour établir les schémas réactionnels. Pour rappel, celle-ci consiste à calculer les vitesses élémentaires nettes des réactions chimiques et à en déduire leurs impacts sur la formation et/ou la consommation d'une espèce. Pour cela, il est possible de regrouper sur un histogramme les vitesses des réactions impliquant une espèce donnée mettant en évidence la consommation ou la formation de celle-ci. Enfin, un schéma réactionnel permettant d'identifier les voies de consommation et de formation de l'espèce considérée peut être déduit.

Les schémas cinétiques étant obtenus, il devient alors possible de mettre en évidence les différences notables entre les flammes de richesses 2,16 et 2,32.

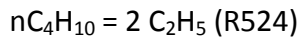
Les flèches figurantes sur les schémas réactionnels représentent la vitesse de consommation ou de formation et l'épaisseur des flèches sont proportionnelles aux vitesses nettes élémentaires des réactions mises en jeu.

IV.1. Analyses des chemins réactionnels des espèces majoritaires

IV.1.1. Cas du combustible

Le **n-butane** est consommé majoritairement par décomposition thermique et minoritairement par abstraction d'un atome H par des atomes d'hydrogène. Le n-butane est aussi consommé par des réactions d'abstraction d'un atome H par les radicaux OH, mais ces réactions sont pratiquement négligeables.

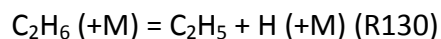
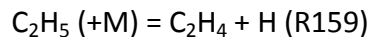
Les trois réactions principales de consommation du n-butane sont :



La réaction de décomposition du combustible (R524) formant deux radicaux éthyle prédomine pour la richesse 2,16 tandis qu'elle opère avec moins d'efficacité que la réaction (R525) dans le cas de la richesse 2,32.

Les réactions de transfert par abstraction d'un atome H conduisent toutes à la formation des radicaux but-1-yle (PC_4H_9) et but-2-yle (SC_4H_9).

Le radical éthyle est consommé principalement à hautes températures par décomposition thermique pour produire de l'éthylène et des atomes d'hydrogène. Le radical éthyle est aussi consommé par réaction avec H pour former l'éthane :



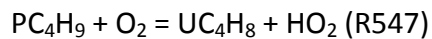
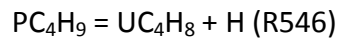
La réaction (R159) est la voie de consommation prédominante du radical éthyle dans les deux flammes. La consommation du radical éthyle pour les deux flammes, a lieu aussi par

recombinaison des radicaux méthyles et éthyles pour former le propane (R261), mais cette réaction n'est pas prédominante $C_2H_5 + CH_3 = C_3H_8$ (R261).

Dans la flamme de richesse 2,16, la réaction de consommation du radical éthyle par réaction avec H pour former des radicaux méthyles $C_2H_5 + H = 2 CH_3$ (R75) n'est pas négligeable.

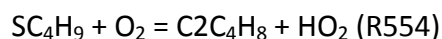
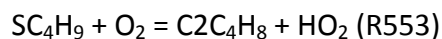
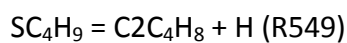
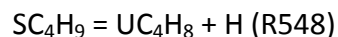
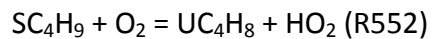
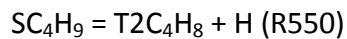
Le radical but-1-yle (PC_4H_9) est consommé majoritairement dans les deux flammes par la réaction de dégradation thermique de la liaison C-H conduisant à la formation de l'éthylène et du radical éthyle ; $PC_4H_9 = C_2H_5 + C_2H_4$ (R545).

La consommation du but-1-yle mène aussi à la formation du but-1-ène (UC_4H_8) par les deux réactions suivantes :



La consommation du radical but-2-yle par réaction de β -scission mène à la formation du radical méthyle et du propène ; $SC_4H_9 = C_3H_6 + CH_3$ (R551).

Les autres réactions impliquées dans les voies de consommation du radical but-2-yle forment trois isomères du butène, à savoir le but-1-ène (UC_4H_8), le cis-2-butène ($C2C_4H_8$) et le trans-2-butène ($T2C_4H_8$). Les réactions de rupture de la liaison C-H du radical but-2-yle menant à la formation de ces trois isomères du butène prédominent dans la zone du front de flamme. Les autres réactions impliquant le dioxygène sont les réactions de consommation majoritaires du but-2-yle pour les hauteurs proches du brûleur :



Les réactions de consommation du combustible et des radicaux qui en découlent rendent bien compte de la fraction molaire élevée de l'éthylène mesurée expérimentalement dans les flammes de n-butane.

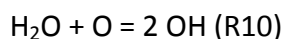
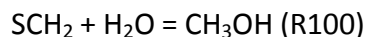
IV.1.2. Cas des produits de combustion

La principale source de **monoxyde de carbone** dans nos conditions expérimentales provient majoritairement de la décomposition thermique de la liaison C-H du radical formyle ; $\text{HCO} (+\text{M}) = \text{H} + \text{CO} (+\text{M})$ (R48). Le radical formyle est produit par la réaction $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$ (R127).

La conversion du monoxyde de carbone en **dioxyde de carbone** intervient lors de l'oxydation du monoxyde de carbone avec le radical OH selon la réaction $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ (R45). La concentration en radical OH diminue avec la richesse, ce qui défavorise la réaction (R45) dans le sens direct et engendre une accumulation du monoxyde de carbone dans les gaz brûlés au détriment du dioxyde de carbone. Les concentrations de monoxyde de carbone sont identiques dans les deux flammes ($X_{\text{CO}} = 3,10 \cdot 10^{-1}$) et il en est de même pour le dioxyde de carbone ($X_{\text{CO}_2} = 6,00 \cdot 10^{-2}$)

L'hydrogène moléculaire est formé à partir de l'éthylène dans les deux flammes ; $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$ (R154). Il est consommé par la réaction d'oxydation $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ (R9).

Dans les deux flammes, **l'eau** est principalement formée par la réaction $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ (R9) et est consommée par réaction avec le radical méthyle singulet ou l'atome d'oxygène :



IV.2. Analyses des chemins réactionnels des espèces intermédiaires

IV.2.1. Cas des espèces hydrocarbonées en C1 et C2 (méthane, éthane, éthylène et acétylène)

Pour les deux richesses, les analyses de vitesse (Figure 90) montrent que la réaction de recombinaison de l'hydrogène et du radical méthyle ainsi que la réaction d'abstraction d'un atome H par les radicaux CH₃ à partir de l'éthylène sont les voies prédominantes de formation du **méthane**.

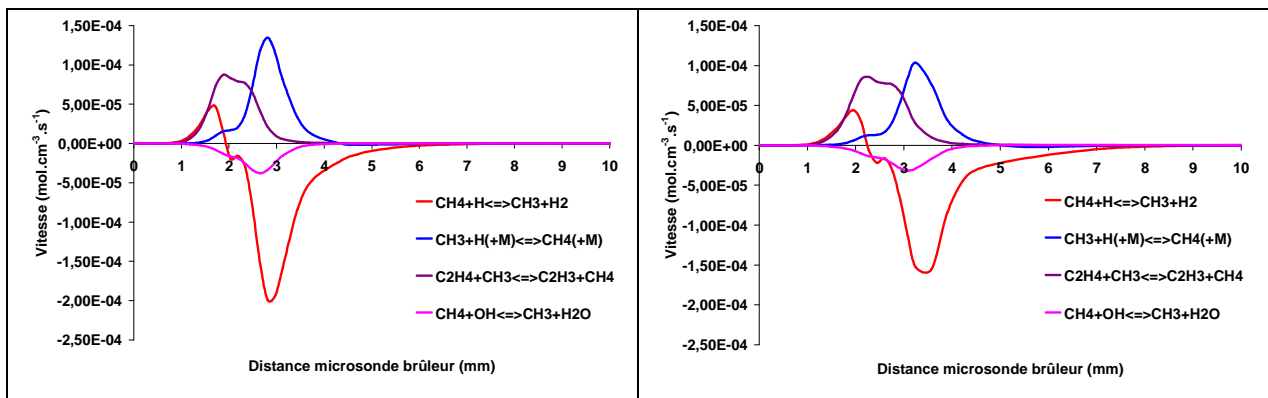
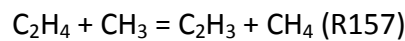
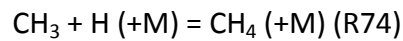


Figure 90: Analyses des vitesses de formation et de consommation du méthane ($\Phi = 2,16$ à gauche; $\Phi = 2,32$ à droite).

Cependant, on peut observer sur la Figure 90 que la réaction (R74) prédomine dans la zone réactionnelle, et qu'à l'inverse, la réaction (R157) est la voie de formation principale du méthane pour les hauteurs proches du brûleur.

Le méthane est aussi formé à la surface du brûleur par l'addition du dihydrogène sur le radical méthyle ; $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ (R57). A noter que cette dernière devient cause majoritaire de consommation du méthane dans la zone du front de flamme. Notons enfin que la réaction d'abstraction de H par OH contribue également à la consommation de méthane ; $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (R53).

A partir des vitesses élémentaires (Figure 91), nous avons dressé le schéma réactionnel d'oxydation du méthane (Figure 92).

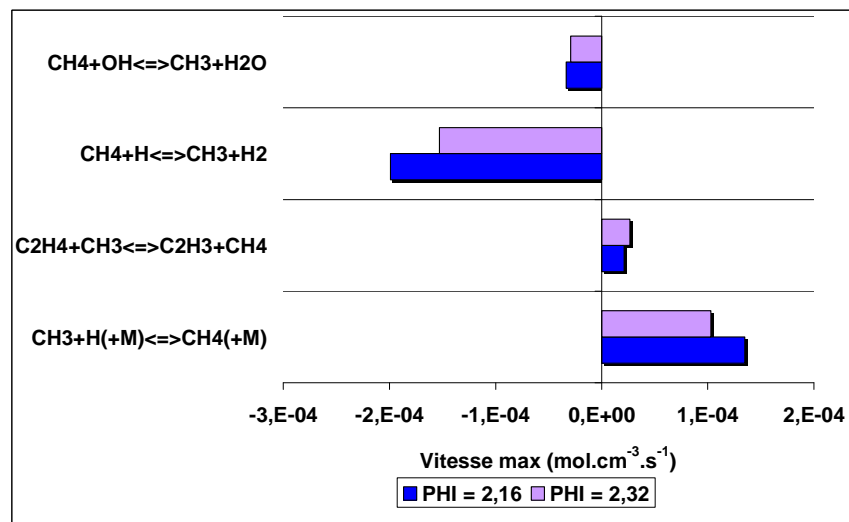


Figure 91 : Contribution des réactions relatives au méthane dans les flammes n-butane/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

Le schéma cinétique est identique pour les deux richesses de flammes et la variation de richesse n'a presque pas d'influence sur les vitesses de formation et de consommation du méthane. Cela conforte le fait qu'aucune variation de fraction molaire n'est constatée pour cette espèce quand la richesse passe de 2,16 à 2,32.

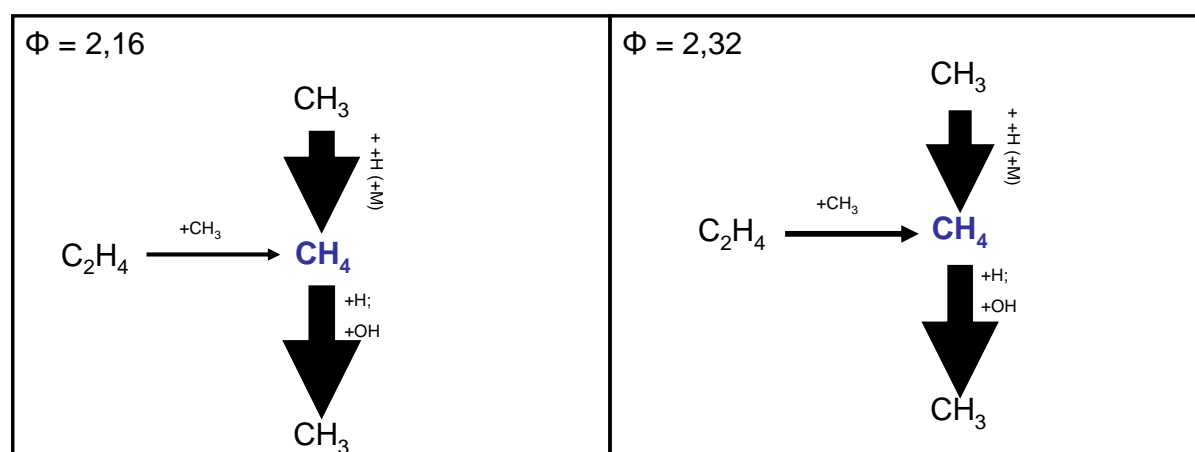
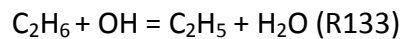
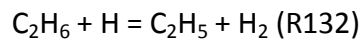


Figure 92 : Schéma cinétique de formation et de consommation du méthane dans les flammes n-butane/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

On peut identifier l'auto-recombinaison des radicaux méthyles comme étant la voie prédominante de formation de **l'éthane** ; $2 \text{CH}_3 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$ (R69) pour les deux richesses. A cela s'ajoute la voie de formation de l'éthane par l'addition d'un atome d'hydrogène sur le radical éthyle ; $\text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} (+\text{M})$ (R130). Celle-ci n'a que très peu d'influence sur la formation de l'éthane et intervient seulement dans le cas de la flamme de richesse 2,16. Comme pour le méthane, l'éthane est consommé par abstraction d'un atome d'hydrogène qui s'effectue par l'attaque des radicaux H (R132), OH (R133) :



La réaction (R132) dicte largement, à elle seule, la consommation de l'éthane (Figure 93). Néanmoins la réaction $\text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} (+\text{M})$ (R130) qui formait l'éthane pour la richesse 2,16, devient pour la richesse 2,32 une réaction de consommation de l'éthane.

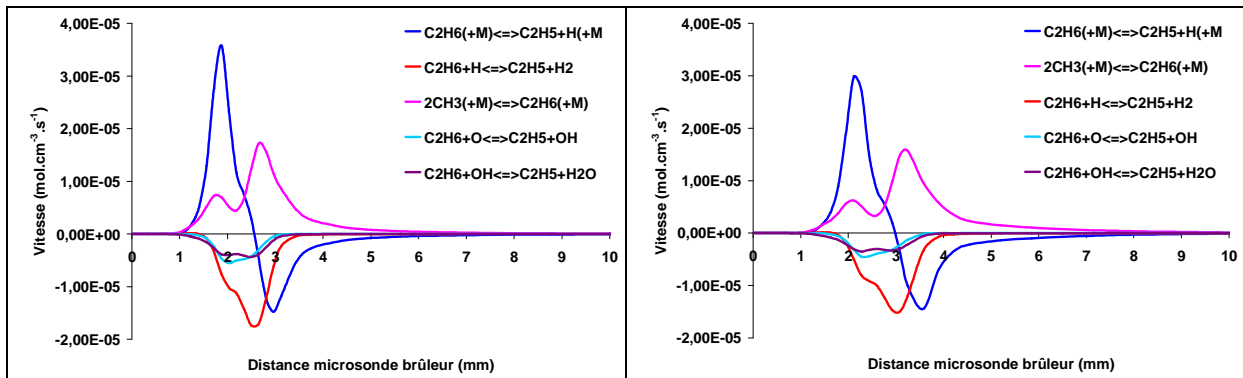


Figure 93 : Analyses des vitesses de formation et de consommation de l'éthane ($\Phi = 2,16$ à gauche; $\Phi = 2,32$ à droite).

L'observation de la Figure 93 montre bien que la réaction $\text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} (+\text{M})$ (R130) forme majoritairement l'éthane dans la zone proche du brûleur et elle est aussi une réaction de consommation de l'éthane juste après le front de flamme. Il est normal de constater que cette réaction consomme l'éthane dans la flamme de richesse 2,32 car la zone réactionnelle y est plus éloignée du brûleur.

Le schéma réactionnel d'oxydation de l'éthane pour les deux richesses est représenté sur la Figure 94.

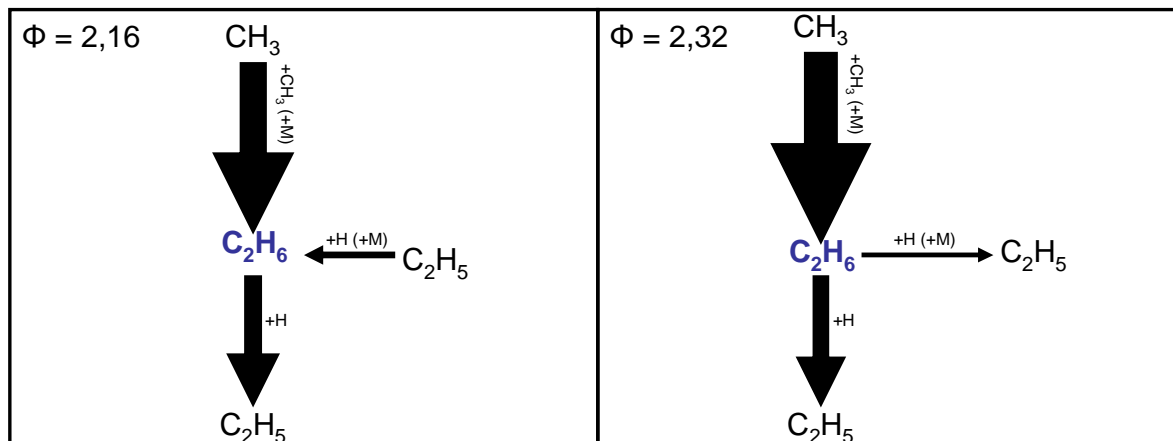


Figure 94 : Schéma cinétique de formation et de consommation de l'éthane dans les flammes n-butane/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

Malgré une différence du schéma cinétique de l'éthane (Figure 94) pour les deux flammes, nous avons vu expérimentalement que les fractions molaires maximales variaient que très peu avec la richesse. Cela est lié au fait que les vitesses nettes de consommation de l'éthane varient très peu même si une voie supplémentaire de consommation est constatée pour la richesse 2,32 ; $C_2H_6 (+M) = C_2H_5 + H (+M)$ (R130). En effet, la vitesse de formation de la réaction $2CH_3 (+M) = C_2H_6 (+M)$ (R69) augmente sensiblement avec la richesse et contrebalance ainsi l'effet de cette deuxième voie de consommation (R130) dans la flamme de richesse 2,32 (Figure 95).

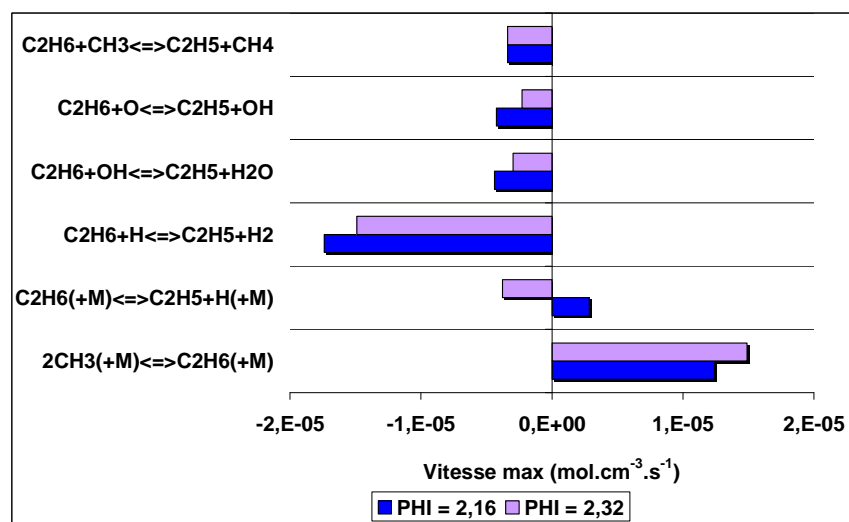


Figure 95 : Contribution des réactions relatives à l'éthane dans les flammes n-butane/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

L'éthylène est formé principalement par la réaction ; $C_2H_5 (+M) = C_2H_4 + H (+M)$ (R159). Cet alcène est important dans la consommation de notre combustible. Cette observation peut être soutenue par les fortes concentrations relevées pour l'éthylène dans nos conditions de combustion ; il est l'alcène majoritaire dans nos flammes. L'éthylène est consommé par transfert d'un atome H par les radicaux H (R154), OH (R151) et CH_3 (R157) pour former le radical vinyle (Figures 96 et 97) :

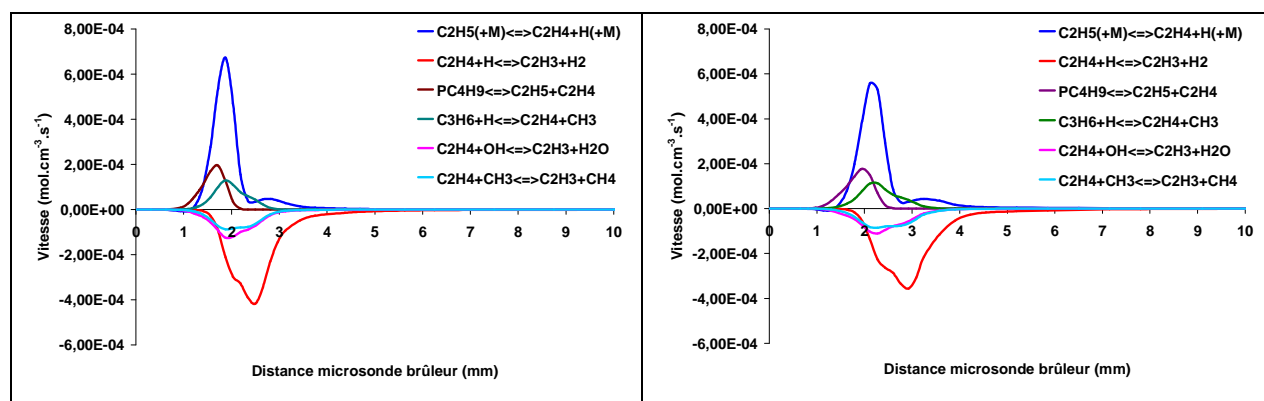
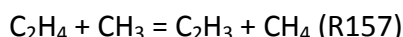
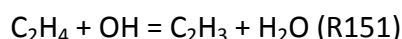
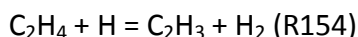


Figure 96 : Analyses des vitesses de formation et de consommation de l'éthylène ($\Phi = 2,16$ à gauche; $\Phi = 2,32$ à droite).

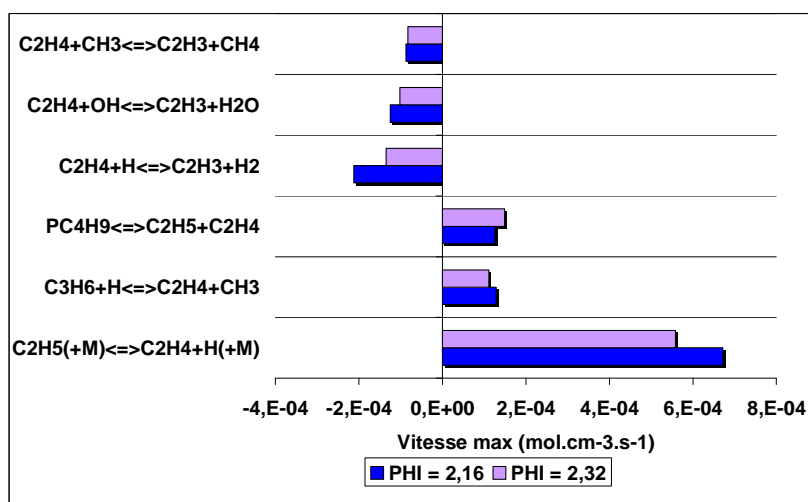


Figure 97 : Contribution des réactions relatives à l'éthylène dans les flammes n-butane/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

La réaction de consommation s'effectue majoritairement par la réaction (R154) impliquant le transfert de H par H. La vitesse de consommation de cette réaction reste élevée dans les gaz brûlés.

Le schéma réactionnel d'oxydation de l'éthylène pour les deux richesses est représenté sur la Figure 98.

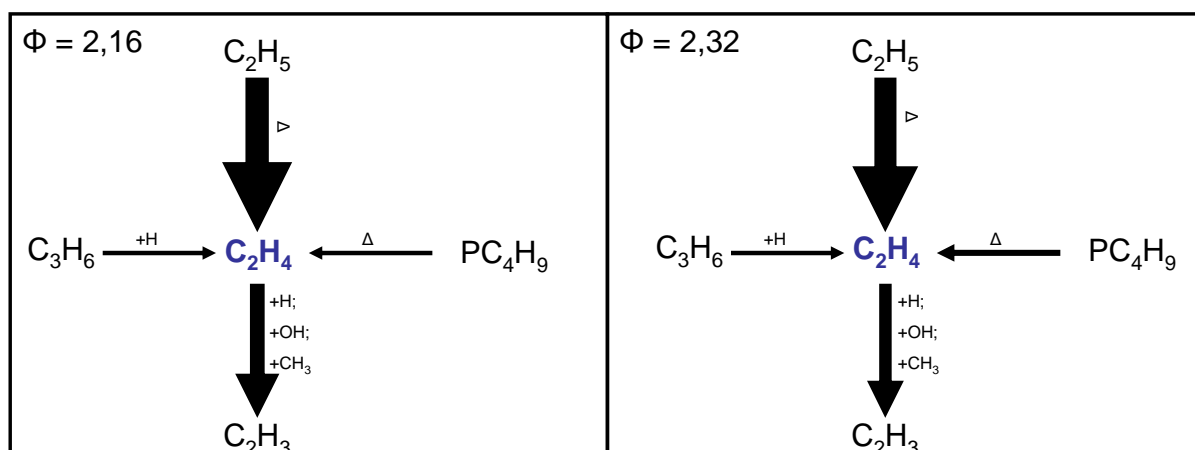


Figure 98 : Schéma cinétique de formation et de consommation de l'éthylène dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

La consommation du radical vinyle mène d'une part à la formation de l'acétylène par rupture de la liaison C-H selon la réaction $C_2H_2 + H (+M) = C_2H_3 (+M)$ (-R175), mais aussi à la formation du propène par addition du radical méthyle sur le radical vinyle ; $C_3H_6 = C_2H_3 + CH_3$ (-R294). Notons également que l'oxydation du radical vinyle par le dioxygène effectue un lien avec la séquence en C1 en produisant le formaldéhyde (CH_2O). Rappelons que ce dernier est la source principale du radical formyle (HCO) dont la consommation conduit à la formation du monoxyde de carbone (R48).

La Figure 99 regroupe les principales réactions qui gouvernent la formation et la consommation de **l'acétylène** dans les deux richesses. On note que la formation de l'acétylène est très largement contrôlée par la décomposition du radical vinyle ; (C_2H_3) , $C_2H_2 + H (+M) = C_2H_3 (+M)$ (-R175). Il existe également une voie minoritaire de la formation de l'acétylène à partir du propyne. Il s'agit de la réaction d'addition d'un atome d'hydrogène sur le propyne conduisant à l'acétylène et aux radicaux méthyles ; $PC_3H_4 + H = C_2H_2 + CH_3$ (R197).

L'acétylène est consommé principalement par oxydation avec l'atome d'oxygène ou le dioxygène suivant trois réactions menant aux radicaux HCCO et CH₂ :

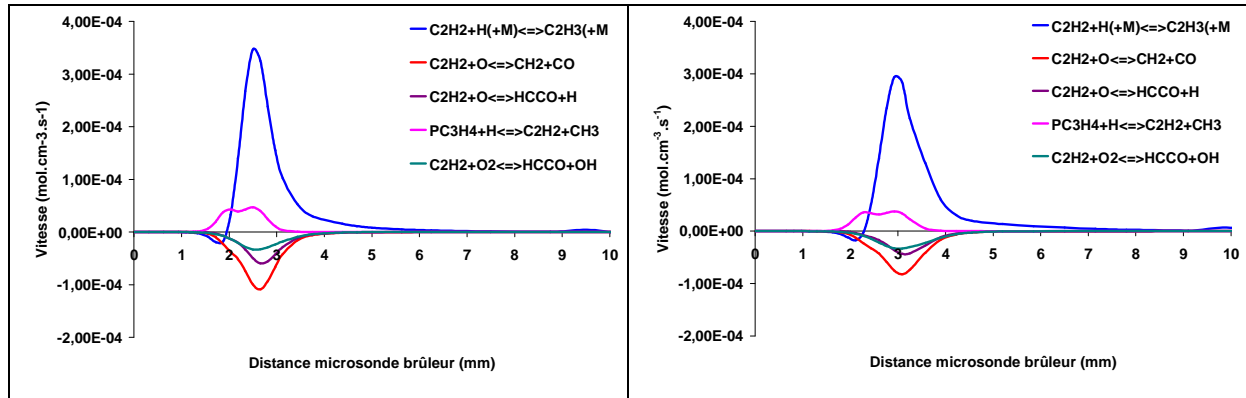
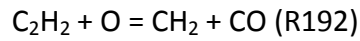


Figure 99 : Analyses des vitesses de formation et de consommation de l'acétylène ($\Phi = 2,16$ à gauche; $\Phi = 2,32$ à droite).

On note que les vitesses des réactions de formation sont plus faibles dans le cas de la flamme de richesse 2,32 (Figure 100), alors que nous avons constaté des concentrations expérimentales identiques en acétylène.

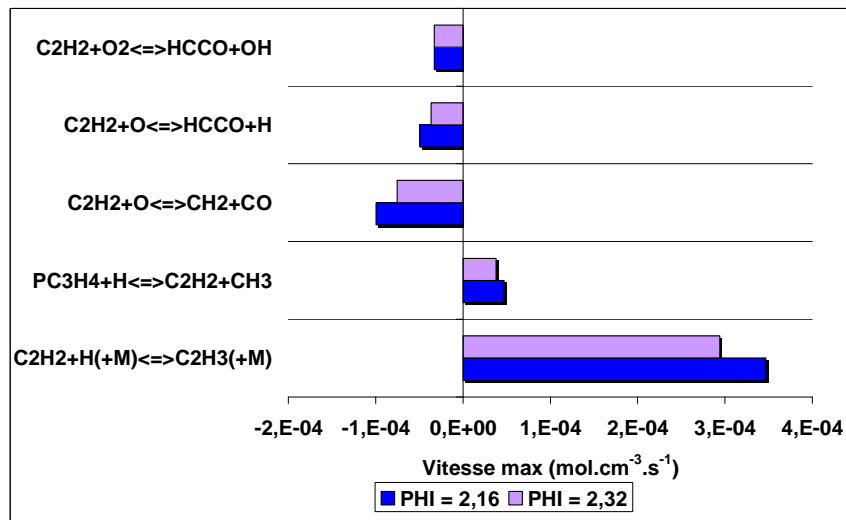


Figure 100 : Contribution des réactions relatives à l'acétylène dans les flammes n-butane/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

Cela est dû au fait que les vitesses de consommation sont aussi moins importantes quand la richesse augmente. La diminution des vitesses de formation est contrebalancée par la diminution des vitesses de consommation, ce qui se traduit par un impact quasi nul de la richesse sur le profil de l'acétylène. En d'autres termes, la vitesse globale nette de l'acétylène est identique dans les deux flammes.

La Figure 101 représente le schéma réactionnel d'oxydation de l'acétylène pour les deux richesses.

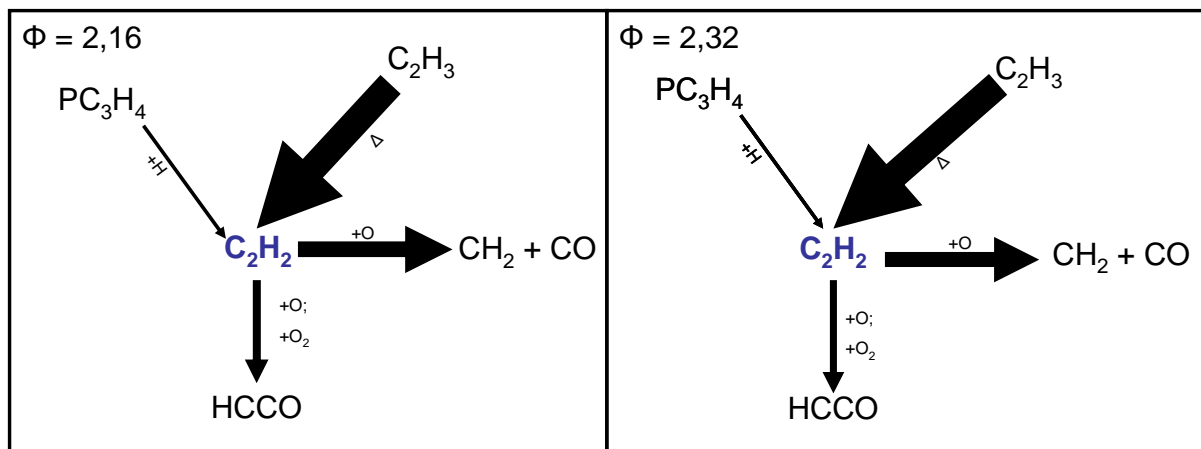
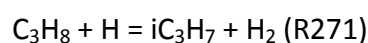
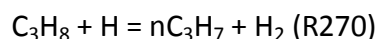


Figure 101 : Schéma cinétique de formation et de consommation de l'acétylène dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

IV.2.2. Cas des espèces hydrocarbonées en C3 (propane, propène, propyne, allène)

Dans le cas des deux richesses, la formation du **propane** intervient exclusivement par la réaction d'addition du radical méthyle sur le radical éthyle ; $C_2H_5 + CH_3 = C_3H_8$ (R261). La consommation du propane procède via la formation des radicaux isopropyle iC_3H_7 et n-propyle nC_3H_7 (Figure 102) :



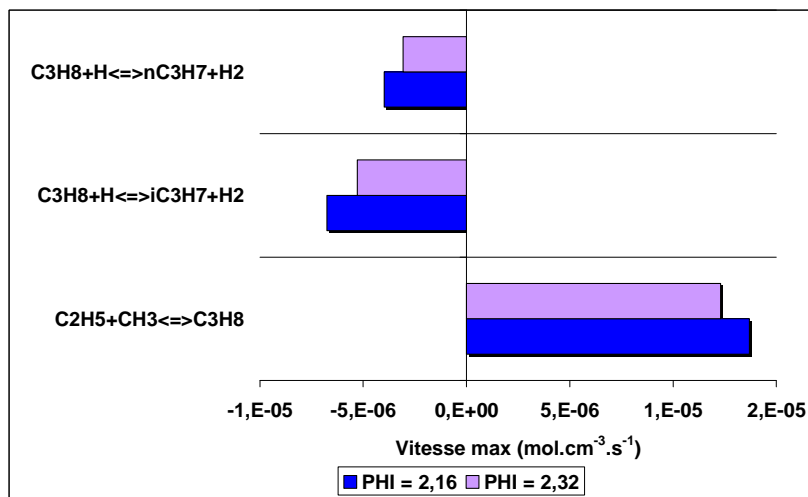


Figure 102 : Contribution des réactions relatives au propane dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

Le schéma réactionnel d'oxydation du propane pour les deux richesses est représenté sur la Figure 103.

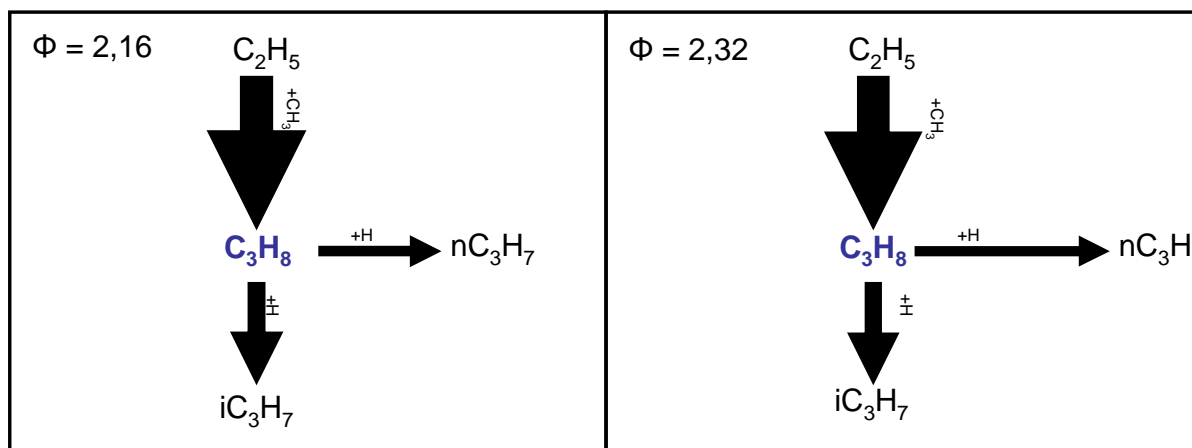
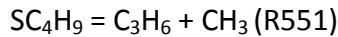
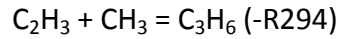


Figure 103 : Schéma cinétique de formation et de consommation du propane dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

Les vitesses globales nettes dans les deux flammes sont quasi-identiques ; ceci est conforme aux observations expérimentales qui montrent des profils de fraction molaire similaires aux deux richesses.

Dans les deux flammes, le **propène** est formé par les deux réactions suivantes données par ordre d'importance :



A partir de la Figure 104, on peut conclure que la réaction (-R294) contrôle la formation du propène dans la zone réactionnelle tandis que la réaction (R551) est importante à plus faible température.

Deux voies de consommation du propène entrent en compétition. La première concerne la rupture d'une liaison C-H du propène pour former l'éthylène ; $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$ (R313) et la seconde concerne l'abstraction d'un atome d'hydrogène du propène par un atome H ; $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$ (R310), pour former le radical allyle (Figure 104). Ces deux réactions de consommations opèrent avec la même efficacité et ceci pour les deux richesses de flamme. Le radical allyle par la suite participera à la formation de l'iso-butène (iC_4H_8) et du propyne (PC_3H_4).

Les vitesses nettes globales pour les deux richesses ne varient presque pas, ce qui est en accord avec les observations expérimentales puisque les profils de fraction molaire du propène sont quasi-identiques.

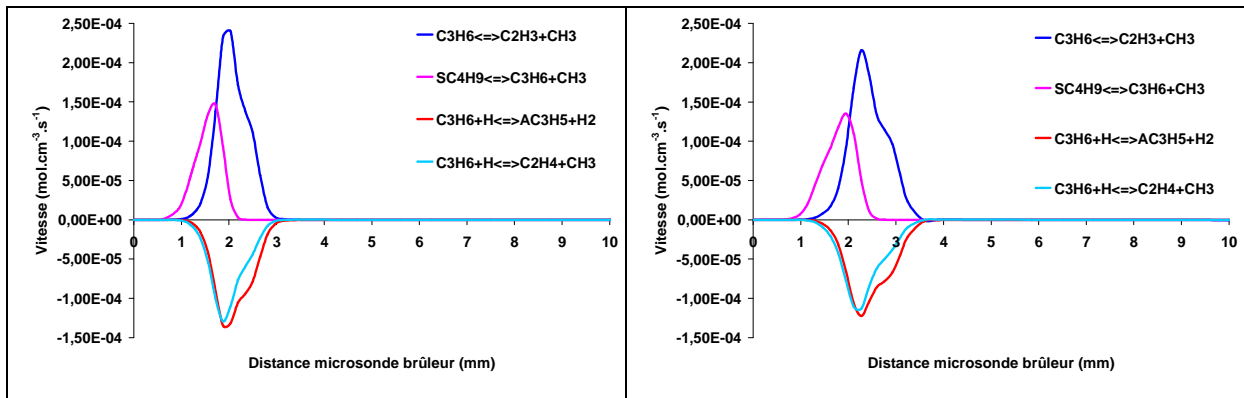


Figure 104 : Analyses des vitesses de formation et de consommation du propène ($\Phi = 2,16$ à gauche; $\Phi = 2,32$ à droite).

Le schéma réactionnel d'oxydation du propène pour les deux richesses est représenté sur la Figure 105.

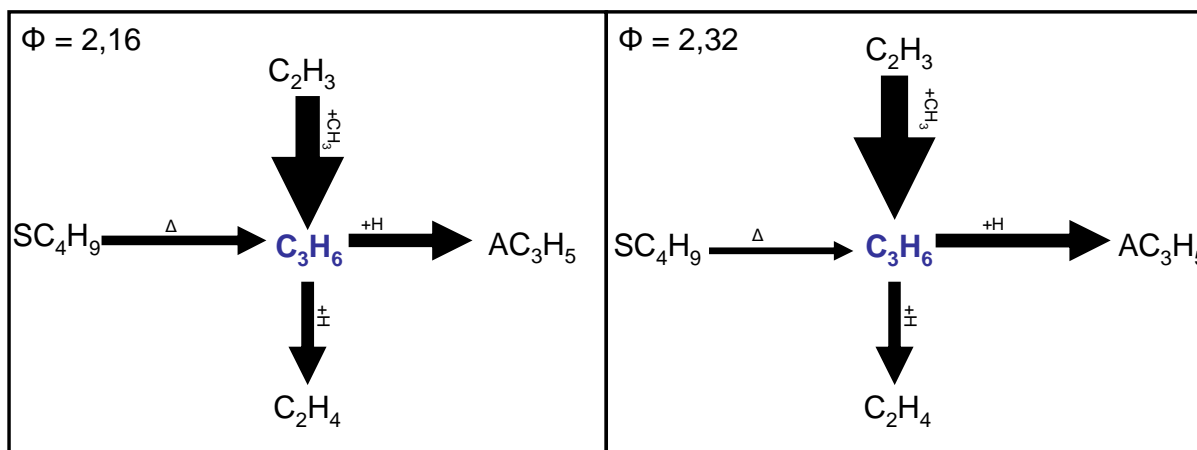
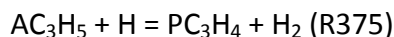


Figure 105 : Schéma cinétique de formation et de consommation du propène dans les flammes n-butane/O₂/N₂ (Φ= 2,16 et 2,32 à 1atm).

Les analyses de vitesse concernant le **propyne** (Figure 106) indiquent qu'il est formé exclusivement via les radicaux allyles (AC₃H₅) par les réactions de transfert d'hydrogène à l'aide des radicaux H :



Il est consommé majoritairement par la réaction de transfert d'hydrogène via la voie réactionnelle $PC_3H_4 + H = C_2H_2 + CH_3$ (R197) et plus minoritairement par la réaction d'addition d'un atome H pour former le radical propèn-2-yle (TC₃H₅) ; $PC_3H_4 + H = TC_3H_5$ (R366).

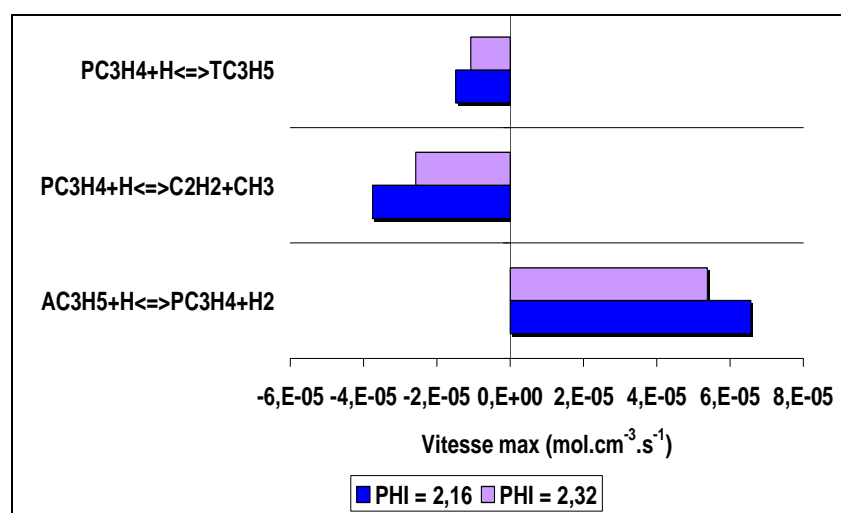


Figure 106 : Contribution des réactions relatives au propyne dans les flammes n-butane/O₂/N₂ (Φ= 2,16 et 2,32 à 1atm).

On note que les vitesses des réactions de formation et de consommation sont plus faibles dans le cas de la richesse 2,32. Cependant, la vitesse nette globale du propyne est

identique dans les deux flammes. Cela est confirmé par les observations expérimentales. En effet, aucun impact sensible n'est constaté sur les profils de fraction molaire du propyne lorsque la richesse passe de 2,16 à 2,32.

Le schéma réactionnel d'oxydation du propyne pour les deux richesses est représenté sur la Figure 107.

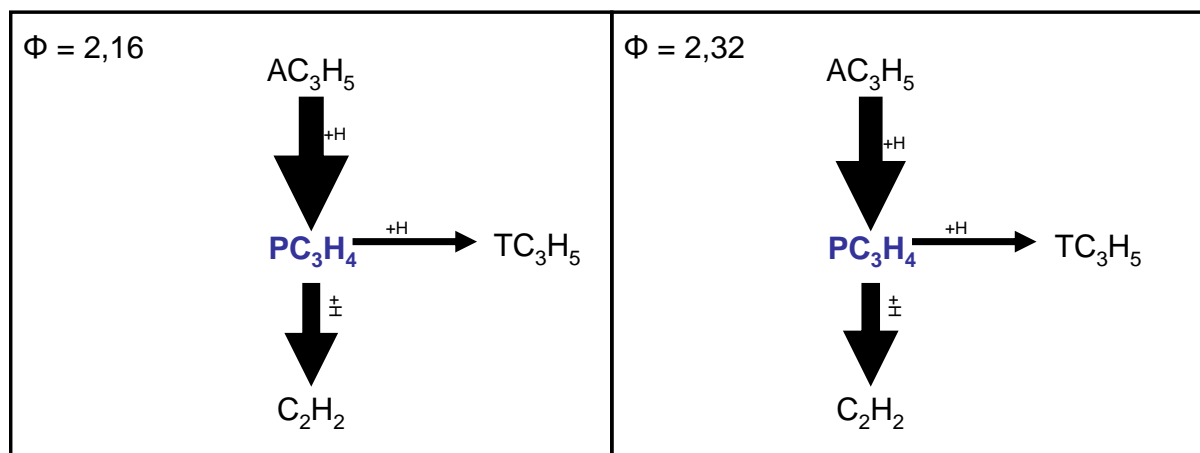


Figure 107 : Schéma cinétique de formation et de consommation du propyne dans les flammes n-butane/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

Dans nos conditions expérimentales, et quelle que soit la richesse, la formation et la consommation de l'allène présente des voies réactionnelles identiques. L'allène est formé à partir de la réaction de transfert d'hydrogène à partir du radical allyle ; $AC_3H_5 + H = AC_3H_4 + H_2$ (R326). Le chemin majoritaire de consommation de l'allène concerne la réaction de transfert d'un atome d'hydrogène par attaque d'un atome H pour produire les radicaux propargyle selon la réaction $AC_3H_4 + H = C_3H_3 + H_2$ (R354).

L'analyse de vitesse (Figures 108 et 109) montre que les vitesses de formation et de consommation de l'allène sont quasi identiques dans les deux flammes. Les conclusions tirées sur les voies réactionnelles de l'allène, confortent les observations expérimentales ; aucun effet significatif de la richesse sur le profil de fraction molaire de l'allène n'a été observé.

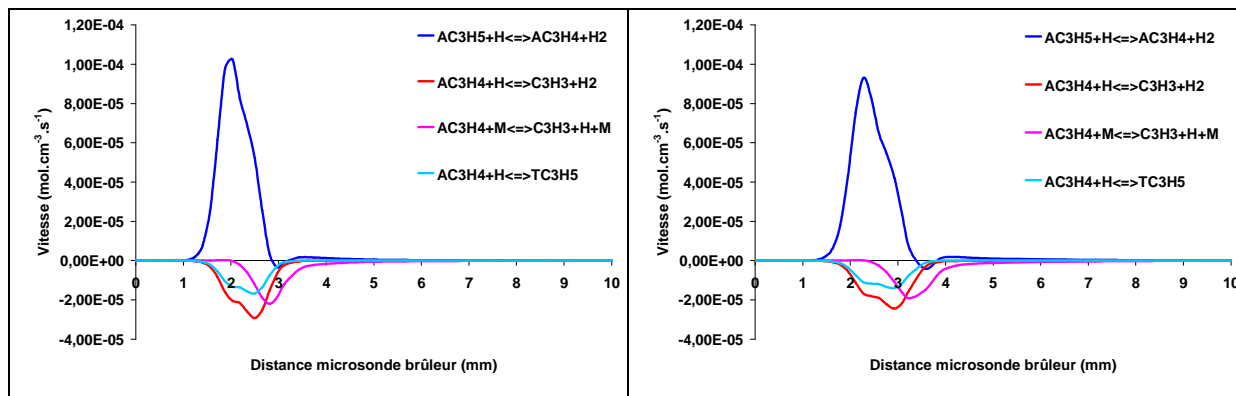


Figure 108 : Analyses des vitesses de formation et de consommation de l'allène ($\Phi = 2,16$ à gauche; $\Phi = 2,32$ à droite).

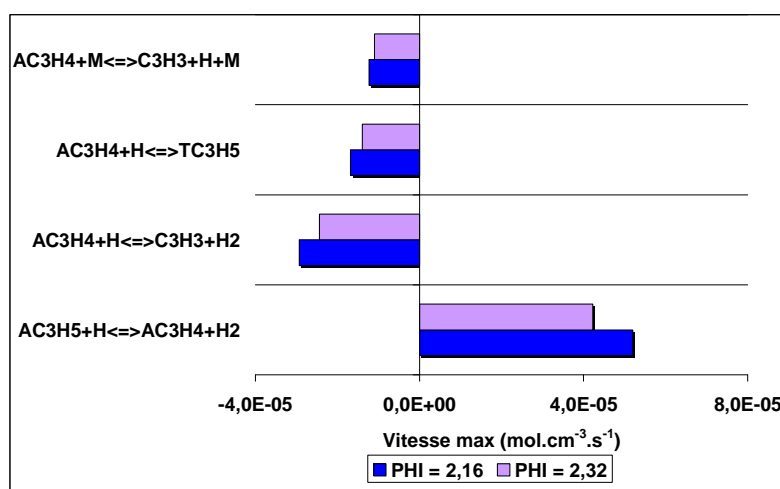


Figure 109 : Contribution des réactions relatives à l'allène dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

Le schéma réactionnel d'oxydation de l'allène pour les deux richesses est représenté sur la Figure 110.

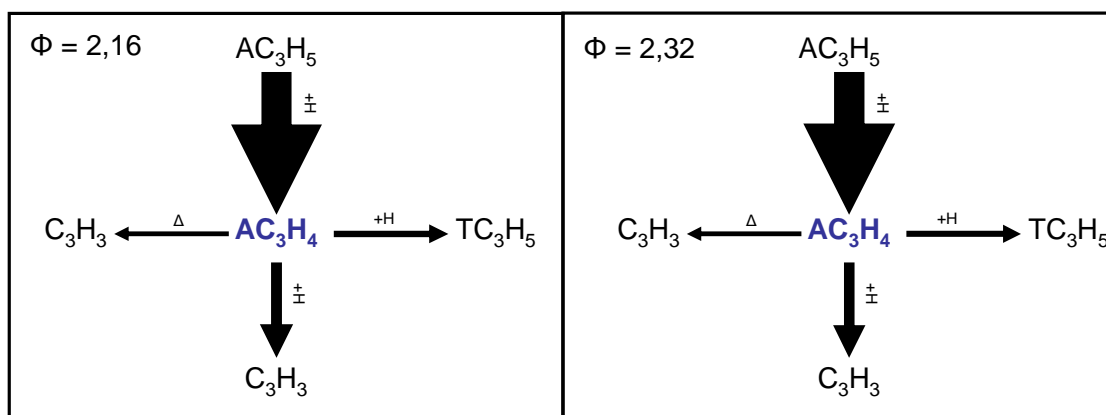
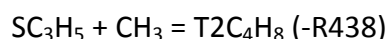
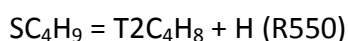


Figure 110 : Schéma cinétique de formation et de consommation de l'allène dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

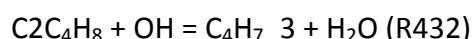
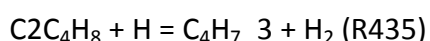
IV.2.3. Cas des espèces hydrocarbonées en C4 (isomères du butène, isomères du C₄H₆ et vinylacétylène)

Dans les deux flammes, le **trans-2-butène** (T2C₄H₈) est formé essentiellement par la réaction de décomposition du radical but-2-yle (R550) et par la réaction d'addition du radical méthyle sur le radical propèn-1-yle (SC₃H₅) (-R438). La première réaction de formation domine la seconde :



Le trans-2-butène est consommé par trois réactions. La première concerne la réaction d'isomérisation du trans-2-butène en cis-2-butène ; C2C₄H₈ = T2C₄H₈ (-R428). Les deux autres sont des réactions d'abstraction d'un atome H pour former le radical méthylallyle (C₄H_{7_3}) via les réactions T2C₄H₈ + OH = C₄H_{7_3} + H₂O (R439) et T2C₄H₈ + H = C₄H_{7_3} + H₂ (R442).

La réaction principale de formation du **cis-2-butène** est, comme nous l'avons déjà vu ci-dessus, la réaction d'isomérisation (R428) du trans-2-butène vers le cis-2-butène. A celle-ci, s'ajoute la réaction d'addition du radical méthyle sur le radical propèn-1-yle (SC₃H₅) (-R431). Le cis-2-butène est consommé par abstraction d'un atome H par les radicaux H et OH. Dans les deux flammes l'abstraction est réalisée préférentiellement par les atomes d'hydrogènes :




L'iso-butène est formé majoritairement par la réaction d'addition du radical méthyle sur le radical allyle (AC₃H₅) ; iC₄H₈ = AC₃H₅ + CH₃ (-R584). La réaction d'addition du radical méthyle sur le radical propèn-2-yle (TC₃H₅), iC₄H₈ = TC₃H₅ + CH₃ (-R585), participe à un degré moindre à la formation de l'iso-butène dans la flamme de richesse 2,16. Cette voie est négligeable dans la flamme de richesse 2,32. La réaction de transfert d'hydrogène par attaque d'un atome H formant le radical 2-méthylallyle (iC₄H₇), iC₄H₈ + H = H₂ + iC₄H₇ (R577), domine à elle seule la consommation de l'iso-butène.

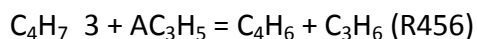
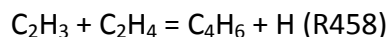
Comme pour l'iso-butène, le **but-1-ène** (C_4H_8) est formé principalement par la réaction d'addition du radical méthyle sur le radical allyle (AC_3H_5) ; $UC_4H_8 = AC_3H_5 + CH_3$ (-R408).

Le but-1-ène est consommé principalement pour les deux richesses de flammes par la réaction de transfert d'hydrogène pour former le radical but-3-ène-1-yle selon la voie réactionnelle ; $UC_4H_8 + H = C_4H_7_3 + H_2$ (R420).

Le rapport des vitesses nettes de formation et de consommation du but-1-ène reste sensiblement constant lorsque la richesse augmente, ce qui se traduit expérimentalement par pratiquement aucune variation de la concentration du but-1-ène lorsque la richesse évolue.

Deux isomères du C_4H_6 ont été identifiés et analysés expérimentalement dans les deux flammes riches de n-butane : le but-1,3-diène et le but-1-yne.

Le **but-1,3-diène** (C_4H_6), est formé exclusivement par rupture de la liaison méthyle de l'isoprène (iC_5H_8 ) issu du propyne ; $iC_5H_8 + H = C_4H_6 + CH_3$ (R1034) et $iC_5H_8 + O = C_4H_6 + CH_2O$ (R1033). Le but-1,3-diène est consommé majoritairement par β -scission pour former l'éthylène et le radical vinyle (C_2H_3) (-R458). La réaction d'addition du propène sur le but-1,3-diène participe à un degré moindre à la consommation de ce diène (R456) :



La Figure 111 montre que les réactions impliquant les radicaux CH_2 et C_3H_3 continuent à opérer dans les zones assez éloignées du brûleur, c'est-à-dire la zone réactionnelle et une partie de la zone des suies.

La Figure 111 montre que la vitesse de la réaction de formation principale augmente alors que les vitesses des réactions de consommation sont quasi-identiques lorsque la

richesse varie de 2,16 à 2,32. Cela se traduit au niveau expérimental par une augmentation de la fraction molaire maximale du but-1,3-diène lorsque la richesse évolue.

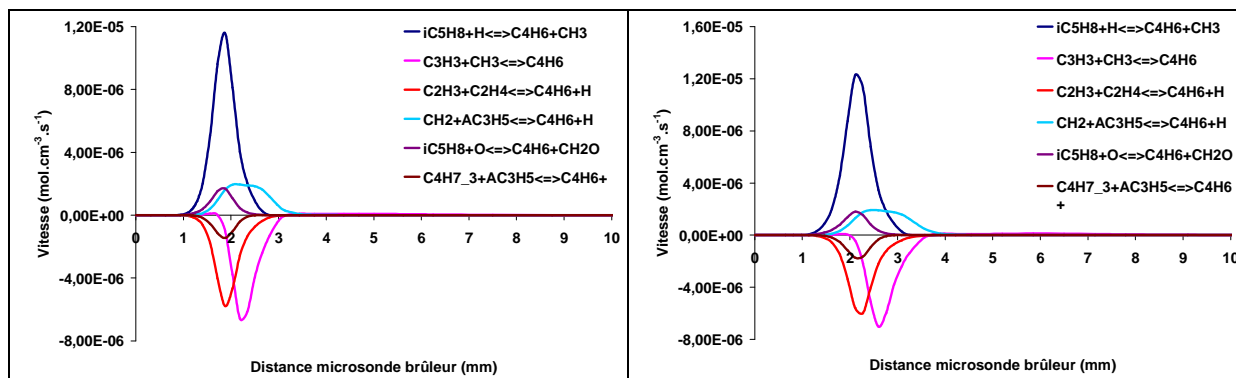


Figure 111 : Analyses des vitesses de formation et de consommation du but-1,3-diène ($\Phi = 2,16$ à gauche; $\Phi = 2,32$ à droite).

Le schéma réactionnel d'oxydation du but-1,3-diène pour les deux richesses est représenté sur la Figure 112.

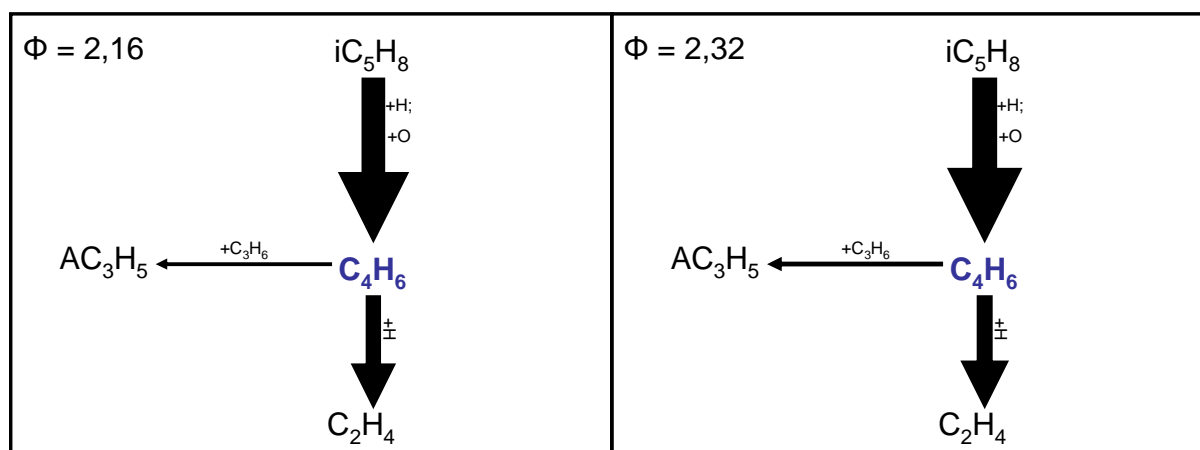
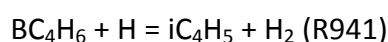
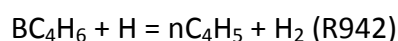


Figure 112 : Schéma cinétique de formation et de consommation du but-1,3-diène dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

Le **but-1-yne** (BC_4H_6) est formé par recombinaison des radicaux propargyle et méthyle ; $C_3H_3 + CH_3 = BC_4H_6$ (R945). Il est consommé principalement par β -scission pour former l'acétylène et le radical éthyle ; $BC_4H_6 + H = C_2H_2 + C_2H_5$ (R940). Il est aussi consommé par des réactions de transfert d'hydrogène pour former le radical butadiényle (nC_4H_5) ou isobutadiényle (iC_4H_5) (Figure 113) :



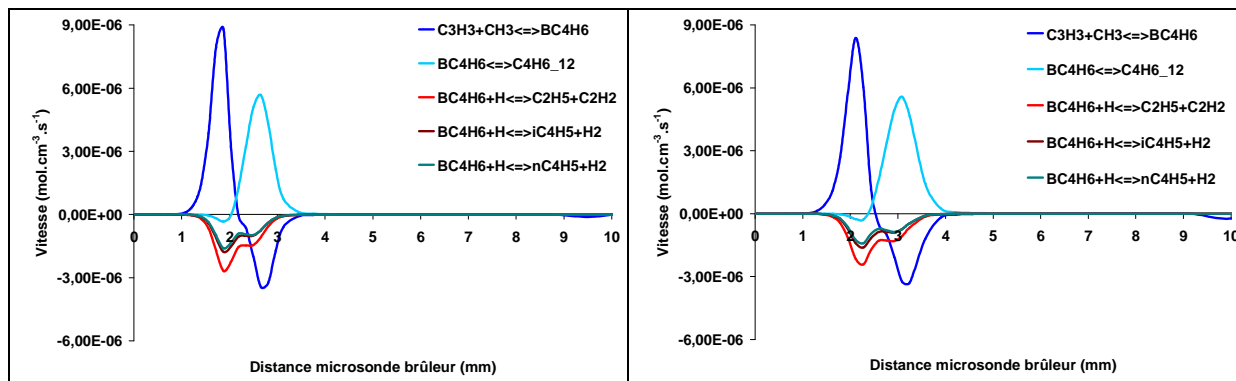


Figure 113 : Analyses des vitesses de formation et de consommation du but-1-yne ($\Phi = 2,16$ à gauche; $\Phi = 2,32$ à droite).

Dans les gaz brûlés la réaction d'isomérisation du but-1,2-diène devient la réaction qui régit la formation du but-1-yne. Il est à noter que la réaction (R945) responsable de la formation du but-1-yne dans la zone réactionnelle devient la réaction de consommation prépondérante du but-1-yne dans les gaz brûlés (Figure 113).

Le rapport des vitesses nettes de formation et de consommation a tendance à augmenter quand la richesse augmente, ce qui se traduit expérimentalement par une augmentation de la concentration en but-1-yne lorsque la richesse évolue.

Le schéma réactionnel d'oxydation du but-1-yne pour les deux richesses est représenté sur la Figure 114.

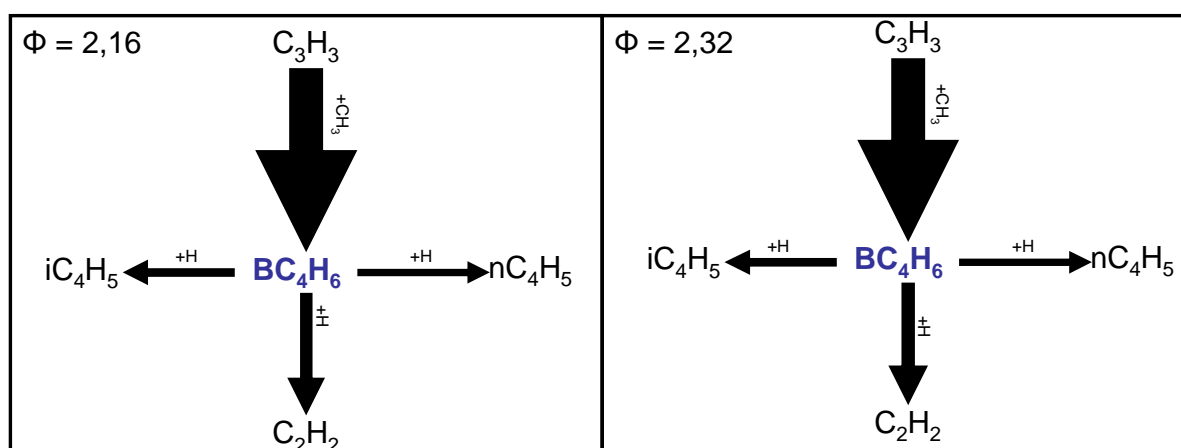
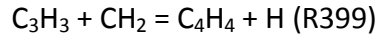
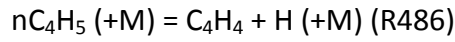
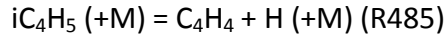


Figure 114 : Schéma cinétique de formation et de consommation du but-1-yne dans les flammes n-butane/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

Trois réactions forment majoritairement le **vinylacétylène** (C_4H_4) ; les réactions de décomposition des radicaux isobutadiényle (iC_4H_5) et butadiényle (nC_4H_5) ainsi que la réaction d'addition du radical méthylène sur le propargyle (C_3H_3). Ces réactions sont présentées ci-dessous par ordre d'importance décroissant :



La consommation du vinylacétylène s'effectue par deux réactions d'abstraction d'un atome H. L'atome OH est le réactif responsable de l'abstraction. Ces deux réactions mènent à la formation du radical but-1-ène-3-ynyle (nC_4H_3) et du radical but-1-ène-3-yn-2-yle (iC_4H_3) avec une prédominance pour la formation du premier radical. La formation de ce dernier est moins favorisée (Figure 115) :

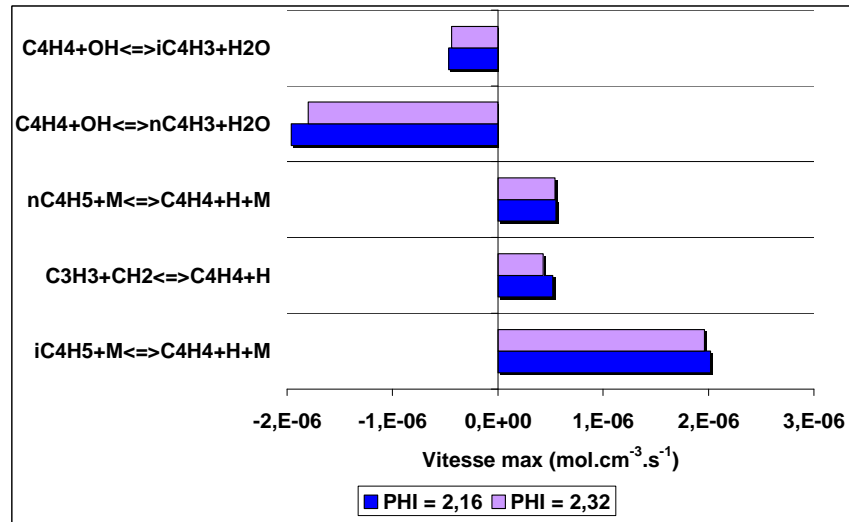
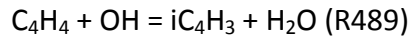
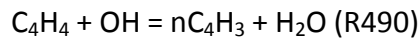


Figure 115 : Contribution des réactions relatives au vinylacétylène dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

Les vitesses nettes des réactions de formation du vinylacétylène sont assez similaires pour les richesses 2,16 et 2,32. Cependant, on constate sur la Figure 115 que la vitesse nette de la réaction de consommation principale diminue, ce qui se traduit par une augmentation de la fraction molaire expérimentale du vinylacétylène.

Le schéma réactionnel d'oxydation du vinylacétylène pour les deux richesses est représenté sur la Figure 116.

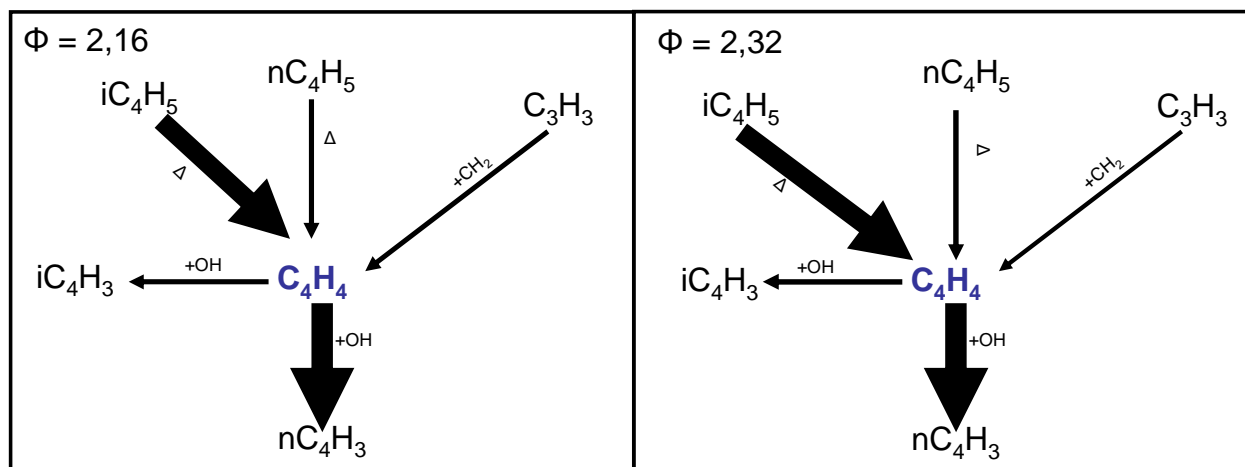


Figure 116 : Schéma cinétique de formation et de consommation du vinylacétylène dans les flammes n-butane/ O_2/N_2 ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

IV.2.4. Cas des espèces aromatiques (benzène, toluène)

L'analyse des chemins réactionnels met en évidence deux voies de formation du **benzène** par :

- Addition des radicaux nC_4H_5 avec l'acétylène : $C_2H_2 + nC_4H_5 = C_6H_6 + H$ (R481)
- Recombinaison des radicaux propargyle : $C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_6$ (R748)

Les observations expérimentales montrent que la fraction molaire du benzène augmente de 36% lorsque la richesse varie de 2,16 à 2,32 à pression atmosphérique dans la zone réactionnelle et dans la région où les suies sont présentes. Selon nos calculs l'addition de l'acétylène sur les radicaux nC_4H_5 contribue de manière déterminante à la formation du benzène dans les deux flammes. La recombinaison des radicaux propargyle est également une source significative du benzène dans les deux flammes. Cette dernière assure la grande partie du benzène formé dans les gaz brûlés tandis que la voie $C_4 + C_2$ contrôle la formation dans la zone réactionnelle (Figure 117).

L'augmentation du benzène s'explique par une augmentation de l'efficacité de ces deux réactions lorsqu'on passe de $\phi = 2,16$ à $\phi = 2,32$.

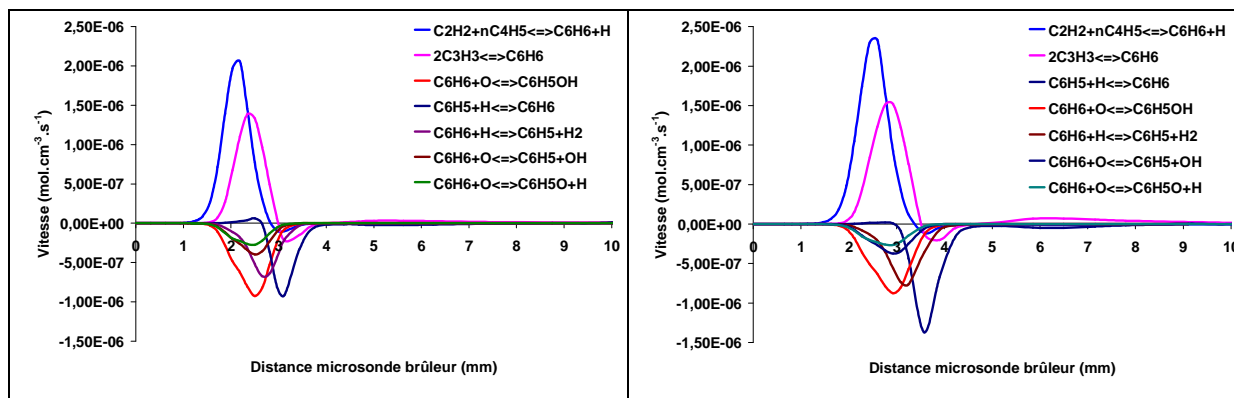


Figure 117 : Analyses des vitesses de formation et de consommation du benzène ($\Phi = 2,16$ à gauche; $\Phi = 2,32$ à droite).

Dans la zone réactionnelle, le benzène est consommé principalement via la formation du phénol selon la réaction $C_6H_6 + O = C_6H_5OH$ (R740), ou du radical phénoxy (C_6H_5O) par la réaction avec l'atome d'oxygène ; $C_6H_6 + O = C_6H_5O + H$ (R742). La réaction $C_6H_6 + O = C_6H_5 + OH$ (R739) et $C_6H_6 + H = C_6H_5 + H_2$ (R737) contribuent également à la consommation du benzène en formant le phényle. Notons que la réaction inverse $C_6H_6 = C_6H_5 + H$ (-R746) est la voie principale de consommation du benzène dans la zone des gaz brûlés. Cette réaction fortement endothermique est donc très sensible à la variation de température. Comme la température diminue dans la région des suies, la fraction molaire de benzène finit par s'accumuler à partir d'une certaine position dans la région de formation des suies. Dans ce cas, le processus d'élimination de l'atome H du benzène devient moins efficace.

Le schéma réactionnel d'oxydation du benzène pour les deux richesses est représenté sur la Figure 118.

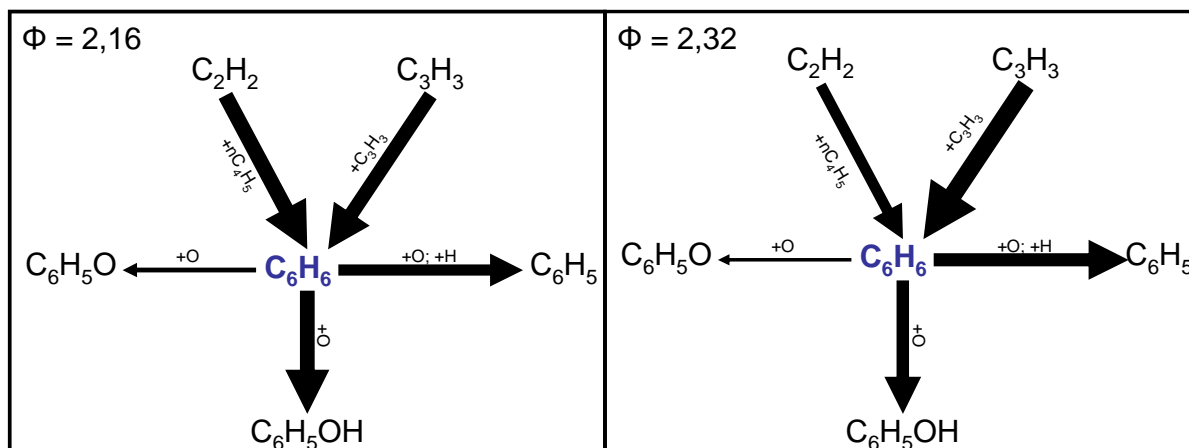


Figure 118 : Schéma cinétique de formation et de consommation du benzène dans les flammes n-butane/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

Les radicaux benzyle C₇H₇, en réagissant avec le propène, C₇H₈ + AC₃H₅ = C₇H₇ + C₃H₆ (-R799), ou avec l'atome H, C₇H₇ + H = C₇H₈ (R893), produisent du **toluène** avec une vitesse nette importante. Le toluène est ensuite consommé par transfert d'un atome d'hydrogène (Figure 119). Globalement, on note que le radical benzyle contrôle la formation du toluène dans les conditions de cette étude. Comme dans le cas du benzène, les vitesses nettes des réactions impliquant le toluène augmentent avec la richesse conduisant ainsi à une production plus importante de toluène (29%) dans la flamme plus riche ($\phi = 2,32$).

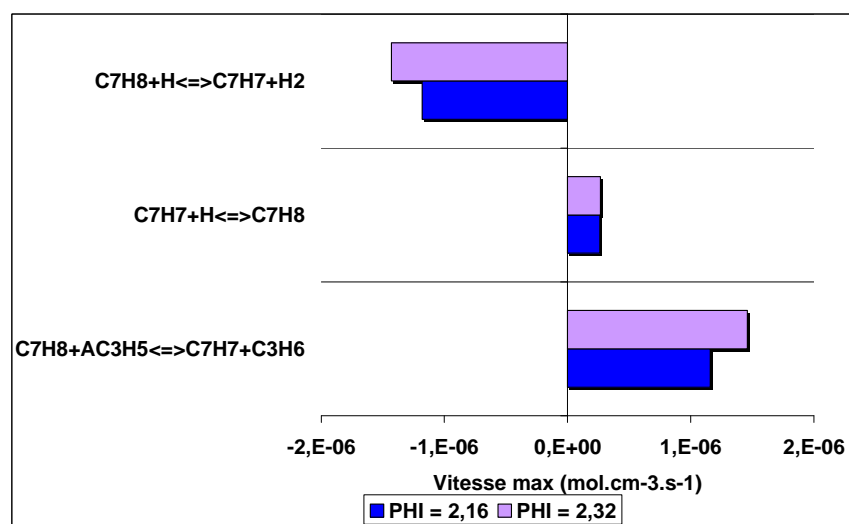


Figure 119 : Contribution des réactions relatives au toluène dans les flammes n-butane/O₂/N₂ ($\Phi = 2,16$ et $2,32$ à 1atm).

IV.3. Bilan du chapitre IV

L'analyse des vitesses des réactions de formation et de consommation des différentes espèces mises en jeu dans le mécanisme a permis de tracer le schéma global de consommation du n-butane et de mettre en avant les différents chemins réactionnels décrivant la formation des premiers cycles aromatiques et ceci pour les deux richesses de flammes (Figures 120 et 121).

La voie de formation du premier cycle aromatique dans nos conditions de combustion est décrite par la consommation du n-butane (nC_4H_{10}) pour former les radicaux éthyles (C_2H_5) et le radical but-1-yle (PC_4H_9). La consommation de ces radicaux quelque soit la richesse donne lieu à la formation de l'éthylène (C_2H_4). L'éthylène est principalement déshydrogéné par des atomes H et conduit à la production de radicaux vinyles (C_2H_3). L'addition de radicaux méthyles (CH_3) sur les radicaux vinyles forme le propène (C_3H_6). Celui-ci est principalement déshydrogéné par des atomes H et conduit à la production de radicaux allyles (AC_3H_5), qui à leurs tours formeront l'allène (AC_3H_4), par déshydrogénation par attaque d'un atome d'hydrogène. La consommation de l'allène par transfert d'un atome d'hydrogène par attaque d'un atome H produit des radicaux propargyles (C_3H_3). Les radicaux propargyles procéderont à la formation du but-1-yne qui forme par la suite les radicaux butadiényles (nC_4H_5). Ces derniers participeront à la voie de formation du benzène (C_6H_6) par la voie en C4 + C2 dans la zone réactionnelle. Le benzène est aussi formé directement à partir de l'auto-recombinaison des radicaux propargyles dans la zone des gaz brûlés.

Globalement, le schéma réactionnel est identique dans les deux flammes. L'espèce clé vis à vis de la formation du premier cycle aromatique est le propène.

Nous avons également examiné les différences majeures observées entre les voies minoritaires de consommation du n-butane décrivant la formation du premier cycle aromatique du schéma réactionnel de ce travail et celui proposé par Marinov et al. (1998)^[4]. Selon Marinov et al. (1998)^[4], le n-butane est consommé par abstraction d'un atome H pour former l'iso-butyle (C_4H_9) qui à son tour par décomposition thermique va produire le propène (C_3H_6). Une fois le propène formé, les schémas réactionnels se recoupent jusqu'à la formation des radicaux propargyles (C_3H_3). A partir de là, les schémas réactionnels se distinguent une nouvelle fois en empruntant des voies de formation du benzène différentes. La voie en $C_3 + C_3$ pour l'étude de Marinov et al. (1998)^[4] et la voie en $C_4 + C_2$ dans le cadre de ce travail.

Nous avons aussi comparé la voie prédominante de consommation du n-butane à celle proposée dans l'étude d'Oβwal et al. (2011)^[6]. Les divergences remarquées concernent essentiellement le début de la chaîne réactionnelle. Le n-butane subit tout d'abord une réaction de déshydrogénation pour former le radical but-2-yle. Ce radical est décomposé par β-scission et forme le propène. Par la suite, le propène par l'intermédiaire des radicaux n-propyles, aboutit à la formation de l'éthylène. C'est à ce stade que les deux mécanismes se rejoignent. L'éthylène mène à la formation du radical vinyle puis à l'acétylène jusqu'à la formation du monoxyde de carbone. Cependant, dans le schéma réactionnel présenté par Oβwal et al. (2011)^[6], une étape intermédiaire avant la formation du monoxyde de carbone est rencontrée. En effet, dans notre schéma réactionnel, l'acétylène forme directement le monoxyde de carbone alors que dans le schéma proposé par Oβwal et al. (2011)^[6], l'acétylène forme d'abord les radicaux ketènyle ($HCCO$), qui en s'oxydant, vont produire le monoxyde de carbone.

Le mécanisme KM2 propose une consommation du n-butane par déshydrogénation pour former le radical but-2-yle. Ce radical produit par la suite le propène par β-scission. Comme dans le cas de notre schéma réactionnel, le propène est l'espèce centrale de ce mécanisme. Comme dans le cas de cette étude, le propène est consommé par abstraction d'un atome hydrogène par attaque d'un atome H pour former le radical allyle (AC_3H_5) qui mène ensuite à l'allène. Cependant, une étape intermédiaire est rencontrée dans le cas de ce

mécanisme avant la formation des radicaux propargyles (C_3H_3) et concerne la réaction d'isomérisation de l'allène en propyne (PC_3H_4). Ce dernier forme les radicaux propargyles par décomposition thermique dont la recombinaison est responsable de la production du premier cycle aromatique (Figure 122).

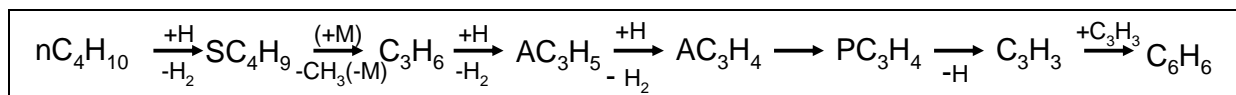


Figure 122 : Mécanisme de formation du benzène selon KM2 dans le cas de la flamme de richesse 2,16.

Le schéma réactionnel décrit par le mécanisme Saffaripour menant à la formation du benzène donne des voies différentes du mécanisme KM2 et celui de ce travail. Les étapes sont identiques au mécanisme KM2 jusqu'à la formation du propène. Cependant, la déshydrogénation du propène ne forme pas le radical allyle mais le radical propèn-2-yle (TC_3H_5). Le propyne est ensuite formé à partir de la décomposition thermique du radical TC_3H_5 sans passer par la production de l'allène. Les dernières étapes produisant le benzène sont identiques au mécanisme KM2, c'est-à-dire, formation du radical propargyle qui par recombinaison produit le premier cycle aromatique (Figure 123).

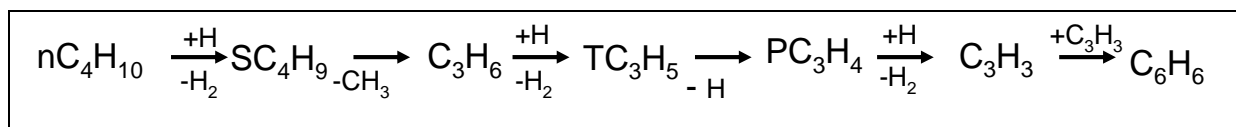


Figure 123 : Mécanisme de formation du benzène selon Saffaripour dans le cas de la flamme de richesse 2,16.

CHAPITRE V

**Etablissement des profils de fraction
volumique de suie dans les flammes par
Incandescence Induite par Laser**

Etablissement des profils de fraction volumique de suie dans les flammes par Incandescence Induite par Laser

Dans ce chapitre, nous décrivons la méthodologie mise en œuvre pour obtenir les profils axiaux quantitatifs de fraction volumique de suie. Dans les deux flammes étudiées. Après une brève introduction rappelant les caractéristiques morphologiques des particules de suie, la méthode utilisée est décrite. Il s'agit de la technique d'Incandescence Induite par Laser (LII) qui permet des mesures locales et très sensibles de fraction volumique in situ dans les flammes. Les profils de fraction volumique calibrés par extinction laser sont présentés dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

V.1. Introduction sur la morphologie des particules de suie

Les particules de suie peuvent être définies comme l'agglomération de particules primaires de forme sphérique (sphérule) [Dobbins et Subramaniasivam, 1994]^[135], formées lors de la combustion incomplète d'un combustible en milieu riche. Les particules de suie sont essentiellement composées de carbone mais présentent d'autres éléments tels que l'hydrogène ou l'oxygène en faible quantité. Plusieurs centaines de sphérules de diamètre compris entre 10 et 80 nm (la plupart d'entre elles entre 15 et 50 nm d'après [Walker et al. 1966]^[136] s'agglomèrent sous forme de grappe et forment ainsi un agrégat de suies de taille variant entre 10 et 1000 nm. La Figure 124 présente un cliché de particule de suie de Jet A-1 [Liaty et al. 2014]^[137]. On peut y observer aisément un agglomérat de suie formé de sphérules.

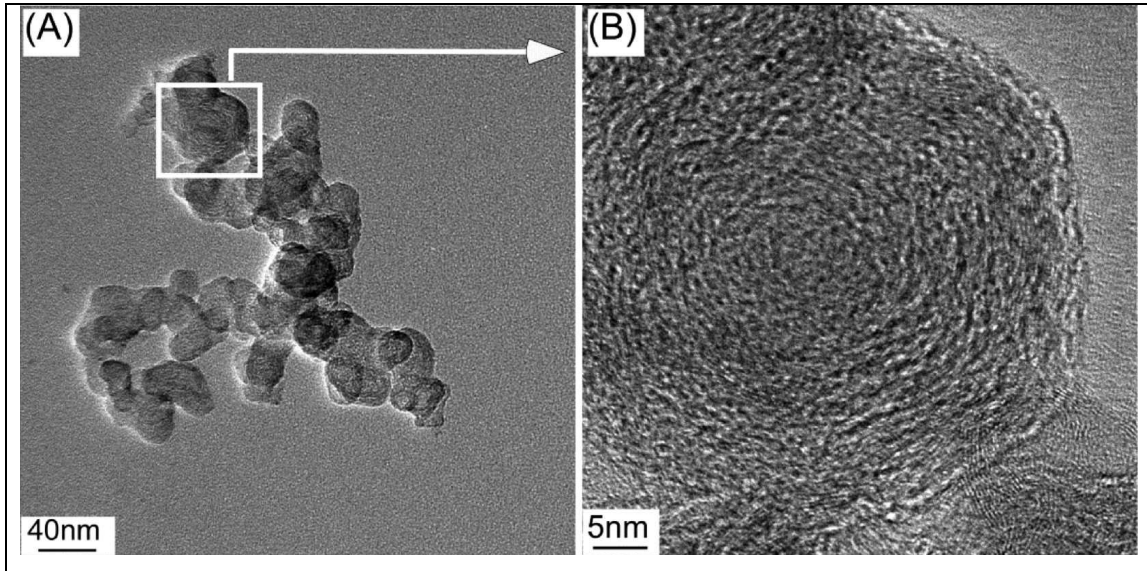


Figure 124 : Image par microscopie électronique à transmission d'une suie de Jet A-1. Cliché (A) agglomérat de particules primaires de suie quasi sphériques et une sphérule (dans le carré) agrandie par microscopie électronique à transmission haute résolution, cliché (B) (Liaty et al. (2014)^[137])

Les sphérules de structure dites graphitique sont composées d'atomes de carbone liés ensemble dans une matrice hexagonale plane à face centrée que l'on nomme plaquettes. L'espace entre deux plaquettes est de 0,355 nm en moyenne (légèrement supérieur à celui du graphite) [Glassman, 1996]^[138]. La superposition en couche de 2 à 5 plaquettes forme des cristallites (Figure 125). L'empilement de milliers de cristallites de façon aléatoire et non ordonné, dit turbostratique ou en pelure d'oignon, constitue une sphérule.

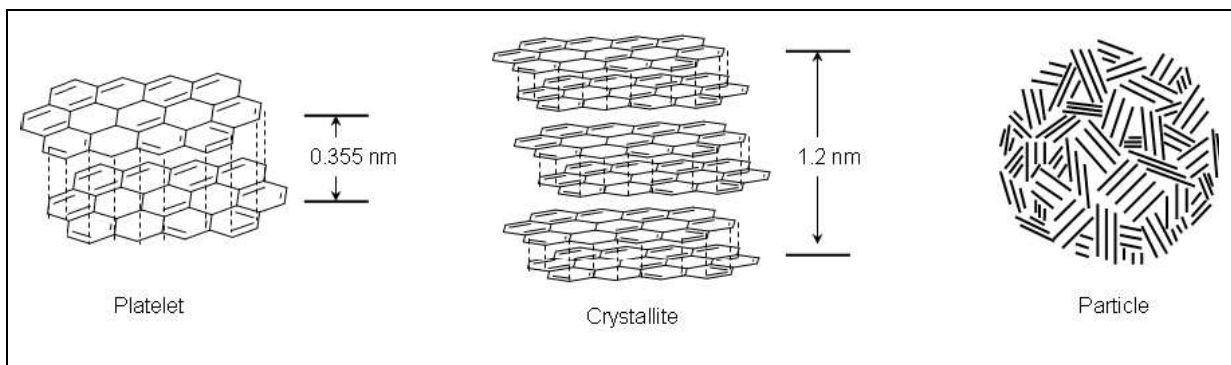


Figure 125 : Schéma de la sous-structure d'une particule de suie (Vander Wal et al. 1999^[139] ; Smith 1981^[140])

L'observation des particules primaires au Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (HRTEM) permet de distinguer deux parties. Celles-ci sont composées en

leurs centres d'un noyau interne et d'une enveloppe extérieure (coquille) [Ishiguro et al 1997]^[141] (Figure 126).

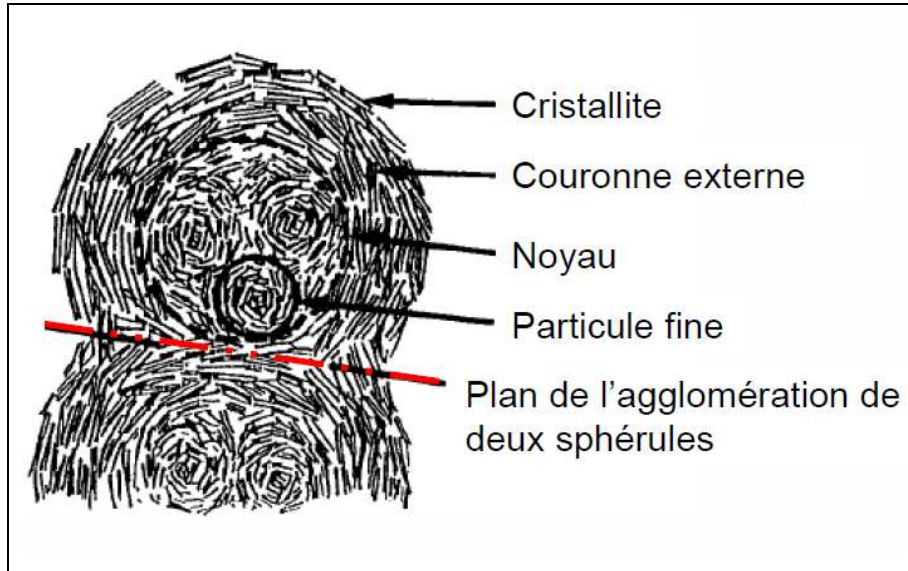


Figure 126 : Microstructure d'une particule de suie Diesel (Ishiguro et al (1997)^[141])

La structure en plaquette que l'on vient de décrire ci-dessus s'applique uniquement pour l'enveloppe extérieure de la sphérule. Le centre de la sphérule est quant à lui composé de particules fines possédant un noyau sphérique enveloppé par des réseaux carbonés avec une structure courbée.

V.2. Description de la méthode d'Incandescence Induite par Laser (LII)

V.2.1. Principe de la LII

Le principe de l'Incandescence Induite par Laser repose sur l'échauffement d'une particule de suie par un rayonnement laser, ce qui la porte à une température supérieure à celle de la flamme. Son refroidissement après l'impulsion laser s'accompagne de l'émission d'un rayonnement de type corps noir appelé incandescence.

Ce rayonnement a été observé pour la première fois en 1977 et avait été interprété comme un signal parasite associé aux mesures d'espèces par diffusion Raman dans les flammes [Eckbreth, 1977]^[142]. Par la suite, il a été démontré qu'il était possible de corréler l'intensité de ce signal avec la fraction volumique de suie [Melton, 1984]^[143] et que le temps de vie du signal d'incandescence était lié à la taille de la particule irradiée.

Comme son nom l'indique, l'Incandescence Induite par Laser (LII) suggère que cette technique est basée sur la collection d'un signal d'incandescence induite par une excitation laser. Les particules de suie sont portées à très haute température par une courte impulsion laser d'une durée de quelques nanosecondes. Les particules après l'irradiation peuvent atteindre une température de l'ordre de 4000K. Le signal d'incandescence émis par les particules de suie correspond à un rayonnement de Planck. En même temps, les suies peuvent perdre de l'énergie, par conduction de la chaleur vers le gaz environnant et par sublimation (Figure 127).

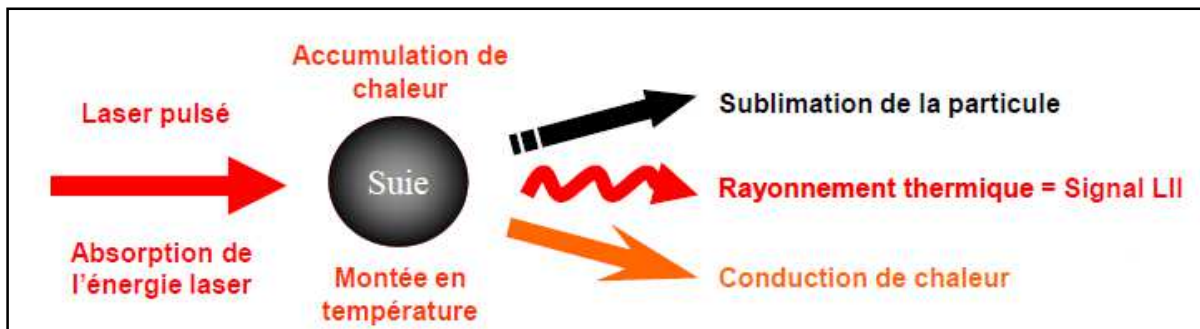


Figure 127 : Processus d'échange énergétique entre une particule primaire de suie et un faisceau laser.

V.2.2. Bilans énergétiques

Les procédés de transfert thermique qui se produisent lors de l'Incandescence Induite par Laser peuvent être décrits au moyen d'un bilan énergétique réalisé au niveau d'une particule primaire. L'équation bilan s'écrit de la forme suivante :

$$\frac{dU_{\text{interne}}}{dt} = \dot{q}_{\text{absorption}} - \dot{q}_{\text{conduction}} - \dot{q}_{\text{sublimation}} - \dot{q}_{\text{radiation}}$$

Équation 2

avec U_{interne} : Energie interne de la suie (J)

$q_{absorption}$: Puissance absorbée par la particule (W)

$q_{conduction}$: Puissance dissipée par conduction (W)

$q_{rayonnement}$: Puissance dissipée par sublimation (W)

$q_{sublimation}$: Puissance dissipée par rayonnement thermique (W)

V.2.2.1. Energie interne

L'évolution de l'énergie accumulée par la particule de suie pendant le processus d'incandescence induite par laser s'écrit [Michelsen (2003)^[144], Melton (1984)] :

$$\boxed{\frac{dU_{interne}}{dt} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_p^3 \cdot \rho_p \cdot c_p \cdot \frac{dT_p}{dt}}$$

Équation 3

Avec c_p : chaleur spécifique de la particule ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

ρ_p : masse volumique de la particule ($kg \cdot m^{-3}$)

T_p : température de la particule (K)

d_p : diamètre de la particule (m)

V.2.2.2. Absorption du flux laser

L'énergie laser absorbée par les particules de suie est représentée par :

$$\boxed{q_{absorption} = \sigma_{abs} \cdot q(t)}$$

Équation 4

Où σ_{abs} est la section efficace d'absorption d'une particule de suie primaire (m^2) et $q(t)$ représente l'irradiance du faisceau laser ($W \cdot m^{-2}$).

Les particules primaires étant nanométriques, on considère généralement qu'elles obéissent au régime de Rayleigh, c'est-à-dire que leur paramètre de taille $x_p = \pi d_p / \lambda$ est

suffisamment petit ($x_p < 0.3$). Dans ce régime, le coefficient d'absorption (K_{abs} s'exprime en m^{-1}) est relié à la fraction volumique f_v de suie par [Ayranci et al. (2008)]^[145] :

$$K_{abs} = \frac{6 \cdot \pi \cdot E(m)}{\lambda} \cdot f_v$$

Équation 5

Il existe une expression du coefficient d'absorption qui est reliée à la section efficace d'absorption σ_{abs} et au nombre de particule primaire N_p par unité de volume (m^{-3}) :

$$K_{abs} = \sigma_{abs} \cdot N_p$$

Équation 6

La fraction volumique de suie est reliée quant à elle au nombre de particules primaires N_p et au volume moyen des particules :

$$f_v = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3(t) \cdot N_p$$

Équation 7

On peut donc extraire de ces équations, l'expression de la section efficace d'absorption comme étant le rapport du coefficient d'absorption et du nombre de particules primaires N_p . En intégrant l'expression de f_v dans l'expression du coefficient d'absorption, on peut écrire l'équation de la section efficace d'absorption comme telle [Bohren (1998)^[146], Michelsen (2003)^[144], Snelling et al (2000)^[147] :

$$\sigma_{abs} = \frac{8\pi^2 r_p^3 E(m)}{\lambda}$$

Équation 8

Le terme d'absorption $q_{absorption}$ devient alors :

$$q_{absorption} = \frac{8\pi^2 r_p^3 E(m)}{\lambda} \cdot q(t)$$

Équation 9

Avec $E(m)$: Fonction d'absorption de la suie

λ : Longueur d'onde d'excitation (m)

r_p : Rayon de la particule (m)

$q(t)$: Irradiance du faisceau laser ($W \cdot m^{-2}$)

V.2.2.3. Conduction

La différence de température entre la particule de suie et les gaz qui l'entourent engendre des phénomènes de transfert thermique que l'on appelle conduction.

L'expression du terme de conduction est régie par la théorie cinétique des gaz [Michelson (2003)^[144]]. La plupart des modèles utilise une expression générale de la forme :

$$\dot{q}_{conduction} = 4 \cdot \pi \cdot r_p^2(t) \cdot (T_p - T_g) \cdot K_T(t)$$

Équation 10

Avec l'expression de K_T (coefficient de transfert de chaleur en $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$) variant selon les auteurs [McCoy (1974)^[148] ; Filippov et al (1996)^[149] et (2000)^[150]]. Ce terme est sujet à beaucoup d'incertitudes.

V.2.2.4. Sublimation

Lorsque la particule de suie est portée à très haute température (environ 4000K), il est possible qu'elle se sublime, ce qui se traduit par une diminution de sa taille. Ce changement d'état entre la phase solide et gazeuse peut être formulé à partir de la thermodynamique [Smallwood et al. (2001)^[151], Michelsen (2003)^[144]]:

$$\dot{q}_{sublimation}(t) = - \frac{\Delta_s H}{M_s} \cdot \frac{dm(t)}{dt}$$

Équation 11

avec $\Delta_s H$: chaleur latente de sublimation ($J \cdot mol^{-1}$)

M_s : masse molaire du carbone solide ($kg \cdot mol^{-1}$)

dm/dt : masse perdue par la particule pendant l'intervalle de temps dt ($kg \cdot s^{-1}$)

V.2.2.5. Rayonnement thermique

Selon la température à laquelle les particules de suie sont portées, elles émettent un rayonnement dans différentes gammes de longueurs d'onde (allant du proche ultraviolet à

l'infrarouge). Ce transfert d'énergie est exprimé à partir de la loi de Stefan-Boltzmann correspondant à la loi de Planck intégrée à tout l'espace des longueurs d'onde.

$$q_{radiation} = \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_e^4 - T_p^4(t)) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_p^2(t)$$

Équation 12

avec σ : constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$)

T_e : température du milieu extérieur (K)

ε : émissivité des particules de suie considérées comme des corps gris

V.2.3. Expression du signal LII

L'expression du signal LII peut être déduite à partir de la loi de Planck (loi du rayonnement thermique du corps noir). Dans un premier temps, les particules de suie sont considérées comme un corps noir. Ainsi elles emmagasinent l'intégralité du rayonnement lumineux qu'elles reçoivent et elles réémettent l'énergie absorbée sous forme de rayonnement thermique. La loi de Planck intégrée sur la gamme spectrale d'émission ($\Delta\lambda_{em}$) s'écrit ainsi :

$$M(\Delta\lambda_{em}, T) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^5} \cdot \left[\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k_b \cdot T}\right) - 1 \right]^{-1} d\lambda$$

Équation 13

avec $M(\Delta\lambda_{em}, T)$: émittance ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)

$\Delta\lambda_{em}$: gamme spectrale d'émission (m) ($\Delta\lambda_{em} = \lambda_2 - \lambda_1$)

T : température du corps noir (K)

h : constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

k : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

c : vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

En considérant un ensemble de N_p particules, supposées sphériques et de surface $4\pi r^2$, le signal d'incandescence ($SLII(\Delta\lambda_{em}, T_p(t))$ en W) prend alors la forme suivante :

$$S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_p \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^5} \cdot \left[\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k_b \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_p^2(t) d\lambda$$

Équation 14

avec λ_{em} : longueur d'onde d'émission (m)

T_p : température de la particule (K)

h : constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

k : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

c : vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)

En réalité, les suies doivent être considérées comme des corps gris. De ce fait, les suies réémettent seulement une partie de l'énergie électromagnétique qu'elles absorbent sous forme de rayonnement thermique.

Par conséquent, pour corriger l'expression du signal LII développée dans le cas d'un corps noir il est nécessaire de prendre en compte et d'intégrer dans cette équation le terme d'émissivité Q_{em} qui permet d'appliquer cette équation à un corps gris. L'expression du signal LII devient :

$$S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_p \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^5} \cdot \left[\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k_b \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_p^2(t) \cdot Q_{em} \cdot d\lambda$$

Équation 15

Il est ensuite possible d'assimiler l'efficacité d'absorption (Q_{abs}) à l'émissivité (Q_{em}), si on se place dans le cadre de l'hypothèse de Kirchhoff. L'énoncé de cette hypothèse nous dit que les particules sont en équilibre thermique avec le rayonnement électromagnétique qui les entoure. Dans ce cas il est possible de lier émission et absorption :

$$Q_{abs} = 4 \cdot E(m, \lambda_{abs}) \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot r_p(t)}{\lambda_{abs}} = 4 \cdot E(m, \lambda_{em}) \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot r_p(t)}{\lambda_{em}} = Q_{em}$$

Équation 16

L'expression du signal LII appliquée aux corps gris pour un ensemble de particules N_p devient :

$$S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 64.E(m, \lambda_{em}). \frac{\pi^3 . h . c^2}{\lambda_{em}^6} . \left[\exp\left(\frac{h.c}{\lambda_{em} . k_b . T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} . N_p . r_p^3(t) d\lambda$$

Équation 17

Il est possible d'intégrer le terme de fraction volumique (f_v) dans cette expression du signal LII. Sachant que l'expression de la fraction volumique s'écrit $f_v = \frac{4}{3} . \pi . r_p^3(t) . N_p$, il devient aisé d'établir la relation entre le signal LII et la fraction volumique de suie :

$$S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 48.E(m, \lambda_{em}). \frac{\pi^2 . h . c^2}{\lambda_{em}^6} . \left[\exp\left(\frac{h.c}{\lambda_{em} . k_b . T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} . f_v(t) d\lambda$$

Équation 18

Notons pour finir que la température atteinte par les particules de suie (T_p), qui dépend des conditions expérimentales d'excitation laser ainsi que du rayon et de l'efficacité d'absorption des particules, va directement influencer l'intensité du signal LII. La longueur d'onde de détection (λ_{det}) de même que l'indice de réfraction complexe des suies (m) auront également une forte influence sur le signal LII.

V.3. Dispositif expérimental

Le système expérimental de détermination de la fraction volumique de suie par Incandescence Induite par Laser est présenté Figure 128.

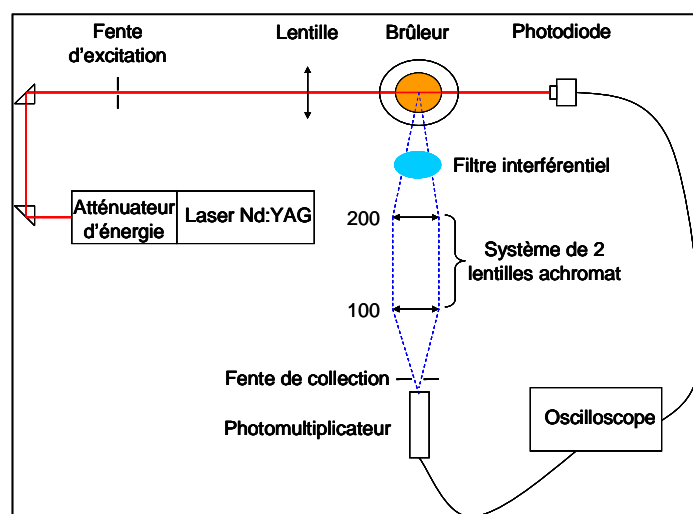


Figure 128 : Montage expérimental d'Incandescence Induite par Laser.

V.3.1. Système d'excitation

Il est composé tout d'abord par une source Laser Nd : YAG Quantel qui émet une radiation dans l'infrarouge à 1064 nm avec un taux de répétition de 10 Hz. Les HAP étant présents dans les mêmes zones de la flamme que les suies [Thèse Maxime Wartel (2011)^[152]], l'excitation dans l'infrarouge permet d'éviter les interférences spectrales causées par l'émission de fluorescence des HAP lorsque la longueur d'onde d'excitation des suies est située dans l'UV-visible. Le dispositif est équipé d'un atténuateur d'énergie laser, ce qui a permis de réaliser les études en énergie.

Par la suite, le faisceau laser est remis en forme de manière à obtenir un profil spatial de type créneau d'énergie (tophat) au centre du brûleur. Le dispositif tophat consiste à sélectionner la partie homogène de la tâche laser au moyen d'une fente (appelée fente d'excitation) et d'en faire l'image au centre du brûleur au moyen d'une lentille convergente d'une focale de 300 mm. Pour obtenir une image nette de la fente avec des bords droits et un grossissement égal à 1, les distances entre fente/lentille et lentille/brûleur doivent être égales à $2f$, où f est la distance focale de la lentille. A ce stade il est possible de caractériser et de vérifier l'homogénéité du faisceau laser. Pour cela on dispose un analyseur de faisceau au centre du brûleur pour observer l'image de la fente d'excitation au point focal c'est-à-dire au centre du brûleur (Figure 129).

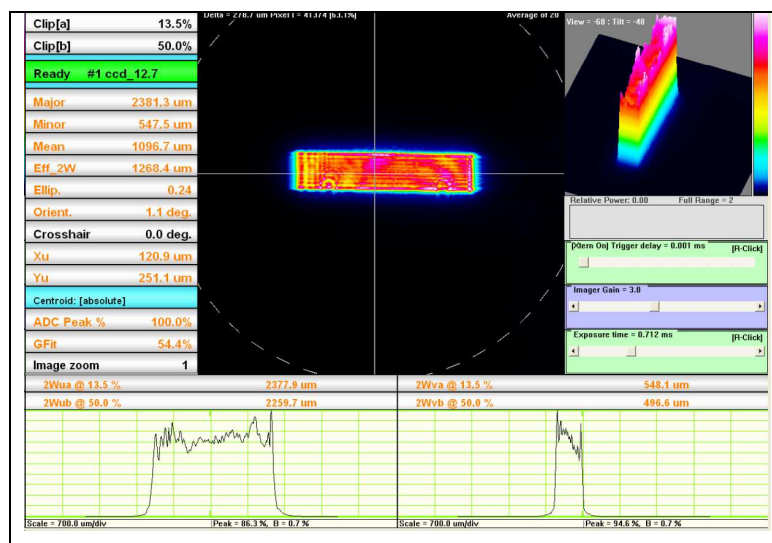


Figure 129 : Image de la fente d'excitation au point focal.

L'image de la fente observée montre une distribution d'énergie du laser homogène positionnée au centre du brûleur. Cette image de la fente est appelée Tophat (hauteur = 0.0497 cm et largeur = 0.226 cm) soit une section du faisceau laser de 0.011 cm².

Le montage comprend un système de stabilisation de flamme à pression atmosphérique. Ce système est un brûleur McKenna décrit dans le chapitre II et les mesures sont effectuées sans microsonde mais avec la plaque de stabilisation.

V.3.2. Système de collection

Le système de collection des signaux LII est positionné perpendiculairement à l'axe laser. Il est composé d'un filtre interférentiel centré à 400 nm \pm 10 nm qui permet de s'affranchir de l'émission naturelle des suies de la flamme. Le signal à collecter rencontre ensuite sur son chemin optique un jeu de deux lentilles achromatiques de diamètre 50 mm, de focale 200 mm vers le brûleur et 100 mm vers le photomultiplicateur. Ces lentilles permettent de focaliser les signaux lumineux sur la fente de collection mise en place devant un photomultiplicateur Hamamatsu E1341-01.

Le photomultiplicateur permet de recueillir et d'amplifier les signaux LII et de les convertir en signaux électriques. La fente de collection réglable permet de limiter le flux lumineux selon les besoins de la mesure. Son image dans le brûleur délimite le volume de mesure. Elle est orientée parallèlement à l'axe laser.

Les signaux électriques sont enregistrés par un oscilloscope Lecroy WaveJet 354A permettant de suivre l'évolution des signaux lumineux.

Enfin, l'acquisition des signaux par le photomultiplicateur est déclenchée par une photodiode lorsqu'elle reçoit le faisceau laser.

Lors du montage de ce dispositif, il a été nécessaire de vérifier la linéarité du gain du photomultiplicateur sur toute sa gamme de fonctionnement. Pour cela, nous avons collecté

les signaux LII émis par les particules de suie de la flamme de n-butane de richesse 2,16 à 8 mm au-dessus du brûleur et cela pour différentes tensions appliquées au photomultiplicateur.

Pour l'ensemble des expérimentations réalisées lors de cette étude nous avons utilisé une taille de fente de hauteur = 0.5 mm et de largeur = 12 mm (Figure 130).

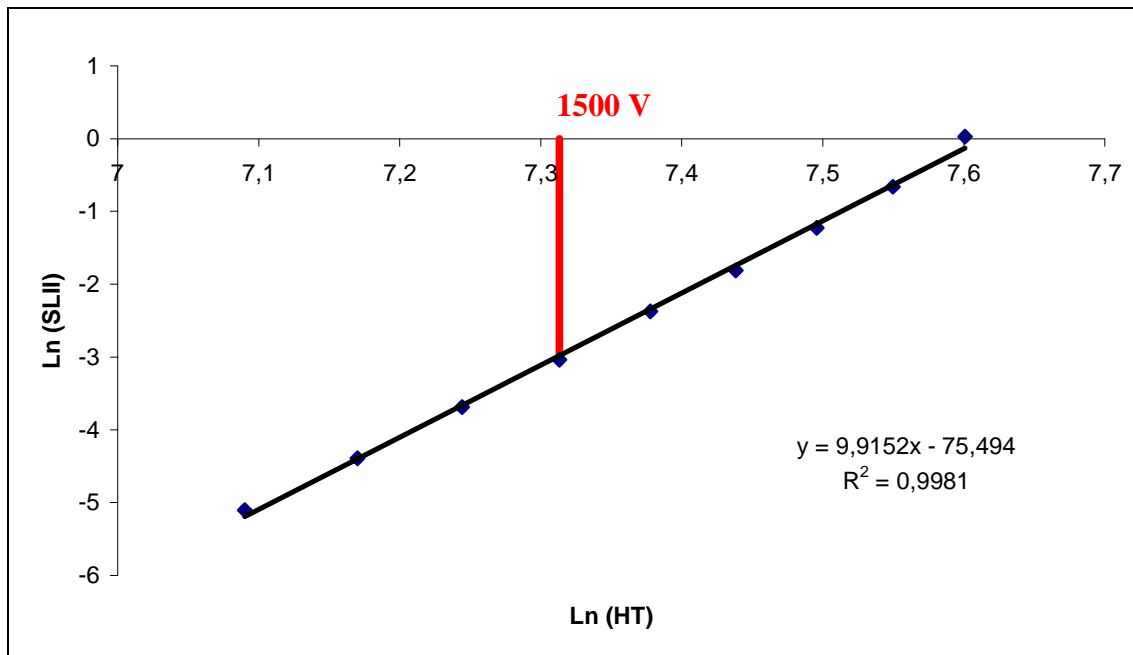


Figure 130 : Evolution du signal LII en fonction de la haute tension appliquée en échelle logarithmique.

Nous pouvons constater que pour cette taille de fente de collection (0.5 mm x 12 mm) c'est-à-dire pour une tension d'émission propre limitée à 0,8 mV, la réponse du photomultiplicateur est linéaire sur toute la gamme de tension. Par la suite, nous avons choisi de travailler avec une tension de 1500 V appliquée au photomultiplicateur.

Connaissant les dimensions des fentes de collection et d'excitation, il est possible de déterminer le volume de mesure. Ce volume dépend des dimensions des deux fentes mais aussi du grossissement des deux lentilles achromatiques. Ce grossissement s'exprime par le rapport des focales des lentilles :

$$G = \frac{f_1}{f_2} = \frac{200}{100} = 2$$

L'expression du volume de mesure dépend du grossissement, de la largeur et de la hauteur de la fente d'excitation. Les différentes grandeurs intervenant dans le calcul du volume de mesure peuvent être visualisées sur la Figure 131. Elle peut être écrite ainsi :

$$V_{mesure} = G \times hauteur_{excitation} \times Largeur_{collection} \times Largeur_{excitation} = 26.93mm^3$$

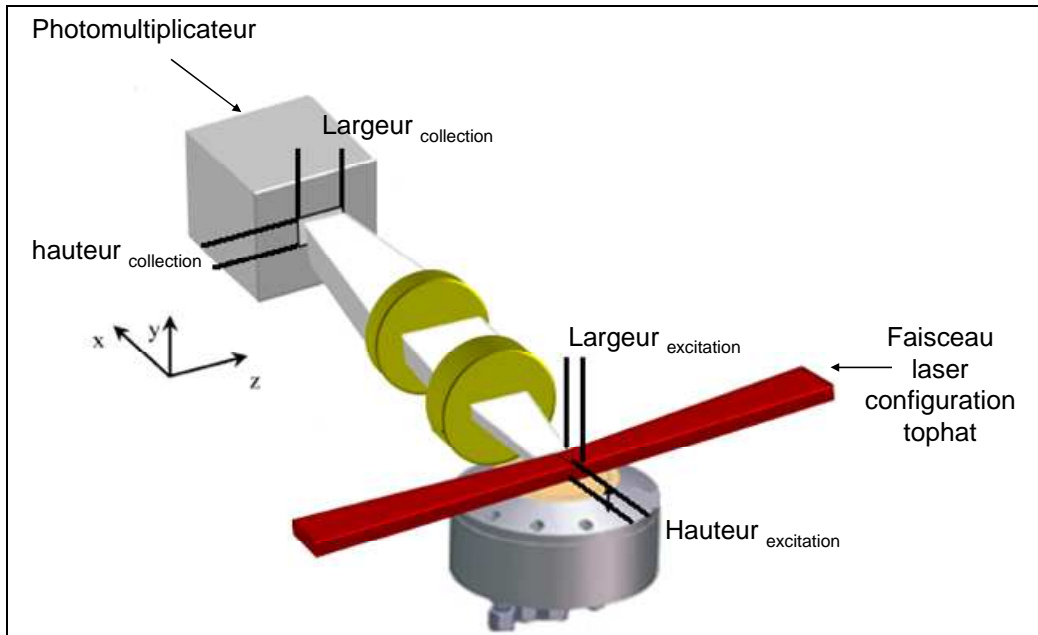


Figure 131 : Schéma du volume de mesure dans la flamme.

V.4. Résultats expérimentaux

V.4.1. Influence de l'énergie laser sur les réponses des signaux LII

Il a été tout d'abord indispensable de déterminer l'énergie laser à partir de laquelle les suies commencent à se sublimer. Cette étape, dans la démarche d'obtention des profils de fraction volumique, permet de sélectionner le régime de faible fluence laser. Ce régime est essentiel à l'interprétation des signaux LII car il permet d'affirmer que le diamètre des suies n'évolue pas lors du processus d'incandescence. Cependant, il n'est pas facile d'accéder à cette valeur de faible fluence en se basant sur les données de la littérature. En effet, cette énergie dépend de la configuration de l'irradiance laser (tophat ou gaussien) mais aussi du

profil temporel de l'excitation [Snelling et al. (2000)^[153]]. Par conséquent, il est indispensable de mener une étude expérimentale sur la réponse énergétique des signaux LII.

Pour cela, nous établissons des courbes d'énergie ou encore courbe de fluence, qui consistent à tracer l'évolution du pic temporel des signaux LII en fonction de l'énergie laser et ceci à différentes hauteurs dans les deux flammes de n-butane (Figures 132 et 133).

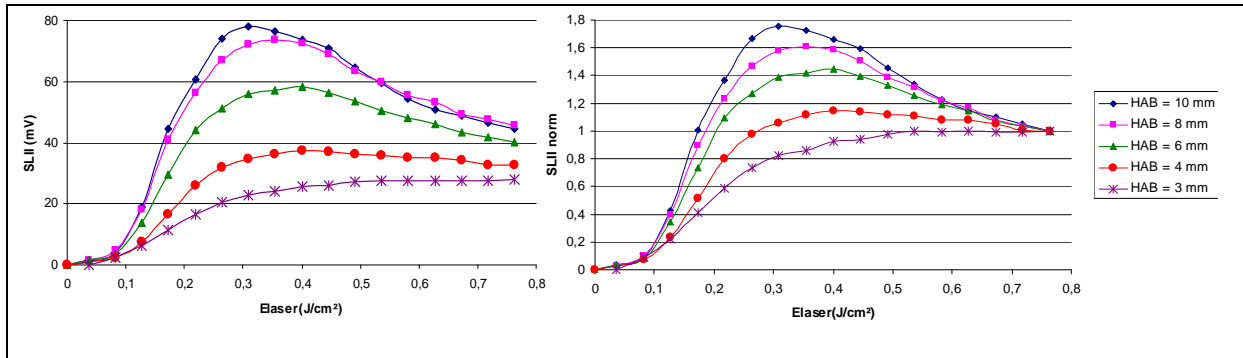


Figure 132 : Courbes d'énergies obtenues pour la flamme de n-butane de richesse 2,16. Le graphe de droite présente les intensités normalisées par le dernier point de mesure.

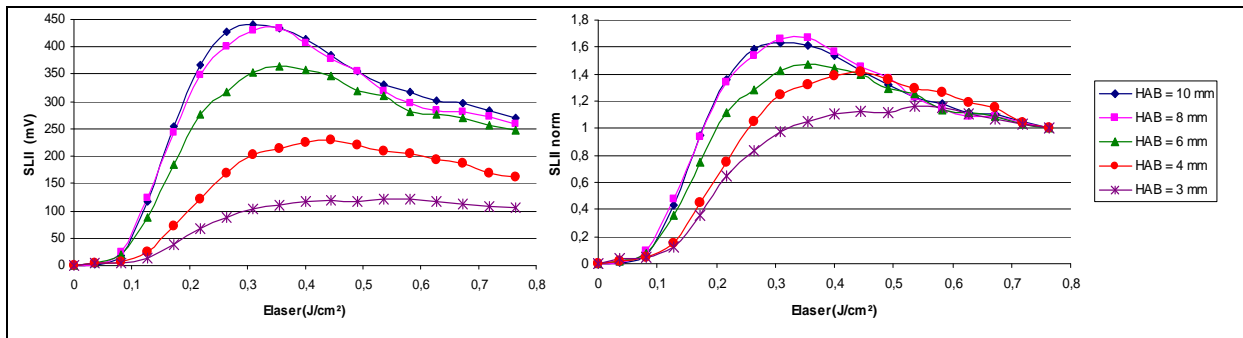


Figure 133 : Courbes d'énergies obtenues pour la flamme de n-butane de richesse 2,32 Le graphe de droite présente les intensités normalisées par le dernier point de mesure.

Nous pouvons constater premièrement en visualisant ces figures, que les signaux LII apparaissent à partir d'une fluence laser de l'ordre de $0,05 \text{ J/cm}^2$. Par la suite, les signaux LII augmentent jusqu'à tendre vers un palier qui est atteint vers $0,32 \text{ J/cm}^2$. Une fois atteint ce palier, si l'énergie laser continue d'augmenter, les signaux LII décroissent. Cette perte d'intensité des signaux LII observée pour des hautes fluences laser prouve que le diamètre des particules de suie diminue mettant donc en avant l'activation du phénomène de sublimation.

De plus, on peut observer qu'à haute énergie laser, les suies n'ont pas le même comportement selon leur position dans la flamme. En effet, pour les hauteurs supérieures à 6 mm l'effet de la sublimation est plus marqué alors que pour les hauteurs inférieures à 6 mm les signaux LII à haute fluence sont quasi constants. On peut donc émettre l'hypothèse à partir de ces observations, que le phénomène de sublimation est plus accentué sur les suies matures que sur les suies naissantes, ce qui engendre une diminution du signal LII pour les hauteurs élevées au-dessus du brûleur. Enfin, il est possible de voir sur les courbes normalisées (normalisation effectuée par le dernier point de mesure), dans le régime de faible fluence, que les courbes d'énergies pour des hauteurs de 8 et 10 mm sont presque superposables. On peut interpréter ces observations par le fait que les propriétés optiques et physiques des particules de suie n'évoluent plus. Au contraire pour les hauteurs inférieures les propriétés des suies ne peuvent pas être considérées comme identiques.

Ces observations montrent que dans une flamme de prémélange, la relation qui lie le signal LII à la fraction volumique (Équation 18) met en jeu un terme de Planck dont la valeur peut évoluer en fonction de la zone de la flamme selon l'échauffement atteint par les particules de suie.

Deux possibilités s'offrent à nous. La première consiste à contrôler la température de chauffe des particules en réalisant une mesure simultanée du signal LII à deux longueurs d'onde d'émission. Après calibration de la transmittance spectrale du dispositif, la température peut être déduite et introduite dans l'Équation 18. La température étant introduite dans un terme exponentiel, cette opération est donc très sensible à la précision de la mesure de température. La seconde solution consiste à comparer l'évolution du signal LII en fonction de la fluence le long de l'établissement des profils de fraction volumique. Par un contrôle indirect de la température, il est possible de sélectionner une fluence pour laquelle la température de chauffe des suies ne varie pas trop le long du profil. C'est cette méthode que nous avons adoptée. Dans ces conditions l'Équation 18 se simplifie de la façon suivante :

$$S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 48.E(m) \cdot \frac{\pi^2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^6} \cdot \left[\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k_b \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot f_v(t) d\lambda$$

$$SLII = K \cdot f_v$$

La Figure 134 montre les profils LII obtenus à différentes fluences et ils sont normalisés à une hauteur au dessus du brûleur de 9 mm dans la flamme de n-butane de richesse 2,16.

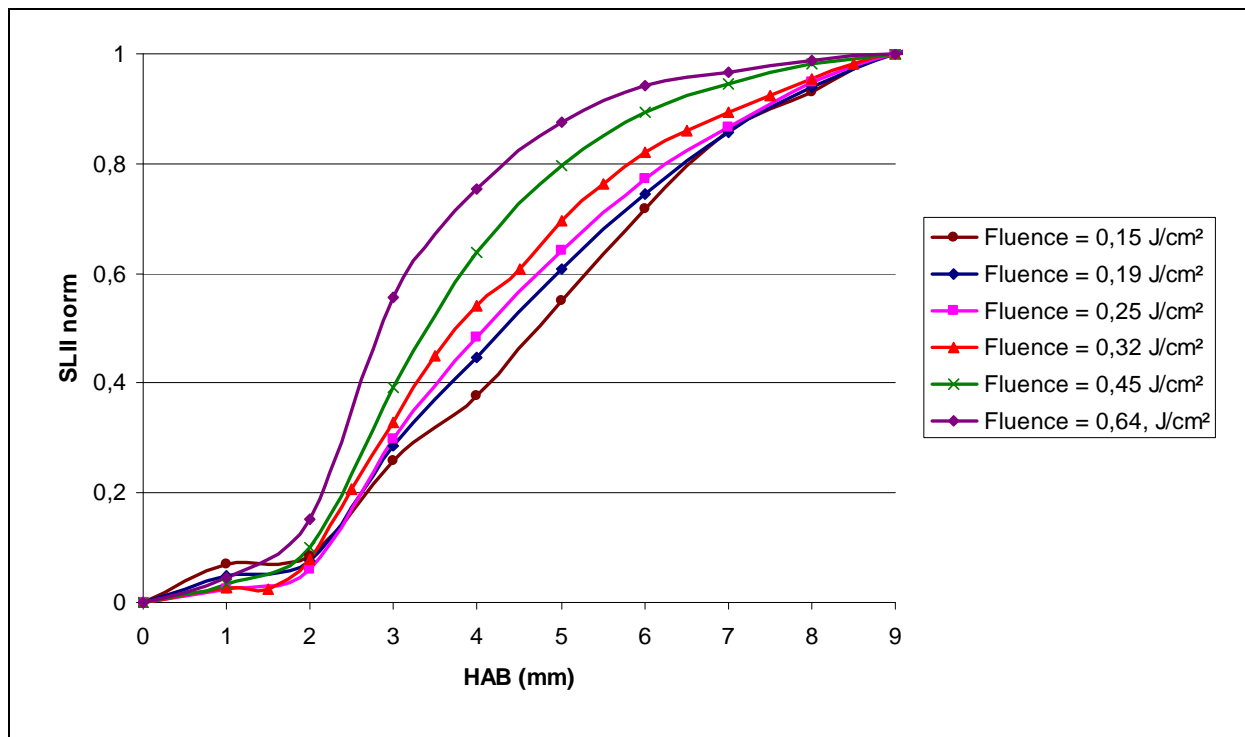


Figure 134 : Courbes d'énergies pour différentes fluences laser.

On constate qu'au-delà de 0,45 J/cm² la forme des courbes de fluence normalisées a tendance à se « bomber » autour de 4 mm, en particulier à 0,62 J/cm² ; ce qui traduit une forte activation de la sublimation. En deçà, les profils LII sont en assez bon accord. Ceci montre que pour une fluence donnée, la température atteinte par les particules lors de

l'échauffement laser doit être relativement constante le long du profil. Par la suite nous avons adopté la valeur de fluence de $0,32 \text{ J/cm}^2$ pour réaliser les profils LII.

La Figure 135 représente l'évolution de l'intensité maximale du signal LII en fonction de la hauteur au dessus du brûleur pour les deux richesses de flamme. On constate que les fractions volumiques dans la flamme $\phi = 2,32$ sont 5,4 fois plus importantes que dans la flamme $\phi = 2,16$. Les signaux LII ont été obtenus avec une fluence de $0,32 \text{ J/cm}^2$ et sont moyennés sur 256 tirs.

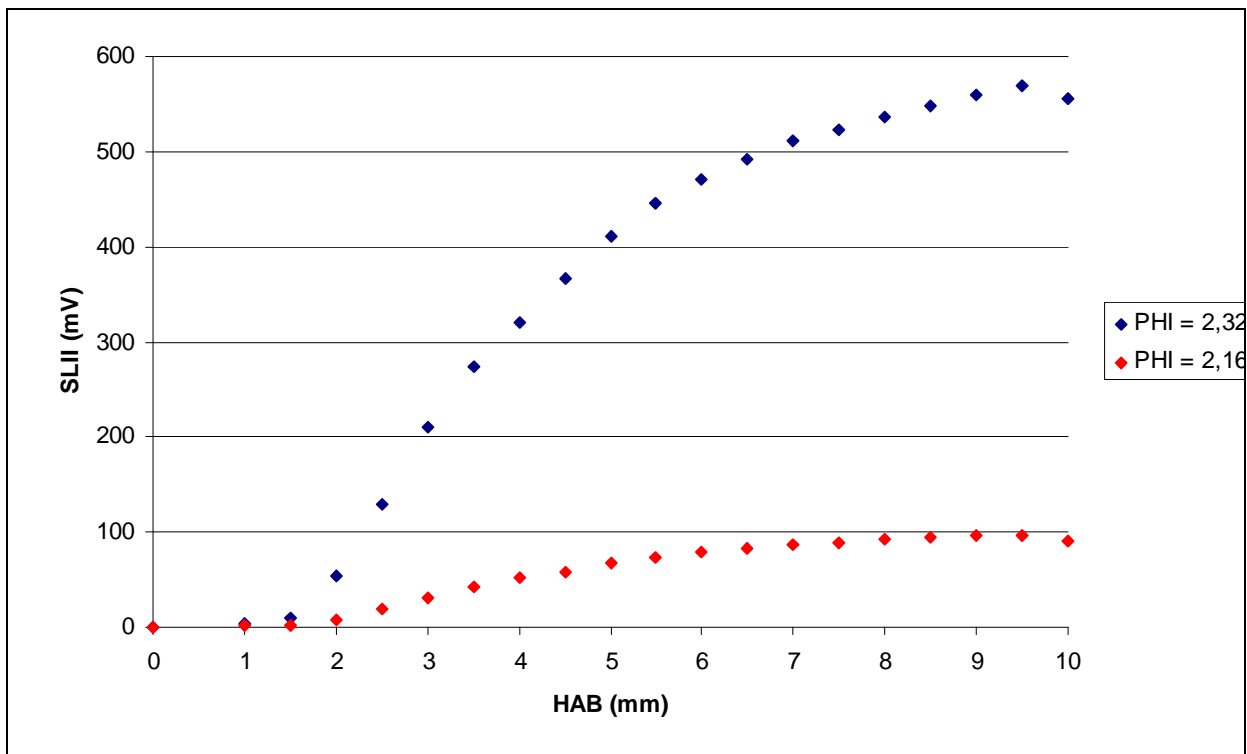


Figure 135 : Profils de signal LII dans les flammes de n-butane.

Notons que les signaux LII ont été corrigés pour des hauteurs au dessus du brûleur inférieures à 4,37 mm et supérieures à 11,25 mm. En effet, une partie de l'angle solide de collection est obstrué par le brûleur pour les positions basses et par la plaque de stabilisation pour les positions hautes (Figures 136 et 137).

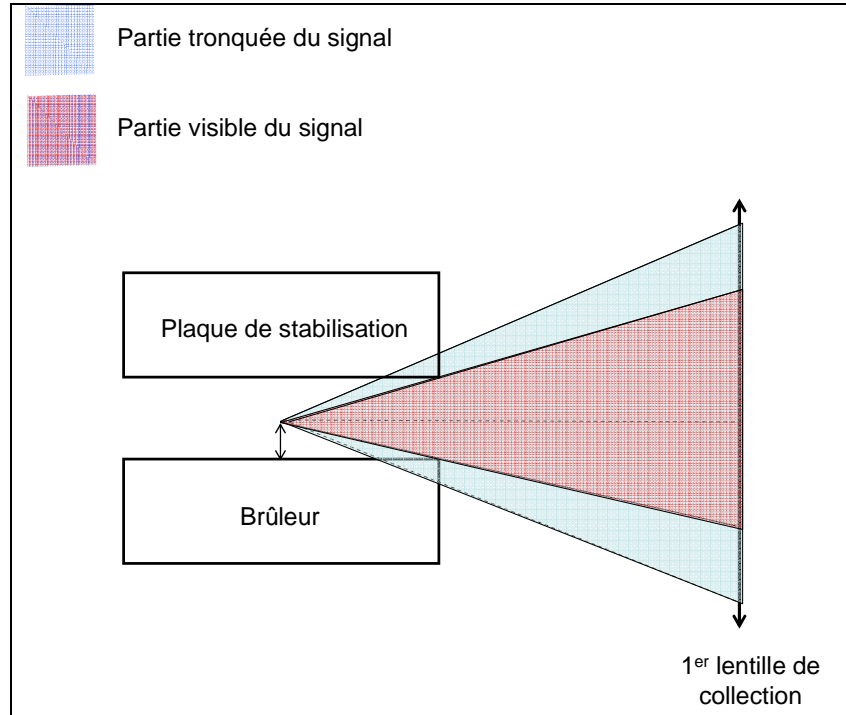


Figure 136 : Schématisation de l'obstruction de l'angle solide.

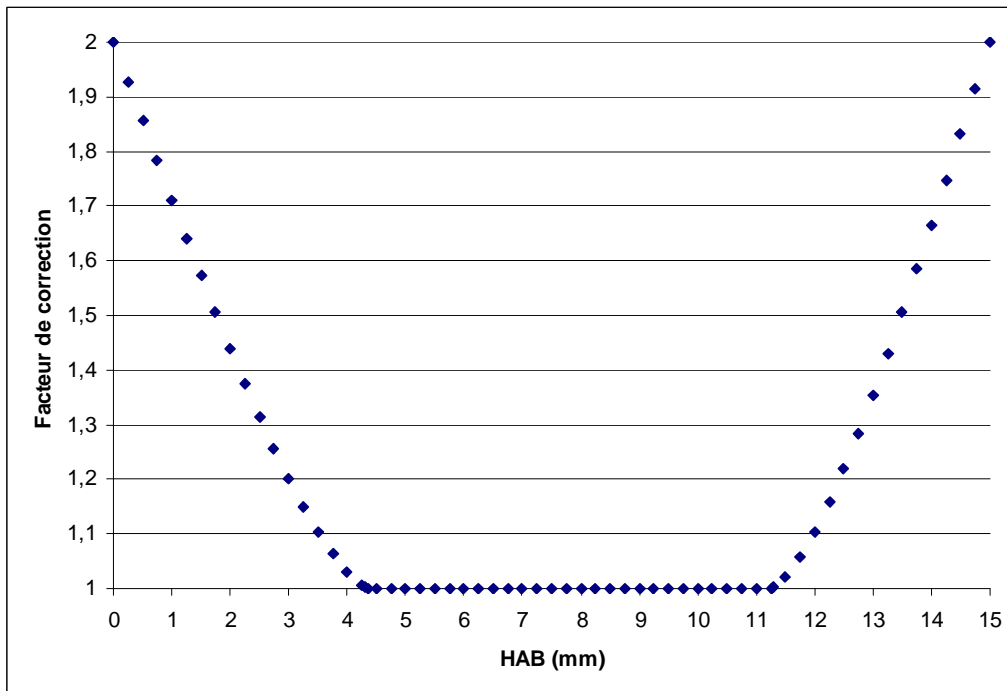


Figure 137 : Facteur de correction appliqué aux signaux LII en fonction de la hauteur au dessus du brûleur.

Cependant, compte tenu du fait que des suies se déposent sur la plaque de stabilisation au cours de l'expérience, l'angle solide est de plus en plus obstrué et nous avons limité la hauteur maximale de mesure à 10 mm.

V.4.2. Calibration des signaux LII par extinction laser

V.4.2.1. Principe de la méthode d'extinction

La calibration des signaux LII repose sur la loi de Beer-Lambert. Cette loi est basée sur le fait que l'énergie transmise par un rayonnement lumineux traversant une flamme est plus faible que l'énergie incidente. La cause de cette diminution d'énergie est due à deux phénomènes physiques, l'absorption et la diffusion qui constituent à eux deux l'extinction (Figure 138).

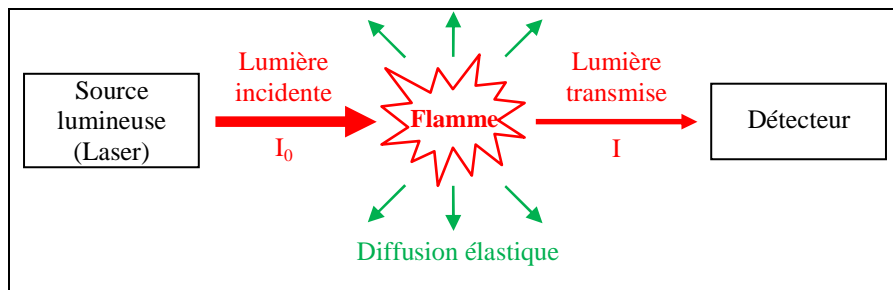


Figure 138 : Extinction d'un signal lumineux au passage d'un milieu absorbant.

Dans notre étude, nous négligeons les pertes d'énergie par diffusion devant celles par absorption, car les suies formées dans les flammes atmosphériques de prémélange sont assez petites devant la longueur d'onde d'excitation à 1064 nm [Bladh et al. (2011)^[154], Stirn et al. (2009)^[155]]. Ainsi, l'expression du coefficient d'extinction K_{ext} peut s'écrire de la façon suivante :

$$K_{\text{ext}} = K_{\text{abs}} + K_{\text{diff}} \approx K_{\text{abs}}$$

Équation 19

Avec K_{ext} : Coefficient d'extinction (m^{-1})

K_{abs} : Coefficient d'absorption (m^{-1})

K_{diff} : Coefficient de diffusion (m^{-1})

Le coefficient d'absorption (K_{abs}) peut être obtenu à partir de la loi de Beer-Lambert intégrée le long de l'épaisseur du milieu absorbant (L en m) :

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\int_0^L K_{\text{abs}}(l) \cdot dl$$

Équation 20

avec I_0 : intensité du faisceau laser avant le milieu absorbant (unité arbitraire (u.a.))

I : intensité du faisceau laser après le milieu absorbant (unité arbitraire (u.a.))

D'après l'Équation 5 Le coefficient d'absorption d'une particule de suie considérée dans le critère de Rayleigh, s'écrit comme tel :

$$K_{\text{abs}} = \frac{6 \cdot \pi \cdot E(m)}{\lambda} \cdot f_v$$

Si l'on suppose que la fraction volumique de suie f_v est homogène le long du chemin optique L et que la fonction d'indice de réfraction $E(m)$ est constante sur ce trajet, la relation exprimant le coefficient d'absorption s'écrit :

$$K_{\text{abs}} = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{L} = \frac{6 \cdot \pi \cdot E(m)}{\lambda} \cdot f_v$$

Équation 21

Il est donc possible de remonter à la fraction volumique de suies en faisant des mesures de l'énergie laser hors flamme et après passage du rayonnement lumineux dans celle-ci.

V.4.2.2. Méthodologie de la calibration par extinction

La calibration des signaux LII a été effectuée par des mesures d'extinction dans une flamme d'éthylène très suitée ($\Phi=2,53$), en supposant que celle-ci soit homogène, car l'extinction était difficilement mesurable dans les flammes de n-butane. La fraction volumique dans les flammes de n-butane est ensuite déduite du rapport des fractions volumiques entre les flammes de n-butane et d'éthylène. Ce rapport est obtenu à partir de la mesure du signal LII sur l'axe du brûleur à une hauteur au dessus du brûleur donnée. Nous

verrons qu'une correction des effets de réabsorption des photons d'incandescence (trapping) a été nécessaire.

V.4.2.3. Mesure de la fraction volumique de suie dans la flamme d'éthylène par extinction laser

Cette grandeur a été déterminée en mesurant l'énergie laser (I) après passage du faisceau dans la flamme suitée. Quant à la mesure de l'intensité (I_0), elle est acquise après passage du faisceau laser dans une flamme bleue (non suitée) qui est considérée comme un milieu où aucune entité n'absorbe le rayonnement laser à 1064 nm. Dans la flamme d'éthylène et pour une hauteur de 8 mm au-dessus du brûleur, l'atténuation de l'énergie laser à 1064 nm a été évaluée à :

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = 15,2\%$$

Connaissant donc le rapport d'intensité des énergies laser avec présence et hors présence de suies, il est possible de calculer le coefficient d'absorption à 1064 nm par l'Équation 21 en supposant que la distribution est homogène, et de relier celui-ci à la fraction volumique de suie. Elle peut être exprimée selon l'Équation 22:

$$f_v = \frac{\lambda}{6.\pi.E(m)} \cdot \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{D}$$

Équation 22

Où D est le diamètre du brûleur

La détermination de la fraction volumique de suie nécessite la connaissance de la valeur de la fonction d'indice $E(m)$. Dans la littérature, la valeur de $E(m)$ est souvent assimilée à 0,3 dans le domaine du visible [Schulz et al. (2006)^[156]].

La fraction volumique de suie a été calculée dans cette flamme pour une hauteur de 8 mm et a atteint une valeur de 518 ppb. Elle a été déterminée par l'Équation 22 avec $E(m)=0,3$.

V.4.2.4. Détermination de la fraction volumique de suie dans les flammes de n-butane à partir de la mesure de la fraction volumique de suie dans la flamme d'éthylène

Pour remonter à la fraction volumique de suie dans la flamme de prémélange de n-butane $\Phi = 2.32$, on a supposé que le signal LII à 8 mm est directement proportionnel à la fraction volumique des suies et que ce coefficient de proportionnalité est indépendant de la nature du combustible. Cette hypothèse suppose que les suies générées dans les deux flammes présentent des propriétés physiques et optiques similaires. Pour justifier cette hypothèse, nous avons comparé les réponses LII des suies de la flamme de n-butane $\Phi = 2.32$ et d'éthylène en fonction de l'énergie laser (Figure 139). Le signal LII est 8,5 fois plus intense dans la flamme d'éthylène que dans la flamme de n-butane de richesse 2,32. Les réponses normalisées montrent une même allure, ce qui tend à montrer que les suies absorbent avec une même efficacité le rayonnement laser et atteignent probablement la même température. Ainsi la valeur de $E(m)$ est constante dans ces deux flammes à 8 mm au dessus du brûleur.

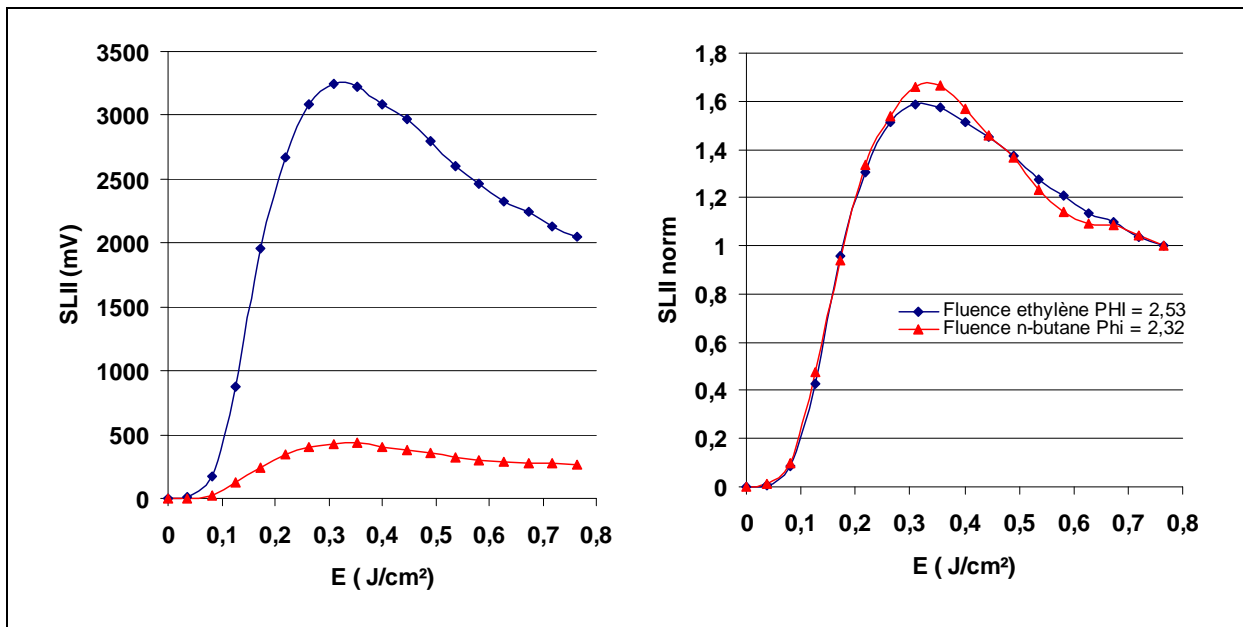


Figure 139 : Comparaison des courbes d'énergies pour la flamme d'éthylène et de n-butane de richesse 2,32. Le graphique de droite présente les courbes normalisées par le dernier point de mesure.

Par conséquent, la fraction volumique de suie à 8 mm dans la flamme de prémélange de n-butane de richesse 2,32 peut être obtenue à partir de la comparaison des signaux LII

sur l'axe du brûleur à 8 mm entre la flamme de n-butane et la flamme de référence d'éthylène.

Soit $S_{LII}^{mesuré}(C_2H_4)_{8mm}$, le signal LII mesuré dans la flamme d'éthylène à HAB = 8 mm et $S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10(2.32)})_{8mm}$, le signal LII mesuré dans la flamme de n-butane de richesse 2,32 à HAB = 8mm. On notera K , le coefficient de proportionnalité entre les fractions volumiques de suie et le signal LII mesuré. Nous avons montré (Figure 139) que ce coefficient était constant entre les deux flammes à 8 mm au dessus du brûleur. On en déduit :

$$fv(C_2H_4)_{8mm} = K \cdot S_{LII}^{mesuré}(C_2H_4)_{8mm}$$

$$fv(C_4H_{10(2.32)})_{8mm} = K \cdot S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10(2.32)})_{8mm}$$

$$fv(C_4H_{10(2.32)})_{8mm} = fv(C_2H_4)_{8mm} \cdot \frac{S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10(2.32)})_{8mm}}{S_{LII}^{mesuré}(C_2H_4)_{8mm}}$$

Équation 23

Ci-dessus, on a supposé implicitement que les photons LII émis au niveau du volume de mesure étaient collectés par le détecteur. En réalité, une fraction est réabsorbée. Nous avons mis en œuvre une procédure qui permet d'évaluer cette fraction.

Pour cela, nous avons collecté les signaux d'incandescence à une hauteur de 8 mm au dessus du brûleur en déplaçant celui-ci perpendiculairement au faisceau laser. La Figure 140 est une représentation graphique des mesures effectuées sur l'axe latéral du brûleur (diamètre = 60 mm), cela permet de mieux visualiser l'étude qui a été réalisée. On notera X la distance entre le bord A du brûleur orienté vers l'axe de collection et le point O au centre du volume de mesure (intersection entre l'axe laser et l'axe de collection). Lorsque $X=0$, le brûleur est situé sur la partie gauche de la Figure 140. Les photons émis au niveau du volume de mesure ne sont pas réabsorbés. Lorsque $X=6$ cm, les photons émis au niveau du volume de mesure traversent un diamètre de flamme et sont beaucoup plus sujets à la réabsorption.

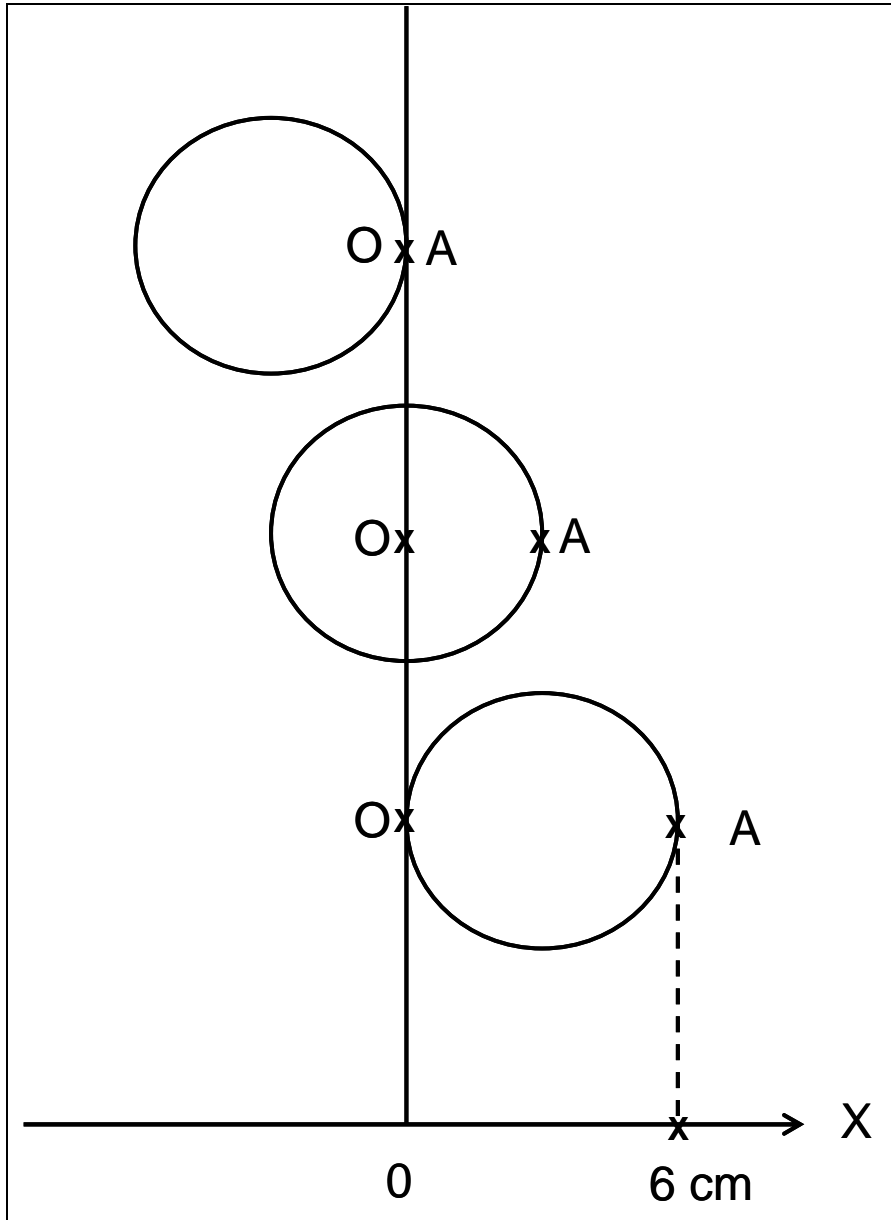


Figure 140 : Schématisation du déplacement radial du brûleur pour l'étude de l'homogénéité des flammes.

La Figure 141 représente les distributions radiales des signaux d'incandescence pour les flammes de n-butane ($\Phi=2.32$) et d'éthylène pour une hauteur de 8 mm.

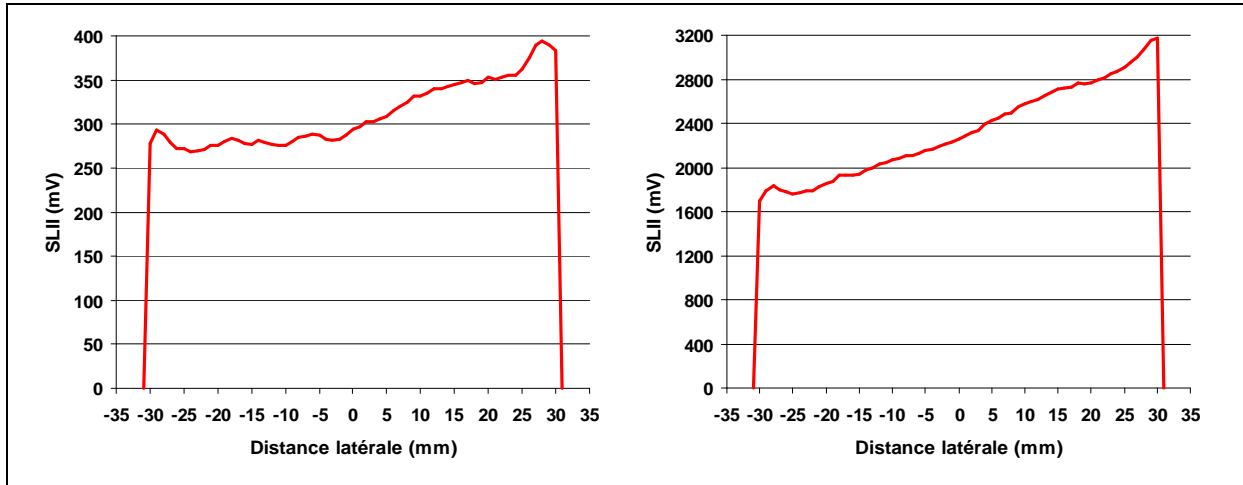


Figure 141 : Distributions radiales des signaux d’incandescence pour les flammes de n-butane ($\Phi=2.32$) (à gauche) et d’éthylène (à droite) pour une hauteur de 8 mm au dessus du brûleur.

La Figure 141 met en évidence le phénomène de trapping (auto-absorption). Ce phénomène caractérise le fait que les photons LII émis par les particules de suie peuvent être réabsorbés par d'autres particules se trouvant sur le chemin optique de collection. Cette atténuation se produit sur tout le spectre du corps noir et en particulier à la longueur d’onde de collection que nous utilisons (400 nm). Ce phénomène explique la diminution du signal d’incandescence des deux flammes lorsqu’on rapproche le brûleur de la collection.

Il est possible de corriger nos signaux LII de l’effet du trapping en calculant la fraction de photons absorbée à 400 nm lors du trajet depuis le faisceau laser jusqu’au détecteur. Par simplification on fait l’hypothèse que la fraction volumique de suie est homogène dans le cône de collection imposé par l’angle solide de collection et on approximera ce trajet au rayon de la flamme.

Soit $S_{LII}^{mesuré}$ le signal effectivement mesuré par le détecteur à 400 nm et S_{LII}^{corr} celui corrigé des effets du trapping, on a :

$$S_{LII}^{corr} = S_{LII}^{mesuré} \cdot e^{(K_{abs(400nm)} \cdot X)}$$

Équation 24

Avec :

$$K_{abs(400nm)} = \frac{6.\pi.E(m)_{(400nm)}}{\lambda_{400}} \cdot f_v \text{ et } f_v = \frac{\lambda}{6.\pi.E(m)_{(1064nm)}} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Le rapport de ces deux équations nous donne l'accès à l'expression de Kabs à 400nm :

$$K_{abs(400nm)} \cdot X = \frac{\lambda_{1064} \cdot E(m)_{(400nm)}}{\lambda_{400} \cdot E(m)_{(1064nm)}} \cdot \frac{X}{D} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Équation 25

Dans la littérature, la valeur de la fonction d'indice est souvent assimilée à 0,3 dans le domaine du visible [Schulz et al. (2006)^[156]]. Cependant, dans le proche UV cette valeur a tendance à augmenter. Par conséquent, nous avons utilisé la valeur E(m)=0,3 pour la longueur d'onde 1064 nm et E(m)=0,37 pour la longueur d'onde de 400 nm (Figure 142). Pour appuyer ce choix, nous pouvons citer les travaux de Yon et al. (2011)^[157] qui proposent, pour une gamme spectrale comprise entre 300 et 1100 nm, l'expression de E(m) évoluant en fonction de la longueur d'onde de la manière suivante :

$$E(m) = 0.284 + 0.272(\ln(\lambda))^2 + 0.057 \frac{\ln(\lambda)}{\lambda}$$

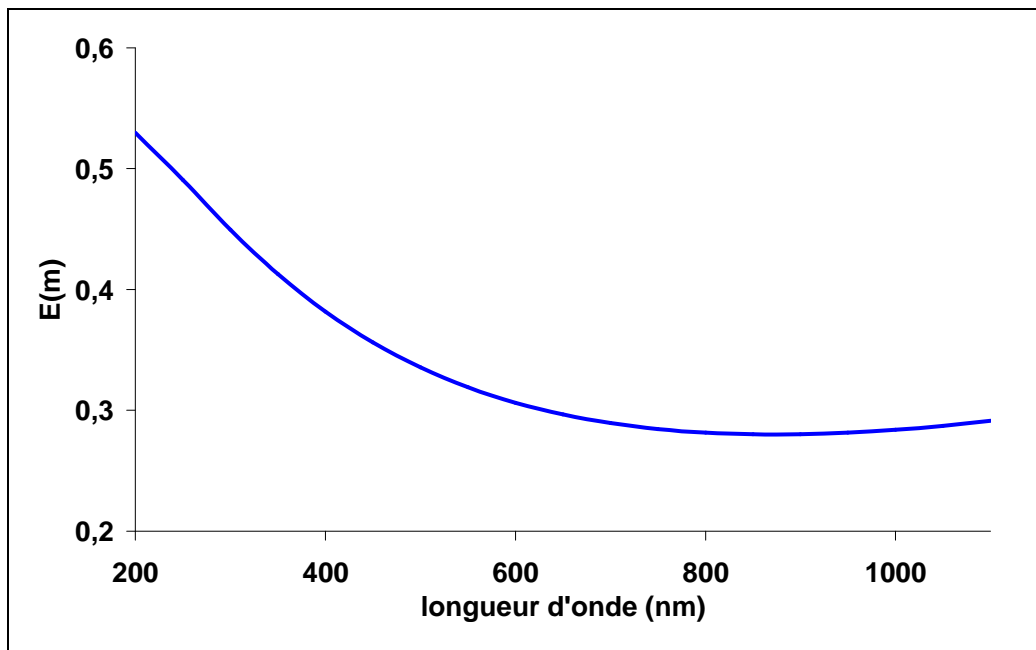


Figure 142 : Dépendance de E(m) en fonction de la longueur d'onde (Yon et al. (2011)^[157]).

Grâce au coefficient d'absorption à 400 nm il nous est possible de connaître le pourcentage d'absorption des photons LII selon la distance parcourue par ces photons dans la flamme (Équation 25) et de corriger ainsi le phénomène de trapping (Équation 24).

Ainsi, la Figure 143 montre bien que la décroissance du signal LII pour les photons parcourant le chemin optique le plus long dans la flamme est bien due au phénomène de trapping et que celui-ci peut être corrigé.

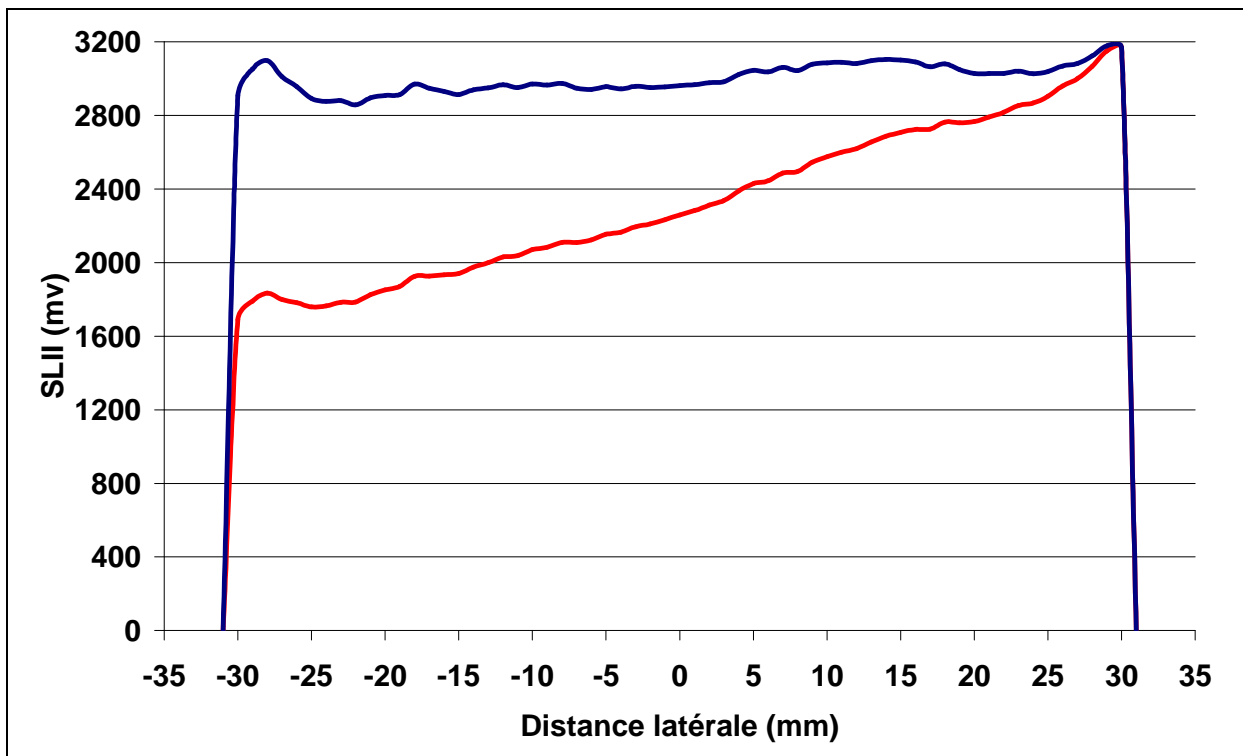


Figure 143 : Profils radiaux du signal LII dans la flamme d'éthylène non corrigé du trapping (rouge) et corrigé du trapping (bleu).

Nous avons adopté la même procédure de correction pour la flamme de n-butane de richesse 2,32, mais la correction n'est visuellement pas satisfaisante (Figure 144). Cela met en évidence le fait que la flamme de n-butane de richesse de 2,32 n'est peut être pas homogène le long de l'axe radial. Ces observations ont déjà été relevées dans d'autres études [Migliorini et al. (2008)^[158]] dans le cas de flammes de méthane.

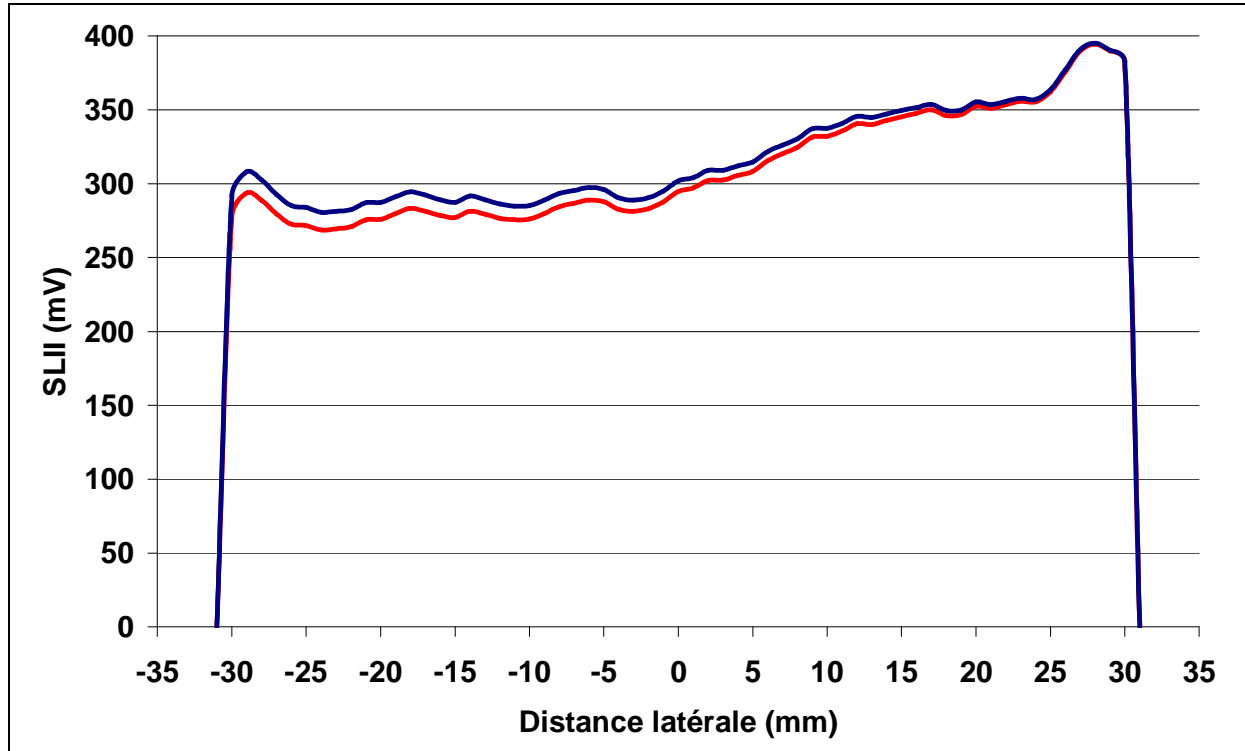


Figure 144 : Profils radiaux du signal LII dans la flamme de n-butane de richesse 2,32 non corrigé du trapping (rouge) et corrigé du trapping (bleu).

Notons que cette inhomogénéité éventuelle n'est pas gênante pour la détermination de la fraction volumique de suies dans les flammes de n-butane car les profils de fraction volumique sont réalisés sur l'axe traversant le centre du brûleur.

A ce stade, en intégrant l'Équation 24 dans l'Équation 23 nous pouvons accéder à la fraction volumique de suie corrigée du trapping dans la flamme de n-butane de richesse 2,32 pour une hauteur de 8 mm au-dessus du brûleur.

En notant $S_{LII}^{corr}(C_2H_4)_{8mm}$ le signal LII corrigé, $fv_{(C_2H_4)_{8mm}}^{corr}$ la fraction volumique de suie qui en découle, dans la flamme d'éthylène à HAB = 8 mm, $S_{LII}^{corr}(C_4H_{10(2.32)})_{8mm}$ le signal LII corrigé, $fv_{(C_4H_{10(2.32)})_{8mm}}^{corr}$ la fraction volumique de suie qui en découle, dans la flamme de n-butane de richesse 2,32 à HAB = 8mm, on obtient :

$$fv_{(C_4H_{10(2.32)})_{8mm}}^{corr} = fv_{(C_2H_4)_{8mm}}^{corr} \cdot \frac{S_{LII}^{corr}(C_4H_{10(2.32)})_{8mm}}{S_{LII}^{corr}(C_2H_4)_{8mm}}$$

Équation 26

Pour les autres hauteurs la valeur du trapping n'est pas connue. Ainsi pour déterminer la fraction volumique de suie pour les autres hauteurs, il faut tout d'abord considérer que le trapping est négligeable :

$$f_{V_{(C_4H_{10}(2.32))xmm}}^{mesurée} = \frac{S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10}(2.32))xmm}}{S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10}(2.32))8mm}} \cdot f_{V_{(C_4H_{10}(2.32))8mm}}^{mesurée}$$

Équation 27

Une fois la valeur de la fraction volumique non corrigée du trapping connue pour une hauteur donnée, il est possible de déterminer la valeur du coefficient d'absorption pour cette hauteur par l'expression suivante :

$$K_{abs(xmm)} = \frac{6\pi E(m)_{400nm} \cdot f_{V_{(C_4H_{10}(2.32))xmm}}^{mesurée}}{\lambda_{400nm}}$$

Équation 28

Ensuite, il est possible d'intégrer la correction pour le trapping dans l'Équation 27 et d'obtenir après plusieurs itérations la valeur de la fraction volumique de suie à une hauteur dans la flamme à partir de la valeur de la fraction volumique de suie à 8 mm :

$$f_{V_{(C_4H_{10}(2.32))xmm}}^{corr} = \frac{S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10}(2.32))xmm}}{S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10}(2.32))8mm}} \cdot \frac{e^{(K_{abs(xmm)} \cdot D_{brûleur})}}{e^{(K_{abs(8mm)} \cdot D_{brûleur})}} \cdot f_{V_{(C_4H_{10}(2.32))8mm}}^{corr}$$

$$= \frac{S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10}(2.32))xmm}}{S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10}(2.32))8mm}} \cdot f_{V_{(C_4H_{10}(2.32))8mm}}^{corr} \cdot \exp \left[\frac{6\pi E(m)_{(400nm)}}{\lambda_{400}} \left(f_{V_{(C_4H_{10}(2.32))xmm}}^{mesurée} - f_{V_{(C_4H_{10}(2.32))8mm}}^{mesurée} \right) \right]$$

Équation 29

Pour la calibration de la flamme de n-butane $\Phi = 2.16$, nous avons comparé les signaux LII entre les flammes $\Phi = 2.16$ et $\Phi = 2.32$ à une hauteur au dessus du brûleur de 8 mm. Cela a permis de définir qu'il y avait un signal 5,4 fois plus intense en moyenne dans la flamme $\Phi = 2.32$ que dans la flamme $\Phi = 2.16$. Ainsi, l'Équation 30 permet de connaître la fraction volumique de suie de la flamme de richesse 2,16 à 8 mm en supposant que le trapping est négligeable dans la flamme de richesse 2,16 ;

$$S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10}(2.16)) = S_{LII}^{corr}(C_4H_{10}(2.16)) \cdot$$

$$fv(C_4H_{10(2.16)})_{8mm} = \frac{S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10(2.16)})_{8mm}}{S_{LII}^{corr}(C_4H_{10(2.32)})_{8mm}} \times fv_{(C_4H_{10(2.32)})_{8mm}}^{corrigé}$$

Équation 30

Avec :

$$\frac{S_{LII}^{mesuré}(C_4H_{10(2.16)})_{8mm}}{S_{LII}^{corr}(C_4H_{10(2.32)})_{8mm}} = \frac{1}{5,4 \times e^{(Kabs_{(400nm)} \cdot D_{Brûleur})}}$$

Pour finir, la Figure 145 rassemble les profils de fraction volumique de suie dans les deux flammes de n-butane.

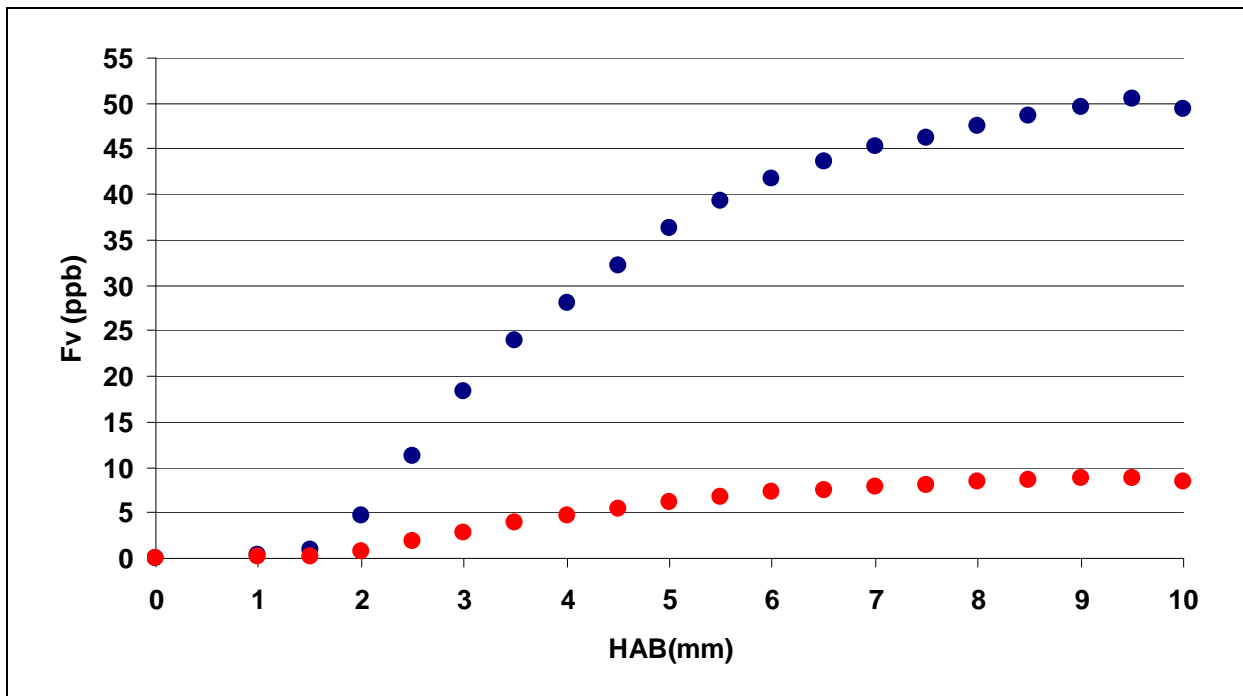


Figure 145 : Profils de fraction volumique de suies dans les flammes de n-butane de richesses 2,16 (rouge) et 2,32 (bleu) à pression atmosphérique.

V.4.3. Informations sur la taille des particules

Lors de cette étude nous avons aussi enregistré les décroissances temporelles des signaux LII à différentes hauteurs dans les flammes de n-butane à une fluence seuil de 0,32 J/cm² au-delà de laquelle la sublimation des suies peut être importante. Ainsi, les variations temporelles observées sont par conséquent représentatives de l'évolution du rayon moyen des particules de suie au cours de leur formation dans la flamme. La Figure 146 regroupe les

différentes courbes de décroissance temporelle normalisées par la valeur du signal LII maximal en fonction de la hauteur au dessus du brûleur pour les deux richesses de flammes de n-butane.

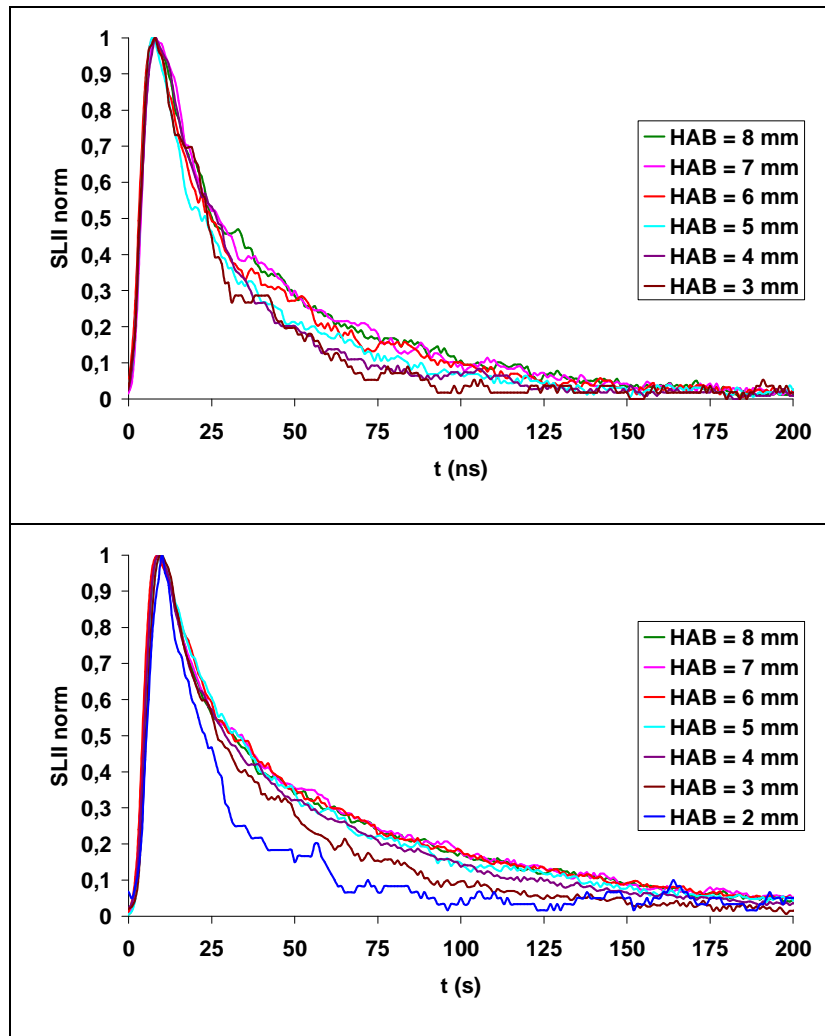


Figure 146 : Décroissances temporelles du signal LII pour différentes hauteurs dans les flammes de richesse 2.16 (haut) et 2.32 (bas) excitées avec une fluence laser de $0,32 \text{ J/cm}^2$.

On peut constater une importante augmentation de la durée de vie du signal LII entre 2 et 6 mm dans les deux flammes. Le refroidissement des suies devient de plus en plus lent à cause de l'augmentation de leur diamètre. Il est aussi remarquable de relever que les décroissances temporelles des signaux LII ne varient plus pour des hauteurs au dessus de 6 mm et ceci pour les deux richesses de flammes. On peut attribuer cela à une distribution de taille de particule primaire de suie qui n'évolue plus dans cette zone de flamme mais qui peut s'accompagner du processus d'agglomération des particules primaires.

Pour conclure, nous avons mis en place un dispositif de mesure de la fraction volumique de suie par incandescence induite par laser pour nos deux conditions de flamme. La calibration des signaux LII a été réalisée par une technique d'extinction relativement facile à mettre en œuvre dans une flamme d'éthylène plus suivie.

Les profils quantitatifs de fraction volumique de suie serviront de base de données expérimentales pour développer un code de suie basé sur la méthode des moments et permettra ainsi de tester sa capacité à prédire les profils de fraction volumique de suie.

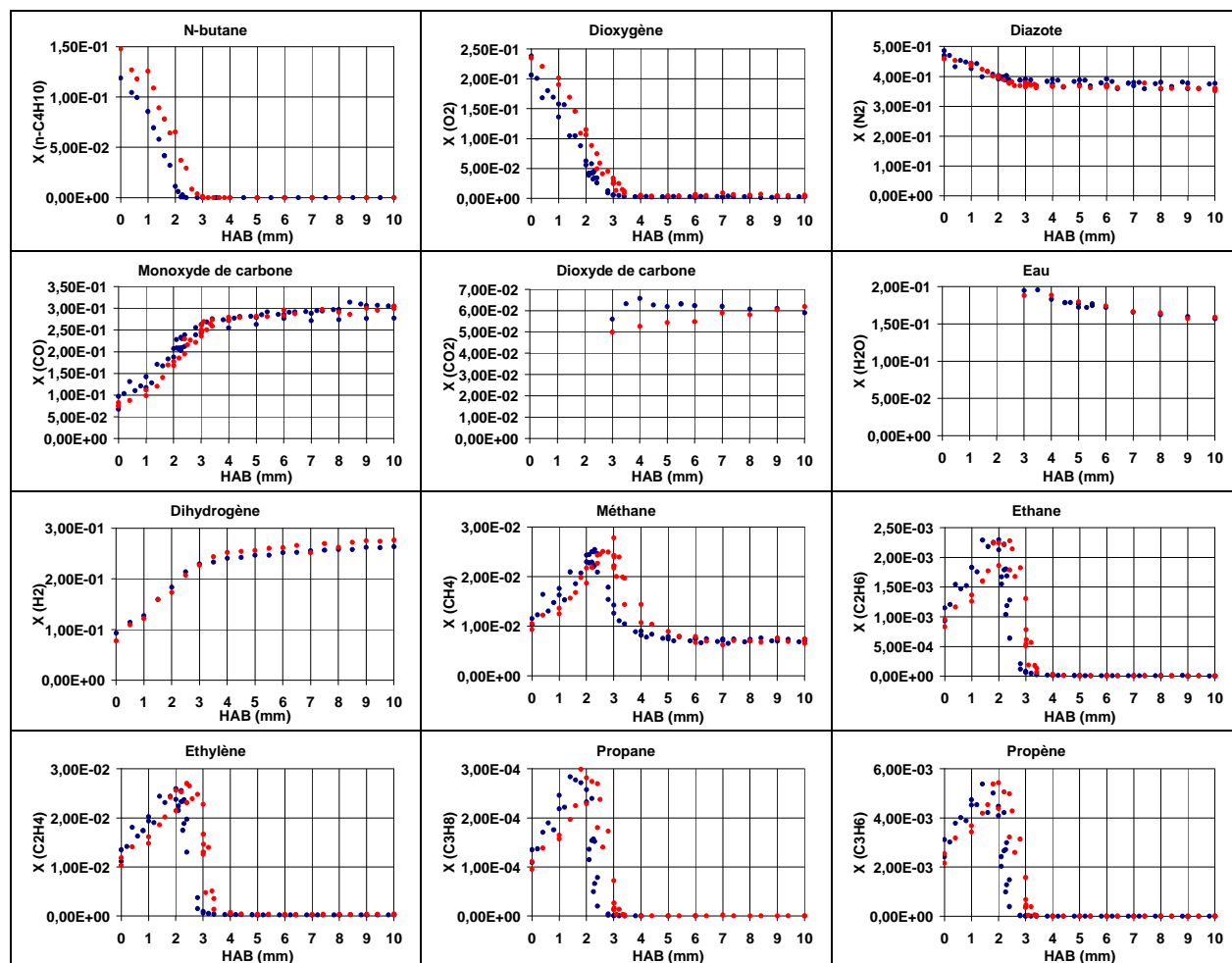
CHAPITRE VI

**Effet de la richesse sur les fractions molaires
des espèces chimiques et sur la fraction
volumique des suies**

Effet de la richesse sur les fractions molaires des espèces chimiques et sur la fraction volumique des suies

VI.1. Effet de la richesse sur les profils de fraction molaire

Afin d'étudier l'impact de la richesse sur les profils de fraction molaire des espèces gazeuses analysées dans les flammes de richesse $\Phi = 2,16$ et $\Phi = 2,32$, nous avons rassemblé sur la Figure 147, l'ensemble des profils de concentration des réactifs, des espèces intermédiaires et des produits de combustion.



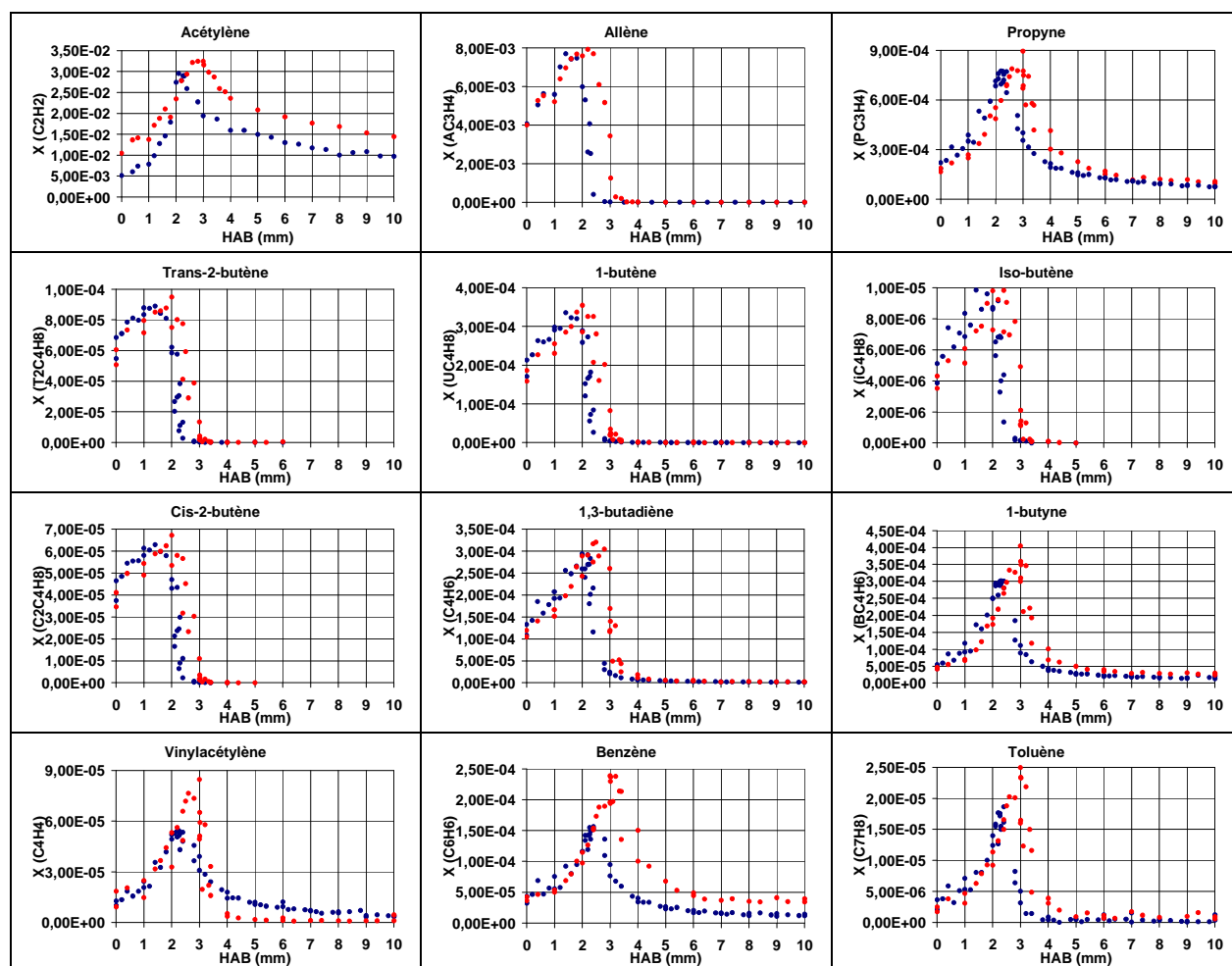


Figure 147 : Comparaison des profils expérimentaux des réactifs, des espèces intermédiaires et des produits de combustion des flammes de n-butane/O₂/N₂ de richesses 2,16 et 2,32 à pression atmosphérique.

Tout d'abord, nous pouvons constater que la vitesse de consommation des réactifs est légèrement plus lente dans le cas de la richesse de flamme la plus élevée. Les fractions molaires maximales des produits de combustion (CO, CO₂, H₂O et H₂) sont identiques dans les deux flammes. En d'autres termes, la variation de richesse n'a aucun impact sur les concentrations maximales de ces espèces gazeuses. Toutefois, on remarque que la formation du dioxyde de carbone est plus lente pour la flamme de richesse $\Phi = 2,32$. Enfin, les fractions molaires maximales des espèces intermédiaires sont décalées vers des zones plus éloignées du brûleur quand la richesse augmente. Le décalage des profils de fraction molaire des espèces analysées est dû à la diminution de la vitesse de propagation de flamme lorsque la richesse passe de 2,16 à 2,32.

Sur le plan quantitatif, les concentrations des espèces intermédiaires augmentent avec la richesse, mais ces évolutions dépendent de la nature de l'espèce. Il en est de même

pour la position de la fraction molaire maximale de l'espèce. Les fractions maximales des espèces intermédiaires et leurs positions dans la flamme sont regroupées dans le Tableau 23 pour les deux richesses.

| Espèces i | $\Phi=2,16$ | | $\Phi=2,32$ | | Ecart des Xi max (%) |
|---------------------------------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|----------------------|
| | Xi max | HAB (mm) | Xi max | HAB (mm) | |
| CH ₄ | $2,30 \cdot 10^{-02}$ | 2,00 | $2,78 \cdot 10^{-02}$ | 3,00 | 12,3 |
| C ₂ H ₂ | $3,00 \cdot 10^{-02}$ | 2,10 | $3,24 \cdot 10^{-02}$ | 2,80 | 7,70 |
| C ₂ H ₄ | $2,56 \cdot 10^{-02}$ | 2,20 | $2,70 \cdot 10^{-02}$ | 2,40 | 5,30 |
| C ₂ H ₆ | $2,29 \cdot 10^{-03}$ | 1,40 | $2,28 \cdot 10^{-03}$ | 2,40 | 0,610 |
| C ₃ H ₆ | $5,39 \cdot 10^{-03}$ | 1,40 | $5,44 \cdot 10^{-03}$ | 2,00 | 0,940 |
| C ₃ H ₈ | $2,84 \cdot 10^{-04}$ | 1,40 | $2,99 \cdot 10^{-04}$ | 1,80 | 5,15 |
| AC ₃ H ₄ | $7,70 \cdot 10^{-03}$ | 1,40 | $7,93 \cdot 10^{-03}$ | 2,20 | 2,88 |
| PC ₃ H ₄ | $7,26 \cdot 10^{-04}$ | 2,10 | $8,95 \cdot 10^{-04}$ | 3,00 | 18,8 |
| C ₄ H ₄ | $5,28 \cdot 10^{-05}$ | 2,10 | $8,46 \cdot 10^{-05}$ | 3,00 | 37,6 |
| BC ₄ H ₆ | $3,02 \cdot 10^{-04}$ | 2,20 | $4,05 \cdot 10^{-04}$ | 3,00 | 25,5 |
| C ₄ H ₆ | $2,92 \cdot 10^{-04}$ | 2,20 | $3,21 \cdot 10^{-04}$ | 2,60 | 9,00 |
| T2C ₄ H ₈ | $8,90 \cdot 10^{-05}$ | 1,40 | $9,49 \cdot 10^{-05}$ | 2,00 | 6,18 |
| C2C ₄ H ₈ | $6,29 \cdot 10^{-05}$ | 1,40 | $6,72 \cdot 10^{-05}$ | 3,00 | 6,34 |
| UC ₄ H ₈ | $3,36 \cdot 10^{-04}$ | 1,40 | $3,55 \cdot 10^{-04}$ | 2,00 | 5,57 |
| iC ₄ H ₈ | $9,85 \cdot 10^{-06}$ | 1,40 | $9,83 \cdot 10^{-06}$ | 2,40 | 0.140 |
| C ₆ H ₆ | $1,56 \cdot 10^{-04}$ | 2,40 | $2,39 \cdot 10^{-04}$ | 3,00 | 34,6 |
| C ₇ H ₈ | $1,76 \cdot 10^{-05}$ | 2,26 | $2,50 \cdot 10^{-05}$ | 3,00 | 29,5 |

Tableau 23 : Récapitulatif des fractions molaires maximales des espèces gazeuses et de leurs positions dans les flammes de richesse 2,16 et 2,32.

A partir du Tableau 23, nous pouvons observer que les concentrations des espèces intermédiaires en C4, et particulièrement le but-1-yne (BC₄H₆) et le vinylacétylène (C₄H₄), varient dans des proportions similaires à celle du benzène lorsque la richesse évolue. De plus, les positions des fractions molaires maximales de ces espèces sont atteintes aux mêmes positions que celles du benzène. Ces observations confortent les conclusions tirées de la modélisation, dont les résultats supportent la voie en C4 + C2 comme une voie possible de formation du benzène dans le cas de la combustion du n-butane.

Pour confirmer ce résultat nous avons utilisé des lois empiriques basées sur des régressions linéaires permettant de déterminer une dépendance de la richesse (Φ) et la fraction molaire maximale d'une espèce (X_i^{\max}). Ces lois empiriques proposées par Melton et al. (1998)^[159] et Melton et al. (2000)^[160] sont sous la forme :

$$X_i^{\max} = A_i \Phi^{n_i}$$

Équation 31

n_i est le facteur de sensibilité à la richesse.

D'après le Tableau 23 et en admettant la relation de Melton et al.^{[159] [160]}, nous avons déterminé les facteurs de sensibilité pour les espèces jouant un rôle clé dans la formation du premier cycle aromatique (Tableau 24).

| Espèces i | C ₂ H ₂ | AC ₃ H ₄ | PC ₃ H ₄ | C ₄ H ₄ | BC ₄ H ₆ | C ₄ H ₆ | C ₆ H ₆ |
|-----------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| n_i | 1,12 | 0,41 | 2,95 | 6,6 | 4,12 | 1,32 | 5,93 |

Tableau 24 : Valeurs des facteurs de sensibilité des fractions molaires maximales des espèces intermédiaires à la richesse

Selon le Tableau 24, nous pouvons mettre en évidence une corrélation entre les espèces en C₄ et la formation du benzène. En effet, les facteurs de sensibilité de ces espèces sont très proches, alors que ceux des espèces en C₃ sont assez éloignés. Par conséquent, la combustion du n-butane semble favorisée la voie de formation du benzène en C₄ + C₂ plutôt que la voie en C₃ + C₃. A noter que l'espèce en C₃ qui montre le facteur de sensibilité le plus élevée est le propyne, ce qui est également conforme au schéma réactionnel de ce travail. En effet, le propyne est relié au benzène via la formation de l'acétylène comme le montre les schémas réactionnels présentés sur les Figures 120 et 121.

VI.2. Effet de la richesse sur la fraction volumique de suie

Par ailleurs, les propriétés des suies sont très sensibles à la variation de la richesse. Melton et al. (1998)^[159] et Melton et al. (2000)^[160] ont aussi proposé une loi du même type établissant une dépendance de la fraction volumique de suie maximale (f_v^∞) à la richesse, de la forme :

$$f_v^\infty = A_i \Phi^{n_i}$$

Équation 32

Dans le cas de notre étude, la variation de richesse de $\Phi=2,16$ à $\Phi=2,32$, fait augmenter la fraction volumique de suie de 82,6%. En comparaison aux espèces intermédiaires, l'influence de la richesse sur la fraction volumique de suie est beaucoup plus importante et expose un facteur de sensibilité de 24,48 à une hauteur au dessus du brûleur de 9,5 mm (Tableau 25).

| Espèces | Φ | fv | HAB (mm) | Ecart des fv (%) | ni |
|---------|--------|-----------------------|----------|------------------|-------|
| Suies | 2,16 | $8,78 \cdot 10^{-09}$ | 9,5 | 82,6 | 24,48 |
| | 2,32 | $5,05 \cdot 10^{-08}$ | 9,5 | | |

Tableau 25 : Valeurs des facteurs de sensibilité de la fraction volumique de suie maximale à la richesse

A notre connaissance, une seule étude [Inal et al. (2003)^[5]] a porté sur l'influence de la richesse sur la fraction volumique de suie dans le cas de la combustion du n-butane en flamme plate de prémélange stabilisée à pression atmosphérique. Le facteur de sensibilité qui découle de cette étude est très inférieur à celui de notre étude (Tableau 26).

| Espèces | Φ | fv | ni |
|---------|--------|--------------------|------|
| Suies | 2,4 | $5 \cdot 10^{-07}$ | 8,70 |
| | 2,5 | $9 \cdot 10^{-07}$ | |
| | 2,6 | $1 \cdot 10^{-06}$ | |

Tableau 26 : Valeurs des facteurs de sensibilité de la fraction volumique de suie maximale à la richesse provenant des travaux de Inal et al. (2003)^[5]

Pour conclure, la concentration de certaines espèces augmente avec la richesse et ceci est beaucoup plus accentué dans le cas des particules de suie. Ceci peut être relié à la quantité de carbone plus abondante lorsque la richesse augmente. Lors de la combustion en milieu de plus en plus riche, la fraction molaire en espèce oxydante diminue et freine ainsi les réactions d'oxydation, ce qui a pour conséquence de déplacer l'équilibre en faveur de la formation de certaines espèces intermédiaires et des suies. Les fractions molaires maximales des HAP comme le pyrène devraient montrer une sensibilité bien plus importante vis-à-vis de la richesse.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La finalité de cette thèse avait pour but de développer un mécanisme cinétique détaillé capable de rendre compte de la formation des premiers cycles aromatiques et des espèces importantes intervenant dans le processus de leur formation dans des flammes laminaires, riches de prémélange de n-butane.

Pour cela, nous avons stabilisé deux flammes n-butane/O₂/N₂ de richesse $\phi = 2,16$ et $\phi = 2,32$ toutes deux regroupant les conditions opératoires favorables à la formation des suies. Ces flammes, dont la structure chimique a pu être étudiée expérimentalement et par modélisation, sont mono-dimensionnelles, prémélangées et stabilisées à pression atmosphérique. Les conditions de dilution des mélanges carburant/comburant/combustible sont assez proches dans les deux flammes afin d'étudier l'impact de la variation de la richesse sur la formation des suies et de leurs précurseurs.

L'analyse expérimentale des espèces stables présentes au sein de la flamme consiste tout d'abord à échantillonner les flammes par prélèvement d'un volume gazeux à l'aide d'une micro-sonde en quartz et par la suite à déterminer les profils de fraction molaire expérimentaux de ces espèces par analyse chromatographique en phase gazeuse et par spectrométrie d'absorption infrarouge. La mesure de température a été obtenue par une méthode expérimentale optique qui est la fluorescence induite par laser du monoxyde d'azote.

Expérimentalement, nous avons pu détecter 25 espèces intermédiaires dont 21 ont été identifiées. Les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires importantes jouant un rôle majeur dans la formation des premiers cycles aromatiques tels que l'acétylène, l'allène, le propyne, le but-1-yne ont pu être obtenus. Les données expérimentales ont révélé que les espèces oléfiniques étaient peu sensibles à la variation de la richesse dans nos conditions d'études alors que les maxima de fraction molaire des alcynes en C₄, considérés

comme des précurseurs du premier cycle aromatique, augmentent du même ordre de grandeur que ceux du benzène et du toluène.

Au niveau modélisation, le mécanisme cinétique développé contient 279 espèces impliquées dans 1422 réactions réversibles. Il a été élaboré à partir du mécanisme proposé pour la combustion du méthane^[1], et dont les insuffisances dans nos conditions expérimentales ont été décelées afin d'y remédier en proposant de nouveaux chemins réactionnels ou en mettant à jour ceux déjà existants. L'analyse des chemins réactionnels a permis de dessiner les différentes voies de consommation du n-butane jusqu'à la formation du benzène. Les voies de formation impliquées dans la formation du benzène sont la voie en C4 + C2 ($nC_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_6 + H$) et la voie en C3 + C3 (auto-recombinaison des radicaux propargyles C_3H_3). La voie en C4 + C2 est favorisée dans la zone du front de flamme tandis que la voie C3 + C3 a tendance à prédominer dans les gaz brûlés.

Le mécanisme développé lors de cette thèse a été confronté à trois mécanismes proposés dans la littérature (Mécanisme du Lawrence Livermore National Laboratory (Marinov et al. (1998)^[4]), Mécanisme du Clean Combustion Research Center (Wang et al (2013)^[133]), Mécanisme du Department of Mechanical and industrial Engineering (Saffaripour et al., University of Toronto (2014)^[134]). De plus, le mécanisme de cette étude a été testé sur des données expérimentales de la littérature obtenues dans différents réacteurs et dans des conditions très diverses :

- Les délais d'auto inflammation du n-butane ($0,5 \leq \phi \leq 2$ à 1,1 atm et des mélanges stœchiométriques pour des pressions de 1,2 atm et 5,3 atm).
- Les profils d'espèces obtenus en tube à choc pour des mélanges stœchiométriques à pression atmosphérique.
- Les profils d'espèces obtenus dans une flamme n-butane/O₂/Ar de richesse 1,7 et à P = 40 mbar.
- Les profils d'espèces lors de la combustion d'une flamme n-butane/O₂/Ar de richesse 2,6 à pression atmosphérique.

Le mécanisme est capable de simuler convenablement des délais d'auto inflammation obtenus en tube à choc et des profils d'espèces obtenus dans une flamme stabilisée à basse pression. Cependant, le modèle a montré ses limites concernant la prédiction des délais d'auto-inflammation du n-butane pour des pressions élevées et dans le cas de mélanges très pauvres.

La majorité des profils de fraction molaire expérimentaux sont convenablement prédits par le mécanisme développé. Des efforts complémentaires devraient être entrepris sur les espèces importantes dans la formation du premier cycle aromatique, en particulier le propyne et le but-1-yne.

Lors de ces travaux de thèse, nous avons aussi mesuré les fractions volumiques de suie pour les deux richesses des flammes par la technique d'Incandescence Induite par Laser (LII). Cette étude a eu pour but d'obtenir une base de données expérimentales sur la formation des suies lors de la combustion du n-butane. A l'inverse de la plupart des espèces chimiques gazeuses, la fraction volumique de suie a montré une très grande sensibilité à la richesse.

Par la suite, le mécanisme développé sera utilisé avec un code de suie basé sur la méthode des moments afin de tester sa capacité à prédire les profils de fraction volumique de suie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] A. El Bakali, X. Mercier, M. Wartel, F. Acevedo, I. Burns, L. Gasnot, J. F. Pauwels and P. Desgroux, *Energy* **2012**, *43*, 73-84.
- [2] R. Borghi and M. Destriau, *Combustion et les flamme*, Editions Technip, **1995**, p. 379.
- [3] J. C. Guibet, *Carburants et moteurs*, **1997**, p. 445.
- [4] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A. M. Vincitore, M. J. Castaldi, S. M. Senkan and C. F. Melius, *Combustion and Flame* **1998**, *114*, 192-213.
- [5] F. Inal, G. Tayfur, T. R. Melton and S. M. Senkan, *Fuel* **2003**, *82*, 1477-1490.
- [6] P. Oßwald, Katharina Kohse-Höinghaus, Ulf Struckmeier, et al., *Zeitschrift für Physikalische Chemie International journal of research in physical chemistry and chemical physics* **2011**, *225*, 1029-1054.
- [7] P. B. Sunderland and G. M. Faeth, *Combustion and Flame* **1996**, *105*, 132-146.
- [8] C. S. McEnally and L. D. Pfefferle, *Combustion and Flame* **1998**, *115*, 81-92.
- [9] M. Cathonnet, J. C. Boettner and H. James, *Symposium (International) on Combustion* **1981**, *18*, 903-913.
- [10] R. D. Wilk, R. S. Cohen and N. P. Cernansky, *Society* **1995**, 2285-2291.
- [11] A. Chakir, M. Cathonnet, J. C. Boettner and F. Gaillard, *Combustion Science and Technology* **1989**, *65*, 207-230.
- [12] P. Dagaut, J. Luche and M. Cathonnet, *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 712-719.
- [13] P. Dagaut, J. Luche and M. Cathonnet, *International Journal of Chemical Kinetics* **2000**, *32*, 365-377.
- [14] P. Dagaut and K. Hadj Ali, *Fuel* **2003**, *82*, 475-480.
- [15] C. Bahrini, P. Morajkar, C. Schoemaeker, O. Frottier, O. Herbinet, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc and C. Fittschen, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 19686-19698.

- [16] T. Hirasawa, C. J. Sung, A. Joshi, Z. Yang, H. Wang and C. K. Law, *Proceedings of the Combustion Institute* **2002**, 29, 1427-1434.
- [17] S. G. Davis and C. K. Law, *Combustion Science and Technology* **1998**, 140, 427-449.
- [18] K. J. Bosschaart and L. P. H. de Goey, *Combustion and Flame* **2004**, 136, 261-269.
- [19] J. Warnatz, U. Maas and R. W. Dibble, *Combustion, Springer-Verlag* **1996**.
- [20] C.M. Vagelopoulos and F. N. Egolfopoulos., *Proceedings of the Combustion Institute* **1998**, 27, 513.
- [21] P. Dirrenberger, H. Le Gall, R. Bounaceur, O. Herbinet, P.-A. Glaude, A. Konnov and F. d. r. Battin-Leclerc, *Energy & Fuels* **2011**, 25, 3875-3884.
- [22] Warnatz, *Proceedings of the Combustion Institute* **1984**, 20, 845-856.
- [23] M. Carlier, C. Corre, R. Minetti, J. F. Pauwels, M. Ribaucour and L. R. Sochet, *Symposium (International) on Combustion* **1990**, 23, 1753-1758.
- [24] W. J. Pitz and C. K. Westbrook, *Combustion and Flame* **1986**, 63, 113-133.
- [25] R. Minetti, M. Ribaucour, M. Carlier, C. Fittschen and L. R. Sochet, *Combustion and Flame* **1994**, 96, 201-211.
- [26] W. Pitz, C. Westbrook and W. Leppard, *SAE Technical Paper 881605* **1988**.
- [27] S. Kojima, *Combustion and Flame* **1994**, 99, 87-136.
- [28] F. Buda, R. Bounaceur, V. Warth, P. A. Glaude, R. Fournet and F. Battin-Leclerc, *Combustion and Flame* **2005**, 142, 170-186.
- [29] T. Ogura, Y. Nagumo, A. Miyoshi and M. Koshi, *Energy & Fuels* **2007**, 21, 130-135.
- [30] D. Healy, N. S. Donato, C. J. Aul, E. L. Petersen, C. M. Zinner, G. Bourque and H. J. Curran, *Combustion and Flame* **2010**, 157, 1526-1539.
- [31] J. Zhang, E. Hu, Z. Zhang, L. Pan and Z. Huang, *Energy & Fuels* **2013**, 27, 3480-3487.
- [32] J. D. Bittner and J. B. Howard, *Symposium (International) on Combustion* **1981**, 18, 1105-1116.

- [33] H. Wang and M. Frenklach, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11465-11489.
- [34] J. A. Miller and C. F. Melius, *Combustion and Flame* **1992**, *91*, 21-39.
- [35] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, M. J. Castaldi and S. M. Senkan, *Combustion Science and Technology* **1996**, *116-117*, 211-287.
- [36] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius and W. Tsang, *Combustion Science and Technology* **1997**, *128*, 295-342.
- [37] C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pit and S. M. Senkan, *Symposium (International) on Combustion* **1996**, *26*, 685-692.
- [38] B. Atakan, *Int. Seminar. Flame Structure* **2005**.
- [39] J. A. Cole, J. D. Bittner, J. P. Longwell and J. B. Howard, *Combustion and Flame* **1984**, *56*, 51-70.
- [40] M. Frenklach and J. Warnatz, *Combustion Science and Technology* **1987**, *51*, 265-283.
- [41] P. R. Westmoreland, A. M. Dean, J. B. Howard and J. P. Longwell, *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 8171-8180.
- [42] S.E. STEIN , J.A. WALKER, M.M. SURYAN and A. FAHR., *Proceedings of the Combustion Institute* **1990**, *23*, 85-90.
- [43] A. Lamprecht, B. Atakan and K. Kohse-Höo, *Combustion and Flame* **2000**, *122*, 483-491.
- [44] M. FRENKLACH and H. WANG., *Proceedings of the Combustion Institute* **1990**, *21*, 1559-1566.
- [45] M. FRENKLACH, D.W. CLARY, W.C. GARDINER and S. E. STEIN., *Proceedings of the Combustion Institute* **1984**, *20*, 887-901.
- [46] M. FRENKLACH, D.W. CLARY, W.C. GARDINER and S. E. STEIN., *Proceedings of the Combustion Institute* **1986**, *21*, 1067-1076.
- [47] M.J. CASTALDI, N.M. MARINOV, C.F. MELIUS, J. HUANG, S.M. SENKAN, W.J. PITZ and C. K. WESTBROOK., *Proceedings of the Combustion Institute* **1996**, *26*, 693-702.
- [48] M.B. Colket and D. J. Seery., *Proceedings of the Combustion Institute* **1994**, *25*, 883-891.

- [49] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A.E. Lutz, A.M. Vincitore and S. M. Senkan., *Proceedings of the Combustion Institute* **1998**, 27, 605-613.
- [50] H. BOCKHORN., *Soot Formation in Combustion : Mecahanisms and Models*, **1994**, p. 596.
- [51] K. HOMANN and H. WAGNER., *Dynamics of exothermicity*, **1996**, p. 376.
- [52] M. FRENKLACH and H. WANG., *Proceedings of the Combustion Institute* **1991**, 23, 1559-1566.
- [53] H. Richter, T. G. Benish, O. A. Mazyar, W. H. Green and J. B. Howard, *Proceedings of the Combustion Institute* **2000**, 28, 2609-2618.
- [54] A. D'Anna, M. Commodo, M. Sirignano, P. Minutolo and R. Pagliara, *Proceedings of the Combustion Institute* **2009**, 32, 793-801.
- [55] R. M. Fristrom and A. A. Westenberg., *Flame Structure*, **1965**, p. 424.
- [56] T. Yanagi, *Combustion and Flame* **1972**, 19, 1-9.
- [57] T. Yanagi, *Combustion and Flame* **1977**, 28, 33-44.
- [58] A. T. Hartlieb, B. Atakan and K. Kohse-Höinghaus, *Combustion and Flame* **2000**, 121, 610-624.
- [59] J. C. Biordi, C. P. Lazzara and J. F. Papp, *Combustion and Flame* **1974**, 23, 73-82.
- [60] KEE R.J., GRCAR J.F., S. M.D. and M. J.A., **1985**.
- [61] KEE R.J., RUPLEY F.M. and M. J.A., **1987**.
- [62] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. B. Bird in *Molecular Theory of Gases and Liquids Vol.* Nueva York, EUA : Wiley, **1964**.
- [63] R. J. Kee, J. Warnatz and J. A. Miller in *Fortran computer-code package for the evaluation of gas-phase viscosities, conductivities, and diffusion coefficients. [CHEMKIN], Vol.* **1983**, p. Medium: X; Size: Pages: 37.
- [64] R. J. Kee, F. M. Rupley and J. A. Miller in *CHEMKIN-II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, Vol.* Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, **1989**.
- [65] Mason E.A and M. L., *J. CHEM. KIN* **1962**, 36, 1622-1639.

- [66] F. A. LINDEMANN., *Trans Faraday Soc* **1922**, *17*, 598.
- [67] J. TROE., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 478.
- [68] A. LUTZ, R.L. KEE and J. A. MILLER. in *Senkin : a fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis*, Vol. Sandia National Laboratories, **1987**.
- [69] P. GLARBORG, R.J. KEE, J.F. GRCAR and J. A. MILLER. in *PSR : a fortran program for modeling well-stirred reactors*, Vol. Sandia National Laboratories, **1990**.
- [70] Turbiez, *Thèse, Université Lille 1, France* **1998**.
- [71] Y. Tan, P. Dagaut, M. Cathonnet and J. C. Boettner, *Combustion Science and Technology* **1994**, *103*, 133-151.
- [72] A. El Bakali, P. Dagaut, L. Pillier, P. Desgroux, J. F. Pauwels, A. Rida and P. Meunier, *Combustion and Flame* **2004**, *137*, 109-128.
- [73] A. Turbiez, A. El Bakali, J. F. Pauwels, A. Rida and P. Meunier, *Fuel* **2004**, *83*, 933-941.
- [74] G. E. Andrews and D. Bradley, *Combustion and Flame* **1972**, *18*, 133-153.
- [75] R. Günther and G. Janisch, *Combustion and Flame* **1972**, *19*, 49-53.
- [76] Norbert and Bernd, *Springer-Verlag, Berlin* **1993**, p15.
- [77] A. Burcat, A. Lifshitz, K. Scheller and G. B. Skinner, *Symposium (International) on Combustion* **1971**, *13*, 745-755.
- [78] A. Lifshitz, K. Scheller, A. Burcat and G. B. Skinner, *Combustion and Flame* **1971**, *16*, 311-321.
- [79] R. W. Crossley, E. A. Dorko, K. Scheller and A. Burcat, *Combustion and Flame* **1972**, *19*, 373-378.
- [80] Pillier L., *Thèse, Université Lille 1, France* **2003**.
- [81] P. Dagaut, F. Lecomte, S. Chevailler and M. Cathonnet, *Combustion Science and Technology* **1998**, *139*, 329-363.
- [82] Nicolle A., *Thèse, Université d'Orléans, France* **2005**.

- [83] Lefort B., *Thèse, Université Lille 1, France* **2006**.
- [84] De Ferriere S., *Thèse, Université Lille 1, France* **2008**.
- [85] L. Dupont, A. El Bakali, J.-F. Pauwels, I. Da Costa, P. Meunier and H. Richter, *Combustion and Flame* **2003**, *135*, 171-183.
- [86] A. El Bakali, L. Dupont, B. Lefort, N. Lamoureux, J. F. Pauwels and M. Montero, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 3907-3921.
- [87] A. E. Bakali, M. Ribaucour, A. Saylam, G. Vanhove, E. Therssen and J. F. Pauwels, *Fuel* **2006**, *85*, 881-895.
- [88] H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz and C. K. Westbrook, *Combustion and Flame* **1998**, *114*, 149-177.
- [89] H. Richter, S. Granata, W. H. Green and J. B. Howard, *Proceedings of the Combustion Institute* **2005**, *30*, 1397-1405.
- [90] N. I. Parsamyan, É. A. Arakelyan, V. V. Azatyan and A. B. Nalbandyan, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* **1968**, *17*, 486-490.
- [91] J. W. Sutherland, M. C. Su and J. V. Michael, *International Journal of Chemical Kinetics* **2001**, *33*, 669-684.
- [92] P. Roth and T. Just, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1979**, *83*, 577-583.
- [93] D. L. Baulch, M. Bowers, D. G. Malcolm and R. T. Tuckerman, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1986**, *15*, 465-592.
- [94] J. Warnatz, *Rate Coefficients in the C/H/O System*, Springer US, **1984**, p. 197-360.
- [95] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker and J. Warnatz, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1992**, *21*, 411-734.
- [96] P. Dagaut and F. Lecomte, *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 608-613.
- [97] H. Wang, X. You, A. V. Joshi, S. G. Davis, A. Laskin, F. N. Egolfopoulos and C. K. Law in *USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C₁-C₄ Compounds, Vol.* **2007**.

- [98] H. Wang and M. Frenklach, *Combustion and Flame* **1997**, *110*, 173-221.
- [99] H. G. Wagner and R. Zellner, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1972**, *76*, 518-525.
- [100] P. Dagaut, R. Liu, T. J. Wallington and M. J. Kurylo, *International Journal of Chemical Kinetics* **1989**, *21*, 1173-1180.
- [101] J. R. Kanofsky, D. Lucas, F. Pruss and D. Gutman, *The Journal of Physical Chemistry* **1974**, *78*, 311-316.
- [102] C. H. Wu and R. D. Kern, *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 6291-6296.
- [103] C. Douté, *Thèse, Université d'Orléans, France* **1995**, 427.
- [104] W. Tsang, *International Journal of Chemical Kinetics* **1973**, *5*, 929-946.
- [105] W. Tsang, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1991**, *20*, 221-273.
- [106] K. Norinaga and O. Deutschmann, *EUROCVI 15: Fifteenth European Conference on Chemical Vapor Deposition : Proceedings of the International Symposium*, Electrochemical Society, **2005**, p. 348-355.
- [107] H. Y. Zhang and J. T. McKinnon, *Combustion Science and Technology* **1995**, *107*, 261-300.
- [108] R. P. Lindstedt and G. Skevis, *Combustion Science and Technology* **1997**, *125*, 73-137.
- [109] J. A. Miller and C. F. Melius, *Symposium (International) on Combustion* **1989**, *22*, 1031-1039.
- [110] T. Böhlend, F. Temps and H. G. Wagner, *Proceedings of the Combustion Institute* **1986**, *21*, 841-850.
- [111] W. Tsang and R. F. Hampson, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1986**, *15*, 1087-1279.
- [112] R. J. Cvetanović, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1987**, *16*, 261-326.
- [113] J. Warnatz, H. Bockhorn, A. Möser and H. W. Wenz, *Symposium (International) on Combustion* **1982**, *19*, 197-209.

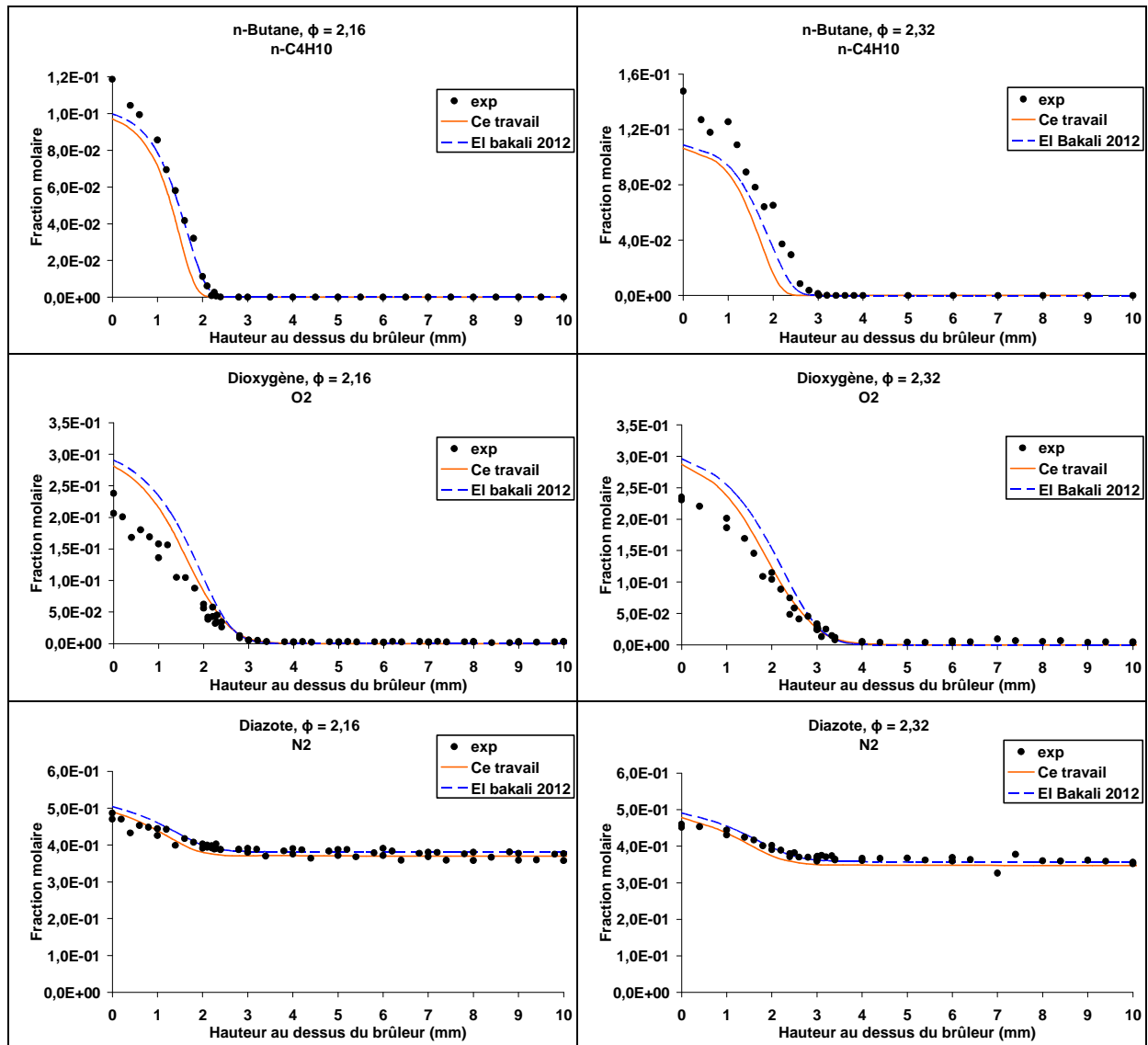
- [114] V. P. Balakhnin, Y. M. Gershenzon, V. N. Kondrat'ev and A. B. Nalbandyan, *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* **1966**, *170*, 659-662.
- [115] T. Just, P. Roth and R. Damm, *Symposium (International) on Combustion* **1977**, *16*, 961-969.
- [116] J. Vandooren and P. J. Van Tiggelen, *Symposium (International) on Combustion* **1981**, *18*, 473-483.
- [117] J.-F. Pauwels, J. V. Volponi and J. A. Miller, *Combustion Science and Technology* **1995**, *110-111*, 249-276.
- [118] J. Vandooren and P. J. Van Tiggelen, *Symposium (International) on Combustion* **1977**, *16*, 1133-1144.
- [119] A. Fahr and A. Nayak, *International Journal of Chemical Kinetics* **2000**, *32*, 118-124.
- [120] X. You, F. N. Egolfopoulos and H. Wang, *Proceedings of the Combustion Institute* **2009**, *32*, 403-410.
- [121] Y. Hidaka, T. Higashihara, N. Ninomiya, H. Masaoka, T. Nakamura and H. Kawano, *International Journal of Chemical Kinetics* **1996**, *28*, 137-151.
- [122] M. A. Weissman and S. W. Benson, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 4080-4084.
- [123] A. M. Dean, *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 4600-4608.
- [124] R. R. Baldwin and R. W. Walker, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1979**, *75*, 140-154.
- [125] T. Tanzawa and W. C. Gardiner, *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 236-239.
- [126] A. Fahr, A. Laufer, R. Klein and W. Braun, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 3218-3224.
- [127] M. Scharfe, H. J. Ederer, U. Stabel and K. Ebert, *Ger. Chem. Eng* **1985**, *8*, 119.
- [128] P. Jeffers and S. H. Bauer, *International Journal of Chemical Kinetics* **1974**, *6*, 763-771.
- [129] W. Tsang and J. A. Walker, *Symposium (International) on Combustion* **1989**, pp. 1015-1022.

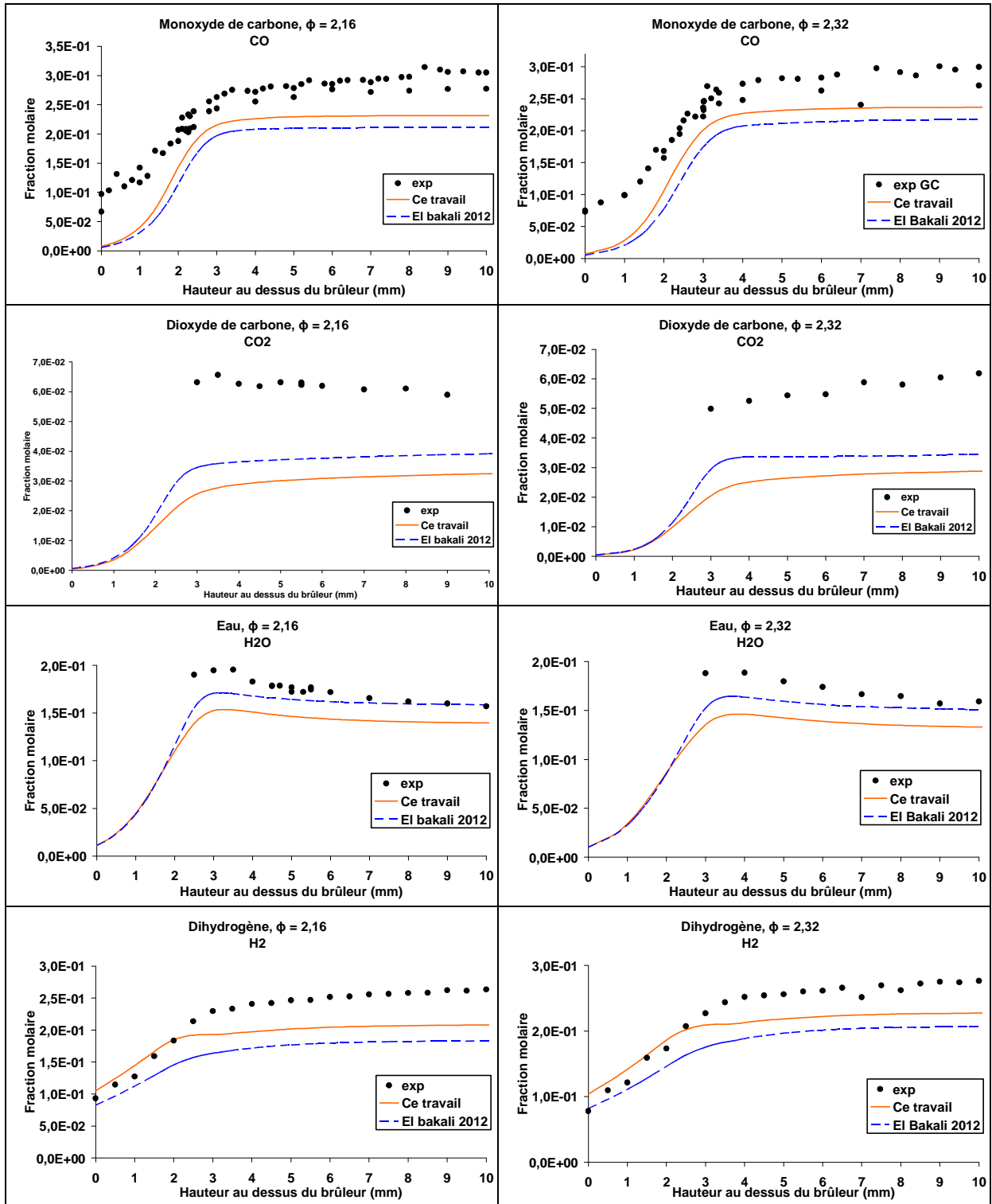
- [130] R. M. Marshall and C. E. Canosa, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1980**, 76, 846-851.
- [131] J. N. Bradley and K. O. West, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1976**, 72, 558-567.
- [132] W. Tsang, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1990**, 19, 1-68.
- [133] Y. Wang, A. Raj and S. H. Chung, *Combustion and Flame* **2013**, 160, 1667-1676.
- [134] M. Saffaripour, A. Veshkini, M. Kholghy and M. J. Thomson, *Combustion and Flame* **2014**, 161, 848-863.
- [135] R. Dobbins and H. Subramaniasivam in *Soot Precursor Particles in Flames, Vol. 59* (Ed. H. Bockhorn), Springer Berlin Heidelberg, **1994**, pp. 290-301.
- [136] P.L. Walker Jr, L.G. Austin and J. J. Tietjen, *Chemistry and Physics of Carbon* **1966**, 1, 292.
- [137] A. Liati, B. T. Brem, L. Durdina, M. Vögtli, Y. Arroyo Rojas Dasilva, P. Dimopoulos Eggenschwiler and J. Wang, *Environmental Science & Technology* **2014**, 48, 10975-10983.
- [138] I. Glassman, *Combustion*, Academic Press, San Diego, **1996**, p. 631.
- [139] R. L. Vander Wal, T. M. Ticich and A. Brock Stephens, *Combustion and Flame* **1999**, 116, 291-296.
- [140] O. I. Smith, *Progress in Energy and Combustion Science* **1981**, 7, 275-291.
- [141] T. Ishiguro, Y. Takatori and K. Akihama, *Combustion and Flame* **1997**, 108, 231-234.
- [142] A. C. Eckbreth, *Journal of Applied Physics* **1977**, 48, 4473-4479.
- [143] L. A. Melton, *Applied Optics* **1984**, 23, 2201-2208.
- [144] H. A. Michelsen, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, 118, 7012-7045.
- [145] I. Ayrancı, R. Vaillon and N. Selçuk, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2008**, 109, 349-361.
- [146] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, **2008**, p. 544.

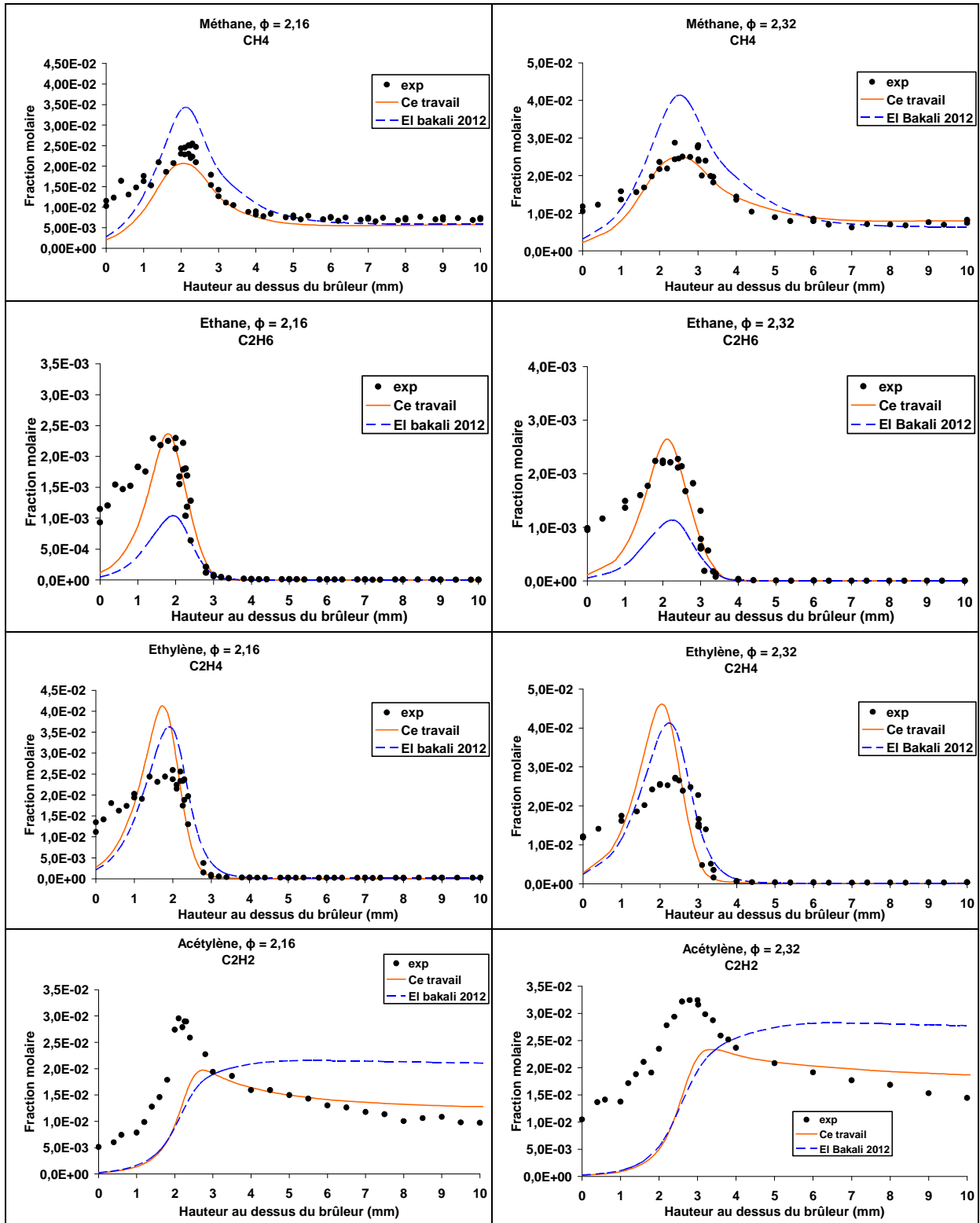
- [147] D. R. Snelling, G. J. Smallwood, R. A. Sawchuk, W. S. Neill, D. Gareau, D. J. Clavel, W. L. Chippior, F. Liu, Ö. L. Gülder and W. D. Bachalo in *In-situ real-time characterization of particulate emissions from a diesel engine exhaust by laser-induced incandescence*, Vol. SAE Technical Paper, **2000**.
- [148] B. J. McCoy and C. Y. Cha, *Chemical Engineering Science* **1974**, 29, 381-388.
- [149] A. V. Filippov and P. Roth, *Journal of Aerosol Science* **1996**, 27, Supplement 1, S699-S700.
- [150] A. V. Filippov and D. E. Rosner, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2000**, 43, 127-138.
- [151] G. J. Smallwood, D. R. Snelling, F. Liu and O. L. Gülder, *Journal of Heat Transfer* **2001**, 123, 814-818.
- [152] M. Wartel, *Thèse, Université Lille 1, France* **2011**.
- [153] D. R. Snelling, F. Liu, G. J. Smallwood and Ö. L. Gülder in *Evaluation of the Nanoscale Heat and Mass Transfer Model of the Laser-Induced Incandescence: Prediction of the Excitation Intensity*, Vol. Thirty Fourth National Heat Transfer Conference, **2000**.
- [154] H. Bladh, J. Johnsson, N. E. Olofsson, A. Bohlin and P. E. Bengtsson, *Proceedings of the Combustion Institute* **2011**, 33, 641-648.
- [155] R. Stirn, T. G. Baquet, S. Kanjarkar, W. Meier, K. P. Geigle, H. H. Grotheer, C. Wahl and M. Aigner, *Combustion Science and Technology* **2009**, 181, 329-349.
- [156] C. Schulz, B. F. Kock, M. Hofmann, H. Michelsen, S. Will, B. Bougie, R. Suntz and G. Smallwood, *Applied Physics B* **2006**, 83, 333-354.
- [157] J. Yon, R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux, A. Coppalle and K. F. Ren, *Applied Physics B* **2011**, 104, 253-271.
- [158] F. Migliorini, S. De Iuliis, F. Cignoli and G. Zizak, *Combustion and Flame* **2008**, 153, 384-393.
- [159] T. R. Melton, A. M. Vincitore and S. M. Senkan, *Symposium (International) on Combustion* **1998**, 27, 1631-1637.
- [160] T. R. Melton, F. Inal and S. M. Senkan, *Combustion and Flame* **2000**, 121, 671-678.

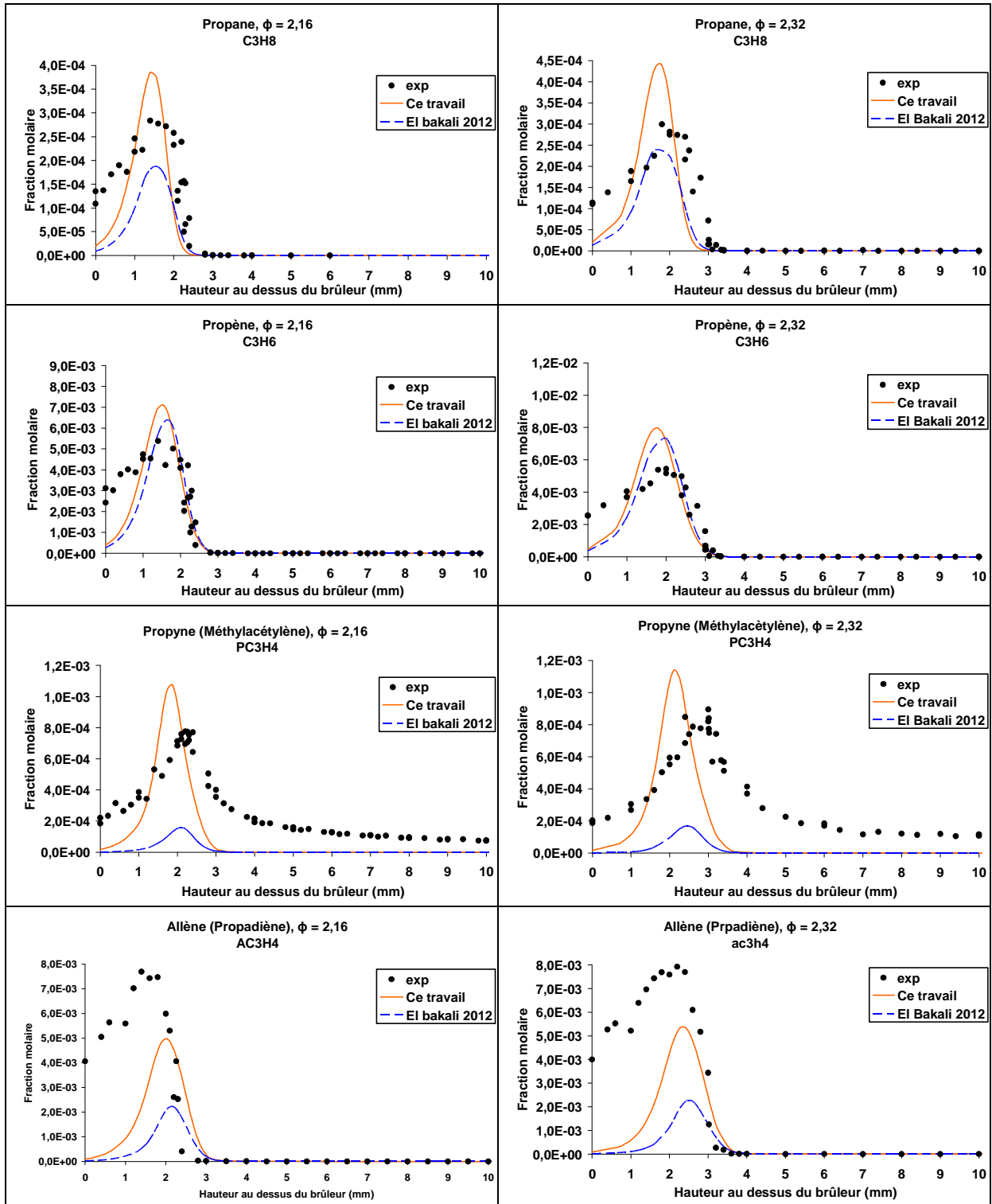
ANNEXES

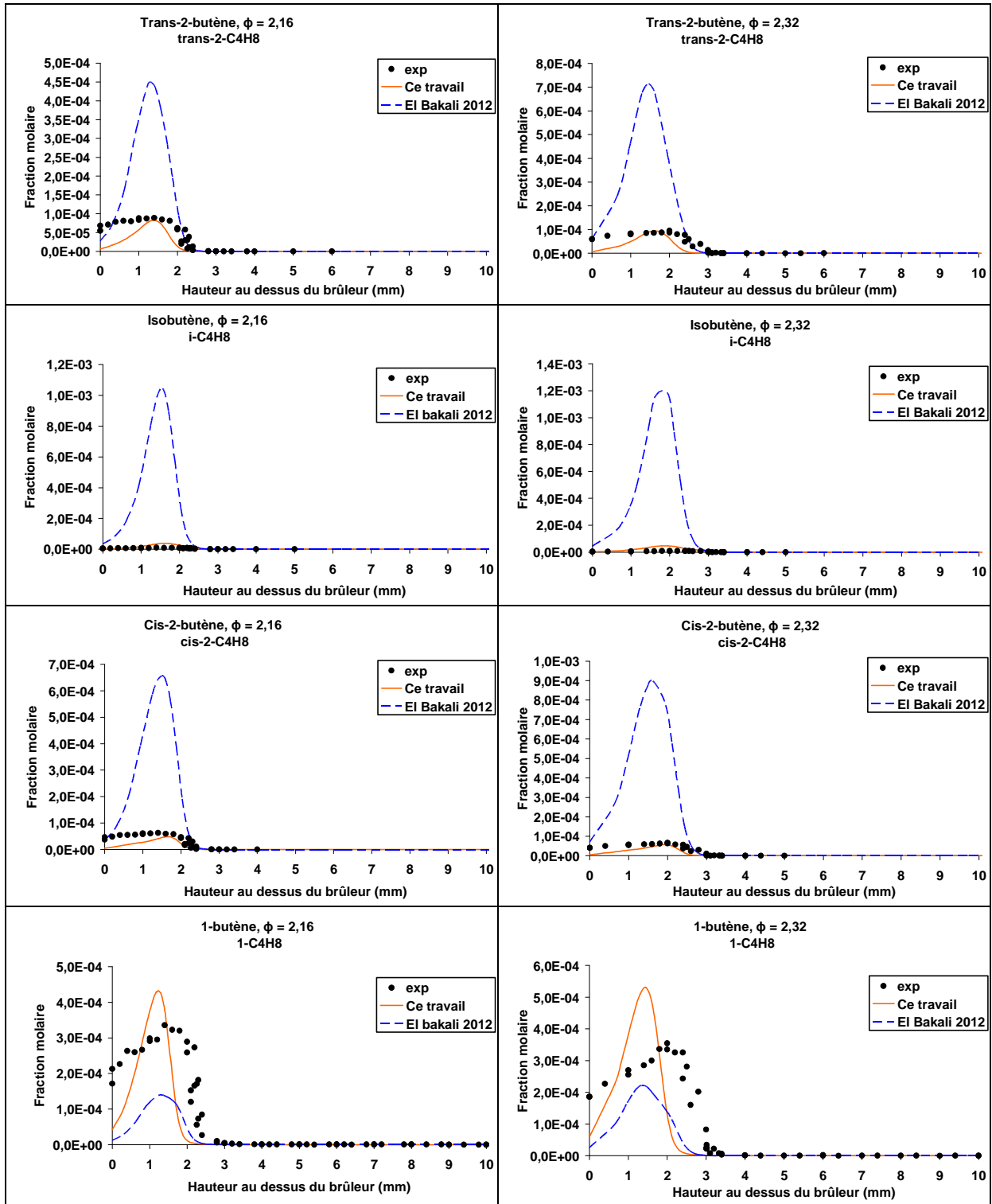
ANNEXE A.1 : Comparaison des profils d'espèces calculés par le mécanisme de référence et développé lors de cette étude

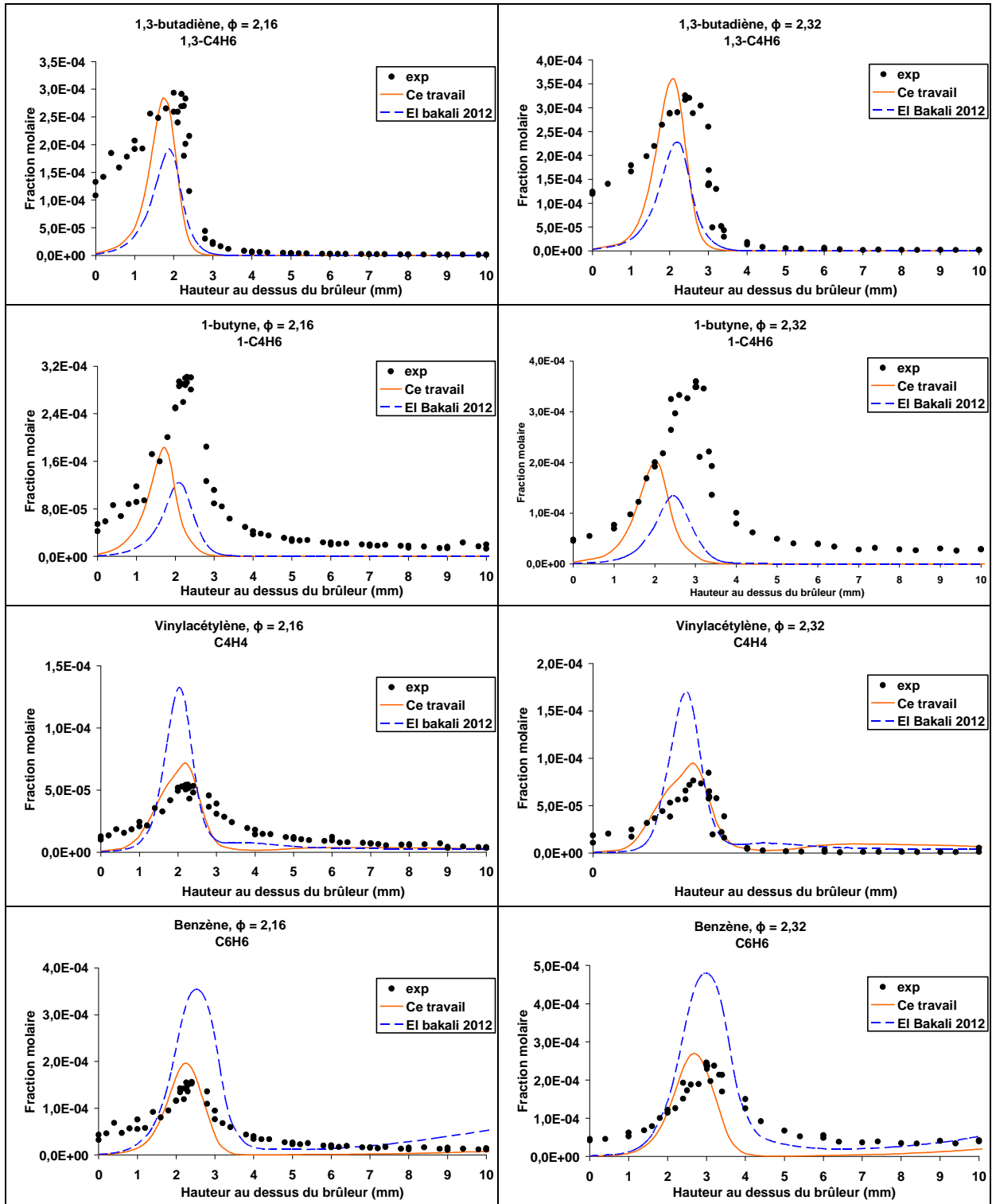












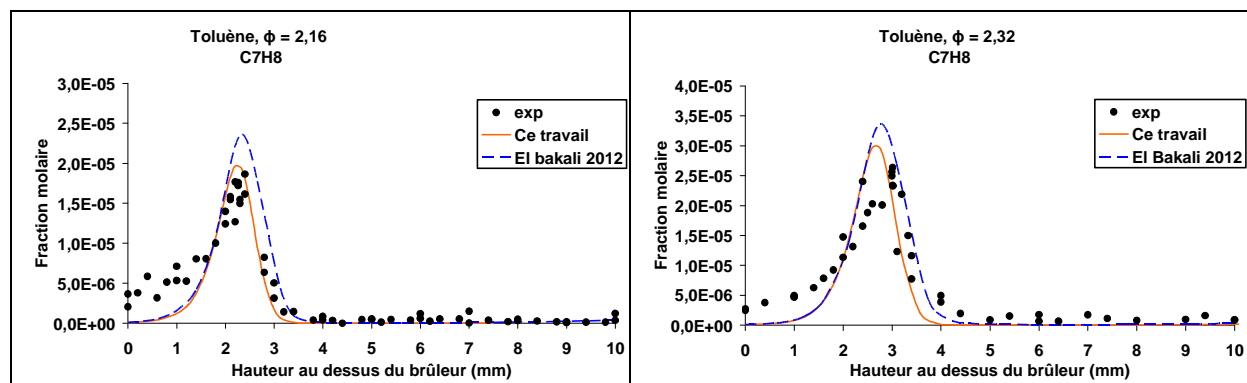


Tableau 1 : Comparaisons des profils de fractions molaires des espèces calculés par le mécanisme de référence et le mécanisme développé lors de cette étude.

ANNEXE A.2 : Oxydation des hydrocarbures à haute température

Dans cette partie, nous allons rappeler les règles réactionnelles systématiques appliquées pour décrire l'oxydation et la combustion des alcanes et des alcènes à haute température.

➤ Décomposition unimoléculaire des alcanes

La décomposition unimoléculaire d'un alcane (RH) sert comme réaction d'initiation et se compose de deux voies de réaction, l'une produisant deux radicaux alkyles et l'autre produisant un radical alkyle et un atome H.

Ces réactions décrivent la rupture d'une liaison covalente pour former deux radicaux, elles sont cinétiquement sensibles à la stabilité des radicaux impliqués, car la réaction inverse est très exothermique, c'est à dire que la combinaison radical-radical n'est pas cinétiquement activée. De plus, plusieurs chemins sont disponibles pour ce type de réaction, le chemin qui implique l'espèce chimique ayant les liaisons les plus faibles devrait être le chemin le plus rapide. Il faut donc préciser que les liaisons C-H sont généralement plus fortes que les liaisons C-C, et que les liaisons C-H primaires sont plus fortes que les liaisons C-H secondaires, elle mêmes plus fortes que les liaisons C-H tertiaires. Il en est de même pour les liaisons C-C.

➤ Abstraction des atomes H des alcanes

L'abstraction d'un atome H est l'une des types de réaction radicalaire élémentaire dans laquelle un radical est consommé tandis que l'autre est formé. Cette réaction est une rupture d'une liaison C-H par transfert d'hydrogène à un radical d'abstraction. L'abstraction d'un atome H à partir d'alcanes a lieu à la fois à basse et haute température, conduisant à la formation de radicaux alkyles.

Les coefficients de taux d'abstraction dépendront des radicaux, du type d'atome H étant prélevé (primaire, secondaire ou tertiaire) et le nombre d'atome d'hydrogène

équivalent dans le carburant. La séquence énergétiquement favorable pour l'abstraction d'un atome H est un hydrogène tertiaire, secondaire et primaire, puisque l'énergie de la liaison C-H tertiaire est inférieure à celle de la liaison C-H secondaire, qui à son tour est plus faible que celle de la liaison C-H primaire. Outre les petits radicaux actifs tels que H, O, OH, HO₂ et CH₃, il est également possible de considérer les radicaux alkylperoxy (RO₂) comme radical capable d'abstraire un atome H d'un alcane à basse température.

➤ **Décomposition des radicaux alkyles**

La décomposition des radicaux alkyles se produit par rupture d'une liaison en position β au site radicalaire (β-Scission). La décomposition donne lieu à la régénération de radicaux alkyles et à la production de molécules avec une double liaison impliquant l'atome de carbone qui était le centre radicalaire. Deux voies peuvent être prises en compte; la première produisant des alcènes et des atomes H, et la seconde donnant des petits alcènes et des petits radicaux alkyles.

La décomposition du radical alkyle est seulement importante à des températures relativement élevées (T > 900K) ; à plus faible température, l'addition des radicaux alkyles à l'oxygène moléculaire est plus rapide que la β-scission. Cela est dû au fait que la décomposition des radicaux alkyles a une énergie d'activation relativement élevée, alors que l'addition des radicaux alkyles à l'oxygène moléculaire n'a pas de barrière énergétique.

➤ **Isomérisation des radicaux alkyles**

L'isomérisation des radicaux alkyles est une des nombreuses voies de réaction possibles pour le radical alkyle. Dans cette réaction, le radical alkyle transfère un atome H d'un site à un autre site radicalaire, ce qui donne un nouveau site radicalaire à la position à laquelle se situait l'atome H avant le transfert.

Les coefficients de vitesse dépendront du type d'atome H prélevé (primaire, secondaire ou tertiaire) et le nombre d'atomes H équivalents disponibles.

➤ **Oxydation des radicaux alkyles pour former des alcènes**

La réaction d'un radical alkyle avec l'oxygène produit de nombreuses voies de réaction. La plupart de ces voies peuvent être représentées par l'addition de radicaux alkyles

à l'oxygène moléculaire pour produire des radicaux alkylperoxy (RO_2), n'ayant pas de barrière d'énergie. Cette réaction est effectivement irréversible et a une énergie d'activation significative qui conduit à la formation d'alcènes conjugués et au radical HO_2 (radical hydroperoxy).

Les coefficients de vitesse de réaction dépendent du type d'atome H transféré à l'oxygène moléculaire et du nombre d'atomes H équivalent disponibles. Avec l'augmentation de la température au sein d'un régime intermédiaire ($750 \text{ K} < T < 900 \text{ K}$), la réaction des radicaux alkyles avec O_2 , pour produire le radical alkylperoxy, procède dans le sens inverse et cela accélère la production des alcènes, ce qui augmente le rendement des alcènes.

➤ Abstraction des atomes H allyliques

Trois types d'atome H peuvent être transférés à partir de l'alcène (Figure 1). Le premier est l'abstraction d'atomes d'hydrogènes allyliques. Les atomes d'hydrogènes, qui sont liés à un atome de carbone à côté d'une double liaison, sont appelés atomes H allyliques. Ils peuvent être primaires, s'ils sont liés à un atome de carbone relié à deux atomes d'hydrogènes ; d'autres, secondaires, si reliés à un atome de carbone lié à un autre atome H et tertiaires, s'ils sont connectés à un atome de carbone lié à aucun autre atome H. L'abstraction d'un atome H allylique conduit à la formation d'un radical stabilisé par résonance. Ce radical subit une β -scission pour donner par exemple le but-1,3-diène.

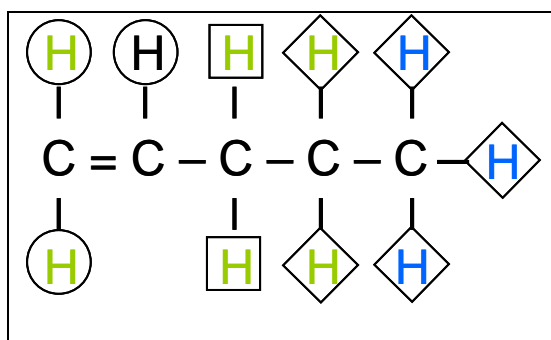


Figure 1 : Différents types d'atomes d'hydrogènes pouvant être abstrait dans la molécule 1-pentène.

Les losanges représentent les atomes H alkyles, les carrés sont les atomes H allyliques et les cercles sont les atomes H vinyliques ; Les atomes H primaires sont en bleu, le vert indique les atomes H secondaires, et les atomes H tertiaires sont en noir.

Les constantes de vitesse dépendent du type d'atome H allylique et le nombre d'atomes H équivalent disponibles.

➤ **Abstraction des atomes H vinyliques**

Les atomes H vinyliques sont des atomes d'hydrogène liés à un atome de carbone comportant une double liaison. Il n'y a que deux types d'atome H vinylique: secondaire si l'atome de carbone est lié à un autre atome H et tertiaire s'il est relié à un atome de carbone lié à aucun autre atome H. L'abstraction d'un atome H vinylique conduit à la formation d'un radical vinylique, qui à son tour va subir une décomposition pour produire, par exemple, l'acétylène ou allène. L'abstraction d'un atome H vinylique est plus difficile que l'abstraction d'un atome H allylique.

Les coefficients de vitesse dépendent du type d'atome H vinylique et le nombre d'atomes H équivalent disponibles.

➤ **Abstraction des atomes H alkyliques**

C'est le troisième type d'atome H pouvant être transféré à partir d'un alcène. Les atomes H liés à un atome de carbone lié à deux autres atomes H sont primaires. Les atomes H liés à un atome de carbone lié à un autre atome H sont secondaires. Si aucun autre atome H est lié à un atome de carbone, auquel cet atome H est lié, cet atome H est appelé tertiaire. Cette abstraction d'atome H joue un rôle important dans le cas des alcènes de grande taille et conduit à la formation de produits spécifiques observés expérimentalement, comme les dialcènes.

➤ **Ajout d'atomes d'hydrogènes sur une double liaison**

L'addition d'un radical sur une double liaison est très exothermique. On peut considérer que la réaction d'addition d'un atome H sur une double liaison est la réaction inverse de la décomposition d'un radical alkyle à la position β d'un site radicalaire.

➤ **Ajout de radicaux CH₃ sur une double liaison**

L'ajout d'un radical CH₃ sur une double liaison d'un alcène est considéré comme la réaction inverse de la décomposition d'un radical alkyle.

➤ **Ajout d'atomes O sur une double liaison**

Cette réaction conduit à la formation d'un radical cétyle et d'un petit radical alkyle.

➤ **Ajout de radicaux OH sur une double liaison**

Cette réaction conduit à la formation d'un aldéhyde ou d'une cétone.

➤ **Ajout de radicaux HO₂ sur les doubles liaisons**

L'ajout de radicaux HO₂ sur une double liaison d'un alcène conduit à la formation d'un radical alkyle hydroperoxydé, R'OOH, qui à son tour se décompose pour former un éther cyclique, un aldéhyde ou une cétone.

➤ **Réaction rétro-ène**

Une réaction rétro-ène, est une réaction de déplacement d'hydrogène suivie par une dissociation. Elle conduit à la formation de deux petits alcènes.

Un exemple de cette réaction est la réaction du hept-1-ène qui produira le but-1-ène et le propène.

➤ **Isomérisation des radicaux alcényles**

L'isomérisation des radicaux alcényles, donne une stabilité des radicaux allyliques par résonance. L'isomérisation la plus rapide est celle impliquant des états de transitions cycliques contenant cinq ou six atomes. A 1100 K l'isomérisation des radicaux alcényles donnant des radicaux allyliques est environ 5 à 10 fois plus rapide que la β-scission.

➤ **Décomposition des radicaux allyliques**

La décomposition des radicaux allyliques se produit par rupture d'une liaison en β position du site radicalaire (β -Scission). Cela conduit à la formation de dialcènes.

➤ **Décomposition des radicaux vinyliques**

La décomposition des radicaux vinyliques se sépare en deux voies: rupture d'une liaison en β position du site radicalaire (β -scission) pour produire des dialcènes, ou pour engendrer des alcynes.

➤ **Décomposition de radicaux alcényles**

Une autre réaction du radical alcényle que l'isomérisation, est la décomposition. La décomposition devient significative si l'isomérisation du radical alcényle n'est pas possible, par exemple, quand l'alcène est petit. Cette décomposition se fait par β -scission donnant un dialcène et un radical alkyle, ou un alcène et un petit radical alcényle.

ANNEXE A.3 : Etablissement des profils de température des flammes par Fluorescence Induite par Laser (LIF) du radical NO (Monoxyde d'azote)

La mesure de température au sein des flammes riches de prémélange de n-butane stabilisées à pression atmosphérique a été réalisée au sein du laboratoire PC2A par Pascale Desgroux par la technique de fluorescence induite par laser appliquée à l'espèce NO. Cette méthode est assez répandue dans la littérature. La plupart des applications ont été réalisées dans des flammes non suitées y compris au laboratoire PC2A^[1]. Très peu d'articles ont démontré le potentiel de cette technique dans les flammes suitées^[2].

Dans cette annexe nous énonçons les principaux principes de la technique thermométrie LIF ainsi qu'une description du dispositif expérimental.

A.2.1. Mesures de température par LIF

La population relative des différents niveaux d'énergies (rotationnelle, vibrationnelle et électronique) d'un atome ou d'une molécule dépend de la température et est régie par la loi de Boltzmann. Par conséquent, une méthode de mesure capable de sonder la population d'un ou de plusieurs états peut en principe être utilisée pour mesurer la température, c'est le cas de la LIF.

L'utilisation du monoxyde d'azote NO comme traceur pour les mesures de température par LIF offre un certain nombre d'avantages d'un point de vue diagnostic. En effet, la spectroscopie du NO est très bien connue. Sa section efficace d'absorption et son rendement de fluorescence sont élevés, ce qui permet d'obtenir des spectres d'excitation de fluorescence avec un bon rapport signal sur bruit. Par ailleurs, il a été démontré que son rendement quantique de fluorescence, qui est une fonction du quenching (taux de collision),

était très peu dépendant du choix du niveau rotationnel J'' de départ^[3]. La transformation d'un spectre d'excitation de fluorescence du NO comportant plusieurs niveaux rotationnels en évolution relative des populations rotationnelles sur ces mêmes niveaux est donc assez directe.

Enfin, NO peut être facilementensemencé dans des flammes de laboratoire pour effectuer des mesures de température. Il s'est avéré au cours de cette étude que la réactivité du NO en présence de suie était suffisamment faible pour que sa détection soit faisable tout le long de la flamme, ce qui n'aurait pas été le cas avec le radical OH, une espèce également utilisée pour la thermométrie par LIF.

La détermination de la température peut être obtenue par deux méthodes d'exploitation des spectres expérimentaux.

La première consiste à utiliser les droites de Boltzmann. C'est une méthode qui peut être utilisée lorsque les différentes transitions excitées de l'espèce NO sont bien isolées et séparées les unes des autres et qui s'appuie sur la mesure du pic d'intensité de chaque transition. Lorsque les transitions ne sont pas assez bien séparées ou se chevauchent, il devient nécessaire d'utiliser une méthode qui se base sur la comparaison des spectres expérimentaux et spectres simulés à différentes températures.

A.2.1.1. Méthode de détermination de la température par la droite de Boltzmann

La température du milieu est obtenue à partir de la loi de Boltzmann basée sur l'équilibre thermodynamique local du milieu. L'équation liant la population $N_{J''}$ d'un niveau rotationnel J'' de l'état fondamental à la population totale N_T est donnée par :

$$N_{J''} = \frac{N_T}{Z_T} g_{J''} \exp\left(-\frac{E_{J''}}{kT}\right)$$

Équation 1

Avec :

Z_T : fonction de partition totale.

$E_{J''}$: énergie totale de l'état fondamental (cm^{-1})

k : constante de Boltzmann (J.K^{-1})

T : température du milieu (K^{-1})

Le signal de fluorescence $S_{J''J'}$ issu de l'excitation d'une transition rovibronique entre l'état fondamental (nombre quantique rotationnel J'') et l'état électronique excité (nombre quantique rotationnel J') est donné par la relation suivante dans l'hypothèse d'un régime de fluorescence stationnaire et linéaire en énergie^[4].

$$S_{J''J'} = \frac{G\Omega V}{4\pi} \cdot N_{J''} \cdot B_{J''J'} \cdot U_\nu \cdot \phi_{J''J'}$$

Équation 2

Avec $\phi_{J''J'}$: Rendement quantique de fluorescence suite à l'excitation $J' \leftarrow J''$.

U_ν : Densité spectrale d'énergie du laser.

En intégrant l'expression de Boltzmann dans l'Équation 2, on obtient :

$$S_{J''J'} = \frac{G\Omega V}{4\pi} \cdot \frac{N_T}{Z_T} \cdot g_{J''} \cdot \exp\left(-\frac{E_{J''}}{kT}\right) \cdot B_{J''J'} \cdot U_\nu \cdot \phi_{J''J'}$$

Équation 3

Si on trace le logarithme népérien du signal de fluorescence en fonction de l'énergie rotationnelle du niveau fondamental $E_{J''}$, on obtient une droite dite droite de Boltzmann dont la pente ($-k/T$) permet de déterminer la température du milieu. Cette relation est exprimée par l'équation suivante :

$$\text{Ln}\left(\frac{S_{J''J'}}{B_{J''J'} \cdot g_{J''} \cdot U_\nu} \cdot \phi_{J''J'}\right) = K - \frac{E_{J''}}{kT}$$

Équation 4

Rappelons que dans le cas de NO, $\phi_{J''J'}$ est constant et peut être intégré dans la constante K.

A.2.1.2. Méthode de détermination de la température par comparaison des spectres expérimentaux/simulés

Il est possible de remonter à la mesure de température en se basant sur la comparaison des spectres expérimentaux obtenus avec des spectres simulés. Le programme

LIFBASE^[5], dans lequel la résolution instrumentale et les formes de raies sont introduites, permet d'établir un panel complet de spectres simulés avec un pas de 20 K.

Le programme LIFBASE ne prend pas en compte le rendement quantique dans le calcul de simulation de spectre. Ceci est sans conséquence dans le cas du monoxyde d'azote qui ne présente pas de variation du rendement quantique avec le niveau rotationnel excité. Enfin, la détermination de la température par comparaison des spectres expérimentaux et simulés est rendue possible en utilisant un programme écrit sous LABVIEW. Celui-ci permet de définir la meilleure correspondance entre le spectre expérimental et le spectre simulé en utilisant la méthode des moindres carrés.

A.2.2. Dispositif expérimental de mesure de température par LIF sur NO

Le dispositif expérimental est composé de trois parties :

- Le système d'excitation
- Le brûleur atmosphérique à flamme plate
- Le système de collection

Une illustration de l'ensemble de dispositif de mesure de température est montrée Figure 2.

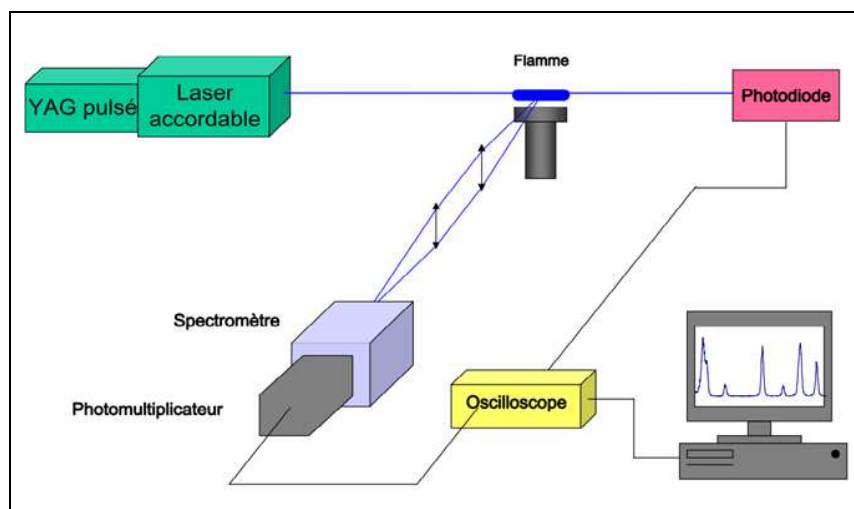


Figure 2 : Dispositif expérimental de mesure de température par LIF dans une flamme à pression atmosphérique.

A.2.2.1. Système d'excitation

Le monoxyde d'azote a été excité dans la bande (A-X) (0-0) située autour de 226 nm. La source d'excitation utilisée dans cette étude est un laser à colorant accordable pompé par un laser Nd : YAG à 1064 nm. Le laser que nous utilisons a une fréquence d'impulsion de 10 Hz. Par la suite le faisceau à 1064 nm est doublé en fréquence par un cristal doubleurs permettant l'obtention d'un faisceau vert (532 nm) appelé deuxième harmonique.

La seconde harmonique obtenue pompe le laser à colorant. Le colorant est constitué d'un mélange Rh 610 + Rh 590 et permet suite au pompage par le rayonnement à 532 nm d'obtenir un rayonnement laser à 572 nm. Par la suite, la longueur d'onde à 572 nm est doublée en fréquence pour obtenir un faisceau à 286 nm. Enfin, le 286 nm est mixé avec le résiduel du fondamental (1064 nm) afin d'obtenir la longueur d'onde d'excitation du monoxyde d'azote qui est de 226 nm.

En sortie de colorant, la longueur d'onde d'excitation désirée (226 nm) est séparée des autres longueurs d'onde par un système constitué de quatre prismes Pellin-Broca (PB). Le faisceau est ensuite acheminé vers la flamme, en passant par un atténuateur d'énergie. L'axe de la collection est à 90° de l'axe de laser, dans le même plan parallèle à la surface du brûleur. Une photodiode (PhD) est placée en aval du brûleur pour détecter le rayon laser en sortie de flamme. Elle permet le contrôle d'énergie du laser et permet le déclenchement de l'acquisition du signal de fluorescence par l'oscilloscope.

Le Tableau 2 regroupe l'ensemble des caractéristiques techniques utilisées pour cette mesure de température.

| Espèce | NO |
|-------------------------------|-----------------|
| Colorant | Rh 610 + Rh 590 |
| $\lambda_{\text{excitation}}$ | 226 nm |
| $\lambda_{\text{collection}}$ | 245 ± 4.5 nm |
| Énergie d'excitation | 100 µJ |
| Focalisation | Non |

Tableau 2 : Caractéristiques de l'étude de mesure de température su NO

Le brûleur que nous avons utilisé pour la mesure de température est le même qui a été utilisé pour les analyses de structure de flamme. Les modifications apportées sont que l'enceinte en quartz a été enlevée pour permettre de laisser l'accès disponible au faisceau laser et que la mesure de température a été réalisée sans présence de microsonde. Le brûleur a été disposé sur une vis micrométrique afin de pouvoir sonder la flamme par le laser à différentes hauteurs par rapport au brûleur.

A.2.2.2. Système de collection

Le signal de fluorescence est collecté à angle droit par rapport à l'axe laser et est focalisé par un système de deux lentilles sphériques de focale $f = 20$ cm sur la fente d'entrée d'un monochromateur. Les largeurs des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur permettent d'ajuster la bande passante spectrale de collection et la résolution spectrale. Les fentes ont été réglées afin d'obtenir une bande passante de 9 nm centrée à 245 nm.

Le signal issu du monochromateur, est ensuite détecté puis amplifié par un photomultiplicateur « Philips XP2020Q » (détecteur dans l'UV) alimenté par un générateur haute tension. Le signal amplifié est ensuite enregistré par l'intermédiaire d'un oscilloscope qui se déclenche au moment où la photodiode placée à la sortie de flamme reçoit un signal. L'oscilloscope permet l'acquisition simultanée du signal de fluorescence et du signal délivré par la photodiode. Les signaux issus de l'oscilloscope sont transférés en temps réel à un ordinateur permettant ainsi de réaliser l'acquisition de spectres. Le laser peut aussi être piloté par ordinateur, ce qui offre la possibilité de contrôler le défilement en longueur d'onde du laser.

A.2.3. Exemple de comparaison des spectres expérimentaux et simulés

La Figure 3 donne une illustration de la comparaison entre le spectre LIF expérimental à une hauteur au dessus du brûleur de 9 mm dans la flamme de n-butane de richesse 2,32 et celui simulé à 1660 K correspondant au meilleur ajustement de la température à cette hauteur. Le spectre en noir correspond au spectre expérimental et le spectre rouge correspond au spectre simulé.

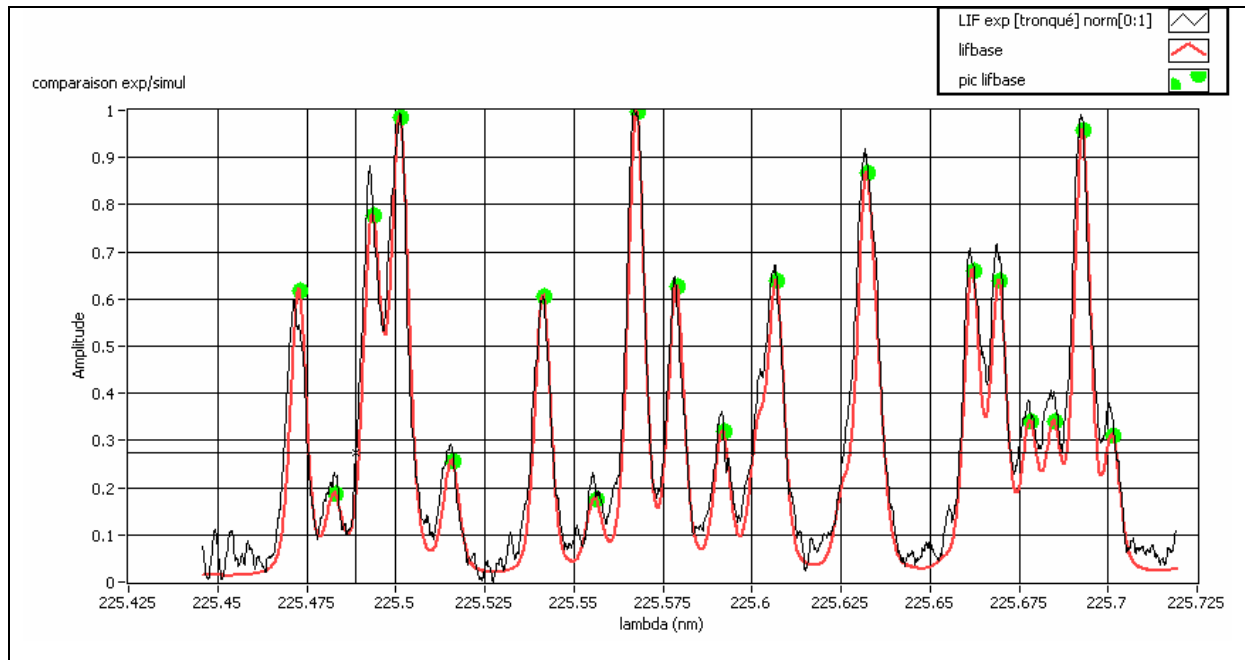


Figure 3 : Comparaison entre spectre expérimental mesuré dans la flamme de n-butane de richesse 2,32 et le spectre simulé.

ANNEXE A.4 : Mécanisme de combustion du n-butane en flamme riche laminaire de prémélange à pression atmosphérique

CHEMKIN INTERPRETER OUTPUT: CHEMKIN-II Version 3.0 Jun. 1991

DOUBLE PRECISION

| ELEMENTS CONSIDERED | | ATOMIC WEIGHT | | | | | | | | |
|-----------------------------------|--------|---------------|----------|----------|--------|---------|---|---|---|---|
| ----- | | ----- | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| 1. | C | 12.0112 | | | | | | | | |
| 2. | H | 1.00797 | | | | | | | | |
| 3. | O | 15.9994 | | | | | | | | |
| 4. | N | 14.0067 | | | | | | | | |
| 5. | AR | 39.9480 | | | | | | | | |
| ----- | | | | | | | | | | |
| C | | | | | | | | | | |
| P H | | | | | | | | | | |
| H A | | | | | | | | | | |
| A R | | | | | | | | | | |
| S G MOLECULAR TEMPERATURE ELEMENT | | | | | | | | | | |
| SPECIES COUNT | | E E WEIGHT | | LOW HIGH | | C H O N | | | | |
| CONSIDERED | | | | | | | | | | |
| AR | | | | | | | | | | |
| ----- | | | | | | | | | | |
| 1. | CH4 | G 0 | 16.04303 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 2. | C2H6 | G 0 | 30.07012 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 3. | C2H2 | G 0 | 26.03824 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 4. | C2H4 | G 0 | 28.05418 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 5. | C3H6 | G 0 | 42.08127 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 6. | C3H8 | G 0 | 44.09721 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 7. | O2 | G 0 | 31.99880 | 300.0 | 5000.0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 8. | H2 | G 0 | 2.01594 | 300.0 | 5000.0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 9. | CO | G 0 | 28.01055 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 10. | CO2 | G 0 | 44.00995 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 11. | H | G 0 | 1.00797 | 300.0 | 5000.0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 12. | O | G 0 | 15.99940 | 300.0 | 5000.0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 13. | OH | G 0 | 17.00737 | 300.0 | 5000.0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 14. | HO2 | G 0 | 33.00677 | 300.0 | 5000.0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 |
| 15. | H2O | G 0 | 18.01534 | 300.0 | 5000.0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| 16. | H2O2 | G 0 | 34.01474 | 300.0 | 5000.0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| 17. | HCO | G 0 | 29.01852 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 18. | CH3 | G 0 | 15.03506 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 19. | CH2O | G 0 | 30.02649 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| 20. | C2H5 | G 0 | 29.06215 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 21. | CH2 | G 0 | 14.02709 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 22. | CH3O | G 0 | 31.03446 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 3 | 1 | 0 | 0 |
| 23. | CH2OH | G 0 | 31.03446 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 3 | 1 | 0 | 0 |
| 24. | C3H3 | G 0 | 39.05736 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 25. | iC3H7 | G 0 | 43.08924 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 26. | nC3H7 | G 0 | 43.08924 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 27. | C6H5O | G 0 | 93.10615 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 5 | 1 | 0 | 0 |
| 28. | C2H3 | G 0 | 27.04621 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 29. | CH3OH | G 0 | 32.04243 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 4 | 1 | 0 | 0 |
| 30. | CH3HCO | G 0 | 44.05358 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 4 | 1 | 0 | 0 |
| 31. | C2H4O | G 0 | 44.05358 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 4 | 1 | 0 | 0 |
| 32. | C4H6 | G 0 | 54.09242 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 33. | C2H | G 0 | 25.03027 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 34. | CH2CO | G 0 | 42.03764 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| 35. | HCCO | G 0 | 41.02967 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 36. | SC3H5 | G 0 | 41.07330 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 37. | PC3H4 | G 0 | 40.06533 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 38. | AC3H5 | G 0 | 41.07330 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 39. | AC3H4 | G 0 | 40.06533 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 40. | CH3CO | G 0 | 43.04561 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 3 | 1 | 0 | 0 |
| 41. | TC3H5 | G 0 | 41.07330 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 42. | C3H6O | G 0 | 58.08067 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 6 | 1 | 0 | 0 |
| 43. | C3H2 | G 0 | 38.04939 | 300.0 | 5000.0 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 44. | iC4H3 | G 0 | 51.06851 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 45. | nC4H3 | G 0 | 51.06851 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 46. | C4H2 | G 0 | 50.06054 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 47. | C4H7_3 | G 0 | 55.10039 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 48. | UC4H8 | G 0 | 56.10836 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 49. | T2C4H8 | G 0 | 56.10836 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 50. | C2C4H8 | G 0 | 56.10836 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 51. | iC4H5 | G 0 | 53.08445 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 52. | nC4H5 | G 0 | 53.08445 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 53. | C4H | G 0 | 49.05257 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | | |
|------|----------|-----|-----------|-------|--------|---|----|---|---|---|
| 54. | C6H6 | G 0 | 78.11472 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 55. | SCH2 | G 0 | 14.02709 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 56. | C6H5 | G 0 | 77.10675 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 57. | C2O | G 0 | 40.02170 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 58. | C4H4 | G 0 | 52.07648 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 59. | H2C4O | G 0 | 66.05994 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| 60. | C2 | G 0 | 24.02230 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 61. | C2H2OH | G 0 | 43.04561 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 3 | 1 | 0 | 0 |
| 62. | CH | G 0 | 13.01912 | 300.0 | 5000.0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 63. | HCCOH | G 0 | 42.03764 | 300.0 | 5000.0 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| 64. | nC4H10 | G 0 | 58.12430 | 500.0 | 3500.0 | 4 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 65. | iC4H10 | G 0 | 58.12430 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 66. | nC5H12 | G 0 | 72.15139 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 67. | iC5H12 | G 0 | 72.15139 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 68. | nC6H14 | G 0 | 86.17848 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 14 | 0 | 0 | 0 |
| 69. | PC4H9 | G 0 | 57.11633 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 70. | SC4H9 | G 0 | 57.11633 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 71. | IC4H9 | G 0 | 57.11633 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 72. | TC4H9 | G 0 | 57.11633 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 73. | iC4H8 | G 0 | 56.10836 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 74. | IC4H7 | G 0 | 55.10039 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 75. | C5H11_1 | G 0 | 71.14342 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 76. | C5H11_2 | G 0 | 71.14342 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 77. | C5H11_3 | G 0 | 71.14342 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 78. | C5H10_1 | G 0 | 70.13545 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 79. | C5H10_2 | G 0 | 70.13545 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 80. | C5H9_1 | G 0 | 69.12748 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 81. | iC5H11_1 | G 0 | 71.14342 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 82. | iC5H11_2 | G 0 | 71.14342 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 83. | iC5H11_3 | G 0 | 71.14342 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 84. | iC5H11_4 | G 0 | 71.14342 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 85. | C6H13_1 | G 0 | 85.17051 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 13 | 0 | 0 | 0 |
| 86. | C6H13_2 | G 0 | 85.17051 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 13 | 0 | 0 | 0 |
| 87. | C6H13_3 | G 0 | 85.17051 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 13 | 0 | 0 | 0 |
| 88. | C6H11_1 | G 0 | 83.15457 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 89. | C6H12_1 | G 0 | 84.16254 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 90. | C5H4O | G 0 | 80.08703 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 4 | 1 | 0 | 0 |
| 91. | C5H4OH | G 0 | 81.09500 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 5 | 1 | 0 | 0 |
| 92. | C5H6 | G 0 | 66.10357 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 93. | C5H5 | G 0 | 65.09560 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 94. | C6H5OH | G 0 | 94.11412 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 6 | 1 | 0 | 0 |
| 95. | 1C5H5 | G 0 | 65.09560 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 96. | 1C6H5 | G 0 | 77.10675 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 97. | 1C6H4 | G 0 | 76.09878 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 98. | C7H8 | G 0 | 92.14181 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 99. | 1C7H8 | G 0 | 92.14181 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 100. | C7H7 | G 0 | 91.13384 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 101. | C7H7O | G 0 | 107.13324 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 7 | 1 | 0 | 0 |
| 102. | HOC7H7 | G 0 | 108.14121 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 8 | 1 | 0 | 0 |
| 103. | C7H7OH | G 0 | 108.14121 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 8 | 1 | 0 | 0 |
| 104. | OC7H7 | G 0 | 107.13324 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 7 | 1 | 0 | 0 |
| 105. | C6H5OCH3 | G 0 | 108.14121 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 8 | 1 | 0 | 0 |
| 106. | C6H5OCH2 | G 0 | 107.13324 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 7 | 1 | 0 | 0 |
| 107. | C6H4CH3 | G 0 | 91.13384 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 108. | C7H6O | G 0 | 106.12527 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 6 | 1 | 0 | 0 |
| 109. | C8H10 | G 0 | 106.16890 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 110. | iC7H7 | G | | | | | | | | |

Annexes

| | | | | | | | | | | | |
|------|-----------|---|---|-----------|-------|--------|----|----|---|---|---|
| 133. | C5H8_13 | G | 0 | 68.11951 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 134. | C5H8_14 | G | 0 | 68.11951 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 135. | iC5H8 | G | 0 | 68.11951 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 136. | iC5H7 | G | 0 | 67.11154 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 137. | C5H7 | G | 0 | 67.11154 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 138. | i2ME1BU | G | 0 | 70.13545 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 139. | i2ME2BU | G | 0 | 70.13545 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 140. | i3ME1BU | G | 0 | 70.13545 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 141. | i3ME2B1 | G | 0 | 69.12748 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 142. | i2ME2B1 | G | 0 | 69.12748 | 300.0 | 5000.0 | 5 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 143. | C4H6_12 | G | 0 | 54.09242 | 300.0 | 5000.0 | 4 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 144. | CH2.PCH3 | G | 0 | 105.16093 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 145. | CH2OPCH3 | G | 0 | 121.16033 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 9 | 1 | 0 | 0 |
| 146. | CHOP | G | 0 | 105.11730 | 300.0 | 5000.0 | 7 | 5 | 1 | 0 | 0 |
| 147. | CH2OHPC3 | G | 0 | 122.16830 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 10 | 1 | 0 | 0 |
| 148. | OHCHPC3 | G | 0 | 121.16033 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 9 | 1 | 0 | 0 |
| 149. | COPCH3 | G | 0 | 119.14439 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 7 | 1 | 0 | 0 |
| 150. | CH2PCH2 | G | 0 | 104.15296 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 151. | CH2.PCHO | G | 0 | 119.14439 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 7 | 1 | 0 | 0 |
| 152. | C2H4PC3 | G | 0 | 119.18802 | 300.0 | 5000.0 | 9 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 153. | CHOPCHO | G | 0 | 134.13582 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 6 | 2 | 0 | 0 |
| 154. | CHOPCH3 | G | 0 | 120.15236 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 8 | 1 | 0 | 0 |
| 155. | C2H5PC3 | G | 0 | 120.19599 | 300.0 | 5000.0 | 9 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 156. | C2H3PC3 | G | 0 | 118.18005 | 300.0 | 5000.0 | 9 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 157. | CHOPCO | G | 0 | 133.12785 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 5 | 2 | 0 | 0 |
| 158. | C2H5PCO | G | 0 | 133.17148 | 300.0 | 5000.0 | 9 | 9 | 1 | 0 | 0 |
| 159. | CH3PC3 | G | 0 | 106.16890 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 160. | C2H5PCHO | G | 0 | 134.17945 | 300.0 | 5000.0 | 9 | 10 | 1 | 0 | 0 |
| 161. | CYCPD1 | G | 0 | 79.12269 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 162. | CYCPD | G | 0 | 80.13066 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 163. | C12H9 | G | 0 | 153.20553 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 164. | C6H5C3H2 | G | 0 | 115.15614 | 300.0 | 5000.0 | 9 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 165. | C10H8 | G | 0 | 128.17526 | 300.0 | 5000.0 | 10 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 166. | C10H7*1 | G | 0 | 127.16729 | 300.0 | 5000.0 | 10 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 167. | C10H7*2 | G | 0 | 127.16729 | 300.0 | 5000.0 | 10 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 168. | A2T1 | G | 0 | 126.15932 | 300.0 | 5000.0 | 10 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 169. | A2T2 | G | 0 | 126.15932 | 300.0 | 5000.0 | 10 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 170. | A2CH2-1 | G | 0 | 141.19438 | 300.0 | 5000.0 | 11 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 171. | A2CH2-2 | G | 0 | 141.19438 | 300.0 | 5000.0 | 11 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 172. | A2CH3-1 | G | 0 | 142.20235 | 300.0 | 5000.0 | 11 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 173. | A2CH3-2 | G | 0 | 142.20235 | 300.0 | 5000.0 | 11 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 174. | C10H7O-1 | G | 0 | 143.16669 | 300.0 | 5000.0 | 10 | 7 | 1 | 0 | 0 |
| 175. | C10H7O-2 | G | 0 | 143.16669 | 300.0 | 5000.0 | 10 | 7 | 1 | 0 | 0 |
| 176. | C10H7OH-1 | G | 0 | 144.17466 | 300.0 | 5000.0 | 10 | 8 | 1 | 0 | 0 |
| 177. | C10H7OH-2 | G | 0 | 144.17466 | 300.0 | 5000.0 | 10 | 8 | 1 | 0 | 0 |
| 178. | INDENE* | G | 0 | 115.15614 | 300.0 | 5000.0 | 9 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 179. | INDENE | G | 0 | 116.16411 | 300.0 | 5000.0 | 9 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 180. | C6H5CHCH | G | 0 | 103.14499 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 181. | C8H7*2 | G | 0 | 103.14499 | 300.0 | 5000.0 | 8 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 182. | A2C2H-1 | G | 0 | 152.19756 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 183. | A2C2H-2 | G | 0 | 152.19756 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 184. | A2VINP | G | 0 | 153.20553 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 185. | A2C2H3-2 | G | 0 | 154.21350 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 186. | A21C6H4 | G | 0 | 202.25811 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 187. | A22C6H4 | G | 0 | 202.25811 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 188. | BENZYNNE | G | 0 | 76.09878 | 300.0 | 5000.0 | 6 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 189. | BIPHEN | G | 0 | 152.19756 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 190. | BIPHENH | G | 0 | 153.20553 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 191. | A2R5 | G | 0 | 152.19756 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 192. | A2R5*1 | G | 0 | 151.18959 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 193. | A2R5*3 | G | 0 | 151.18959 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 194. | A2R5*4 | G | 0 | 151.18959 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 195. | A2R5*5 | G | 0 | 151.18959 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 196. | A2R5T | G | 0 | 150.18162 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 197. | A2R5H2 | G | 0 | 154.21350 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 198. | HA2R5 | G | 0 | 153.20553 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 199. | A3 | G | 0 | 178.23580 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 200. | A3*1 | G | 0 | 177.22783 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 201. | A3*2 | G | 0 | 177.22783 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 202. | A3*4 | G | 0 | 177.22783 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 203. | A3*9 | G | 0 | 177.22783 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 204. | A2C2H-2*1 | G | 0 | 151.18959 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 205. | A2C2H-1*2 | G | 0 | 151.18959 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 206. | A3L | G | 0 | 178.23580 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 207. | A2C2H-2*3 | G | 0 | 151.18959 | 300.0 | 5000.0 | 12 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 208. | A3L*1 | G | 0 | 177.22783 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 209. | A3L*2 | G | 0 | 177.22783 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 210. | A3L*9 | G | 0 | 177.22783 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 211. | A3R5 | G | 0 | 202.25811 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 212. | A3R5*7 | G | 0 | 201.25014 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 213. | A3R5*10 | G | 0 | 201.25014 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 214. | A2R5YN4*5 | G | 0 | 175.21189 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 215. | A2R5YNE5 | G | 0 | 176.21986 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 216. | A2R5YN5*4 | G | 0 | 175.21189 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 217. | A3LR5 | G | 0 | 202.25811 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 218. | A2R5YNE3 | G | 0 | 176.21986 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 219. | A2R5YNE4 | G | 0 | 176.21986 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 220. | A2R5YN3*4 | G | 0 | 175.21189 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 221. | A2R5YN4*3 | G | 0 | 175.21189 | 300.0 | 5000.0 | 14 | 7 | 0 | 0 | 0 |
| 222. | A3LR5*S | G | 0 | 201.25014 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 223. | CHRYSEN | G | 0 | 228.29635 | 300.0 | 5000.0 | 18 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 224. | CHRYSEN*1 | G | 0 | 227.28838 | 300.0 | 5000.0 | 18 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 225. | CHRYSEN*4 | G | 0 | 227.28838 | 300.0 | 5000.0 | 18 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 226. | CHRYSEN*5 | G | 0 | 227.28838 | 300.0 | 5000.0 | 18 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 227. | A3C2H-2 | G | 0 | 202.25811 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 228. | A3C2H-1 | G | 0 | 202.25811 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 229. | A3C2H-2*S | G | 0 | 201.25014 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 230. | A3C2H-1*P | G | 0 | 201.25014 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 231. | BAPYR | G | 0 | 252.31865 | 300.0 | 5000.0 | 20 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 232. | A3LC2H-1 | G | 0 | 202.25811 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 10 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | | | |
|------|------------|---|---|-----------|-------|--------|----|----|---|---|---|
| 233. | A3LC2H-2 | G | 0 | 202.25811 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 234. | A3LC2H-1P | G | 0 | 201.25014 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 235. | A3LC2H-2S | G | 0 | 201.25014 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 236. | A4*1 | G | 0 | 227.28838 | 300.0 | 5000.0 | 18 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 237. | A4*12 | G | 0 | 227.28838 | 300.0 | 5000.0 | 18 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 238. | A4*4 | G | 0 | 227.28838 | 300.0 | 5000.0 | 18 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 239. | A4 | G | 0 | 228.29635 | 300.0 | 5000.0 | 18 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 240. | A3LC2H-2P | G | 0 | 201.25014 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 241. | A4L*S | G | 0 | 227.28838 | 300.0 | 5000.0 | 18 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 242. | A4L | G | 0 | 228.29635 | 300.0 | 5000.0 | 18 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 243. | BBFLUOR | G | 0 | 252.31865 | 300.0 | 5000.0 | 20 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 244. | BKFLUOR | G | 0 | 252.31865 | 300.0 | 5000.0 | 20 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 245. | PYRENE*1 | G | 0 | 201.25014 | 300.0 | 5000.0 | 16 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 246. | INPYR | G | 0 | 276.34095 | 300.0 | 5000.0 | 22 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 247. | BBFLUOR*S | G | 0 | 251.31068 | 300.0 | 5000.0 | 20 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 248. | A3CH2 | G | 0 | 191.25493 | 300.0 | 5000.0 | 15 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 249. | A3CH3 | G | 0 | 192.26290 | 300.0 | 5000.0 | 15 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 250. | A3CH2R | G | 0 | 190.24696 | 300.0 | 5000.0 | 15 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 251. | BENZNAP | G | 0 | 218.30114 | 300.0 | 5000.0 | 17 | 14 | 0 | 0 | 0 |
| 252. | BENZNAP*P | G | 0 | 217.29317 | 300.0 | 5000.0 | 17 | 13 | 0 | 0 | 0 |
| 253. | C17H12 | G | 0 | 216.28520 | 300.0 | 5000.0 | 17 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 254. | BENZYL B | G | 0 | 168.24059 | 300.0 | 5000.0 | 13 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 255. | BENZYL B* | G | 0 | 167.23262 | 300.0 | 5000.0 | 13 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 256. | FLUORENE</ | | | | | | | | | | |

Annexes

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-------------|--------------|----------|--|--|-----------------------------|-------------|--------------|----------|--|
| CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | 149. C2H4+M=C2H3+H+M | 2.97E+17 | 0.0 | 96560.0 | |
| 94. SCH2+H2=CH3+H | 7.00E+13 | 0.0 | 0.0 | | | H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| 95. SCH2+H=CH2+H | 2.00E+14 | 0.0 | 0.0 | | | CO2 | Enhanced by | 3.750E+00 | | |
| 96. SCH2+H=CH+H2 | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | | | CO | Enhanced by | 1.875E+00 | | |
| 97. SCH2+OH=CH2O+H | 2.00E+14 | 0.0 | 0.0 | | | H2 | Enhanced by | 2.500E+00 | | |
| 98. SCH2+HO2=CH2O+OH | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | | | CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| 99. SCH2+H2O2=CH3O+OH | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | | | C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| 100. SCH2+H2O=CH3OH | 3.20E+13 | 0.0 | 0.0 | | | C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| 101. SCH2+CH2O=CH3+HCO | 1.20E+12 | 0.0 | 0.0 | | | C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| 102. SCH2+CH3=C2H4+H | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 150. C2H4+HO2=>C2H4O+OH | 2.00E+11 | 0.0 | 8000.0 | |
| 103. SCH2+CH4=CH3+CH3 | 4.00E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 151. C2H4+OH=C2H3+H2O | 3.00E+13 | 0.0 | 2981.0 | |
| 104. SCH2+C2H6=CH3+C2H5 | 1.20E+14 | 0.0 | 0.0 | | | 152. C2H4+O=CH3+HCO | 1.20E+08 | 1.4 | 530.0 | |
| 105. SCH2+C2H2=C3H3+H | 3.60E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 153. C2H4+O=>CH2+HCO+H | 2.17E+08 | 1.4 | 530.0 | |
| 106. SCH2+H2O=CH2+H2O | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 154. C2H4+H=C2H3+H2 | 5.00E+15 | 0.0 | 22900.0 | |
| 107. SCH2+CH2CO=C2H4+CO | 1.60E+14 | 0.0 | 0.0 | | | 155. C2H4+O2=C2H3+HO2 | 4.00E+13 | 0.0 | 61500.0 | |
| 108. CH+OH=HCO+H | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 156. C2H4+C2H4=C2H5+C2H3 | 5.00E+14 | 0.0 | 64700.0 | |
| 109. CH+O2=HCO+O | 3.30E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 157. C2H4+CH3=C2H3+CH4 | 8.30E+12 | 0.0 | 11128.0 | |
| 110. CH+CH4=C2H4+H | 6.00E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 158. nC3H7=C2H4+CH3 | 1.79E+60 | -14.3 | 51554.0 | |
| 111. CH+CH3=C2H3+H | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 159. C2H5(+M)=C2H4+H(+M) | 8.20E+13 | 0.0 | 40140.0 | |
| 112. CH2O+H(+M)=CH3O(+M) | 5.40E+11 | 0.5 | 2600.0 | | | Low pressure limit: | 0.12800E+36 | -0.50000E+01 | | |
| Low pressure limit: | 0.15400E+31 | -0.48000E+01 | | | | 0.44500E+04 | | | | |
| 0.55600E+04 | | | | | | TROE centering: | 0.50000E+00 | 0.95000E+02 | | |
| TROE centering: | 0.75800E+00 | 0.94000E+02 | | | | 0.20000E+04 | | | | |
| 0.15550E+04 | 0.42000E+04 | | | | | H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | CO2 | Enhanced by | 3.750E+00 | | |
| CO2 | Enhanced by | 3.750E+00 | | | | CO | Enhanced by | 1.875E+00 | | |
| CO | Enhanced by | 1.875E+00 | | | | H2 | Enhanced by | 2.500E+00 | | |
| H2 | Enhanced by | 2.500E+00 | | | | CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | 160. C2H3+H(+M)=C2H4(+M) | 6.10E+12 | 0.3 | 280.0 | |
| 113. CH3O+HO2=CH2O+H2O2 | 3.00E+11 | 0.0 | 0.0 | | | Low pressure limit: | 0.98000E+30 | -0.38600E+01 | | |
| 114. CH3O+OH=CH2O+H2O | 1.15E+11 | 0.0 | 1280.0 | | | 0.33200E+04 | | | | |
| 115. CH3O+O=CH2O+OH | 1.30E+13 | 0.0 | 0.0 | | | TROE centering: | 0.78200E+00 | 0.20750E+03 | | |
| 116. CH3O+H=CH2O+H2 | 2.00E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 0.26630E+04 | 0.60950E+04 | | | |
| 117. CH3O+O2=CH2O+HO2 | 2.35E+10 | 0.0 | 1788.0 | | | H2 | Enhanced by | 2.850E+00 | | |
| 118. CH3O+CH2O=CH3OH+HCO | 1.15E+11 | 0.0 | 1280.0 | | | CH4 | Enhanced by | 2.850E+00 | | |
| 119. CH3O+CO=CH3+CO2 | 1.57E+13 | 0.0 | 11804.0 | | | H2O | Enhanced by | 7.140E+00 | | |
| 120. CH3O+C2H5=CH2O+C2H6 | 2.41E+13 | 0.0 | 0.0 | | | CO | Enhanced by | 2.100E+00 | | |
| 121. CH3O+C2H3=C2H2+C2H4 | 2.41E+13 | 0.0 | 0.0 | | | N2 | Enhanced by | 1.430E+00 | | |
| 122. CH3O+C2H4=CH2O+C2H5 | 1.20E+11 | 0.0 | 7000.0 | | | C2H6 | Enhanced by | 4.290E+00 | | |
| 123. H+HCO(+M)=CH2O(+M) | 1.09E+12 | 0.5 | -260.0 | | | CO2 | Enhanced by | 2.850E+00 | | |
| Low pressure limit: | 0.94500E+24 | -0.25700E+01 | | | | 161. C2H3+HO2=>CH3+CO+OH | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| 0.14250E+04 | | | | | | 162. C2H3+OH=C2H2+H2O | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| TROE centering: | 0.78240E+00 | 0.27100E+03 | | | | 163. C2H3+H=C2H2+H2 | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| 0.27550E+04 | 0.65700E+04 | | | | | 164. C2H3+O=CH3+CO | 1.50E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | 165. C2H3+O=CH2CO+H | 1.50E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| CO2 | Enhanced by | 3.750E+00 | | | | 166. C2H3+CH=CH2+C2H2 | 5.00E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| CO | Enhanced by | 1.875E+00 | | | | 167. C2H3+CH2=AC3H4+H | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| H2 | Enhanced by | 2.500E+00 | | | | 168. C2H3+CH3=C2H2+CH4 | 3.91E+11 | 0.0 | 0.0 | |
| CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | 169. C2H3+C2H6=C2H4+C2H5 | 1.50E+13 | 0.0 | 10000.0 | |
| C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | 170. C2H3+C2H=C2H2+C2H2 | 9.64E+11 | 0.0 | 0.0 | |
| C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | 171. C2H3+HCO=C2H4+CO | 9.03E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | 172. C2H3+CH2O=C2H4+HCO | 5.42E+03 | 2.8 | 5862.0 | |
| 124. CH2O+HO2=HCO+H2O2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11665.0 | | | 173. C2H3+C2H3=C2H4+C2H2 | 1.08E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| 125. CH2O+OH=HCO+H2O | 3.44E+09 | 1.2 | -447.0 | | | 174. C2H4O=>CH3+HCO | 3.16E+14 | 0.0 | 57000.0 | |
| 126. CH2O+O=HCO+OH | 1.81E+13 | 0.0 | 3088.0 | | | 175. C2H2+H(+M)=C2H3(+M) | 8.40E+12 | 0.0 | 2600.0 | |
| 127. CH2O+H=HCO+H2 | 1.26E+08 | 1.6 | 2170.0 | | | Low pressure limit: | 0.78600E+18 | 0.00000E+00 | | |
| 128. CH2O+O2=HCO+HO2 | 2.04E+13 | 0.0 | 39000.0 | | | 0.14800E+04 | | | | |
| 129. CH2O+CH3=CH4+HCO | 3.32E+03 | 2.8 | 5860.0 | | | 176. C2H2(+M)=C2H+H(+M) | 2.63E+15 | 0.0 | 124890.0 | |
| 130. C2H6(+M)=C2H5+H(+M) | 8.85E+20 | -1.2 | 102878.0 | | | Low pressure limit: | 0.15120E+34 | -0.37000E+01 | | |
| Low pressure limit: | 0.41550E+67 | -0.64310E+01 | | | | 0.12797E+06 | | | | |
| 0.10788E+06 | | | | | | H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| TROE centering: | 0.10000E+01 | 0.33710E+04 | | | | CO2 | Enhanced by | 3.750E+00 | | |
| 0.16182E+05 | | | | | | CO | Enhanced by | 1.875E+00 | | |
| H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | H2 | Enhanced by | 2.500E+00 | | |
| CO2 | Enhanced by | 3.750E+00 | | | | CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| CO | Enhanced by | 1.875E+00 | | | | C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| H2 | Enhanced by | 2.500E+00 | | | | C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | |
| C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | 177. C2H+H2=C2H2+H | 1.51E+13 | 0.0 | 3100.0 | |
| C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | 178. HCCO+H=SCH2+CO | 1.50E+14 | 0.0 | 0.0 | |
| C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | 179. HCCO+O2=CO+CO+OH | 1.40E+09 | 1.0 | 0.0 | |
| 131. C2H6+HO2=C2H5+H2O2 | 1.21E+12 | 0.0 | 17600.0 | | | 180. C2H3+O2=CH2O+HCO | 5.42E+12 | 0.0 | 0.0 | |
| 132. C2H6+H=C2H5+H2 | 4.46E+13 | 0.0 | 11400.0 | | | 181. C2H3+C2H2=C4H4+H | 1.58E+13 | 0.0 | 25000.0 | |
| 133. C2H6+OH=C2H5+H2O | 1.40E+13 | 0.0 | 2663.0 | | | 182. C2H3+C2H3=C4H6 | 7.23E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| 134. C2H6+O=C2H5+OH | 8.98E+07 | 1.9 | 5690.0 | | | 183. C2H2+O2=HCCO+OH | 2.00E+08 | 1.5 | 30100.0 | |
| 135. C2H6+O2=C2H5+HO2 | 1.00E+13 | 0.0 | 51000.0 | | | 184. C2H2+O2=C2H+HO2 | 1.21E+12 | 0.0 | 74520.0 | |
| 136. C2H6+CH3O=C2H5+CH3OH | 3.02E+11 | 0.0 | 7000.0 | | | 185. C2H2+HO2=>CH2+CO+OH | 6.09E+09 | 0.0 | 7948.0 | |
| 137. C2H6+CH3=C2H5+CH4 | 5.00E+13 | 0.0 | 19500.0 | | | 186. C2H2+HO2=CH2CO+OH | 6.09E+09 | 0.0 | 7948.0 | |
| 138. C2H5+HO2=C2H4+H2O2 | 3.00E+11 | 0.0 | 0.0 | | | 187. C2H2+OH=C2H+H2O | 3.40E+07 | 2.0 | 14000.0 | |
| 139. C2H5+OH=C2H4+H2O | 2.41E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 188. C2H2+OH=CH3+CO | 4.84E-04 | 4.0 | -2000.0 | |
| 140. C2H5+OH=>CH3+CH2O+H | 7.22E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 189. C2H2+O=CH2CO+H | 1.31E-03 | 4.5 | -1000.0 | |
| 141. C2H5+O=CH2O+CH3 | 1.32E+14 | 0.0 | 0.0 | | | 190. C2H2+OH=HCCO+H | 5.06E+05 | 2.3 | 13500.0 | |
| 142. C2H5+O=CH3HCO+H | 4.02E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 191. HCCO+H=CH2CO+H | 2.00E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| 143. C2H5+O=C2H4+OH | 5.00E+13 | 0.0 | 0.0 | | | 192. C2H2+O=CH2+CO | 6.70E+13 | 0.0 | 3994.0 | |
| 144. C2H5+H=C2H4+H2 | 4.80E+11 | 0.0 | 0.0 | | | 193. C2H2+O=HCCO+H | 4.30E+14 | 0.0 | 12100.0 | |
| 145. C2H5+O2=C2H4+HO2 | 2.56E+19 | -2.8 | 1977.0 | | | 194. C2H2+CH3=C2H+CH4 | 1.80E+11 | 0.0 | 17290.0 | |
| 146. C2H5+CH3=C2H4+CH4 | 1.14E+12 | 0.0 | 0.0 | | | 195. C2H3+O2=CH2+HCO+O | 1.45E+15 | -0.8 | 3135.0 | |
| 147. C2H5+C2H5=C2H4+C2H6 | 1.40E+12 | 0.0 | 0.0 | | | 196. C2H2+OH=C2H2OH | 1.93E+22 | -3.4 | 6596.0 | |
| 148. C2H4+M=C2H2+H2+M | 3.00E+17 | 0.0 | 79350.0 | | | 197. PC3H4+H=C2H2+CH3 | 1.30E+05 | 2.5 | 1000.0 | |
| H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | 198. C2H2+CH3=AC3H5 | 1.40E+04 | 2.2 | 16502.0 | |
| CO2 | Enhanced by | 3.750E+00 | | | | 199. C2H2+CH3(+M)=SC3H5(+M) | 1.15E+39 | -7.9 | 23605.0 | |
| CO | Enhanced by | 1.875E+00 | | | | Low pressure limit: | 0.26750E+53 | -0.10800E+02 | | |
| H2 | Enhanced by | 2.500E+00 | | | | 0.20158E+05 | | | | |
| CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | | H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | |

Annexes

| | | | | | | | | | | |
|------|-------------------------|-------------|-----------|-----|---------|------|---------------------------|----------|------|---------|
| | H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 555. | iC4H10+H=iC4H9+H2 | 9.00E+05 | 2.5 | 6756.0 |
| | CO2 | Enhanced by | 3.750E+00 | | | 556. | iC4H10+H=TC4H9+H2 | 3.01E+05 | 2.4 | 2583.0 |
| | CO | Enhanced by | 1.875E+00 | | | 557. | iC4H10+O=iC4H9+OH | 4.27E+05 | 2.5 | 3645.0 |
| | H2 | Enhanced by | 2.500E+00 | | | 558. | iC4H10+O=TC4H9+OH | 1.56E+05 | 2.5 | 1113.0 |
| | CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 559. | iC4H10+OH=iC4H9+H2O | 1.14E+08 | 1.5 | 775.0 |
| | C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 560. | iC4H10+OH=TC4H9+H2O | 5.73E+10 | 0.5 | 64.0 |
| | C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 561. | iC4H10+CH3=iC4H9+CH4 | 1.35E+00 | 3.6 | 9200.0 |
| | C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 562. | iC4H10+CH3=TC4H9+CH4 | 9.03E-01 | 3.5 | 6000.0 |
| 487. | nC4H5=C2H3+C2H2 | | 2.00E+12 | 0.0 | 46043.0 | 563. | iC4H10+HO2=iC4H9+H2O2 | 3.01E+04 | 2.5 | 15600.0 |
| 488. | iC4H5+C6H5OH=C4H6+C6H5O | | 2.00E+00 | 0.0 | 0.0 | 564. | iC4H10+HO2=TC4H9+H2O2 | 3.61E+03 | 2.5 | 10600.0 |
| 489. | C4H4+OH=iC4H3+H2O | | 1.00E+07 | 2.0 | 2000.0 | 565. | iC4H10+C2H5=iC4H9+C2H6 | 1.38E+00 | 3.6 | 9200.0 |
| 490. | C4H4+OH=nC4H3+H2O | | 9.30E+07 | 2.0 | 3430.0 | 566. | iC4H10+C2H5=TC4H9+C2H6 | 5.40E-01 | 3.5 | 6000.0 |
| 491. | C4H4+H=nC4H3+H2 | | 6.65E+05 | 2.5 | 12240.0 | 567. | iC4H10+C2H3=iC4H9+C2H4 | 1.35E+00 | 3.6 | 5200.0 |
| 492. | nC4H3+H=iC4H3+H | | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 | 568. | iC4H10+C2H3=TC4H9+C2H4 | 9.03E-01 | 3.5 | 2628.0 |
| 493. | iC4H3+CH2=AC3H4+C2H | | 2.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 569. | iC4H10+HCO=iC4H9+CH2O | 3.07E+05 | 2.5 | 18550.0 |
| 494. | iC4H3+O2=CH2CO+HCCO | | 1.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 570. | iC4H10+HCO=TC4H9+CH2O | 3.43E+04 | 2.5 | 13600.0 |
| 495. | iC4H3+OH=C4H2+H2O | | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 571. | iC4H10+O2=iC4H9+HO2 | 4.03E+13 | 0.0 | 51260.0 |
| 496. | iC4H3+O=CH2CO+C2H | | 2.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 572. | iC4H10+O2=TC4H9+HO2 | 3.97E+13 | 0.0 | 44280.0 |
| 497. | iC4H3+H=C4H2+H2 | | 5.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 573. | iC4H9=C3H6+CH3 | 2.00E+13 | 0.0 | 29957.0 |
| 498. | nC4H3+C2H2=C6H5 | | 2.80E+03 | 2.9 | 1400.0 | 574. | iC4H9+O2=iC4H8+HO2 | 6.03E+09 | 0.0 | 0.0 |
| 499. | nC4H3+M=C4H2+H+M | | 1.00E+16 | 0.0 | 59700.0 | 575. | TC4H9=iC4H8+H | 1.80E+11 | 0.0 | 35810.0 |
| | H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 576. | TC4H9+O2=iC4H8+HO2 | 1.60E+11 | 0.0 | 0.0 |
| | CO2 | Enhanced by | 3.750E+00 | | | 577. | iC4H8+H=H2+iC4H7 | 5.16E+14 | 0.0 | 7989.0 |
| | CO | Enhanced by | 1.875E+00 | | | 578. | iC4H8+H=CH3+C3H6 | 2.95E+00 | 0.0 | 3974.0 |
| | H2 | Enhanced by | 2.500E+00 | | | 579. | iC4H8+H=iC4H7 | 4.08E+18 | -1.0 | 97350.0 |
| | CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 580. | iC4H8+OH=iC4H7+H2O | 7.80E+12 | 0.0 | 1230.0 |
| | C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 581. | iC4H8+O=iC4H7+OH | 2.52E+05 | 2.6 | -1130.0 |
| | C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 582. | iC4H8+O=iC3H7+HCO | 7.25E+05 | 2.3 | -1100.0 |
| | C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 583. | iC4H8+OH=iC3H7+CH2O | 1.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 500. | iC4H3+M=C4H2+H+M | | 4.46E+15 | 0.0 | 46516.0 | 584. | iC4H8=AC3H5+CH3 | 9.10E+17 | 0.0 | 89600.0 |
| | H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 585. | iC4H8=TC3H5+CH3 | 1.00E+17 | 0.0 | 99300.0 |
| | CO2 | Enhanced by | 3.750E+00 | | | 586. | iC4H8+OH=TC3H5+CH3OH | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| | CO | Enhanced by | 1.875E+00 | | | 587. | iC4H8+CH3=iC4H7+CH4 | 6.81E+13 | 0.0 | 19590.0 |
| | H2 | Enhanced by | 2.500E+00 | | | 588. | AC3H4+CH3=iC4H7 | 1.58E+10 | 0.0 | 4970.0 |
| | CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 589. | nC5H12=C2H5+nC3H7 | 1.00E+17 | 0.0 | 90940.0 |
| | C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 590. | nC5H12+H=C5H11_1+H2 | 6.60E+13 | 0.0 | 9370.0 |
| | C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 591. | nC5H12+H=C5H11_2+H2 | 9.10E+06 | 2.0 | 5000.0 |
| | C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 592. | nC5H12+H=C5H11_3+H2 | 4.57E+06 | 2.0 | 5000.0 |
| 501. | iC4H3+O=H2C4O+H | | 2.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 593. | nC5H12+O=C5H11_1+OH | 4.37E+06 | 2.4 | 5505.0 |
| 502. | iC4H3=C4H2+H | | 1.00E+14 | 0.0 | 51701.0 | 594. | nC5H12+O=C5H11_2+OH | 6.16E+05 | 2.5 | 2230.0 |
| 503. | H2C4O+H=C2H2+HCCO | | 1.00E+14 | 0.0 | 3000.0 | 595. | nC5H12+O=C5H11_3+OH | 3.09E+05 | 2.5 | 2230.0 |
| 504. | H2C4O+OH=CH2CO+HCCO | | 1.00E+07 | 2.0 | 2000.0 | 596. | nC5H12+OH=C5H11_1+H2O | 2.57E+07 | 1.8 | 970.0 |
| 505. | C4H2+OH=H2C4O+H | | 9.13E+13 | 0.0 | 0.0 | 597. | nC5H12+OH=C5H11_2+H2O | 9.33E+07 | 1.6 | 40.0 |
| 506. | C2H2+C2H2=iC4H3+H | | 6.31E+13 | 0.0 | 41600.0 | 598. | nC5H12+OH=C5H11_3+H2O | 4.68E+07 | 1.6 | 40.0 |
| 507. | C4H2+M=C4H+H+M | | 3.50E+17 | 0.0 | 80065.0 | 599. | nC5H12+CH3=C5H11_1+CH4 | 1.28E+12 | 0.0 | 11600.0 |
| | H2O | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 600. | nC5H12+CH3=C5H11_2+CH4 | 1.60E+12 | 0.0 | 9600.0 |
| | CO2 | Enhanced by | 3.750E+00 | | | 601. | nC5H12+CH3=C5H11_3+CH4 | 8.00E+11 | 0.0 | 9600.0 |
| | CO | Enhanced by | 1.875E+00 | | | 602. | nC5H12+C2H5=C5H11_1+C2H6 | 1.00E+11 | 0.0 | 13400.0 |
| | H2 | Enhanced by | 2.500E+00 | | | 603. | nC5H12+C2H5=C5H11_2+C2H6 | 1.00E+11 | 0.0 | 10400.0 |
| | CH4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 604. | nC5H12+C2H5=C5H11_3+C2H6 | 5.01E+10 | 0.0 | 10400.0 |
| | C2H6 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 605. | nC5H12+C2H3=C5H11_1+C2H4 | 1.00E+12 | 0.0 | 18800.0 |
| | C2H4 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 606. | nC5H12+C2H3=C5H11_2+C2H4 | 7.94E+11 | 0.0 | 16800.0 |
| | C2H2 | Enhanced by | 1.600E+01 | | | 607. | nC5H12+C2H3=C5H11_3+C2H4 | 4.00E+11 | 0.0 | 16800.0 |
| 508. | C4H2+O=C3H2+CO | | 5.40E+13 | 0.0 | 1721.0 | 608. | nC5H12+nC3H7=C5H11_1+C3H8 | 3.28E+11 | 0.0 | 12300.0 |
| 509. | C4H2+C2H3=C4H4+C2H | | 1.57E+13 | 0.0 | 27538.0 | 609. | nC5H12+nC3H7=C5H11_2+C3H8 | 1.00E+11 | 0.0 | 10400.0 |
| 510. | C4H2+H=C4H+H2 | | 5.00E+13 | 0.0 | 20019.0 | 610. | nC5H12+nC3H7=C5H11_3+C3H8 | 5.01E+10 | 0.0 | 10400.0 |
| 511. | C4H2+H=C2H+C2H2 | | 1.00E+14 | 0.0 | 20770.0 | 611. | nC5H12+iC3H7=C5H11_1+C3H8 | 1.00E+11 | 0.0 | 12900.0 |
| 512. | C4H+O2=C2H+CO+CO | | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 | 612. | nC5H12+iC3H7=C5H11_2+C3H8 | 1.00E+11 | 0.0 | 12300.0 |
| 513. | C2O+H=CH+CO | | 5.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 613. | nC5H12+iC3H7=C5H11_3+C3H8 | 5.01E+10 | 0.0 | 12300.0 |
| 514. | C2O+O=CO+CO | | 5.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 614. | nC5H12+AC3H5=C5H11_1+C3H6 | 3.98E+11 | 0.0 | 18800.0 |
| 515. | C2O+OH=CO+CO+H | | 2.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 615. | nC5H12+O2=C5H11_1+HO2 | 2.51E+13 | 0.0 | 49000.0 |
| 516. | C2O+O2=CO+CO+O | | 2.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 616. | nC5H12+O2=C5H11_2+HO2 | 3.98E+13 | 0.0 | 47600.0 |
| 517. | C2+H2=C2H+H | | 4.00E+05 | 2.4 | 1000.0 | 617. | nC5H12+O2=C5H11_3+HO2 | 2.00E+13 | 0.0 | 47600.0 |
| 518. | C2+O2=CO+CO | | 5.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 618. | nC5H12+HO2=C5H11_1+H2O2 | 1.22E+13 | 0.0 | 19400.0 |
| 519. | C2+OH=C2O+H | | 5.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 619. | nC5H12+HO2=C5H11_2+H2O2 | 6.76E+12 | 0.0 | 17000.0 |
| 520. | C2H2OH+H=CH2CO+H2 | | 2.00E+13 | 0.0 | 4000.0 | 620. | nC5H12+HO2=C5H11_3+H2O2 | 3.38E+12 | 0.0 | 17000.0 |
| 521. | C2H2OH+O=CH2CO+OH | | 2.00E+13 | 0.0 | 4000.0 | 621. | C2H4+nC3H7=C5H11_1 | 6.30E+10 | 0.0 | 7400.0 |
| 522. | C2H2OH+OH=CH2CO+H2O | | 1.00E+13 | 0.0 | 2000.0 | 622. | C5H11_1=C5H10_1+H | 1.30E+13 | 0.0 | 38636.0 |
| 523. | C2H2OH+O2=>HCO+CO2+H2 | | 4.00E+12 | 0.0 | -250.0 | 623. | C5H11_1+O2=C5H10_1+HO2 | 1.00E+12 | 0.0 | 2000.0 |
| 524. | nC4H10=C2H5+C2H5 | | 7.94E+16 | 0.0 | 80300.0 | 624. | C3H6+C2H5=C5H11_2 | 4.00E+10 | 0.0 | 7500.0 |
| 525. | nC4H10+H=PC4H9+H2 | | 1.32E+14 | 0.0 | 9380.0 | 625. | C5H11_2=C5H10_1+H | 1.80E+13 | 0.0 | 34260.0 |
| 526. | nC4H10+H=SC4H9+H2 | | 9.00E+06 | 2.0 | 5000.0 | 626. | C5H11_2=C5H10_2+H | 1.80E+13 | 0.0 | 31320.0 |
| 527. | nC4H10+O=PC4H9+OH | | 1.00E+14 | 0.0 | 7870.0 | 627. | C5H11_2+O2=C5H10_2+HO2 | 1.00E+12 | 0.0 | 4250.0 |
| 528. | nC4H10+O=SC4H9+OH | | 5.20E+13 | 0.0 | 5215.0 | 628. | UC4H8+CH3=C5H11_3 | 2.02E+11 | 0.0 | 7200.0 |
| 529. | nC4H10+OH=PC4H9+H2O | | 4.29E+09 | 1.1 | 1810.0 | 629. | C5H10_2+HO2=C5H11_3+O2 | 5.01E+11 | 0.0 | 12070.0 |
| 530. | nC4H10+OH=SC4H9+H2O | | 1.30E+09 | 1.2 | 700.0 | 630. | C5H11_3=C5H10_2+H | 1.30E+13 | 0.0 | 38636.0 |
| 531. | nC4H10+HO2=PC4H9+H2O2 | | 2.24E+13 | 0.0 | 19400.0 | 631. | C5H10_1=C2H5+AC3H5 | 2.00E+16 | 0.0 | 71531.0 |
| 532. | nC4H10+HO2=SC4H9+H2O2 | | 1.35E+13 | 0.0 | 17000.0 | 632. | C5H10_1+H=C5H9_1+H2 | 1.60E+14 | 0.0 | 3445.0 |
| 533. | nC4H10+CH3=PC4H9+CH4 | | 2.60E+12 | 0.0 | 11600.0 | 633. | C5H10_1+O=C5H9_1+OH | 9.62E+12 | 0.0 | 1968.0 |
| 534. | nC4H10+CH3=SC4H9+CH4 | | 4.80E+11 | 0.0 | 9600.0 | 634. | C5H10_1+OH=C5H9_1+H2O | 6.80E+13 | 0.0 | 3062.0 |
| 535. | nC4H10+O2=PC4H9+HO2 | | 2.51E+13 | 0.0 | 49000.0 | 635. | C5H10_1+O2=C5H9_1+HO2 | 2.70E+13 | 0.0 | 37000.0 |
| 536. | nC4H10+O2=SC4H9+HO2 | | 3.98E+13 | 0.0 | 47600.0 | 636. | C5H10_1+CH3=C5H9_1+CH4 | 1.00E+11 | 0.0 | 7300.0 |
| 537. | nC4H10+CH3O=PC4H9+CH3OH | | 3.02E+11 | 0.0 | 7000.0 | 637. | C5H10_1+HO2=C5H9_1+H2O2 | 1.68E+12 | 0.0 | 17033.0 |
| 538. | nC4H10+CH3O=SC4H9+CH3OH | | 6.02E+11 | 0.0 | 7000.0 | 638. | C5H10_1+C2H5=C5H9_1+C2H6 | 1.00E+11 | 0.0 | 7300.0 |
| 539. | nC4H10+C2H3=PC4H9+C2H4 | | 1.00E+12 | 0.0 | 18000.0 | 639. | C5H10_1=C4H7_3+CH3 | 1.60E+16 | 0.0 | 72090.0 |
| 540. | nC4H10+C2H3=SC4H9+C2H4 | | 7.94E+11 | 0.0 | 16800.0 | 640. | C5H10_1=nC3H7+C2H3 | 8.00E+15 | 0.0 | 95570.0 |
| 541. | nC4H10+C2H5=PC4H9+C2H6 | | 1.00E+11 | 0.0 | 13400.0 | 641. | C5H10_2=C4H7_3+CH3 | 5.01E+16 | 0.0 | 73000.0 |
| 542. | nC4H10+C2H5=SC4H9+C2H6 | | 1.00E+11 | 0.0 | 10400.0 | 642. | C5H10_2+O2=C5H9_1+HO2 | 4.00E+12 | 0.0 | 40000.0 |
| 543. | nC4H10+AC3H5=PC4H9+C3H6 | | 7.94E+11 | 0.0 | 20500.0 | 643. | C5H10_2+O=C5H9_1+OH | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 544. | nC4H10+SC3H5=SC4H9+C3H6 | | 3.16E+11 | 0.0 | 16400.0 | 644. | C5H10_2+O=CH3HCO+C3H6 | 8.51E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 545. | PC4H9=C2H5+C2H4 | | 2.51E+13 | 0.0 | 28800.0 | 645. | C5H10_2+OH=C5H9_1+H2O | 6.76E+13 | 0.0 | 3060.0 |
| 546. | PC4H9=UC4H8+H | | 1.30E+13 | 0.0 | 39000.0 | 646. | C5H10_2+OH=nC3H7+CH3HCO | 1.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 547. | PC4H9+O2=UC4H8+HO2 | | 1.00E+12 | 0.0 | 2000.0 | 647. | C5H10_2+H=C5H9_1+H2 | 1.60E+14 | 0.0 | 3400.0 |
| 548. | SC4H9=UC4H8+H | | 2.00E+13 | 0.0 | 40400.0 | 648. | C5H10_2+CH3=C5H9_1+CH4 | 4.00E+11 | 0.0 | 6800.0 |
| 549. | SC4H9=C2C4H8+H | | 2.00E+12 | 0.0 | 37900.0 | 649. | C5H10_2+C2H5=C5H9_1+C2H6 | 4.00E+11 | 0.0 | 6800.0 |
| 550. | SC4H9=T2C4H8+H | | 2.00E+13 | 0.0 | 37900.0 | 650. | C5H10_2=C5H8_13+H2 | 1.00E+13 | 0.0 | 60000.0 |
| 551. | SC4H9=C3H6+CH3 | | 4.00E+14 | 0.0 | 33200.0 | 651. | C5H9_1=AC3H5+C2H4 | 2.51E+13 | 0.0 | 30000.0 |
| 552. | SC4H9+O2=UC4H8+HO2 | | 2.00E+12 | 0.0 | 4500.0 | 652. | C5H9_1=nC3H7+C2H2 | 2.00E+13 | 0.0 | 52150.0 |
| 553. | SC4H9+O2=C2C4H8+HO2 | | 9.00E+09 | 0.0 | -2000.0 | 653. | C5H9_1=C3H6+C2H3 | 2.50E+13 | 0.0 | 30029.0 |
| 554. | SC4H9+O2=T2C4H8+HO2 | | 9.00E+09 | 0.0 | -2000.0 | 654. | iC5H12+H=iC5H11_1+H2 | 6.60E+13 | 0.0 | 9370.0 |

Annexes

| | | | | | | | | | |
|------|--------------------------------|----------|------|----------|------|--------------------------|----------|-------|---------|
| 655. | iC5H12+H=iC5H11_2+H2 | 1.70E+13 | 0.0 | 6021.0 | 755. | C6H50+H=C6H50H | 2.53E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 656. | iC5H12+H=iC5H11_3+H2 | 4.90E+13 | 0.0 | 7959.0 | 756. | C5H6+C2H3=C5H5+C2H4 | 6.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 657. | iC5H12+H=iC5H11_4+H2 | 6.61E+13 | 0.0 | 9370.0 | 757. | C5H6+C6H50=C5H5+C6H50H | 3.16E+11 | 0.0 | 8000.0 |
| 658. | iC5H12+O=iC5H11_1+OH | 8.00E+10 | 0.0 | 0.0 | 758. | C5H6+H=C5H5+H2 | 2.19E+08 | 1.8 | 3000.0 |
| 659. | iC5H12+O=iC5H11_2+OH | 8.00E+10 | 0.0 | 0.0 | 759. | C5H6+O=C5H5+OH | 1.81E+13 | 0.0 | 3080.0 |
| 660. | iC5H12+O=iC5H11_3+OH | 8.00E+10 | 0.0 | 0.0 | 760. | C5H6+OH=C5H5+H2O | 3.43E+09 | 1.2 | -447.0 |
| 661. | iC5H12+O=iC5H11_4+OH | 8.00E+10 | 0.0 | 0.0 | 761. | C5H5+H=C5H6 | 2.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 662. | iC5H12+OH=iC5H11_1+H2O | 1.38E+08 | 1.5 | 1300.0 | 762. | C5H5+O=C4H5+CO | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 663. | iC5H12+OH=iC5H11_2+H2O | 1.28E+09 | 1.0 | -32.0 | 763. | C5H5+O=C5H4O+H | 5.80E+13 | 0.0 | 20.0 |
| 664. | iC5H12+OH=iC5H11_3+H2O | 2.90E+09 | 1.0 | -20.0 | 764. | C5H5+HO2=C5H5O+OH | 1.80E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 665. | iC5H12+OH=iC5H11_4+H2O | 1.39E+08 | 1.5 | 1300.0 | 765. | C5H5+OH=C5H4OH+H | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 666. | iC5H12+O2=iC5H11_1+HO2 | 2.51E+13 | 0.0 | 49000.0 | 766. | C5H50=nC4H5+CO | 2.51E+11 | 0.0 | 43900.0 |
| 667. | iC5H12+O2=iC5H11_2+HO2 | 2.00E+13 | 0.0 | 47600.0 | 767. | C5H40+H=C5H4OH | 5.63E+31 | -5.4 | 12420.0 |
| 668. | iC5H12+O2=iC5H11_3+HO2 | 2.00E+13 | 0.0 | 47600.0 | 768. | C5H40=CO+C2H2+C2H2 | 2.51E+11 | 0.0 | 48000.0 |
| 669. | iC5H12+O2=iC5H11_4+HO2 | 2.51E+13 | 0.0 | 49000.0 | 769. | C5H6+O2=C5H5+HO2 | 2.00E+13 | 0.0 | 25000.0 |
| 670. | iC5H12=iC3H7+C2H5 | 1.00E+17 | 0.0 | 90940.0 | 770. | C5H6+nC4H5=C5H5+C4H6 | 6.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 671. | iC5H12+HO2=iC5H11_1+H2O2 | 5.61E+12 | 0.0 | 19425.0 | 771. | C5H6+iC4H5=C5H5+C4H6 | 6.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 672. | iC5H12+HO2=iC5H11_2+H2O2 | 1.00E+12 | 0.0 | 14425.0 | 772. | C5H6+C3H3=C5H5+AC3H4 | 5.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 673. | iC5H12+HO2=iC5H11_3+H2O2 | 3.36E+12 | 0.0 | 17033.0 | 773. | C5H6+C3H3=C5H5+PC3H4 | 5.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 674. | iC5H12+HO2=iC5H11_4+H2O2 | 5.61E+12 | 0.0 | 19425.0 | 774. | C5H6+CH3=C5H5+CH4 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 675. | iC5H11_1=UC4H8+CH3 | 5.00E+13 | 0.0 | 32800.0 | 775. | C5H6+H=SC3H5+C2H2 | 3.33E+12 | 0.0 | 12000.0 |
| 676. | iC5H11_2=iC4H8+CH3 | 5.00E+13 | 0.0 | 32800.0 | 776. | C5H6+H=AC3H5+C2H2 | 3.33E+12 | 0.0 | 12000.0 |
| 677. | CH3+C2C4H8=iC5H11_3 | 4.47E+10 | 0.0 | 7300.0 | 777. | C5H6+H=TC3H5+C2H2 | 3.33E+12 | 0.0 | 12000.0 |
| 678. | iC3H7+C2H4=iC5H11_4 | 6.92E+10 | 0.0 | 6900.0 | 778. | C6H5=1C6H5 | 5.00E+15 | 0.0 | 72492.0 |
| 679. | nC6H14=PC4H9+C2H5 | 1.26E+17 | 0.0 | 81900.0 | 779. | 1C6H5=nC4H3+C2H2 | 2.00E+62 | -15.0 | 57600.0 |
| 680. | nC3H7+nC3H7=nC6H14 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 780. | 1C6H5=1C6H4+H | 2.50E+58 | -14.0 | 49713.0 |
| 681. | nC6H14+H=C6H13_1+H2 | 2.80E+07 | 2.0 | 7703.0 | 781. | C5H5=1C5H5 | 5.00E+16 | 0.0 | 79904.3 |
| 682. | nC6H14+H=C6H13_2+H2 | 9.00E+06 | 2.0 | 5000.0 | 782. | 1C5H5=C3H3+C2H2 | 1.00E+14 | 0.0 | 16993.0 |
| 683. | nC6H14+H=C6H13_3+H2 | 9.00E+06 | 2.0 | 5000.0 | 783. | 1C5H5+H=1C5H6 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 684. | nC6H14+O=C6H13_1+OH | 4.37E+06 | 2.4 | 5500.0 | 784. | 1C5H6+O=1C5H5+OH | 5.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 685. | nC6H14+O=C6H13_2+OH | 4.70E+05 | 2.5 | 2230.0 | 785. | 1C5H6+OH=1C5H5+H2O | 5.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 686. | nC6H14+O=C6H13_3+OH | 4.70E+05 | 2.5 | 2230.0 | 786. | 1C5H6=nC4H3+CH3 | 8.00E+15 | 0.0 | 75800.0 |
| 687. | nC6H14+OH=C6H13_1+H2O | 1.91E+07 | 1.8 | 974.0 | 787. | C6H6+SCH2=C7H8 | 1.70E+13 | 0.0 | 8684.0 |
| 688. | nC6H14+OH=C6H13_2+H2O | 3.98E+06 | 2.0 | 596.0 | 788. | C6H6+CH2=C7H8 | 5.00E+13 | 0.0 | 8971.3 |
| 689. | nC6H14+OH=C6H13_3+H2O | 2.88E+06 | 2.0 | 1331.0 | 789. | C7H8+OH=C7H7O+H2 | 2.29E+12 | 0.0 | 358.9 |
| 690. | nC6H14+HO2=C6H13_1+H2O2 | 1.12E+13 | 0.0 | 19425.0 | 790. | C7H8+OH=HOC7H7+H | 2.29E+12 | 0.0 | 358.9 |
| 691. | nC6H14+HO2=C6H13_2+H2O2 | 6.70E+12 | 0.0 | 17033.0 | 791. | C7H7OH+H=C7H8+OH | 2.21E+13 | 0.0 | 7910.0 |
| 692. | nC6H14+HO2=C6H13_3+H2O2 | 6.70E+12 | 0.0 | 17033.0 | 792. | C7H8+O2=C7H7+HO2 | 1.81E+12 | 0.0 | 39780.0 |
| 693. | nC6H14+CH3=C6H13_1+CH4 | 1.30E+12 | 0.0 | 11627.0 | 793. | C7H8+C6H5=C6H6+C7H7 | 2.10E+12 | 0.0 | 4406.7 |
| 694. | nC6H14+CH3=C6H13_2+CH4 | 8.00E+11 | 0.0 | 9521.0 | 794. | C7H8+CH3=C7H7+CH4 | 3.16E+12 | 0.0 | 11110.0 |
| 695. | nC6H14+CH3=C6H13_3+CH4 | 8.00E+11 | 0.0 | 9521.0 | 795. | C7H8+O=OC7H7+H | 3.10E+13 | 0.0 | 3978.0 |
| 696. | nC6H14+O2=C6H13_1+HO2 | 2.50E+13 | 0.0 | 49091.0 | 796. | C7H8+O=C7H7+OH | 6.30E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 697. | nC6H14+O2=C6H13_2+HO2 | 4.00E+13 | 0.0 | 47679.0 | 797. | C7H8+O=C7H7O+H | 1.55E+13 | 0.0 | 3978.0 |
| 698. | nC6H14+O2=C6H13_3+HO2 | 4.00E+13 | 0.0 | 47679.0 | 798. | C7H8+O=C6H5OCH3 | 3.10E+12 | 0.0 | 3978.0 |
| 699. | C6H13_1=C2H4+PC4H9 | 1.25E+13 | 0.0 | 28828.0 | 799. | C7H8+AC3H5=C7H7+C3H6 | 5.00E+12 | 0.0 | 14019.1 |
| 700. | C6H13_1=C6H12_1+H | 1.30E+13 | 0.0 | 39000.0 | 800. | C7H8+C2H3=C7H7+C2H4 | 3.98E+12 | 0.0 | 8012.0 |
| 701. | C6H13_1=C6H12_2 | 2.00E+11 | 0.0 | 18117.0 | 801. | C7H8+C2H5=C2H6+C7H7 | 1.20E+11 | 0.0 | 9608.0 |
| 702. | C6H13_2=C3H6+nC3H7 | 1.60E+13 | 0.0 | 28325.0 | 802. | C7H8+HO2=C7H7+H2O2 | 3.98E+11 | 0.0 | 14081.3 |
| 703. | C6H13_2=C6H12_1+H | 2.00E+13 | 0.0 | 40478.0 | 803. | C7H8+HO2=C6H4CH3+H2O2 | 5.48E+12 | 0.0 | 28839.7 |
| 704. | C6H13_3=CH3+C5H10_1 | 8.00E+13 | 0.0 | 33000.0 | 804. | nC4H5+AC3H4=C7H8+H | 2.00E+11 | 0.0 | 3703.3 |
| 705. | C6H13_3=C2H5+UC4H8 | 5.00E+12 | 0.0 | 29100.0 | 805. | nC4H5+PC3H4=C7H8+H | 3.16E+11 | 0.0 | 3703.3 |
| 706. | C6H12_1=nC3H7+AC3H5 | 2.50E+16 | 0.0 | 71220.0 | 806. | C7H7+C6H5OH=C6H5O+C7H8 | 1.05E+11 | 0.0 | 9514.4 |
| 707. | C6H12_1+O=C6H11_1+OH | 2.54E+05 | 2.6 | -1154.0 | 807. | C7H7+HOC7H7=OC7H7+C7H8 | 1.05E+11 | 0.0 | 9514.4 |
| 708. | C6H12_1+O=C5H11_1+HCO | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 | 808. | C7H7+O=C7H6O+H | 7.90E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 709. | C6H12_1+OH=C6H11_1+H2O | 5.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 809. | C7H7+O=C6H6+HCO | 3.50E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 710. | C6H12_1+OH=C5H11_1+CH2O | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 | 810. | C7H7+HO2=C7H6O+H+OH | 7.90E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 711. | C6H12_1+OH=PC4H9+CH3HCO | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 | 811. | C7H7+HO2=C6H6+HCO+OH | 3.50E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 712. | C6H12_1+H=C6H11_1+H2 | 8.00E+10 | 0.0 | 3404.0 | 812. | C7H7+C7H7=C14H14 | 2.51E+11 | 0.4 | 0.0 |
| 713. | C5H9_1+CH3=C6H12_1 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 813. | C7H7+OH=C7H7O+H | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 714. | C6H12_1=C3H6+C3H6 | 4.00E+12 | 0.0 | 57430.0 | 814. | C7H7+O2=C7H7O2 | 6.31E+12 | 0.0 | 43040.6 |
| 715. | C6H13_1+O2=C6H12_1+HO2 | 1.00E+12 | 0.0 | 1990.4 | 815. | C7H7=1C7H7 | 3.16E+18 | 0.0 | 85327.8 |
| 716. | C6H13_2+O2=C6H12_1+HO2 | 2.00E+12 | 0.0 | 4230.9 | 816. | C7H7+SCH2=C8H8+H | 2.40E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 717. | C2H5+iC4H7=C6H12_1 | 4.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 817. | C7H7+CH2=C8H8+H | 7.00E+15 | 0.0 | 8971.3 |
| 718. | CH3+C6H12_1=PC4H9+C3H6 | 6.90E+10 | 0.0 | 7600.0 | 818. | iC7H7=C7H6+H | 5.00E+18 | 0.0 | 39473.7 |
| 719. | CH3+C6H12_1=SC4H9+C3H6 | 2.40E+10 | 0.0 | 7600.0 | 819. | iC7H7=C4H4+C3H3 | 2.00E+18 | 0.0 | 83519.3 |
| 720. | AC3H5+C6H12_1=C5H8_13+PC4H9 | 1.00E+11 | 0.0 | 12000.0 | 820. | C7H6+H=C5H5+C2H2 | 2.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 721. | AC3H5+C6H12_1=C5H8_14+PC4H9 | 1.00E+11 | 0.0 | 12000.0 | 821. | C7H6+H=C4H4+C3H3 | 6.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 722. | AC3H5+C6H12_1=iC5H8+PC4H9 | 6.00E+11 | 0.0 | 12000.0 | 822. | C6H4CH3+H=C7H8 | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 723. | O2+C6H12_1=HO2+C4H6+C2H5 | 1.12E+07 | 2.0 | 40722.5 | 823. | C6H4CH3=C7H7 | 1.50E+08 | 0.0 | 0.0 |
| 724. | HCO+C6H12_1=CH2O+C4H6+C2H5 | 8.34E+05 | 2.0 | 12360.4 | 824. | C7H8+H=C6H4CH3+H2 | 2.83E+13 | 0.0 | 15999.0 |
| 725. | AC3H5+C6H12_1=C3H6+C4H6+C2H5 | 1.59E+05 | 2.0 | 15253.3 | 825. | C7H8+OH=C6H4CH3+H2O | 7.24E-01 | 0.0 | -1238.0 |
| 726. | C3H3+C6H12_1=AC3H4+C4H6+C2H5 | 1.78E+05 | 2.0 | 14730.6 | 826. | C7H7OH+O2=C7H6O+HO2+H | 2.00E+14 | 0.0 | 41459.3 |
| 727. | iC4H3+C6H12_1=C4H4+C4H6+C2H5 | 2.70E+05 | 2.0 | 5333.4 | 827. | C7H7OH+OH=C7H7O+H2O | 5.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 728. | TC3H5+C6H12_1=C3H6+C4H6+C2H5 | 1.78E+05 | 2.0 | 4594.6 | 828. | C7H7OH+H=C7H7O+H2 | 8.00E+13 | 0.0 | 280.0 |
| 729. | iC4H7+C6H12_1=UC4H8+C4H6+C2H5 | 8.93E+04 | 2.0 | 6725.6 | 829. | C7H7OH+H=C6H6+CH2OH | 1.20E+13 | 0.0 | 5155.5 |
| 730. | CH2OH+C6H12_1=CH3OH+C4H6+C2H5 | 1.87E+05 | 2.0 | 10472.6 | 830. | C7H7OH+C7H7=C7H6O+C7H8+H | 2.11E+11 | 0.0 | 9514.4 |
| 731. | C6H5+C6H12_1=C6H6+C4H6+C2H5 | 8.93E+04 | 2.0 | -111.2 | 831. | C7H7OH+C6H5=C7H6O+C6H6+H | 1.40E+12 | 0.0 | 4406.7 |
| 732. | C5H7+C6H12_1=C5H8_13+C4H6+C2H5 | 1.78E+05 | 2.0 | 15205.8 | 832. | C7H7OH+H=C6H5OH+CH3 | 1.20E+13 | 0.0 | 5148.0 |
| 733. | C2H5+C4H7_3=C6H12_1 | 4.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 833. | C7H7OH+OH=C7H6O+H2O+H | 8.43E+12 | 0.0 | 2583.0 |
| 734. | iC4H5+C6H12_1=C4H6+C4H6+C2H5 | 1.78E+05 | 2.0 | 4594.6 | 834. | C7H7OH+H=C7H6O+H2+H | 8.00E+13 | 0.0 | 8235.0 |
| 735. | C6H11_1=AC3H5+C3H6 | 2.50E+13 | 0.0 | 30047.0 | 835. | C7H7O+M=C7H6O+H+M | 2.50E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 736. | C6H6=C4H4+C2H2 | 1.00E+15 | 0.0 | 107553.0 | 836. | C7H7O+H=C7H7O+H | 2.50E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 737. | C6H6+H=C6H5+H2 | 2.83E+13 | 0.0 | 15999.0 | 837. | C7H6O=C6H5CO+H | 3.98E+15 | 0.0 | 83780.0 |
| 738. | C6H6+OH=C6H5OH+H | 6.60E+12 | 0.0 | 10994.0 | 838. | C7H6O=C6H5+HCO | 3.98E+14 | 0.0 | 88950.0 |
| 739. | C6H6+O=C6H5+OH | 1.00E+01 | 3.8 | 1790.0 | 839. | C7H6O+O2=C6H5CO+HO2 | 1.02E+13 | 0.0 | 39007.2 |
| 740. | C6H6+O=C6H5OH | 1.78E+01 | 3.8 | 940.0 | 840. | C7H6O+OH=C6H5CO+H2O | 1.71E+09 | 1.2 | -447.4 |
| 741. | C6H6+AC3H5=C6H5+C3H6 | 5.00E+12 | 0.0 | 14019.0 | 841. | C7H6O+H=C6H5CO+H2 | 5.00E+13 | 0.0 | 4935.4 |
| 742. | C6H6+O=C6H5O+H | 2.78E+13 | 0.0 | 4970.0 | 842. | C7H6O+H=C6H6+HCO | 3.60E+13 | 0.0 | 5155.5 |
| 743. | C6H6+C2H5=C2H6+C6H5 | 1.30E+12 | 0.0 | 14866.0 | 843. | C7H6O+O=C6H5CO+OH | 9.04E+12 | 0.0 | 3083.7 |
| 744. | C6H5+O2=C6H5O+O | 2.60E+13 | 0.0 | 6120.0 | 844. | C7H6O+HO2=C6H5CO+H2O2 | 2.00E+12 | 0.0 | 11677.0 |
| 745. | C6H5+O=C5H5+CO | 9.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 845. | C7H6O+CH3=C6H5CO+CH4 | 2.77E+03 | 2.8 | 5782.3 |
| 746. | C6H5+H=C6H6 | 8.02E+19 | -2.0 | 1968.0 | 846. | C7H6O+C6H5=C6H5CO+C6H6 | 7.01E+11 | 0.0 | 4406.7 |
| 747. | C3H3+C3H3=C6H5+H | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 847. | OC7H7+H=HOC7H7 | 2.50E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 748. | C3H3+C3H3=C6H6 | 2.80E+12 | 0.0 | 0.0 | 848. | OC7H7=C6H6+H+CO | 2.51E+14 | 0.0 | 45215.3 |
| 749. | C6H5OH+H=C6H5O+H2 | 2.28E+14 | 0.0 | 12404.0 | 849. | HOC7H7+H=OC7H7+H2 | 1.15E+14 | 0.0 | 12418.6 |
| 750. | C6H5OH+O=C6H5O+OH | 6.40E+12 | 0.0 | 2891.0 | 850. | HOC7H7+H=C6H5OH+CH3 | 1.20E+13 | 0.0 | 5155.5 |
| 751. | C6H5OH+OH=C6H5O+H2O | 6.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 851. | OC7H7+H2O=HOC7H7+OH | 6.88E+12 | 0.4 | 32595.7 |
| 752. | C6H5OH+C2H3=C6H5O+C2H4 | 1.40E+12 | 0.0 | 0.0 | 852. | C6H5CO=C6H5+CO | 3.98E+17 | 0.0 | 29442.0 |
| 753. | C6H5O=>C5H5+CO | 6.68E+12 | 0.0 | 43853. | | | | | |

Annexes

| | | | | | | | | | |
|------|------------------------------|----------|------|----------|-------|-----------------------------|----------|------|---------|
| 855. | C6H5OCH3+H=C6H5OH+CH3 | 7.08E+12 | 0.0 | 5394.7 | 955. | C5H8_13+O=CH2O+C4H6 | 1.50E+08 | 1.4 | -858.0 |
| 856. | C6H5OCH3+O=C6H5OCH2+OH | 1.67E+13 | 0.0 | 2942.6 | 956. | C5H8_13=CH3+nC4H5 | 4.20E+16 | 0.0 | 98100.0 |
| 857. | C6H5OCH3+OH=C6H5OCH2+H2O | 1.20E+12 | 0.0 | 502.4 | 957. | C5H8_13=C3H3+C2H5 | 1.00E+15 | 0.0 | 88250.0 |
| 858. | C6H5OCH3+CH3=C6H5OCH2+CH4 | 5.01E+11 | 0.0 | 10507.2 | 958. | C5H9_1=C5H8_13+H | 1.20E+14 | 0.0 | 49300.0 |
| 859. | C6H5OCH2=C7H6O+H | 3.16E+15 | 0.0 | 21019.1 | 959. | C5H9_1+H=C5H8_13+H2 | 3.16E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 860. | C8H5+H=C8H6 | 7.83E+13 | 0.0 | 0.0 | 960. | C5H9_1+O2=C5H8_13+HO2 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 861. | C8H6+H=C6H5+C2H2 | 2.00E+14 | 0.0 | 9710.5 | 961. | C5H9_1+CH3=C5H8_13+CH4 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 862. | C8H6+H=C8H5+H2 | 2.70E+13 | 0.0 | 9710.5 | 962. | C5H8_13+OH=C5H7+H2O | 2.33E+06 | 2.0 | 0.0 |
| 863. | C8H6+O=C8H5+OH | 1.00E+13 | 0.0 | 8134.0 | 963. | C5H8_14+OH=C5H7+H2O | 7.00E+06 | 2.0 | 0.0 |
| 864. | C8H6+OH=C8H5+H2O | 2.10E+13 | 0.0 | 4569.4 | 964. | C5H8_13+H=C5H7+H2 | 7.00E+06 | 2.0 | 5000.0 |
| 865. | C6H5+C2H2=C8H7 | 3.60E+12 | 0.0 | 80765.0 | 965. | C5H8_14+H=C5H7+H2 | 7.00E+06 | 2.0 | 5000.0 |
| 866. | C8H7+H=C8H8 | 5.40E+12 | 0.0 | 2413.9 | 966. | C5H7+H=C5H8_13 | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 867. | C8H7+H=C8H6+H2 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 967. | C5H7+H=C5H8_14 | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 868. | C8H7+O=C8H6+OH | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 968. | C5H7+O=C2H3CHO+C2H3 | 2.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 869. | C8H7+OH=C8H6+H2O | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 969. | C5H7+H=C5H6+H2 | 3.16E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 870. | C6H5+C2H3=C8H8 | 5.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 970. | C5H7+OH=C5H6+H2O | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 871. | C2H3+C6H6=C8H8+H | 7.94E+11 | 0.0 | 6404.3 | 971. | C5H7+O=C5H6+OH | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 872. | C2H4+C6H5=C8H8+H | 6.00E+10 | 0.0 | 0.0 | 972. | C5H8_13+OH=C2H3+C2H5CHO | 5.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 873. | nC4H5+C4H4=C8H8+H | 3.61E+11 | 0.0 | 600.5 | 973. | C5H8_13+H=C4H6+CH3 | 1.30E+05 | 2.5 | 1000.0 |
| 874. | C8H9=C8H8+H | 3.16E+16 | 0.0 | 50717.7 | 974. | PC3H4+C2H5=C5H8_13+H | 3.00E+11 | 0.0 | 1000.0 |
| 875. | C8H9+H=C8H8+H2 | 3.16E+13 | 0.0 | 0.0 | 975. | CH3+C4H6=C5H9_1 | 8.13E+10 | 0.0 | 4100.0 |
| 876. | C8H9+OH=C8H8+H2O | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 | 976. | C5H9_1=C3H3+C2H6 | 2.00E+13 | 0.0 | 38950.0 |
| 877. | C8H9+O=C8H8+OH | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 | 977. | C5H9_1=C2H5+AC3H4 | 2.00E+13 | 0.0 | 49200.0 |
| 878. | C7H7+CH3=C8H10 | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 | 978. | i2ME1BU=i2ME2BU | 3.50E+12 | 0.0 | 60000.0 |
| 879. | C8H10=C8H9+H2 | 5.2E+17 | 0.0 | 81263.0 | 979. | i2ME1BU=iC4H7+CH3 | 8.00E+15 | 0.0 | 71000.0 |
| 880. | C8H10+H=C8H9+H2 | 1.26E+02 | 3.4 | 3122.0 | 980. | i2ME1BU=TC3H5+C2H5 | 3.30E+21 | -1.2 | 97720.0 |
| 881. | C8H10+O=C8H9+OH | 2.20E+12 | 0.0 | 3803.8 | 981. | i2ME1BU=i2ME2B1+H | 4.08E+18 | -1.0 | 97350.0 |
| 882. | C8H10+OH=C8H9+H2O | 5.00E+11 | 0.0 | 0.0 | 982. | i2ME1BU+O2=i2ME2B1+HO2 | 4.00E+12 | 0.0 | 40000.0 |
| 883. | C8H10+HO2=C8H9+H2O2 | 2.65E+11 | 0.0 | 11296.7 | 983. | i2ME1BU+HO2=i2ME2B1+H2O2 | 1.00E+11 | 0.0 | 17060.0 |
| 884. | C8H10+C6H5=C8H9+C6H6 | 5.00E+11 | 0.0 | 0.0 | 984. | i2ME1BU+OH=i2ME2B1+H2O | 6.28E+06 | 2.0 | -543.0 |
| 885. | C8H10=C8H8+H2 | 5.01E+12 | 0.0 | 64000.0 | 985. | i2ME1BU+O=i2ME2B1+OH | 1.30E+12 | 0.0 | 4500.0 |
| 886. | C8H10=C6H6+C2H4 | 1.15E+09 | 0.0 | 51699.0 | 986. | i2ME1BU+H=i2ME2B1+H2 | 1.95E+13 | 0.0 | 4445.0 |
| 887. | C8H10+OH=C8H8+H2O+H | 8.43E+12 | 0.0 | 2583.0 | 987. | i2ME1BU+CH3=i2ME2B1+CH4 | 1.00E+11 | 0.0 | 7300.0 |
| 888. | C8H10+H=C8H8+H2+H | 8.00E+13 | 0.0 | 8235.0 | 988. | i2ME1BU+AC3H5=i2ME2B1+C3H6 | 1.00E+11 | 0.0 | 7300.0 |
| 889. | C6H5+C6H5=C12H10 | 3.16E+12 | 0.0 | 0.0 | 989. | i2ME1BU+SC3H5=i2ME2B1+C3H6 | 1.00E+11 | 0.0 | 7300.0 |
| 890. | C6H6+C6H5=C12H10+H | 2.00E+12 | 0.0 | 4002.4 | 990. | i2ME1BU+TC3H5=i2ME2B1+C3H6 | 1.00E+11 | 0.0 | 7300.0 |
| 891. | C14H14+H=C8H8+C6H5+H2 | 5.01E+13 | 0.0 | 13019.1 | 991. | i2ME1BU+iC4H7=i2ME2B1+iC4H8 | 1.00E+11 | 0.0 | 7300.0 |
| 892. | 1C7H8=C7H8 | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 992. | i2ME2BU=i2ME2B1+H | 7.00E+14 | 0.0 | 91800.0 |
| 893. | C7H7+H=C7H8 | 4.81E+20 | -2.1 | 1986.0 | 993. | i2ME2BU=i3ME2B1+H | 7.00E+14 | 0.0 | 91800.0 |
| 894. | C7H8+H=C7H7+H2 | 1.20E+14 | 0.0 | 8235.0 | 994. | i2ME2BU+O2=i2ME2B1+HO2 | 4.40E+12 | 0.0 | 38530.0 |
| 895. | C7H8+H=C6H6+CH3 | 2.70E+12 | 0.0 | 5148.0 | 995. | i2ME2BU+O2=i3ME2B1+HO2 | 2.80E+12 | 0.0 | 38530.0 |
| 896. | C7H8+OH=C7H7+H2O | 1.26E+13 | 0.0 | 2583.0 | 996. | i2ME2BU+HO2=i2ME2B1+H2O2 | 3.00E+11 | 0.0 | 14190.0 |
| 897. | C7H8>C6H5+CH3 | 4.30E+22 | -1.7 | 104000.2 | 997. | i2ME2BU+HO2=i3ME2B1+H2O2 | 1.50E+11 | 0.0 | 14190.0 |
| 898. | C5H6+C2H2=C7H8 | 1.00E+12 | 0.5 | 60000.0 | 998. | i2ME2BU+OH=i2ME2B1+H2O | 9.00E+06 | 2.0 | -60.0 |
| 899. | CH3CO+CH3HCO=C3H6O+HCO | 1.71E+11 | 0.0 | 0.0 | 999. | i2ME2BU+OH=i3ME2B1+H2O | 3.00E+06 | 2.0 | -60.0 |
| 900. | C3H6O+O2=C3H6O+CH3O2 | 3.00E+13 | 0.5 | 42200.0 | 1000. | i2ME2BU+OH=C3H3CO+iC3H7 | 2.00E+10 | 0.0 | 4000.0 |
| 901. | C3H6O+H=C3H5O+H2 | 1.86E+13 | 0.0 | 6357.0 | 1001. | i2ME2BU+O=i2ME2B1+OH | 3.50E+11 | 0.7 | 5884.0 |
| 902. | C3H6O+O=C3H5O+OH | 1.67E+13 | 0.0 | 7871.0 | 1002. | i2ME2BU+O=i3ME2B1+OH | 1.75E+11 | 0.7 | 5884.0 |
| 903. | C3H6O+OH=C3H5O+H2O | 1.32E+12 | 0.0 | 1360.0 | 1003. | i2ME2BU+O=C3H3CO+C3H6 | 7.23E+05 | 2.3 | -1050.0 |
| 904. | C3H6O=CH3+CH3CO | 7.94E+15 | 0.0 | 84369.0 | 1004. | i2ME2BU+H=i2ME2B1+H2 | 1.29E+13 | 0.0 | 4445.0 |
| 905. | C3H5O+CH2O=C3H6O+HCO | 6.31E+11 | 0.0 | 8516.0 | 1005. | i2ME2BU+H=i3ME2B1+H2 | 6.46E+12 | 0.0 | 4445.0 |
| 906. | C3H5O+CH3HCO=C3H6O+CH3CO | 6.31E+11 | 0.0 | 8516.0 | 1006. | i2ME2BU+CH3=i2ME2B1+CH4 | 3.20E+11 | 0.0 | 8800.0 |
| 907. | C3H5O+C2H5CHO=C3H6O+C2H5CO3 | 1.6E+11 | 0.0 | 7607.0 | 1007. | i2ME2BU+CH3=i3ME2B1+CH4 | 1.60E+11 | 0.0 | 8000.0 |
| 908. | CH3+CH3HCO=H+C3H6O | 1.66E+10 | 0.0 | 12416.0 | 1008. | i2ME2B1=iC5H8+H | 6.00E+12 | 0.0 | 45110.0 |
| 909. | C3H6O+CH3=>CH3+CH4+CH2CO | 4.00E+11 | 0.0 | 9700.0 | 1009. | i2ME2B1+O2=iC5H8+HO2 | 1.00E+11 | 0.0 | 37000.0 |
| 910. | C3H6O+CH3=CH3CO+C2H6 | 7.94E+10 | 0.0 | 6000.0 | 1010. | i2ME2B1+HO2=iC5H8+H2O2 | 1.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 911. | C3H6O+OH=CH3CO+CH3OH | 1.50E+12 | 0.0 | 0.0 | 1011. | i2ME2B1+OH=iC5H8+H2O | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 912. | C3H6O+O=CH3CO+CH3O | 5.01E+12 | 0.0 | 1800.0 | 1012. | i2ME2B1+O=iC5H8+OH | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 913. | C3H6O+H=CH3CO+CH4 | 1.86E+13 | 0.0 | 4200.0 | 1013. | i2ME2B1+H=iC5H8+H2 | 3.60E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 914. | C3H5O=CH2CO+CH3 | 2.00E+13 | 0.0 | 38930.0 | 1014. | i2ME2B1+CH3=iC5H8+CH4 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 915. | CH3HCO+CH3O=CH3CO+CH3OH | 2.43E+11 | 0.0 | 1830.0 | 1015. | i2ME2B1+iC4H7=iC5H8+iC4H8 | 4.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 916. | C2H5CHO=C2H5+HCO | 1.07E+13 | 0.0 | 62600.0 | 1016. | i3ME2B1=iC5H8+H | 1.00E+11 | 0.0 | 47580.0 |
| 917. | H+C2H5CHO=H2+C2H5CO | 1.17E+11 | 0.0 | 6000.0 | 1017. | i3ME2B1+O2=iC5H8+HO2 | 1.00E+11 | 0.0 | 37000.0 |
| 918. | O+C2H5CHO=OH+C2H5CO | 5.68E+12 | 0.0 | 1540.0 | 1018. | i3ME2B1+HO2=iC5H8+H2O2 | 1.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 919. | OH+C2H5CHO=H2O+C2H5CO | 2.42E+12 | 0.0 | 0.0 | 1019. | i3ME2B1+OH=iC5H8+H2O | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 920. | HO2+C2H5CHO=H2O2+C2H5CO | 1.52E+09 | 0.0 | 0.0 | 1020. | i3ME2B1+O=iC5H8+OH | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 921. | nC3H7+O=C2H5CHO+H | 6.03E+13 | 0.0 | 0.0 | 1021. | i3ME2B1+H=iC5H8+H2 | 3.60E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 922. | C2H5CO=C2H5+CO | 2.95E+12 | 0.0 | 11100.0 | 1022. | i3ME2B1+CH3=iC5H8+CH4 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 923. | HCO+C2H3=C2H3CHO | 6.03E+12 | 0.0 | 0.0 | 1023. | C2H3+TC3H5=iC5H8 | 2.50E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 924. | C2H3CHO+H=C2H3CO+H2 | 1.60E+13 | 0.0 | 0.0 | 1024. | iC5H8+HO2=iC5H7+H2O2 | 2.00E+05 | 2.6 | 13910.0 |
| 925. | C2H3CHO+OH=C2H3CO+H2O | 1.60E+13 | 0.0 | 0.0 | 1025. | iC5H8+OH=iC5H7+H2O | 2.00E+07 | 2.0 | 5000.0 |
| 926. | C2H3CHO+O=C2H3CO+OH | 1.40E+13 | 0.0 | 2400.0 | 1026. | iC5H8=iC5H7+H | 7.00E+14 | 0.0 | 86000.0 |
| 927. | C2H3CHO+HO2=C2H3CO+H2O2 | 1.52E+09 | 0.0 | 0.0 | 1027. | iC5H8+H=iC5H7+H2 | 9.38E+06 | 2.0 | 7703.0 |
| 928. | C2H3CHO+CH3=C2H3CO+CH4 | 1.74E+12 | 0.0 | 8440.0 | 1028. | iC5H8+O=iC5H7+OH | 1.67E+13 | 0.0 | 7871.0 |
| 929. | C2H3CHO+C2H3=C2H3CO+C2H4 | 1.74E+12 | 0.0 | 8440.0 | 1029. | iC5H8+O2=iC5H7+HO2 | 4.20E+12 | 0.0 | 49043.0 |
| 930. | C2H3CHO+AC3H5=C2H3CO+C3H6 | 1.00E+12 | 0.0 | 8000.0 | 1030. | iC5H8+O=UC4H8+CO | 3.90E+12 | 0.0 | 1600.0 |
| 931. | C2H3CHO+C2H5=C2H3CO+C2H6 | 1.74E+12 | 0.0 | 8440.0 | 1031. | C4H4+CH3=iC5H7 | 2.50E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 932. | CO+C2H3=C2H3CO | 1.51E+11 | 0.0 | 4810.0 | 1032. | iC5H8=iC4H5+CH3 | 1.60E+16 | 0.0 | 73000.0 |
| 933. | BC4H6+HO2=nC4H5+H2O2 | 5.00E+11 | 0.0 | 17000.0 | 1033. | iC5H8+O=C4H6+CH2O | 9.00E+08 | 1.4 | -858.0 |
| 934. | BC4H6+HO2=iC4H5+H2O2 | 5.00E+11 | 0.0 | 17000.0 | 1034. | iC5H8+H=C4H6+CH3 | 2.60E+05 | 2.5 | 1000.0 |
| 935. | BC4H6+OH=nC4H5+H2O | 2.60E+02 | 3.0 | 200.0 | 1035. | iC5H8+OH=TC3H5+C2H4O | 6.00E+12 | 0.0 | -393.0 |
| 936. | BC4H6+OH=iC4H5+H2O | 2.60E+02 | 3.0 | 200.0 | 1036. | iC5H8+OH=iC4H7+CH2O | 2.40E+13 | 0.0 | -393.0 |
| 937. | BC4H6+OH=CH2CO+C2H5 | 4.00E-04 | 4.5 | -1000.0 | 1037. | PC3H4+C2H5=iC5H8+H | 3.00E+12 | 0.0 | 1000.0 |
| 938. | BC4H6+O=C3H6+CO | 2.00E+13 | 0.0 | 1660.0 | 1038. | i3ME1BU=iC5H8+H2 | 1.00E+13 | 0.0 | 60000.0 |
| 939. | BC4H6+H=AC3H4+CH3 | 1.30E+02 | 2.5 | 1000.0 | 1039. | i2ME1BU=iC5H8+H2 | 1.00E+13 | 0.0 | 60000.0 |
| 940. | BC4H6+H=C2H5+C2H2 | 6.50E+04 | 2.5 | 1000.0 | 1040. | i2ME2BU=iC5H8+H2 | 1.00E+13 | 0.0 | 60000.0 |
| 941. | BC4H6+H=iC4H5+H2 | 6.50E+13 | 0.0 | 9400.0 | 1041. | i3ME1BU=C4H7_3+CH3 | 7.94E+15 | 0.0 | 68757.0 |
| 942. | BC4H6+H=nC4H5+H2 | 6.50E+13 | 0.0 | 9400.0 | 1042. | i3ME1BU=i2ME2BU | 3.50E+12 | 0.0 | 60000.0 |
| 943. | BC4H6+CH3=iC4H5+CH4 | 1.00E+14 | 0.0 | 19500.0 | 1043. | i3ME1BU=i3ME2B1+H | 7.00E+14 | 0.0 | 85920.0 |
| 944. | BC4H6+CH3=nC4H5+CH4 | 1.00E+14 | 0.0 | 19500.0 | 1044. | i3ME1BU+O2=i3ME2B1+HO2 | 2.00E+12 | 0.0 | 46172.0 |
| 945. | C3H3+CH3=BC4H6 | 5.42E+13 | 0.0 | 0.0 | 1045. | i3ME1BU+OH=i3ME2B1+H2O | 4.00E+12 | 0.0 | 442.6 |
| 946. | C3H3+CH3=C4H6 | 2.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 1046. | i3ME1BU+O=i3ME2B1+OH | 1.00E+13 | 0.0 | 3277.5 |
| 947. | C4H7_3+C3H3=C4H6+PC3H4 | 4.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 1047. | i3ME1BU+H=i3ME2B1+H2 | 1.26E+14 | 0.0 | 19910.0 |
| 948. | C4H7_3+C3H3=C4H6+AC3H4 | 4.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 1048. | i3ME1BU+CH3=i3ME2B1+CH4 | 1.00E+11 | 0.0 | 7918.7 |
| 949. | C5H8_13=C2H3+SC3H5 | 1.80E+13 | 0.0 | 85000.0 | 1049. | i3ME1BU=iC3H7+C2H3 | 1.00E+17 | 0.0 | 99500.0 |
| 950. | C5H8_13+O2=C2H3CHO+CH3HCO | 2.00E+08 | 1.5 | 30200.0 | 1050. | C4H6_12=C3H3+CH3 | 3.33E+11 | 0.0 | 59557.0 |
| 951. | C5H8_13+HO2=>C2H3CHO+C2H4+OH | 5.00E+11 | 0.0 | 19000.0 | 1051. | C4H6_12+H=PC3H4+CH3 | 2.10E+12 | 0.0 | 2000.0 |
| 952. | C5H8_13+HO2=>C4H6+CH2O+OH | 5.00E+11 | 0.0 | 19000.0 | 1052. | C4H6_12+H=AC3H4+CH3 | 4.25E+12 | 0.0 | 2000.0 |
| 953. | C5H8_13+OH=CH3HCO+AC3H5 | 6.00E+12 | 0.0 | -393.0 | 1053. | C4H6_12+H=C4H7_3 | 4.00E+12 | 0.0 | 2703.0 |
| 954. | C5H8_13+OH=CH2O+C4H7_3 | 6.00E+12 | 0.0 | -393.0 | 1054. | C4H6_12+OH=nC4H5+H2O | 1.20E+13 | 0. | |

Annexes

| | | | | | | | | | |
|-------|------------------------------|----------|---------|---------|--|---------------------------|----------|-------|---------|
| 1055. | C4H6_12+O=C3H6+CO | 3.90E+12 | 0.0 | 1600.0 | 1155. | A2CH3-1=C10H7*1+CH3 | 3.40E+24 | -2.5 | 98700.0 |
| 1056. | C4H6_12+O=C3H6+CO+2H3 | 3.90E+12 | 0.0 | 1600.0 | 1156. | A2CH3-2=C10H7*2+CH3 | 3.40E+24 | -2.5 | 98700.0 |
| 1057. | C4H6_12+OH=C3H6+HCO | 5.00E+11 | 0.0 | 900.0 | 1157. | INDENE+C2H2=A2CH3-2 | 1.00E+12 | 0.3 | 47700.0 |
| 1058. | C4H6_12+OH=C3H6+CO+2H4 | 5.00E+11 | 0.0 | 900.0 | 1158. | INDENE+C2H2=A2CH3-1 | 1.00E+12 | 0.0 | 48000.0 |
| 1059. | C4H6_12+OH=C2H5+CH2CO | 1.00E+12 | 0.0 | 859.0 | 1159. | C7H7+C3H3=C10H8+H+H | 2.00E+13 | 0.3 | 5000.0 |
| 1060. | C4H6_12=C4H6 | 5.00E+12 | 0.0 | 67702.0 | 1160. | C10H7*1+CH3=A2CH2-1+H | 1.70E+36 | -5.9 | 34630.0 |
| 1061. | BC4H6=C4H6_12 | 2.00E+13 | 0.0 | 65000.0 | 1161. | C10H7*2+CH3=A2CH2-2+H | 1.70E+36 | -5.9 | 34630.0 |
| 1062. | CH3PCH3+H=CH2.P.CH3+H2 | 1.99E+14 | 0.0 | 8326.0 | 1162. | A2CH3-1+H=C10H8+CH3 | 1.20E+13 | 0.0 | 5148.0 |
| 1063. | CH3PCH3+O=CH2.P.CH3+OH | 3.07E+13 | 0.0 | 3239.0 | 1163. | A2CH3-2+H=C10H8+CH3 | 1.20E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 1064. | CH3PCH3+OH=CH2.P.CH3+H2O | 1.28E+13 | 0.0 | 2862.0 | 1164. | C6H5+C2H2=C6H5CHCH | 8.56E+44 | -10.5 | 13220.0 |
| 1065. | CH3PCH3+H=C7H8+CH3 | 6.00E+13 | 0.0 | 5127.0 | 1165. | C6H5CHCH+H=C8H6+H2 | 1.21E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 1066. | CH3PCH3+AC3H5=CH2.P.CH3+C3H6 | 5.00E+12 | 0.0 | 14019.0 | 1166. | C6H5CHCH=C8H6+H | 2.74E+22 | -4.1 | 37040.0 |
| 1067. | CH3PCH3+C2H5=C2H6+CH2.P.CH3 | 1.20E+11 | 0.0 | 9608.0 | 1167. | C6H5CHCH+H=C8H8 | 4.80E+10 | -0.7 | -7630.0 |
| 1068. | CH2.P.CH3+O=C7H8+HCO | 1.75E+14 | 0.0 | 0.0 | 1168. | C8H8+H=C6H5CHCH+H2 | 5.07E+07 | 1.9 | 12951.0 |
| 1069. | CH2.P.CH3+HO2=C2H2OPCH3+OH | 3.20E+12 | 0.0 | 0.0 | 1169. | C8H8+OH=C6H5CHCH+H2O | 2.02E+13 | 0.0 | 5955.0 |
| 1070. | CH2.P.CH3+O=CHOPCH3+H | 8.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 1170. | C6H5+C2H2=C8H7*2 | 7.90E+51 | -12.4 | 17770.0 |
| 1071. | CH2.P.CH3+CH2=C2H3PCH3+H | 2.10E+16 | 0.0 | 8971.0 | 1171. | C8H7*2+H=C8H8 | 8.02E+19 | -2.0 | 1968.0 |
| 1072. | CH2.P.CH3+OH=C2H2OPCH3 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 | 1172. | C10H7*1+O2=C10H7O-1+O | 2.39E+21 | -2.6 | 4400.0 |
| 1073. | C2H5PCH3=CH2.P.CH3+CH3 | 1.00E+15 | 0.0 | 71488.0 | 1173. | C10H7*1+OH=C10H7O-1+H | 5.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1074. | CH2OPCH3+H=ONCHPCH3+H2 | 8.00E+10 | 0.0 | 8246.0 | 1174. | C10H7*2+O2=C10H7O-2+O | 2.39E+21 | -2.6 | 4400.0 |
| 1075. | CH2OPCH3+OH=ONCHPCH3+H2O | 5.00E+09 | 0.0 | 0.0 | 1175. | C10H7*2+OH=C10H7O-2+H | 5.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1076. | CH2OPCH3+O2=ONCHPCH3+HO2 | 2.00E+11 | 0.0 | 41459.0 | 1176. | C10H7O-1+H=C10H7OH-1 | 4.43E+60 | -13.2 | 30010.0 |
| 1077. | CH2OPCH3+H=HOC7H7+CH3 | 3.60E+13 | 0.0 | 5148.0 | 1177. | C10H7OH-1+H=C10H7O-1+H2 | 1.15E+14 | 0.0 | 12400.0 |
| 1078. | ONCHPCH3=CHOPCH3+H | 1.00E+17 | 0.0 | 33040.0 | 1178. | C10H8+OH=C10H7OH-1+H | 1.59E+19 | -1.8 | 12800.0 |
| 1079. | CH2OPCH3+H=CH3PCH3+OH | 1.11E+13 | 0.0 | 7910.0 | 1179. | C10H7OH-1+OH=C10H7O-1+H2O | 1.39E+08 | 1.4 | -962.0 |
| 1080. | CH2OPCH3+OH=CH2OPCH3+H2O | 2.50E+12 | 0.0 | 0.0 | 1180. | C10H7O-2+H=C10H7OH-2 | 4.43E+60 | -13.2 | 30010.0 |
| 1081. | CH2OPCH3+H=CH2OPCH3+H2 | 4.00E+13 | 0.0 | 280.0 | 1181. | C10H7OH-2+H=C10H7O-2+H2 | 1.15E+14 | 0.0 | 12400.0 |
| 1082. | CH2OPCH3+H=C7H8+CH2OH | 6.00E+12 | 0.0 | 5155.5 | 1182. | C10H8+OH=C10H7OH-2+H | 1.59E+19 | -1.8 | 12800.0 |
| 1083. | CH2OPCH3+H=C7H7OH+CH3 | 1.20E+13 | 0.0 | 5127.0 | 1183. | C10H7OH-2+OH=C10H7O-2+H2O | 1.39E+08 | 1.4 | -962.0 |
| 1084. | CH2OPCH3+H=CH2OPCH3 | 1.25E+13 | 0.0 | 0.0 | 1184. | C10H7O-1=C10H7OH-1+H | 2.51E+11 | 0.0 | 43900.0 |
| 1085. | CH2OPCH3+H=CHOPCH3+H2+H | 2.66E+13 | 0.0 | 8235.0 | 1185. | C10H7O-2=INDENE*+CO | 2.51E+11 | 0.0 | 43900.0 |
| 1086. | CH2OPCH3+OH=CHOPCH3+H2O | 1.43E+09 | 1.1 | 1813.0 | 1186. | INDENE+OH=INDENE*+H2O | 1.57E+07 | 1.8 | 2780.0 |
| 1087. | CHOPCH3+H=COPCH3+H2 | 5.00E+13 | 0.0 | 4928.0 | 1187. | INDENE+O=INDENE*+OH | 6.92E+08 | 1.6 | 8490.0 |
| 1088. | CH2.P.CH3+O2=CH2PCH2+HO2 | 4.20E+12 | 0.0 | 49043.0 | 1188. | INDENE*+O=C6H5CHCH+CO | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 1089. | CH2PCH2+O=CH2.P.CHO+H | 1.70E+13 | 0.0 | 4076.0 | 1189. | INDENE*+H=INDENE | 2.00E+15 | 0.0 | 0.0 |
| 1090. | C2H5PCO=CH3+CH2.P.CHO | 1.00E+17 | 0.0 | 74920.0 | 1190. | C7H7+C2H2=INDENE+H | 3.20E+12 | 0.0 | 7000.0 |
| 1091. | CHOPCHO+H=CH2.P.CHO+O | 1.67E+13 | 0.0 | 7871.0 | 1191. | INDENE+H=INDENE*+H2 | 3.00E+14 | 0.0 | 13585.0 |
| 1092. | CHOPCH3=COPCH3+H | 3.98E+15 | 0.0 | 83780.0 | 1192. | C6H5+AC3H4=INDENE+H | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1093. | CHOPCH3+O=COPCH3+OH | 9.04E+13 | 0.0 | 3080.0 | 1193. | C10H7*1+C2H2=A2C2H-1+H | 9.60E-09 | 6.4 | 8620.0 |
| 1094. | CHOPCH3+OH=COPCH3+H2O | 1.71E+09 | 0.0 | -447.0 | 1194. | C10H7*2+C2H2=A2C2H-2+H | 1.01E+26 | -3.4 | 20230.0 |
| 1095. | CHOPCH3+CH3=COPCH3+CH4 | 2.77E+03 | 2.8 | 5773.0 | 1195. | A2VINP+H=A2C2H-2+H2 | 1.21E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 1096. | COPCH3=CO+C7H7 | 3.98E+14 | 0.0 | 29400.0 | 1196. | C10H7*2+C2H4=A2C2H3-2+H | 2.51E+12 | 0.0 | 6200.0 |
| 1097. | COPCH3=CO+C6H4CH3 | 3.98E+14 | 0.0 | 29400.0 | 1197. | C10H8+C2H3=A2C2H3-2+H | 7.94E+11 | 0.0 | 6399.0 |
| 1098. | CHOPCH3+H=C7H8+HCO | 1.08E+14 | 0.0 | 5155.5 | 1198. | C10H7*2+C2H2=A2VINP | 2.77E+46 | -10.9 | 14210.0 |
| 1099. | C2H5PCH3=C2H4PCH3+H | 1.26E+17 | 0.0 | 81263.0 | 1199. | A2VINP=A2C2H-2+H | 2.74E+22 | -4.1 | 37040.0 |
| 1100. | C2H5PCH3+H=C2H4PCH3+H2 | 3.78E+02 | 3.4 | 3122.0 | 1200. | A2VINP+H=A2C2H3-2 | 4.80E+10 | -0.7 | -7630.0 |
| 1101. | C2H5PCH3+O=C2H4PCH3+OH | 1.10E+12 | 0.0 | 3803.8 | 1201. | nC4H3+C2H2=BENZYNE+H | 1.64E+09 | 0.7 | 12180.0 |
| 1102. | C2H5PCH3+OH=C2H4PCH3+H2O | 2.50E+11 | 0.0 | 0.0 | 1202. | C6H5+H=BENZYNE+H2 | 4.40E-13 | 7.8 | 9261.0 |
| 1103. | C2H5PCH3+H=C2H3PCH3+H2+H | 9.38E+06 | 2.0 | 7703.0 | 1203. | C6H5=BENZYNE+H | 6.11E+45 | -8.9 | 94310.0 |
| 1104. | C2H5PCH3+O=C2H3PCH3+OH+H | 1.67E+13 | 0.0 | 7871.0 | 1204. | A2T1+BENZYNE=A21C6H4 | 4.58E+41 | -8.7 | 12740.0 |
| 1105. | C2H5PCH3+OH=C2H3PCH3+H2O+H1 | 4.3E+09 | 1.1 | 1813.0 | 1205. | A2T2+BENZYNE=A22C6H4 | 4.58E+41 | -8.7 | 12740.0 |
| 1106. | C2H5PCH3+H=C8H10+CH3 | 1.20E+14 | 0.0 | 5127.0 | 1206. | BENZYNE+BENZYNE=BIPHEN | 4.60E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 1107. | C2H5PCH3+H=C6H4CH3+C2H6 | 0.0 | -2000.0 | 0.0 | 1207. | BIPHENH=BIPHEN+H | 1.30E+16 | 0.0 | 33203.0 |
| 1108. | C2H4PCH3=C2H3PCH3+H | 1.58E+16 | 0.0 | 50717.7 | 1208. | BIPHENH+H=BIPHEN+H2 | 6.02E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 1109. | C2H4PCH3+H=C2H3PCH3+H2 | 1.58E+16 | 0.0 | 50717.7 | 1209. | BIPHENH+A2R5+H | 1.00E+13 | 0.0 | 20000.0 |
| 1110. | C2H4PCH3+OH=C2H3PCH3+H2O | 9.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 1210. | C10H7*1+C2H2=A2R5+H | 3.57E+24 | -3.2 | 14861.0 |
| 1111. | C2H4PCH3+O=C2H3PCH3+OH | 9.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 1211. | A2R5+H=A2R5*1+H2 | 3.23E+07 | 2.1 | 19800.0 |
| 1112. | C2H5PCH3=C7H8+C2H4 | 1.15E+09 | 0.0 | 51699.0 | 1212. | A2R5+H=A2R5*3+H2 | 3.23E+07 | 2.1 | 15842.0 |
| 1113. | C2H5PCH3+H=C2H5+C7H8 | 6.00E+13 | 0.0 | 5127.0 | 1213. | A2R5+H=A2R5*4+H2 | 3.23E+07 | 2.1 | 15842.0 |
| 1114. | C6H4CH3+C2H3=C2H3PCH3 | 5.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 1214. | A2R5+H=A2R5*5+H2 | 3.23E+07 | 2.1 | 15842.0 |
| 1115. | C2H4+C6H4CH3=C2H3PCH3+H | 2.51E+12 | 0.0 | 6205.7 | 1215. | A2R5+OH=A2R5*1+H2O | 2.10E+13 | 0.0 | 8600.0 |
| 1116. | C2H4+C7H7=C2H3PCH3+H | 1.20E+12 | 0.0 | 18350.0 | 1216. | A2R5+OH=A2R5*3+H2O | 2.10E+13 | 0.0 | 4600.0 |
| 1117. | C2H3PCH3+H=C8H8+CH3 | 6.00E+13 | 0.0 | 5127.0 | 1217. | A2R5+OH=A2R5*4+H2O | 2.10E+13 | 0.0 | 4600.0 |
| 1118. | CHOPCHO+H=CHOPCO+H2 | 1.75E+13 | 0.0 | 0.0 | 1218. | A2R5+OH=A2R5*5+H2O | 2.10E+13 | 0.0 | 4600.0 |
| 1119. | CHOPCHO+OH=CHOPCO+H2O | 1.75E+13 | 0.0 | 0.0 | 1219. | A2R5*1+H=A2R5 | 1.24E+33 | -5.7 | 8910.0 |
| 1120. | CHOPCHO+O=CHOPCO+OH | 1.75E+13 | 0.0 | 0.0 | 1220. | A2R5*1+H=A2R5T+H2 | 2.87E+10 | 1.8 | 28450.0 |
| 1121. | CHOPCHO+HO2=CHOPCO+H2O2 | 1.00E+12 | 0.0 | 10048.0 | 1221. | A2R5*1+OH=A2R5T+H2O | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1122. | CHOPCO=CHOP+CO | 1.58E+13 | 0.0 | 17225.0 | 1222. | A2R5*1+O=A2R5T+OH | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1123. | C2H5PCO+H=C2H5PCO+H2 | 1.75E+13 | 0.0 | 0.0 | 1223. | A2R5*3+H=A2R5 | 1.15E+32 | -5.4 | 8460.0 |
| 1124. | C2H5PCO+OH=C2H5PCO+H2O | 1.75E+13 | 0.0 | 0.0 | 1224. | A2R5*4+H=A2R5 | 1.15E+32 | -5.4 | 8460.0 |
| 1125. | C2H5PCO+O=C2H5PCO+OH | 1.75E+13 | 0.0 | 0.0 | 1225. | A2R5*5+H=A2R5 | 1.15E+32 | -5.4 | 8460.0 |
| 1126. | C2H5PCO=C8H9+CO | 1.58E+13 | 0.0 | 17225.0 | 1226. | C10H7*1+C2H4=A2R5H2+H | 2.51E+12 | 0.0 | 6200.0 |
| 1127. | OC7H7=>CYCPD1+CO | 1.48E+12 | 0.0 | 43853.0 | 1227. | C10H7*1+C2H2=HA2R5 | 7.74E+45 | -10.8 | 13470.0 |
| 1128. | CYCPD1+H=CYCPD | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 | 1228. | HA2R5+H=A2R5+H2 | 1.81E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 1129. | CYCPD+O=CYCPD1+OH | 1.81E+13 | 0.0 | 3080.0 | 1229. | HA2R5+OH=A2R5+H2O | 2.41E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1130. | CYCPD+H=CYCPD1+H2 | 3.49E+09 | 1.2 | -447.0 | 1230. | HA2R5+H=A2R5H2 | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 1131. | CYCPD1+H=C5H5+CH3 | 6.00E+13 | 0.0 | 5127.0 | 1231. | A2R5H2+H=HA2R5+H2 | 5.40E+02 | 3.5 | 5210.0 |
| 1132. | CYCPD1+O=C5H5+CH2O | 3.00E+13 | 0.0 | -393.0 | 1232. | A2R5H2+OH=HA2R5+H2O | 8.70E+09 | 1.1 | 1810.0 |
| 1133. | CYCPD+H=C5H5+CH4 | 3.60E+13 | 0.0 | 5127.0 | 1233. | A2R5H2=A2R5+H2 | 4.70E+13 | 0.0 | 61600.0 |
| 1134. | CYCPD+O=C5H5+CH3O | 1.80E+13 | 0.0 | -393.0 | 1234. | C12H9+C2H2=A3+H | 1.87E+07 | 1.8 | 3262.0 |
| 1135. | C12H10+H=C12H9+H2 | 3.23E+07 | 2.1 | 15842.0 | 1235. | INDENE*+C5H5=A3+2H | 1.00E+13 | 0.0 | 8000.0 |
| 1136. | C12H10+OH=C12H9+H2O | 2.11E+13 | 0.0 | 4571.0 | 1236. | A2C2H-2+H=A2C2H-2*1+H2 | 3.23E+07 | 2.1 | 15842.0 |
| 1137. | C6H5+C3H3=C6H5C3H2+H | 3.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 1237. | A2C2H-2+OH=A2C2H-2*1+H2O | 2.11E+13 | 0.0 | 4571.0 |
| 1138. | C6H5C3H2+C3H3=C12H9+H | 3.00E+12 | 0.0 | 0.0 | 1238. | A2C2H-2*1+C2H2=A3*1 | 4.67E+06 | 1.8 | 3262.0 |
| 1139. | C12H9+H=C12H10 | 1.17E+33 | -5.6 | 8760.0 | 1239. | A2C2H-1+H=A2C2H-1*2+H2 | 3.23E+07 | 2.1 | 15842.0 |
| 1140. | C10H8+H=C10H7*1+H2 | 3.23E+07 | 2.1 | 15842.0 | 1240. | A2C2H-1+OH=A2C2H-1*2+H2O | 2.11E+13 | 0.0 | 4571.0 |
| 1141. | C8H7*2+C2H2=C10H8+H | 4.67E+06 | 1.8 | 3262.0 | 1241. | A2C2H-1*2+C2H2=A3*4 | 4.67E+06 | 1.8 | 3262.0 |
| 1142. | C5H6+C10H7*1=C5H5+C10H8 | 1.00E-01 | 4.0 | 0.0 | 1242. | A3+H=A3*2+H2 | 3.23E+07 | 2.1 | 15842.0 |
| 1143. | C5H6+C10H7*2=C5H5+C10H8 | 1.00E-01 | 4.0 | 0.0 | 1243. | C8H5+C6H6=A3+H | 1.10E+23 | -2.9 | 15890.0 |
| 1144. | C8H6+CH3=C8H5+CH4 | 1.67E+12 | 0.0 | 15057.0 | 1244. | C8H6+C6H5=A3+H | 1.10E+23 | -2.9 | 15890.0 |
| 1145. | nC4H3+C4H2=C8H5 | 3.33E+24 | -3.9 | 9210.0 | 1245. | A3+H=A3*1+H2 | 2.50E+14 | 0.0 | 16000.0 |
| 1146. | C8H5+C2H2=C10H7*1 | 4.67E+06 | 1.8 | 3262.0 | 1246. | A3+H=A3*4+H2 | 2.50E+14 | 0.0 | 16000.0 |
| 1147. | C6H5+nC4H3=C10H7*2+H | 1.84E+72 | -16.1 | 57630.0 | 1247. | A3+OH=A3*1+H2O | 1.60E+08 | 1.4 | 1450.0 |
| 1148. | C10H8+OH=C10H7*1+H2O | 2.11E+13 | 0.0 | 4571.0 | 1248. | A3+OH=A3*4+H2O | 1.60E+08 | 1.4 | 1450.0 |
| 1149. | C10H8+CH3=C10H7*1+CH4 | 2.00E+12 | 0.0 | 15060.0 | 1249. | A3*1+H+(M)=A3+(M) | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 1150. | C10H7*1+H=A2T1+H2 | 4.40E-13 | 7.8 | 9261.0 | Low pressure limit: 0.40000+149 -0.37505E+02 | | | | |
| 1151. | C10H7*2+H=C10H8 | 1.00E+07 | 0.0 | 5000.0 | 0.20551E+05 | | | | |
| 1152. | C10H7*2+H=A2T2+H2 | 4.40E-13 | 7.8 | 9261.0 | TROE centering: 0.10000 | | | | |

Annexes

H2O Enhanced by 6.000E+00
 CH4 Enhanced by 2.000E+00
 CO Enhanced by 1.500E+00
 CO2 Enhanced by 2.000E+00
 C2H6 Enhanced by 3.000E+00
 1250. A3*4+H(+M)=A3(+M) 1.00E+14 0.0 0.0
 Low pressure limit: 0.21000+140 -0.34803E+02
 0.18378E+05
 TROE centering: 0.10000E-02 0.17140E+03
 0.17140E+03 0.49928E+04
 H2 Enhanced by 2.000E+00
 H2O Enhanced by 6.000E+00
 CH4 Enhanced by 2.000E+00
 CO Enhanced by 1.500E+00
 CO2 Enhanced by 2.000E+00
 C2H6 Enhanced by 3.000E+00
 1251. A3*1+H=A3*4+H 3.80E+40 -6.3 61782.0
 1252. A3+H=A3*9+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1253. A3+OH=A3*2+H2O 2.11E+13 0.0 4571.0
 1254. A3+OH=A3*9+H2O 2.11E+13 0.0 4571.0
 1255. A3*2+H=A3 2.15E+19 -1.6 1700.0
 1256. A3*9+H=A3 2.15E+19 -1.6 1700.0
 1257. FLUORENE+C2H2=A3CH3 1.00E+12 0.0 25000.0
 1258. A3CH3=A3CH2+H 6.00E+16 -0.5 88400.0
 1259. A3CH3=A3*9+CH3 3.40E+24 -2.5 98700.0
 1260. A2C2H-2+H=A2C2H-2*3+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1261. A2C2H-2+OH=A2C2H-2*3+H2O 2.11E+13 0.0 4571.0
 1262. A2C2H-2*3+C2H2=A31*1 4.67E+06 1.8 3262.0
 1263. C10H7*2+C4H2=A3L*2 4.67E+06 1.8 3262.0
 1264. A3L+H=A3L*1+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1265. A3L+OH=A3L*1+H2O 2.11E+13 0.0 4571.0
 1266. A3L*1+H=A3L 2.02E+15 -0.3 330.0
 1267. A3L+H=A3L*2+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1268. A3L+OH=A3L*2+H2O 2.11E+13 0.0 4571.0
 1269. A3L*2+H=A3L 2.02E+15 -0.3 330.0
 1270. A3L+H=A3L*9+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1271. A3L+OH=A3L*9+H2O 2.11E+13 0.0 4571.0
 1272. A3L*9+H=A3L 2.02E+15 -0.3 330.0
 1273. A3L=A3 7.94E+12 0.0 65000.0
 1274. A3*1+C2H2=A3R5+H 3.59E+22 -2.5 16160.0
 1275. A2T1+BENZZYNE=A3R5 5.12E+60 -13.1 48980.0
 1276. A2T2+BENZZYNE=A3R5 5.12E+60 -13.1 48980.0
 1277. A2R5YNE4+H=A2R5YN4*5+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1278. A2R5YNE4+OH=A2R5YN4*5+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1279. A2R5YN4*5+C2H2=A3R5*7 1.87E+07 1.8 3262.0
 1280. A3R5*7+H=A3R5 5.00E+13 0.0 0.0
 1281. A2R5YNE5+H=A2R5YN5*4+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1282. A2R5YNE5+OH=A2R5YN5*4+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1283. A2R5YN5*4+C2H2=A3R5*10 1.87E+07 1.8 3262.0
 1284. A3R5*10+H=A3R5 5.00E+13 0.0 0.0
 1285. A3L*1+C2H2=A3LR5+H 3.59E+22 -2.5 16160.0
 1286. A3L*9+C2H2=A3LR5+H 1.87E+07 1.8 3262.0
 1287. A2T1+BENZZYNE=A3LR5 7.85E+55 -12.0 43790.0
 1288. A2T2+BENZZYNE=A3LR5 7.85E+55 -12.0 43790.0
 1289. A2R5YNE3+H=A2R5YN3*4+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1290. A2R5YNE3+OH=A2R5YN3*4+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1291. A2R5YNE4+H=A2R5YN4*3+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1292. A2R5YNE4+OH=A2R5YN4*3+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1293. A2R5YN3*4+C2H2=A3LR5*5 1.87E+07 1.8 3262.0
 1294. A2R5YN4*3+C2H2=A3LR5*5 1.87E+07 1.8 3262.0
 1295. A3LR5*5+H=A3LR5 5.00E+13 0.0 0.0
 1296. A3*2+C2H2=A3C2H-2+H 1.03E+26 -3.4 22250.0
 1297. A3C2H-2+H=A3C2H-2*S+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1298. A3C2H-2+OH=A3C2H-2*S+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1299. A3C2H-2*S+C2H2=CHRYSEN*1 5.60E+05 2.3 3261.0
 1300. A3*1+C2H2=A3C2H-1+H 1.01E-10 7.1 9210.0
 1301. A3C2H-1+H=A3C2H-1*P+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1302. A3C2H-1+OH=A3C2H-1*P+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1303. A3C2H-1*P+C2H2=CHRYSEN*4 1.87E+07 1.8 3262.0
 1304. C10H7*2+C8H6=CHRYSEN+H 8.51E+11 0.0 3986.0
 1305. C10H8+C8H5=CHRYSEN+H 8.51E+11 0.0 3986.0
 1306. A2C2H-1*2+C6H6=CHRYSEN+H 8.51E+11 0.0 3986.0
 1307. CHRYSEN+H=CHRYSEN*1+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1308. CHRYSEN+H=CHRYSEN*4+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1309. CHRYSEN+H=CHRYSEN*5+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1310. CHRYSEN+OH=CHRYSEN*1+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1311. CHRYSEN+OH=CHRYSEN*4+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1312. CHRYSEN+OH=CHRYSEN*5+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1313. CHRYSEN*1+H=CHRYSEN 5.00E+13 0.0 0.0
 1314. CHRYSEN*4+H=CHRYSEN 5.00E+13 0.0 0.0
 1315. CHRYSEN*5+H=CHRYSEN 5.00E+13 0.0 0.0
 1316. CHRYSEN*4+C2H2=BAPYR+H 1.87E+07 1.8 3262.0
 1317. CHRYSEN*5+C2H2=BAPYR+H 1.87E+07 1.8 3262.0
 1318. A3L*1+C2H2=A3LC2H-1+H 1.01E-10 7.1 9210.0
 1319. A3LC2H-1+H=A3LC2H-1P+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1320. A3LC2H-1+OH=A3LC2H-1P+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1321. A3LC2H-1P+C2H2=A4*1 1.87E+07 1.8 3262.0
 1322. A3L*2+C2H2=A3LC2H-2+H 1.03E+26 -3.4 22250.0
 1323. A3LC2H-2+H=A3LC2H-2S+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1324. A3LC2H-2+OH=A3LC2H-2S+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1325. A3LC2H-2S+C2H2=A4*4 1.87E+07 1.8 3262.0
 1326. C10H7*2+C8H6=A4+H 8.51E+11 0.0 3986.0
 1327. C10H8+C8H5=A4+H 8.51E+11 0.0 3986.0
 1328. A4+H=A4*1+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1329. A4+H=A4*12+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1330. A4+H=A4*4+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1331. A4+OH=A4*1+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1332. A4+OH=A4*12+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1333. A4+OH=A4*4+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1334. A4*1+H=A4 5.00E+13 0.0 0.0

1335. A4*4+H=A4 5.00E+13 0.0 0.0
 1336. A4*12+H=A4 5.00E+13 0.0 0.0
 1337. A3LC2H-2+H=A3LC2H-2P+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1338. A3LC2H-2+OH=A3LC2H-2P+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1339. A3LC2H-2P+C2H2=A4L*S 1.87E+07 1.8 3262.0
 1340. A4L*S+H=A4L 5.00E+13 0.0 0.0
 1341. A3*1+C6H5=BBFLUOR+H+H 5.00E+12 0.0 0.0
 1342. A3*1+C6H6=BBFLUOR+H2+H 4.00E+11 0.0 4000.0
 1343. A3*9+C6H5=BBFLUOR+H+H 5.00E+12 0.0 0.0
 1344. A3*9+C6H6=BBFLUOR+H2+H 4.00E+11 0.0 4000.0
 1345. PYRENE*1+C6H5=INPYR+H+H 5.00E+12 0.0 0.0
 1346. PYRENE*1+C6H6=INPYR+H2+H 4.00E+11 0.0 4000.0
 1347. BBFLUOR+H=BBFLUOR*S+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1348. BBFLUOR+OH=BBFLUOR*S+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1349. BBFLUOR*S+C2H2=INPYR+H 1.87E+07 1.8 3262.0
 1350. A3*4+CH3=A3CH2+H 5.00E+13 0.0 0.0
 1351. A3CH3+H=A3CH2+H2 3.98E+02 3.4 3120.0
 1352. A3CH3+H=A3+CH3 5.78E+13 0.0 8090.0
 1353. A3CH3+OH=A3CH2+H2O 1.26E+13 0.0 2583.0
 1354. A3CH2=A3CH2R+H 1.00E+13 0.0 12000.0
 1355. C10H8+C7H7=BENZZNAP+H 1.00E+12 0.0 15940.0
 1356. C10H7*2+C7H7=BENZZNAP 1.19E+13 0.0 220.0
 1357. BENZNAP+H=BENZZNAP*P+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1358. BENZNAP+OH=BENZZNAP*P+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1359. BENZNAP*P=C17H12+H 1.00E+13 0.0 12000.0
 1360. C6H6+C7H7=BENZYLH+H 1.20E+12 0.0 15940.0
 1361. C6H5+C7H7=BENZYLH 1.19E+13 0.0 220.0
 1362. BENZYLH+H=BENZYLH*+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1363. BENZYLH+OH=BENZYLH*+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1364. BENZYLH*P=FLUORENE+H 4.00E+11 0.0 12000.0
 1365. C10H7*2+C6H5=A2C6H5-2 4.85E+27 -4.3 6940.0
 1366. C10H7*2+C6H6=A2C6H5-2+H 2.22E+83 -20.8 46890.0
 1367. C10H8+C6H5=A2C6H5-2+H 2.22E+83 -20.8 46890.0
 1368. C10H7*1+C6H5=FLTHN+H+H 1.39E+13 0.0 111.0
 1369. C10H7*1+C6H6=FLTHN+H+H2 8.51E+11 0.0 3986.0
 1370. C10H8+C6H5=FLTHN+H+H2 8.51E+12 0.0 3986.0
 1371. A2T1+BENZZYNE=FLTHN 6.50E+39 -7.6 27260.0
 1372. A2T2+BENZZYNE=FLTHN 6.50E+39 -7.6 27260.0
 1373. A2R5YNE1+H=A2R5YN1*2+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1374. A2R5YNE1+OH=A2R5YN1*2+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1375. A2R5YN1*2+C2H2=FLTHN*7 1.87E+07 1.8 3262.0
 1376. FLTHN+H=FLTHN*1+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1377. FLTHN+OH=FLTHN*1+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1378. FLTHN+H=FLTHN*3+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1379. FLTHN+OH=FLTHN*3+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1380. FLTHN*7+H=FLTHN 5.00E+13 0.0 0.0
 1381. FLTHN*1+H=FLTHN 5.00E+13 0.0 0.0
 1382. FLTHN*3+H=FLTHN 5.00E+13 0.0 0.0
 1383. A21C6H4=FLTHN 8.51E+12 0.0 62860.0
 1384. A22C6H4=A3LR5 8.51E+12 0.0 62860.0
 1385. A3R5=FLTHN 8.51E+12 0.0 62860.0
 1386. A3LR5=A3R5 8.51E+12 0.0 62860.0
 1387. A3LR5=FLTHN 8.51E+12 0.0 62860.0
 1388. FLTHN*3+C2H2=CPCDFLTH+H 3.80E+22 -2.5 16880.0
 1389. CPCDFLTH+H=CPCDFLT*S+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1390. CPCDFLTH+OH=CPCDFLT*S+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1391. CPCDFLT*S+C2H2=BGHIFR+H 1.87E+07 1.8 3262.0
 1392. BGHIFR+C2H2=BGHIFR+H 3.80E+22 -2.5 16880.0
 1393. BGHIFR+H=BGHIFR*S+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1394. BGHIFR+OH=BGHIFR*S+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1395. BGHIFR*S+C2H2=COR1+H 1.87E+07 1.8 3262.0
 1396. A3*4+C2H2=PYRENE+H 1.87E+07 1.8 20000.0
 1397. C10H7*1+C7H7=PYRENE+CH4 1.00E+12 1.4 4000.0
 1398. CH5+C8H6=PYRENE+H 8.51E+11 0.0 3986.0
 1399. PYRENE+H=PYRENE*1+H2 3.23E+09 2.1 15842.0
 1400. PYRENE+OH=PYRENE*1+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1401. PYRENE+H=PYRENE*2+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1402. PYRENE+OH=PYRENE*2+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1403. PYRENE+H=PYRENE*4+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1404. PYRENE+OH=PYRENE*4+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1405. PYRENE*1+H=PYRENE 5.00E+13 2.0 5000.0
 1406. PYRENE*2+H=PYRENE 5.00E+13 0.0 0.0
 1407. PYRENE*4+H=PYRENE 5.00E+13 0.0 0.0
 1408. PYRENE+OH=A3*4+CH2CO 1.30E+13 0.0 10600.0
 1409. PYRENE+O=A3*4+HCCO 2.20E+13 0.0 4530.0
 1410. PYRENE*4+O2=A3*4+2CO 2.10E+12 0.0 7470.0
 1411. PYRENE*1+C2H2=PYC2H-1+H 1.19E-09 6.8 10470.0
 1412. PYRENE*2+C2H2=PYC2H-2+H 1.26E+29 -4.2 24460.0
 1413. PYRENE*4+C2H2=PYC2H-4+H 1.19E-09 6.8 10470.0
 1414. FLTHN*1+C2H2=BGHIF+H 1.87E+07 1.8 3262.0
 1415. FLTHN*7+C2H2=BGHIF+H 1.87E+07 1.8 3262.0
 1416. BGHIF+H=BGHIF--H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1417. BGHIF+OH=BGHIF--H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1418. PYRENE*1+C2H2=CPCDPYR+H 3.80E+22 -2.5 16880.0
 1419. PYRENE*4+C2H2=CPCDPYR+H 3.80E+22 -2.5 16880.0
 1420. CPDYPYR+H=CPDYPYR*S+H2 3.23E+07 2.1 15842.0
 1421. CPDYPYR+OH=CPDYPYR*S+H2O 2.10E+13 0.0 4600.0
 1422. CPDYPYR*S+C2H2=CPCDPFG+H 3.80E+22 -2.5 16880.0

NOTE: A units mole-cm-sec-K, E units cal/mole

NO ERRORS FOUND ON INPUT...CHEMKIN LINKING FILE WRITTEN.

WORKING SPACE REQUIREMENTS ARE
 INTEGER: 22846
 REAL: 21106
 CHARACTER: 284

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES
RELATIVES AUX ANNEXES

Références bibliographiques relatives aux annexes

- [1] N. Lamoureux, X. Mercier, J.-F. Pauwels and P. Desgroux, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 5346-5353.
- [2] A. Denisov, G. Colmegna and P. Jansohn, *Applied Physics B* **2014**, *116*, 339-346.
- [3] A. T. Hartlieb, B. Atakan and K. Kohse-Höinghaus, *Applied Physics B* **2000**, *70*, 435-445.
- [4] H. El Merhubi, *Thèse, Université Lille 1, France* **2013**.
- [5] J. Luque and D. Crosley in *Lifbase: database and spectral simulation program (version 1.9)*, , Vol. SRI international report MP 99-009 **1999**.

Résumé:

La structure chimique d'une flamme laminaire de prémélange suitée de n-butane ($nC_4H_{10}/O_2/N_2$) pour deux conditions de richesse ($\Phi=2,16$ et $2,32$) a été déterminée expérimentalement et par modélisation à pression atmosphérique. L'acquisition des profils de fraction molaire des espèces stables a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie infrarouge. Les profils de température ont été obtenus par Fluorescence Induite par Laser du monoxyde d'azote. Le mécanisme développé dans cette étude contient 279 espèces impliquées dans 1422 réactions réversibles. La comparaison des profils de concentration modélisés et expérimentaux dans le cas des espèces analysées a permis de valider le modèle. Un accord satisfaisant est observé entre les résultats expérimentaux et modélisés et l'effet de la richesse est bien pris en compte par le mécanisme chimique. Le modèle cinétique a aussi été testé sur une large gamme de conditions opératoires issues de la littérature (données globales et détaillées) et a été comparé à d'autres mécanismes de la littérature. Les schémas réactionnels de formation et de consommation ont été établis et permettent de mettre en évidence les voies réactionnelles de formation du premier cycle aromatique. Les fractions volumiques de suie ont été mesurées par Incandescence Induite par Laser pour les deux richesses de flamme.

Mots clés : Combustion, Flammes de Prémélange, Chromatographie en Phase Gazeuse, Spectroscopie Infrarouge, Modélisation Cinétique, Mécanisme Chimique Détaillé, Fractions Volumiques de Suies, Incandescence Induite par Laser.

Abstract :

Chemical structure of a laminar premixed sooting n-butane flame ($nC_4H_{10}/O_2/N_2$) operating at two equivalence ratio ($\Phi=2,16$ and $2,32$) has been investigated at atmospheric pressure. Acquisition of mole fraction profiles of stable species is accomplished by gas chromatography and infrared spectroscopy. The temperature profiles are obtained by Laser induced Fluorescence of nitric oxide. In this work, the developed mechanism contains 279 species involved in 1422 reversible reactions. The comparison between modelled and experimental profiles was used to validate the model and a good agreement was observed. The effect of equivalence ratio is well captured by the mechanism. The kinetic model was also tested on a wide range of operating conditions found in the literature (global and detailed data) and has been compared to other mechanism from the literature. Formations and consumptions kinetic schemes were established to highlight the reaction path of the first aromatic ring. Soot volume fractions are measured by Laser Induced Incandescence for the both equivalence ratio.

Keywords: Combustion, Premixed Flames, Gas Chromatography, Infrared Spectroscopy, Detailed Chemical Kinetic Mechanism, Soot Volume Fractions, Laser Induced Incandescence.