

Numéro d'ordre

x 50378
1998
456

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité: Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Anne TURBIEZ

**ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE LA COMBUSTION
DU GAZ NATUREL DANS DES FLAMMES LAMINAIRES
PREMELANGEES**

Soutenu le 30 Janvier 1998 devant la Commission d'Examen

MM	L.R. Sochet	Président du jury
	M. Cathonnet	Rapporteur
	J. Vandooren	Rapporteur
	N. Darabiha	Examineur
	J.F. Pauwels	Examineur
	M. Perrin	Examineur

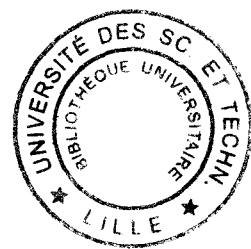


D 030 177013 1

The 20 000 1998

50376
1998
456

*Ce travail a été réalisé grâce au soutien financier
de L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie,
du C.N.R.S., et de Gaz de France.*



REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (URA C.N.R.S. 876) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dirigé par Monsieur Louis-René Sochet, Directeur de Recherche au C.N.R.S.. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir accepté de présider ce jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean-François Pauwels, Professeur à l'Université d'Artois, pour m'avoir initiée à la recherche tant par ses compétences d'expérimentateur que de modélisateur. Je le remercie également pour son aide lors de la rédaction de ce mémoire.

Je suis reconnaissante à Monsieur Michel Cathonnet, Directeur de Recherche au C.N.R.S. et Directeur du laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans, et à Monsieur Jacques Vandooren, Professeur à l'Université Catholique de Louvain La Neuve, de l'honneur qu'ils me font en étant rapporteurs de ce travail.

Je remercie aussi Monsieur Marc Perrin, Ingénieur d'études et de Recherche à Gaz de France et Monsieur Nasser Darabiha, Professeur à l'Ecole Centrale de Paris d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie également Mademoiselle Sabine Poitou pour avoir suivi ce travail lors de mes stages à la Direction de la Recherche de Gaz de France, ainsi que le personnel de la Division Combustion et Piles à Combustible pour leur accueil.

Ce travail a été grandement facilité grâce au soutien de Monsieur Gabriel Maille dans le travail du verre, de Monsieur Hervé Trullard pour l'entretien des pompes turbomoléculaires, de Monsieur Bernard Lhoyez pour la réalisation des appareils électroniques, et Monsieur Jean-Jacques Lédée pour ses conseils avisés en informatique. J'adresse mes remerciements à Mademoiselle Mareska Lemenu, Madame Valérie Berthe et Monsieur Patrick Bartier pour leurs gentillesse et leurs disponibilités. Je tiens à remercier chaleureusement tout le personnel du laboratoire. Je remercie les personnes qui ont pu contribuer de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse.

Enfin je remercie Monsieur Pascal Devynck pour son aide durant ces trois années.

INTRODUCTION

p.1

CHAPITRE I
Combustion de mélanges d'alcane
Synthèse Bibliographique et Mécanismes Cinétiques

I. ETUDES REALISEES SUR L'OXYDATION DE MELANGES D'ALCANES

- I.1 - Etudes réalisées en tube à choc sur les délais d'auto-inflammation p.11
- I.2 - Etudes sur les vitesses de propagation de mélanges d'alcane p.22
- I.3 - Etudes en réacteur parfaitement agité sur l'évolution des espèces formées p.24

II. MECANISMES CINETIQUES ET SCHEMAS D'OXYDATION DES ALCANES EN C1, C2 ET C3

- II.1 - Le sous-système en C1 - C2 p.27
- II.2 - Le sous-système en C3 p.31

CONCLUSION

p.36

CHAPITRE II
Méthodes expérimentales d'analyse des flammes

I. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- I.1 - Dispositif d'alimentation en gaz p.41
- I.2 - Le brûleur à flamme plate p.43
- I.3 - La chambre de combustion p.43

II. ANALYSE DES ESPECES STABLES ET REACTIVES PAR COUPLAGE FAISCEAU MOLECULAIRE - SPECTROMETRIE DE MASSE

II.1 - Le système de prélèvement	p.43
II.2 - Le rôle du cône de prélèvement et de l'écorceur	p.44
II.2.1 - Prélèvement par cône	p.44
II.2.2 - L'écorceur	p.47
II.2.3 - Le collimateur	p.47
II.3 - Le système d'analyse par spectrométrie de masse	p.48
II.3.1 - La spectrométrie de masse	p.48
<i>II.3.1.1 - La source d'ions à faisceaux croisés</i>	p.48
<i>II.3.1.2 - Le filtre de masse quadripolaire</i>	p.49
<i>II.3.1.3 - La détection et l'amplification du signal</i>	p.51
II.3.2 - La modulation du faisceau moléculaire et l'acquisition des données	p.51
II.4 - Analyse quantitative des espèces	p.52
II.4.1 - Conditions d'analyse des espèces	p.52
II.4.2 - Relation entre l'intensité du signal et la fraction molaire	p.59
II.4.3 - Détermination des fractions molaires des espèces: méthodes de calibrage	p.60
<i>II.4.3.1 - Cas des espèces moléculaires stables</i>	p.60
<i>II.4.3.2 - Cas des espèces O, HCO, CH₃, C₂H₅ et CH₂O</i>	p.61
<i>II.4.3.3 - Cas des espèces H, OH et H₂</i>	p.62
<i>II.4.3.4 - Méthode générale d'étalonnage</i>	p.63

III. ANALYSE DES ESPECES STABLES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE BIDIMENSIONNELLE

III.1 - Prélèvement et injection des échantillons	p.65
III.1.1 - Le dispositif expérimental	p.65
III.1.2 - L'enceinte de prélèvement	p.65
III.1.3 - Mode opératoire de remplissage de l'enceinte de prélèvement	p.65
III.2 - Identification des espèces par Chromatographie en Phase gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-SM)	p.66
III.3 - Obtention des profils de fraction molaire des espèces par Chromatographie en Phase Gazeuse bidimensionnelle	p.68

III.4 - Comparaison de la FM/SM et de la chromatographie en phase gaz	p.71
---	------

IV. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE

IV.1 - Le dispositif expérimental de mesure de la température	p.77
IV.2 - Les échanges thermiques	p.78
IV.3 - La méthode de compensation électrique	p.79
IV.4 - Cohérence des profils de température et de fraction molaire des espèces	p.81

<p style="text-align: center;">CHAPITRE III Résultats Expérimentaux Profils de fraction molaire des espèces</p>
--

I. CARACTERISTIQUES D'UNE FLAMME

I.1 - Quelques définitions	p.87
I.2 - Le facteur de richesse ϕ	p.88
I.3 - Le facteur de dilution α	p.88
I.4 - Théorie des flammes unidimensionnelles	p.88

II. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU COMBUSTIBLE : ROLE DE L'ETHANE, DU PROPANE ET DES ALCANES PLUS LOURDS PRESENTS DANS LA COMPOSITION DU GAZ NATUREL

II.1 - Conditions initiales d'analyse des flammes	p.89
II.2 - Profils de température	p.91
II.3 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux	p.94
II.3.1 - Lissage des profils obtenus par CPG et FM/SM. Précision des résultats	p.94
II.3.2 - Les réactifs	p.97
II.3.3 - Les produits : CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O	p.100
II.3.4 - Les radicaux H, O et OH	p.101
II.3.5 - Les intermédiaires	p.103

III. FLAMMES DE GAZ NATUREL: INFLUENCE DE LA RICHESSE

III.1 - Conditions initiales d'analyse des flammes	p.107
III.2 - Profils de température	p.108
III.3 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux	p.110
III.3.1 - Les réactifs	p.110
III.3.2 - Problèmes de fragmentation	p.114
III.3.3 - Les produits : CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O	p.118
III.3.4 - Les radicaux H, O et OH	p.120
III.3.5 - Les intermédiaires	p.122

IV. FLAMME DE GAZ NATUREL STOECHIOMETRIQUE: INFLUENCE DE LA PRESSION

IV.1 - Conditions initiales d'analyse des flammes	p.125
IV.2 - Profils de température	p.126
IV.3 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux	p.128
IV.3.1 - Les réactifs	p.128
IV.3.2 - Les produits : CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O	p.132
IV.3.3 - Les radicaux H, O et OH	p.134
IV.3.4 - Les intermédiaires	p.134

<u>CONCLUSION</u>	p.138
-------------------	-------

<p style="text-align: center;">CHAPITRE IV Mécanisme cinétique détaillé de combustion du gaz naturel</p>

I. MODELISATION DES FLAMMES

I.1 - Equations de conservation	p.146
I.2 - Structure de CHEMKIN II	p.147
I.3 - Les données thermodynamiques	p.148
I.4 - Les données de transport	p.149

I.5 - Ecriture des réactions sous CHEMKIN II	p.149
I.6 - Analyse des chemins réactionnels	p.153
I.7 - Analyse de sensibilité	p.153

II. ELABORATION D'UN MECANISME CHIMIQUE DETAILLE DE COMBUSTION DU GAZ NATUREL

II.1 - Mécanisme de référence	p.153
II.2 - Développement du mécanisme de Tan et col.: Mécanisme gdf.kin	p.154
II.2.1 - Modifications apportées au mécanisme de Tan et col.	p.154
II.2.2 - Ajout de la chimie d'oxydation des alcanes en C4, C5, C6	p.156
II.2.2.1 - Schéma d'oxydation des alcanes	p.156
II.2.2.2 - Schéma d'oxydation des alcènes	p.158
II.2.2.3 - Sous-mécanisme d'oxydation du butane	p.160
II.2.2.3a - Cas du n-butane	p.160
II.2.2.3b - Cas de l'iso-butane	p.163
II.2.2.4 - Sous-mécanisme d'oxydation du pentane	p.167
II.2.2.4a - Cas du n-pentane	p.167
II.2.2.4b - Cas de l'iso-pentane	p.171
II.2.2.5 - Sous-mécanisme d'oxydation du n-hexane	p.173
II.3 - Comparaison des mécanismes de Tan et col. et gdf.kin	p.175

<u>CONCLUSION</u>	p.179
--------------------------	-------

<u>MECANISME gdf.kin</u>	p.181
---------------------------------	-------

CHAPITRE V
Validation du mécanisme:
Comparaison expérience - modélisation et Analyse cinétique

I. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU COMBUSTIBLE : ROLE DE L'ETHANE, DU PROPANE ET DES ALCANES PLUS LOURDS PRESENTS DANS LA COMPOSITION DU GAZ NATUREL

I.1 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés	p.207
I.1.1 - Les réactifs	p.207
I.1.2 - Les produits CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O	p.213
I.1.3 - Les radicaux H, O et OH	p.214
I.1.4 - Les intermédiaires hydrocarbonés en C1, C2 et C3	p.218
I.2 - Analyse des voies réactionnelles	p.224
I.2.1 - La voie d'oxydation en C1	p.224
I.2.2 - La voie d'oxydation en C2	p.226
I.2.2.1 - Réactions de l'éthane	p.226
I.2.2.2 - Réactions du radical éthyle	p.228
I.2.2.3 - Réactions de l'éthylène	p.229
I.2.2.4 - Réactions de l'acétylène	p.230
I.2.3 - La voie d'oxydation en C3	p.232
I.2.3.1 - Réactions du propane	p.232
I.2.3.2 - Réactions du propène	p.234

II. FLAMME DE GAZ NATUREL : INFLUENCE DE LA RICHESSE

II.1 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés	p.237
II.1.1 - Les réactifs	p.237
II.1.2 - Les produits CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O	p.241
II.1.3 - Les radicaux H, O et OH	p.243
II.1.4 - Les intermédiaires hydrocarbonés en C1 à C4	p.245

II.2 - Analyse des voies réactionnelles	p.248
II.2.1 - La voie d'oxydation en C1	p.248
<i>II.2.1.1 - Réactions du méthane</i>	p.248
<i>II.2.1.2 - Réactions du radical méthyle</i>	p.249
II.2.2 - La voie d'oxydation en C2	p.250
<i>II.2.2.1 - Réactions de l'éthane</i>	p.250
<i>II.2.2.2 - Réactions du radical éthyle</i>	p.251
<i>II.2.2.3 - Réactions de l'éthylène</i>	p.252
<i>II.2.2.4 - Réactions de l'acétylène</i>	p.254
II.2.3 - La voie d'oxydation en C3	p.255
<i>II.2.3.1 - Réactions du propane</i>	p.255
<i>II.2.3.2 - Réactions du propène</i>	p.256
II.2.4 - La voie d'oxydation des hydrocarbures en C4, C5 et C6	p.258
<i>II.2.4.1 - Réactions du n-butane et de l'iso-butane</i>	p.258
<i>II.2.4.2 - Réactions du n-pentane et de l'iso-pentane</i>	p.260
<i>II.2.4.3 - Réactions du n-hexane</i>	p.262

III. FLAMME DE GAZ NATUREL STOECHIMETRIQUE: COMPARAISON DES ETUDES A DIFFERENTES PRESSIONS

<u>CONCLUSION</u>	p.275
--------------------------	-------

CONCLUSION GENERALE	p.277
----------------------------	-------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	p.283
------------------------------------	-------

ANNEXE A: Généralités sur les brûleurs domestiques	p.297
---	-------

ANNEXE B: Flamme $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi = 0,77$; $P = 40$ Torr)

p.310

ANNEXE C: Flammes stoechiométriques $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$, gaz naturel/ O_2/Ar ($P = 40$ Torr).

Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de CO , CO_2 , H_2 et H_2O .

p.320

ANNEXE D: Flammes de gaz naturel stoechiométriques. Influence de la pression.

Voies réactionnelles principales relatives à CH_3 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 et C_3H_6 .

p.326

INTRODUCTION

Pendant de nombreuses années, le gaz naturel a été délaissé comme source d'énergie au profit du pétrole pour des raisons d'investissement et de coût de transport du gaz jusqu'aux consommateurs.

Avec les années 60, la découverte de gisements de gaz et la multiplication des projets gaziers entraînent un véritable décollage de la production mondiale de gaz naturel. Au 1^{er} janvier 1993, on a estimé que les réserves prouvées de gaz naturel étaient de l'ordre de 97% des réserves pétrolières. La comparaison des taux d'épuisement des ressources d'hydrocarbures montre que le gaz naturel est une ressource énergétiquement peu exploitée par rapport au pétrole brut. Actuellement on estime que 15% des ressources de gaz naturel auraient été utilisées contre environ 30% pour le pétrole brut (Rojev A. et col.).

Le gaz naturel, souvent évoqué comme la "source d'énergie du XXI^{ème} siècle" possède un potentiel de développement important dans la conjoncture économique à concurrence croissante et dans un contexte où les préoccupations liées à l'environnement sont de plus en plus présentes. Le gaz naturel couvre aujourd'hui 23,4 % des besoins en énergie dans le monde. En France, il représente 13,2 % de la consommation d'énergie primaire et est en constante croissance depuis plusieurs décennies.

Le gaz naturel est un combustible fossile et sa combustion participe au réchauffement de la planète à cause de l'émission de gaz susceptibles d'intervenir dans l'effet de serre. Or à cause de sa composition (Tableau 1), la combustion du gaz naturel conduit principalement à la formation de monoxyde de carbone (CO), de dioxyde de carbone (CO₂), d'oxydes d'azote (NOx) et d'eau. En ce qui concerne le dioxyde de carbone, la combustion du gaz naturel engendre respectivement environ 30% et 40 à 45% moins d'émissions polluantes que le pétrole et le charbon à quantité d'énergie consommée identique.

Provenance du gaz	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀ i - n	C ₅ +	N ₂	CO ₂
Lacq	97,3	2,1	0,2	0,1		0,3	
Algérie (Le Havre)	87,0	9,4	2,6	0,6		0,4	
Algérie (Fos)	91,2	6,5	1,1	0,2		1,0	
Algérie (Montoir)	87,1	8,8	2,5	0,8		0,8	
Mer du Nord	88,6	4,6	1,1	0,3	0,1	3,9	1,4
U.R.S.S.	92,3	3,2	0,8	0,2	0,1	3,0	0,4
Groningue	82,9	3,2	0,6	0,2	0,1	12,0	1,0

Tableau 1: Composition (% en volume) des différents types de gaz naturel distribués en France.

En fonction du type de brûleur domestique ou industriel, certains paramètres tels que l'efficacité énergétique (brûleurs industriel et domestique) et l'interchangeabilité des gaz (brûleur domestique) sont à prendre en compte afin d'éviter le soufflage ou le retour de la flamme.

Les émissions de CO peuvent devenir importantes dans les équipements thermiques à basse température malgré la présence de O₂ et à cause des phénomènes locaux (trempe, paroi froide, mauvaises conditions de mélange). Les émissions de CO sont relativement bien maîtrisées grâce à un contrôle simultané des teneurs en CO et O₂ des fumées c'est à dire principalement grâce à la réaction d'oxydation de CO en CO₂ : $CO + 1/2 O_2 = CO_2$.

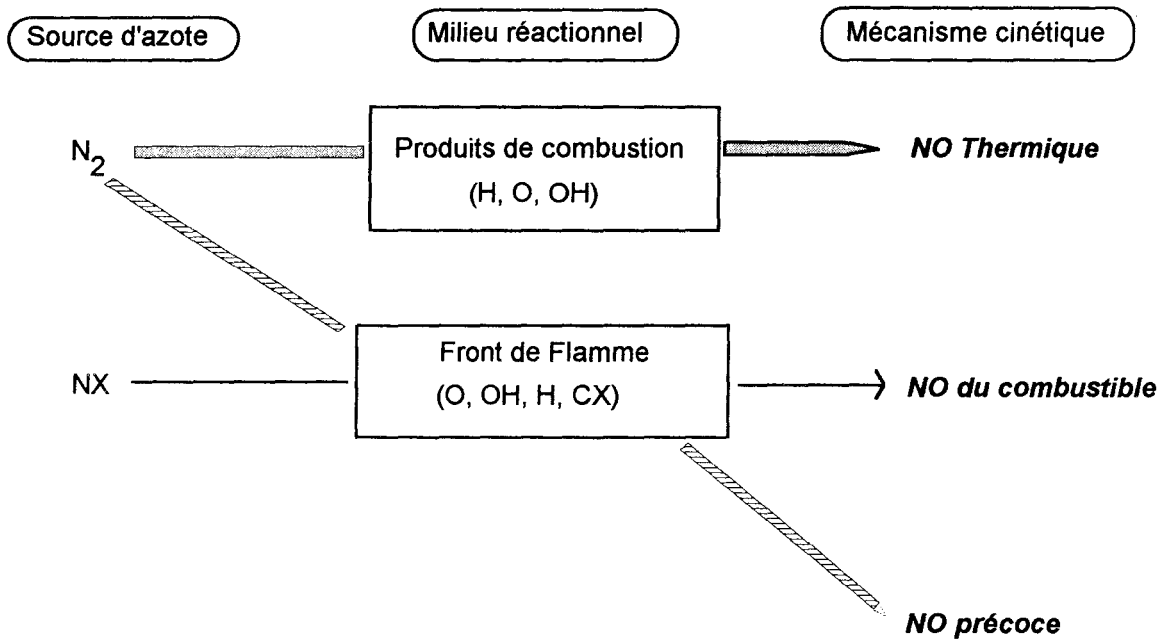
Toutefois le problème subsiste pour les oxydes d'azote pour lesquels les normes deviennent de plus en plus sévères et où le gaz naturel semble l'énergie la mieux appropriée pour réduire ce type de polluants. Un exemple de normes est donné dans le Tableau 2: il concerne les émissions d'oxydes d'azote selon la puissance (P) de l'installation dans le cas de chaudières utilisant différents combustibles.

Type de combustible	Oxydes d'azote (mg/m ³)	
	P < 10 MW	P ≥ 10 MW
Gaz Naturel	150	100
GPL	200	150
Fuel domestique	200	150
Autres combustibles liquides	550	500
Combustibles solides	550	
Biomasse	500	

Tableau 2: Exemple de normes concernant l'émission de NOx pour des chaudières de différentes puissances (Décret du 11 mars 1996).

On constate que les seuils d'émissions de NOx en utilisant le gaz naturel comme combustible sont les plus bas comparés aux autres combustibles. Les réglementations concernant la combustion du gaz naturel portent essentiellement sur les oxydes d'azote: le monoxyde d'azote NO, le peroxyde d'azote NO₂ et en quantité beaucoup moins importante le protoxyde d'azote N₂O. Ces oxydes sont formés suivant des mécanismes chimiques complexes faisant intervenir l'azote moléculaire et l'oxygène de l'air. Les mécanismes principaux de formation du monoxyde d'azote sont les mécanismes dits du NO thermique (thermal NO), du NO précoce (prompt NO) et du NO du combustible (fuel NO).

La figure suivante présente un schéma synthétique décrivant les interactions entre ces trois mécanismes ainsi que leurs origines.



Principaux mécanismes de formation des oxydes d'azote (De Soete, 1989).

Dans le cas de la combustion du gaz naturel, les mécanismes du NO thermique et du NO précoce sont ceux qui prédominent. Des études ont montré que pour réduire les émissions de NOx, il fallait diminuer la température de combustion, la concentration en oxygène (donc jouer sur la richesse locale du mélange) et le temps de séjour dans le réacteur à haute température. Cependant l'évolution de deux de ces paramètres est en contradiction avec la réduction du CO, puisque des températures élevées et des temps de séjour longs sont nécessaires pour transformer CO en CO₂.

Il est donc important de connaître le mieux possible les mécanismes de formation des polluants. Cet aspect passe d'abord par une compréhension très approfondie du mécanisme de combustion du gaz naturel notamment dans la prise en compte de la chimie d'oxydation des alcanes en C2 à C6 présents dans la composition du gaz naturel. La mise au point et la validation de ces mécanismes doivent pouvoir se faire dans des conditions expérimentales variées et complémentaires et sur les espèces réactives telles que H, O, OH, CH, CH₂, CH₃ et C₂H₅ qui jouent un rôle fondamental dans les mécanismes de formation des polluants tels que CO et les NOx.

La modélisation numérique des flammes laminaires de prémélange de gaz naturel en chimie complexe peut fournir des outils prometteurs pour progresser dans cette entreprise. Les modèles de combustion soit incluent une chimie très simple montrant vite ses limites de validité, soit incorporent une chimie détaillée mais restent restreints pour le traitement de la partie mécanique des fluides. Des études récentes (Brion, 1997) ont montré que la modélisation numérique des écoulements réactifs en chimie semi-complexe (16 espèces - 46 réactions) devenait possible à l'heure actuelle et permettait de progresser dans cette démarche de conception et d'optimisation de brûleurs en identifiant les mécanismes fondamentaux de la combustion (dynamique de l'écoulement, transferts de masse et de chaleur, collisions chimiques).

Du point de vue de la cinétique chimique, il est donc encore important d'élaborer des mécanismes cinétiques détaillés, susceptibles d'être ensuite réduits pour pouvoir être introduits dans un modèle numérique bi ou tridimensionnel. Les études se font alors dans des conditions de flammes prémélangées, laminaires et plates afin de s'affranchir des problèmes de dynamique des fluides pour pouvoir utiliser une chimie complexe. La validation des mécanismes cinétiques doit être effectuée dans des conditions expérimentales très variées.

Notre travail de thèse s'inscrit dans ce type de démarche. Il entre dans le cadre d'un contrat de recherche entre le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (URA CNRS 876), le CNRS, l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et la Direction de la Recherche de la Société Gaz de France. Ce travail est la continuité des travaux entrepris au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans (L.C.S.R.) qui ont permis d'établir un modèle cinétique détaillé rendant compte de l'oxydation de mélanges synthétiques d'alcane type gaz naturel et validé, entre autres, à partir de résultats expérimentaux obtenus en réacteur parfaitement agité entre 850 et 1300 K et à 1 et 10 atm.

Notre travail a été d'étendre la validité de ce mécanisme en conditions de flammes prémélangées laminaires plates à des températures comprises entre 500 et 1800 K mais à des pressions plus faibles ($40 \text{ Torr} (0,053 \text{ atm}) \leq P \leq 300 \text{ Torr} (0,4 \text{ atm})$).

Notre étude comporte deux approches: une approche expérimentale et la modélisation cinétique des phénomènes.

Dans un premier temps, nous avons étudié expérimentalement l'influence de la nature des alcanes supérieurs en C2 jusque C6 présents dans la composition du gaz naturel dans des flammes laminaires de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$, gaz naturel synthétique/ O_2/Ar stoechiométriques stabilisées à 40 Torr (0,053 atm). Nous avons ensuite étudié l'influence de la richesse de flammes de gaz naturel/ O_2/Ar ($\phi = 0,5; 1; 1,3$; $P = 80$ Torr (0,106 atm)) et l'influence de la pression (40 Torr (0,053 atm) $\leq P \leq 300$ Torr (0,4 atm)) dans une flamme de gaz naturel stoechiométrique. Les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces stables et réactives sont obtenus en utilisant les techniques d'analyse de structure de flammes par couplage prélèvement par cône - Faisceau Moléculaire - Spectrométrie de Masse (FM/SM). Dans le cas de la flamme de gaz naturel/ O_2/Ar stoechiométrique stabilisée à plus haute pression (300 Torr), les profils des espèces stables sont mesurés en utilisant l'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) couplée au même dispositif expérimental de prélèvement. Les profils de température des différentes flammes ont été obtenus grâce à la technique du thermocouple recouvert en présence du cône de prélèvement.

Dans un deuxième temps, nous avons adapté et testé le mécanisme mis au point au L.C.S.R. dans nos conditions expérimentales en comparant la modélisation cinétique et l'expérience. Ce mécanisme comprenant uniquement la chimie de combustion des alcanes en C1, C2 et C3, nous l'avons développé en prenant en compte la chimie des alcanes en C4, C5 et C6 présents dans la composition du gaz naturel étudié et les données cinétiques récentes de la littérature. Une analyse cinétique nous a permis d'identifier les chemins réactionnels principaux qui décrivent la combustion dans les flammes étudiées et notamment l'influence des alcanes en C2 jusque C6 qui peuvent modifier la combustion du méthane.

Le chapitre I présente une synthèse des principaux travaux effectués sur la combustion de mélanges d'alcanes, expériences réalisées principalement sur les délais d'auto-inflammation en tube à choc, sur les vitesses de flammes et sur l'évolution des espèces en réacteur parfaitement agité. Nous décrivons également brièvement la structure générale des principaux mécanismes cinétiques d'oxydation des alcanes en C1, C2 et C3.

Dans le chapitre II, nous décrivons les méthodes expérimentales utilisées pour analyser la structure chimique des flammes.

Les résultats expérimentaux obtenus dans les différentes flammes étudiées sont présentés et comparés dans le chapitre III.

Le chapitre IV est consacré à la présentation des codes de calcul utilisés pour modéliser les flammes et à la façon dont nous avons procédé pour étendre la validité du mécanisme développé par Tan et col. (1994) en introduisant la chimie d'oxydation plus complexe des alcanes en C4, C5 et C6. Le mécanisme détaillé mis au point, appelé *gdf.kin*, est présenté à la fin du chapitre.

Dans le chapitre V, nous avons testé le mécanisme cinétique détaillé mis au point par comparaison expérience - modélisation. L'analyse cinétique nous a permis entre autre de mettre en évidence l'influence des alcanes supérieurs (C2-C6) sur la combustion du méthane dans nos conditions expérimentales de flammes et à basse pression.

CHAPITRE I

COMBUSTION DE MELANGES D'ALCANES

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ET MECANISMES CINETIQUES

CHAPITRE I
Combustion de mélanges d'alcane
Synthèse Bibliographique et Mécanismes Cinétiques

I. ETUDES REALISEES SUR L'OXYDATION DE MELANGES D'ALCANES

- I.1 - Etudes réalisées en tube à choc sur les délais d'auto-inflammation p.11
- I.2 - Etudes sur les vitesses de propagation de mélanges d'alcane p.22
- I.3 - Etudes en réacteur parfaitement agité sur l'évolution des espèces formées p.24

II. MECANISMES CINETIQUES ET SCHEMAS D'OXYDATION DES ALCANES EN C1, C2 ET C3

- II.1 - Le sous-système en C1 - C2 p.27
- II.2 - Le sous-système en C3 p.31

CONCLUSION p.36

Pendant longtemps la combustion du gaz naturel a été assimilée à celle du méthane, constituant majoritaire du gaz naturel. Cependant des recherches entreprises depuis environ une trentaine d'années ont montré que les alcanes supérieurs présents dans la composition du gaz naturel avaient des délais d'auto-inflammation inférieurs à celui du méthane et qu'en mélange avec le méthane cela conduisait à une diminution du délai d'auto-inflammation. L'extension de ces études à d'autres domaines de la combustion a pu être réalisée grâce au développement de techniques expérimentales d'analyse d'espèces sophistiquées permettant d'accéder à des espèces stables et/ou réactives dans différentes conditions expérimentales. Dans le même temps les mécanismes cinétiques d'oxydation des alcanes supérieurs se sont développés grâce à une validation plus robuste sur des délais d'auto-inflammation, sur des vitesses de flammes mais également sur des profils d'évolution des espèces (réactifs, intermédiaires, produits) dans des conditions expérimentales variées (réacteurs à écoulement, réacteurs parfaitement agités, flammes,....).

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique synthétique de l'oxydation de mélanges d'alcanes et nous décrivons brièvement l'évolution des mécanismes d'oxydation des alcanes en C1, C2 et C3.

I. ETUDES REALISEES SUR L'OXYDATION DE MELANGES D'ALCANES

Le gaz naturel est composé majoritairement de méthane; cependant la présence dans sa composition d'éthane, de propane et d'alcanes supérieurs (butane, pentane, hexane) peut modifier la chimie d'oxydation du méthane. Pour écrire un mécanisme chimique rendant compte de la combustion du gaz naturel, il est donc important de prendre en compte ces hydrocarbures et ne pas assimiler l'oxydation du méthane à celle du gaz naturel.

Depuis les années 1970, de nombreuses études expérimentales ont été effectuées dans ce domaine, notamment par la méthode du tube à choc sur la mesure des délais d'auto-inflammation de mélanges d'alcanes. Dans le but de mettre au point un mécanisme cinétique détaillé, des études ont récemment été réalisées sur des mélanges binaires et ternaires d'alcanes représentatifs et sur le gaz naturel en tube à choc et en réacteur parfaitement agité (Tan et col., 1994). A l'heure actuelle aucune étude n'a été faite sur ce type de mélanges dans des flammes.

1.1 - Etudes réalisées en tube à choc sur les délais d'auto-inflammation

Lorsque le réactif est porté quasi-instantanément à une température et à une pression caractéristiques, il peut se produire une inflammation après un laps de temps appelé délai d'auto-inflammation. Ce délai dépend des concentrations initiales des réactifs, de la pression et de la température auxquelles sont portés les réactifs. La méthode du tube à choc est la mieux adaptée pour obtenir des données fiables sur les délais d'auto-inflammation.

A partir de formulations empiriques simples du type

$$\tau = 1,77 \cdot 10^{-14} \times \exp\left(\frac{18693}{T}\right) \times [O_2]^{-1,05} \times [CH_4]^{0,66} \times [C_xH_y]^{-0,39} \quad (1100 \leq T \leq 2000 \text{ K})$$

pour l'expression du délai d'auto-inflammation τ en fonction des concentrations en oxygène, méthane et alcane supérieur (C_xH_y), Spadaccini et Colket (1994) ont montré (Figure I-1) que les délais d'auto-inflammation de gaz naturels de différentes origines, prédits à 1254 K et 6,5 atm, dépendaient du facteur de richesse et de la composition du gaz naturel. En particulier, par comparaison avec les gaz d'Alaska et de Chine composés principalement de méthane, les délais d'auto-inflammation des autres gaz naturels contenant des quantités variables d'alcanes supérieurs pouvaient diminuer entre un facteur 3 et un facteur 10, ce qui pouvait avoir des conséquences importantes sur les caractéristiques de combustion du gaz naturel.

Source	Alaska	China	Brunei	Abu Dhabi	Indonesia	Tennessee	Matheson
Volume %							
Methane	99.81	98.51	89.83	82.07	89.91	93.37	96.62
Ethane	0.07		5.89	15.86	5.44	3.58	2.32
Propane			2.92	1.89	3.16	1.02	0.54
n-Butane			0.74	0.07	0.75	0.19	0.10
i-Butane			0.56	0.06	0.67	0.21	0.12
Pentane			0.04		0.03	0.06	
Nitrogen	0.12	0.43	0.02	0.05	0.04	0.87	0.30
Carbon dioxide		0.87				0.70	
Oxygen		0.05					
Water		0.14					

Composition des différents types de gaz naturel en fonction de leur provenance

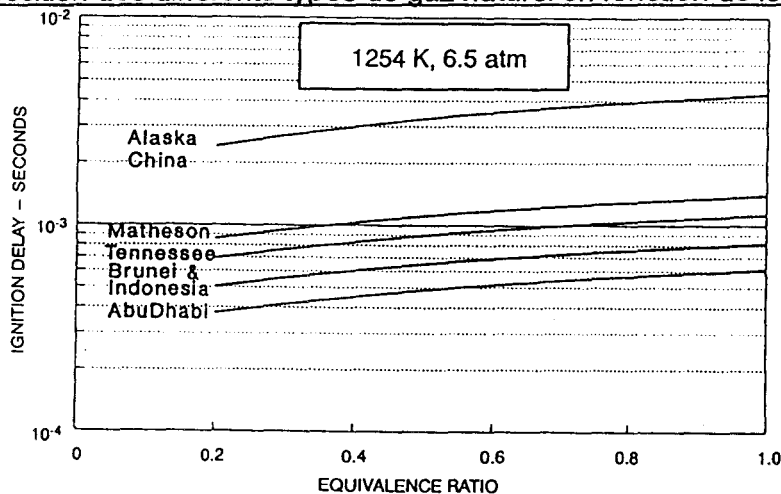


Figure I-1: Prédications des délais d'auto-inflammation pour différents types de gaz naturel (Spadaccini et Colket, 1994).

Un grand nombre d'études ont concerné ou concernent la mesure des délais d'auto-inflammation. Nous ne présentons ici que la synthèse des travaux les plus récents dans ce domaine (Tableau I-1).

Composition des mélanges étudiés (% par volume)											
Année	Auteurs	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	O ₂	Ar	Température (K)	Pression (atm)
1969	Higgin et Williams	1,9			0,02			8,0	90,1	1560-2100	0,3
		1,9			0,05			8,1	89,9		
		1,5			0,22			8,2	90,1		
1971	Lifshitz et col.	3,5		0,073				7,0	89,4	1380-1750	7-10
		3,5		0,19				7,0	89,3		
1971	Burcat et col.	7,7	4,54	3,22	2,5		2,04	15,4	78,9	1476-1900	11,2-15
		15,9						79,6	1204-1700	8,4-12,4	
		16,1						80,7	1240-1690	7,8-15,4	
		16,2						81,3	1242-1400	9,2-10,6	
		16,3						81,6	1165-1400	8,3-9,5	
1972	Crosley et col.	3,5	0,05					7,0	89,5	1370-1870	6-10
		3,5	0,16					7,0	89,3		
		3,5	4,0	0,05				7,0	85,5		
		3,5		0,155				7,0	89,4		
1981	Zellner et col.	1,0	0,1						98,9	1240-1540	3
		1,0		0,1					98,9		
		1,0			0,1				98,9		
1981	Eubank et col.	1,0	0,2						98,8	1200-1610	3-4
		1,0	0,2	0,1					98,7		
		1,0	0,2	0,1	0,1				98,6		
1984	Frenklach et Bornside	9,5		0,19				19,0	71,3	1300-1530	2,5
		9,5		0,475				19,0	71,0		
		9,5		0,95				19,0	70,5		
		9,5		1,9				19,0	69,6		
1994	Spadaccini et Colket	3,4	0,1					7,0	89,5	1300-1750	4-9
		3,3	0,2					7,0	89,5		
		3,5	0,04					7,0	89,5		
		3,5	0,35					7,0	89,2		
		3,4		0,1				7,0	89,5		
		3,3		0,2				7,0	89,5		
		3,4			0,1			7,0	89,5		
		3,3			0,2			7,0	89,5		
		3,4				0,1		7,0	89,5		
		3,3					0,1	7,0	89,5		
					0,2	7,0	89,5				

Tableau I-1: Etudes expérimentales en tube à choc sur les délais d'auto-inflammation de mélanges d'alcanes.

Burcat et col. (1971) ont effectué une étude des délais d'auto-inflammation d'alcanes en C1 (méthane) jusque C5 (pentane) dans des mélanges stoechiométriques alcane/O₂/Ar. Les études ont montré que le méthane était beaucoup moins réactif que les autres alcanes, ses délais d'auto-inflammation étant beaucoup plus longs (Figure I-2). On constate notamment que le délai d'auto-inflammation est inversement proportionnel au nombre d'atomes de carbone de l'alcane (Jost, 1946).

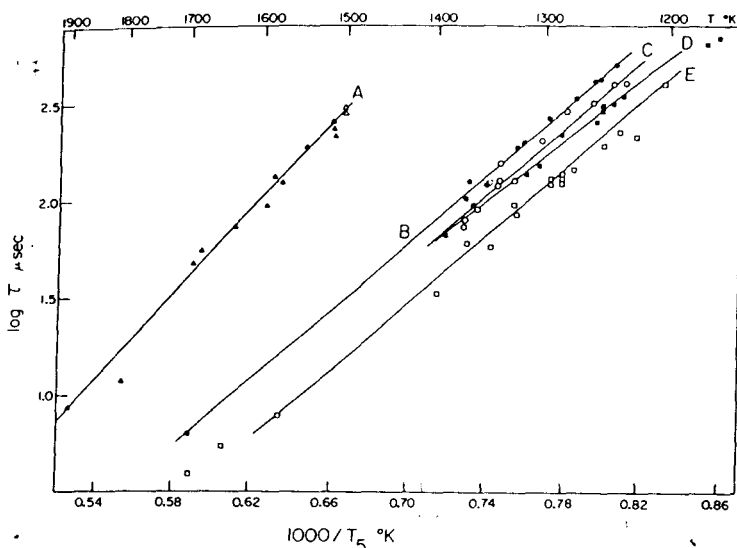
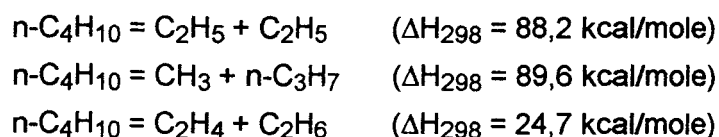


Figure I-2: Etude de $\log(\tau)$ en fonction de $1/T$ pour cinq mélanges alcane-oxygène-argon différents (mélange A: 7,7% CH₄ + 15,4% O₂; mélange B: 3,22% C₃H₈ + 16,1% O₂, mélange C: 2,5% C₄H₁₀ + 16,25% O₂, mélange D: 2,04% C₅H₁₂ + 16,3% O₂, mélange E: 4,54% C₂H₆ + 15,91% O₂).

De nombreuses études ont également montré que les délais d'auto-inflammation diminuaient lorsqu'un alcane supérieur était ajouté à un mélange CH₄/O₂.

Higgin et Williams (1969) ont réalisé une étude comparative des délais d'auto-inflammation de mélanges CH₄/n-C₄H₁₀/O₂/Ar par la méthode du tube à choc. Les auteurs ont montré que le délai d'auto-inflammation diminuait respectivement d'un facteur 3, 6 et 10 lorsque 1%, 5% et 10% de n-butane était ajouté au mélange réactif initial. Ces résultats s'expliquent par le fait que la dissociation du n-butane par rupture d'une liaison C-C est plus facile que celle du méthane par rupture d'une liaison C-H. Ces effets sont expliqués par la décomposition unimoléculaire du n-butane qui conduit aux radicaux éthyle, méthyle et n-propyle et à l'éthylène et au propène selon les réactions



Lifshitz et col. (1971) ont étudié l'influence de H_2 et C_3H_8 sur les délais d'auto-inflammation d'un mélange 3,5% $CH_4/O_2/Ar$ stoechiométrique. L'ajout de H_2 ou de C_3H_8 au mélange $CH_4/O_2/Ar$ conduit à une diminution des délais d'auto-inflammation et à quantité ajoutée égale, l'effet de H_2 est moins marqué que celui du propane.

Crosley et col. (1972) ont montré que les alcanes supérieurs (éthane, propane, butane, pentane) ajoutés à un mélange initial 3,5% CH_4/O_2 conduisaient à une diminution des délais d'auto-inflammation du méthane. Ils ont expliqué cette diminution par un couplage chimique des réactions d'oxydation et par une quantité plus importante de radicaux CH_3 et C_2H_5 formés avant le processus de combustion.

Frenklach et Bornside (1984) ont étudié entre 1300 et 1600 K, en tube à choc, les délais d'auto-inflammation dans des mélanges 9,5% CH_4 -19% O_2 -Ar avec 0,19%, 0,475%, 0,95% et 1,9% de C_3H_8 ajouté (Figure I-3).

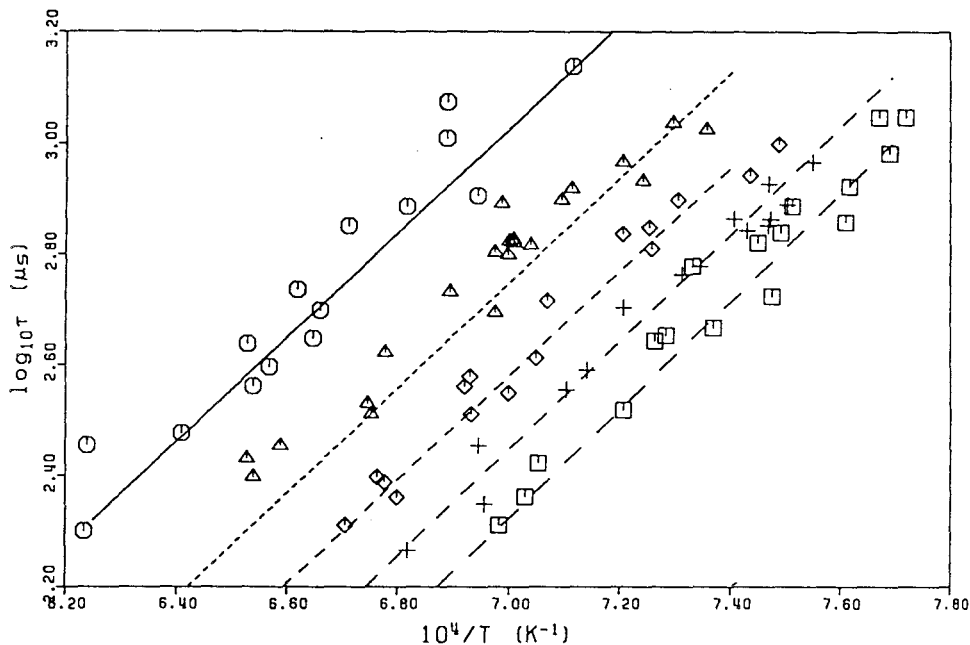


Figure I-3: Comparaison des délais d'auto-inflammation expérimentaux (points) et modélisés (lignes) de différents mélanges méthane-propane. (○ : 9,5% CH_4 -19% O_2 -Ar et △ : 0,19%; ◇ : 0,475%; + : 0,95%, □ : 1,9% de propane ajouté).

Les auteurs ont mis au point un modèle cinétique détaillé (34 espèces, 140 réactions), par comparaison de la modélisation avec leurs résultats et ceux d'autres auteurs (Lifshitz et col., 1971; Crosley et col., 1972), pour expliquer la diminution du délai d'auto-inflammation lorsque le propane est ajouté.

Une analyse de sensibilité et des vitesses des réactions a montré (Figure I-4) que le mécanisme principal d'oxydation du méthane n'était pas modifié par le propane.

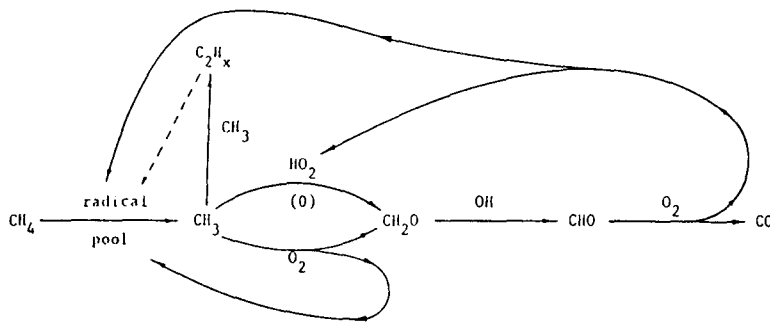


Figure I-4: Schéma réactionnel principal d'oxydation du méthane.

L'oxydation du méthane est initiée par les réactions de décomposition thermique et d'abstraction d'hydrogène; elle se poursuit par réactions d'oxydation de CH₃ par O₂ et HO₂ et à un degré moindre par O et OH. L'addition de faibles quantités de propane affecte l'oxydation du méthane à cause de l'augmentation des radicaux CH₃ et H, dont la production est principalement due à la décomposition du propane



Comme le radical éthyle se décompose rapidement selon la réaction $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$, la réaction d'initiation globale peut être écrite sous la forme $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$.

La production importante de CH₃ et H inhibe alors l'initiation par décomposition de CH₄, $\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$, qui procède alors dans le sens inverse de formation de CH₄.

Eubank et col. (1981) ont étudié les effets de l'addition de C₂H₆, C₃H₈ et n-C₄H₁₀ sur les délais d'auto-inflammation du méthane (Figures I-5a et I-5b).

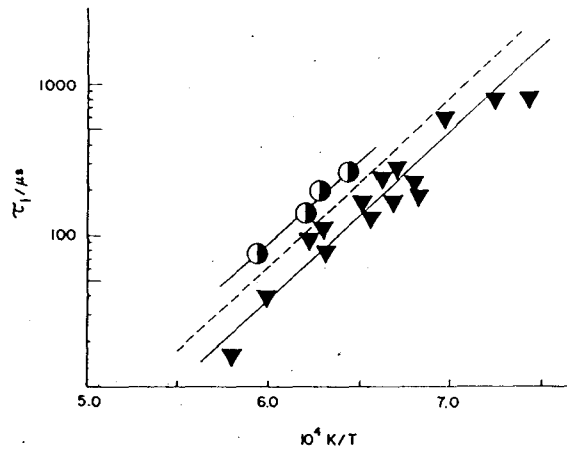


Figure I-5a : Etude de τ en fonction de $1/T$ pour des mélanges contenant différents pourcentages de méthane dans l'air (\blacktriangledown : 1%CH₄; - - : 2%CH₄; \bullet 4% CH₄)

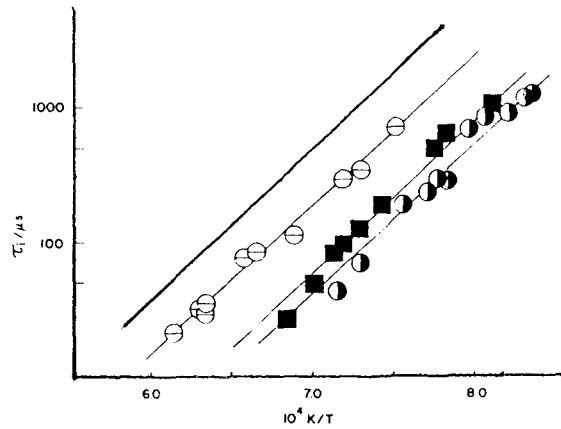
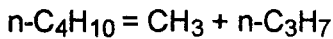
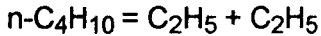
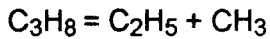
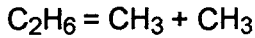


Figure I-5b : Etude de τ en fonction de $1/T$ pour des mélanges hydrocarbures - air (\ominus : 1%CH₄-0,2% C₂H₆; \blacksquare : 1%CH₄-0,2%C₂H₆-0,1%C₃H₈; \bullet : 1%CH₄-0,2%C₂H₆-0,1%C₃H₈/0,1%n-C₄H₁₀). Le trait plein représente l'évolution moyenne de τ pour un mélange 1%CH₄/air.

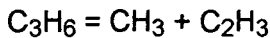
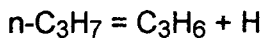
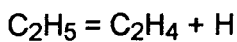
Les délais d'auto-inflammation ont été mesurés par la méthode du tube à choc entre 1200 et 1850 K. L'addition de 0,05% à 0,164% d'éthane et de 0,05% à 0,155% de n-butane au mélange stoechiométrique 3,54%CH₄-7%O₂ dans l'argon réduit les délais respectivement d'un facteur 1,6 et 2,5. Les auteurs constatent aussi que la variation avec la température des délais des mélanges est pratiquement constante et qu'elle est déterminée par les réactions du méthane.

L'influence des additifs est due à un couplage chimique des réactions d'oxydation: l'alcane ajouté agit comme un générateur d'intermédiaires (CH_3) qui augmente la vitesse d'initiation et qui intervient aussi dans les réactions de ramification. Une augmentation importante des radicaux méthyle créés initialement et principalement par décomposition thermique des alcanes supérieurs selon les réactions



explique les effets observés.

La décomposition des radicaux C_2H_5 et $n\text{-C}_3\text{H}_7$ et du propène permet alors d'expliquer la formation en quantité importante d'atomes d'hydrogène



En ce qui concerne les étapes de ramification une étape clé de l'oxydation des alcanes est la réaction entre CH_3 et O_2 : $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$ suivie de la décomposition rapide de CH_3O : $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$

L'atome d'hydrogène, dans ces mélanges pauvres en alcanes, réagit presque entièrement avec O_2 suivant la réaction de ramification $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$, de sorte que la quantité de radicaux augmente selon le schéma global: $\text{CH}_3 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + 2 \text{O}$.

Les radicaux O et OH attaquent l'alcane: $\text{RH} + (\text{O}, \text{OH}) \rightarrow \text{R}^\cdot + (\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ de sorte que la chaîne est réinitiée; la concentration totale des radicaux augmente et l'inflammation a lieu.

Dans cette schématisation simple du processus, c'est la conversion du radical CH_3 , relativement peu réactif, en radicaux O et OH plus réactifs qui explique la diminution des délais.

Plus récemment **Spadaccini et Colket (1994)** ont étudié les effets de l'éthane, du propane et du butane (normal et iso) sur les délais d'auto-inflammation du méthane (Figure I-6). En général, les mêmes effets ont été observés que dans les travaux précédents. La présence d'un alcane supérieur réduit le délai d'auto-inflammation, cette diminution dépendant du type et de la concentration de l'alcane.

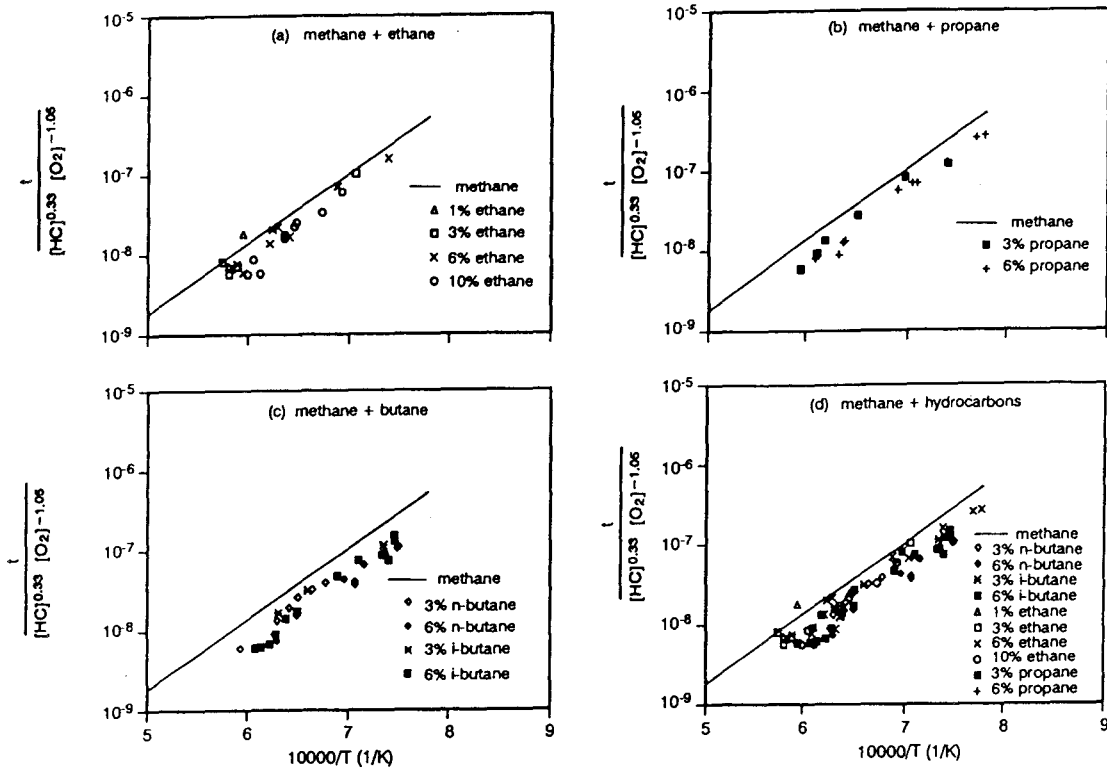


Figure I-6: Effets de l'éthane, du propane et du butane sur les délais d'auto-inflammation du méthane.

Le butane a un effet plus important que l'éthane et le propane et aucune différence de réactivité n'apparaît entre le n-butane et l'iso-butane. Le délai d'auto-inflammation diminue quand la concentration de l'alcane augmente. Les auteurs proposent une expression du délai d'auto-inflammation τ de forme classique

$$\tau = 1,77 \cdot 10^{-14} \times \exp\left(\frac{18693}{T}\right) \times [\text{O}_2]^{-1,05} \times [\text{CH}_4]^{0,66} \times [\text{C}_x\text{H}_y]^{-0,39}$$

et expliquent les effets observés à partir des mêmes théories que les auteurs précédemment cités.

Très récemment, Lamoureux (1995) a étudié l'auto-inflammation de mélanges alcanes-oxygène et proposé différentes formulations des délais selon la nature de l'alcane, dans différents domaines de température et de pression (Tableau I-2). Dans le cas des mélanges, Lamoureux a corrigé l'expression précédente donnée par Spadaccini et Colket et a proposé une loi en puissance à 3 termes pour évaluer les délais d'auto-inflammation de mélanges méthane/éthane/propane/oxygène/argon

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

où x, y, z représentent les fractions molaires relatives au combustible complexe ($x + y + z = 1$).

Formulation des délais d'auto-inflammation							
$\tau = A \times \exp\left(\frac{\theta}{T}\right) \times [C_xH_y]^a \times [O_2]^b \times [Ar]^c$							
Mélange	P (kPa)	T (K)	A	θ	a	b	c
CH ₄ /O ₂	365-1820	1520-2000	5,43 10 ⁻¹⁶	27600	0,47	-1,01	-0,34
C ₂ H ₆ /O ₂	290-1420	1270-1520	1,12 10 ⁻¹⁵	27900	0,68	-1,02	-0,17
C ₃ H ₈ /O ₂	350-970	1375-1580	4,08 10 ⁻¹²	28750	0,95	-1,20	0,40

Tableau I-2: Formulations des délais d'auto-inflammation (s) en fonction de la température (K) et des concentrations des réactifs (mol.cm⁻³).

Cette expression conduit, pour chaque mélange, à une estimation des mesures expérimentales des délais à 30% près. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus à partir d'un modèle cinétique de combustion des alcanes jusqu'en C3 (Tan et col., 1994). Il apparaît que les délais calculés des mélanges sous-estiment les mesures ce qui souligne les faiblesses du modèle cinétique dans ces conditions expérimentales.

I.2 - Etudes sur les vitesses de propagation de mélanges d'alcanes

Très peu d'études ont été effectuées sur les vitesses de propagation de mélanges d'alcanes. A notre connaissance, il n'y a que les travaux de Hill et Hung (1988) qui proposent des études récentes sur des mélanges stoechiométriques méthane/éthane/air et méthane/propane/air. Les vitesses de propagation ont été déterminées, à partir de mesures de pression, dans une chambre de combustion sphérique avec allumage central, en faisant varier la pression initiale (1 à 8 atm) et à température constante (300 K). Les auteurs ont observé une augmentation de la vitesse de propagation dans le cas des mélanges, l'augmentation étant moins importante dans le cas du mélange CH₄/C₃H₈ que dans le mélange CH₄/C₂H₆ par rapport au méthane.

Les auteurs ont pu corréliser leurs résultats expérimentaux avec une loi de dépendance de la vitesse de propagation S_u avec la pression (P) et la température (T) du type

$$S_u = S_{u0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^\alpha \left(\frac{P}{P_0}\right)^\beta$$

avec T₀ = 298 K et P₀ = 1 atm, S_{u0} la vitesse de propagation à T₀ et P₀, et α et β des constantes.

La Figure I-7a montre les variations de S_{u0}, α et β avec la quantité de C₂H₆ ou de C₃H₈ ajouté, (Figure I-7b) ainsi qu'une comparaison, dans le cas du propane, entre les vitesses expérimentales (de Hill et Hung et d'autres auteurs) et calculées à partir de l'expression précédente.

$X_{CH_4}^0$	$X_{C_2H_6}^0$	$X_{C_3H_8}^0$	S_{uo} (m/s)	α	β
1			0,329	1,80	-0,299
	1		0,346	1,55	0,121
		1	0,342	1,66	-0,133
0,993	0,007		0,320	1,85	-0,28
0,890	0,110		0,332	1,85	-0,26
0,785	0,215		0,335	1,77	-0,23
0,992		0,008	0,323	2,03	-0,302
0,89		0,110	0,330	1,89	-0,266
0,88		0,220	0,331	1,94	-0,255

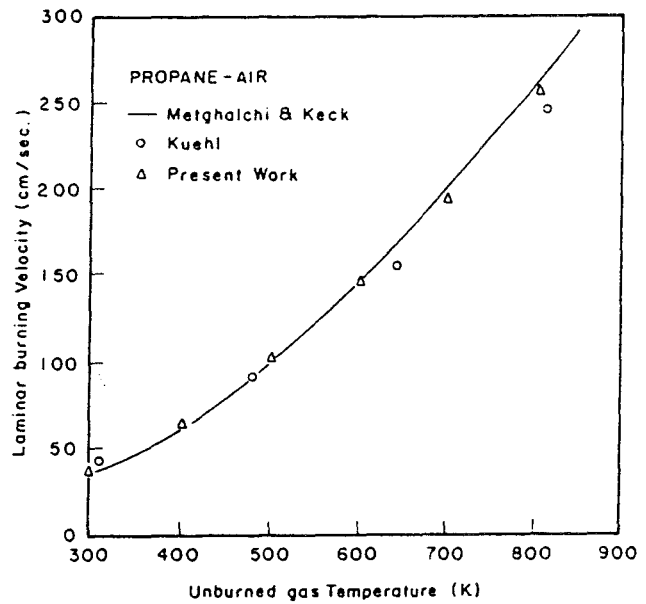
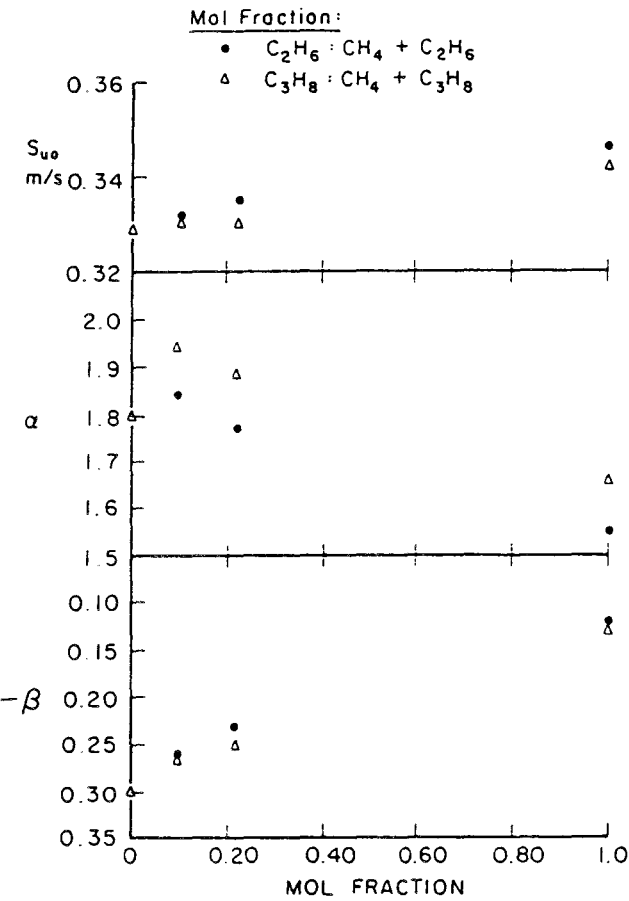


Figure I-7a: Variations des paramètres α , β , S_{uo} en fonction de la fraction molaire d'éthane ou de propane ajoutée.

Figure I-7b: Vitesses de propagation de mélanges propane-air. Comparaison des résultats expérimentaux avec la vitesse prédite ($S_{uo} = 0,342$ m/s, $\alpha = 1,66$; $\beta = 0,133$).

Référence: Metghalchi M., Keck J.C. (1982). Combustion and Flame, vol.38, p.143.

On constate que :

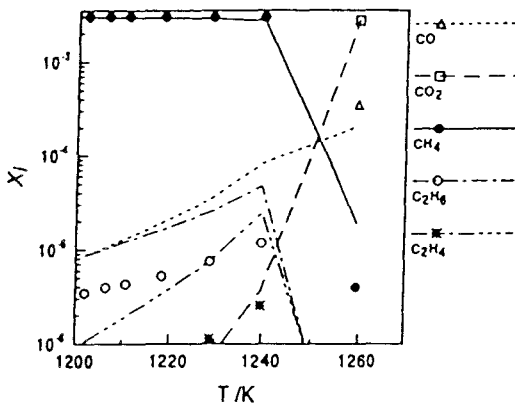
- les vitesses de propagation de l'éthane et du propane sont supérieures à celle du méthane.
- la vitesse de propagation augmente avec le taux de substitution du méthane par l'éthane ou le propane.

I.3 - Etudes en réacteur parfaitement agité sur l'évolution des espèces formées.

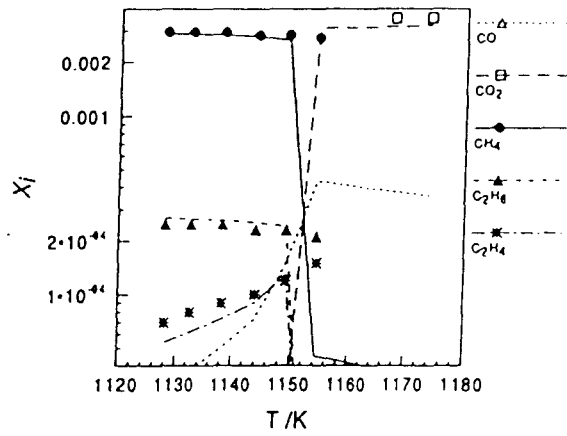
Tan (1994) et Tan et col. (1994) du Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans, ont étudié expérimentalement l'oxydation de mélanges méthane/éthane, méthane/éthane/propane et méthane/éthane/propane/n et iso-butane/ n et iso-pentane/ n-hexane (gaz naturel synthétique) dans un réacteur auto-agité par jets gazeux entre 850 et 1300 K, à 1 et 10 atm, et pour des richesses variant de 0,1 à 1,8. Les analyses des échantillons gazeux prélevés dans le réacteur sont effectuées par chromatographie. Les profils d'évolution des espèces stables (réactifs, intermédiaires, produits) sont établis en fonction du temps de séjour t dans le réacteur (P , T constantes) ou de la température du réacteur (t , P constants). L'analyse des résultats permet alors de préciser les mécanismes mis en jeu dans la combustion du gaz naturel; afin d'en préciser les sous-mécanismes importants, l'oxydation d'intermédiaires (C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6) de la combustion du gaz naturel a également été étudiée expérimentalement. Ces études ont montré le rôle clé joué par les alcanes supérieurs dans la combustion du gaz naturel: la combustion du méthane est initiée par des réactions faisant intervenir des radicaux issus de l'oxydation préalable des alcanes plus lourds.

Un mécanisme chimique détaillé de combustion du gaz naturel incluant la chimie des alcanes en C1, C2 et C3 et comprenant 65 espèces chimiques mises en jeu dans 453 réactions a été mis au point. Les résultats expérimentaux de Tan et col. ainsi que des mesures (principalement obtenues par les auteurs cités dans le paragraphe I-1) de délais d'auto-inflammation obtenus en tube à choc (1 à 300 atm, $\phi = 0,2 - 2$), de vitesses de flamme d'hydrocarbure - air (0,2 à 3 atm; $\phi = 0,5 - 2,25$) ont été utilisés pour valider et étendre le degré de validité du modèle cinétique. La Figure I-8 représente un exemple de comparaison expérience-modélisation obtenu lors de l'oxydation de différents mélanges en réacteur parfaitement agité obtenu par Tan (1994).

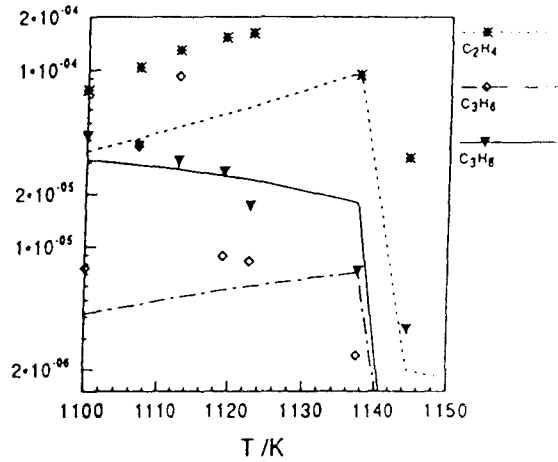
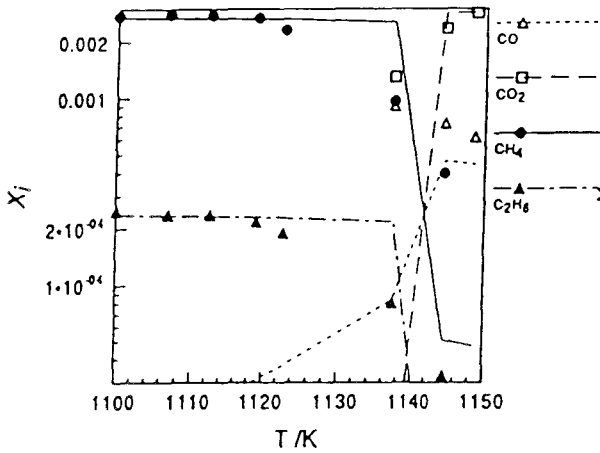
Oxydation du mélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$



Oxydation du mélange $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$



Oxydation du mélange $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$



Oxydation du mélange gaz naturel/ O_2/N_2

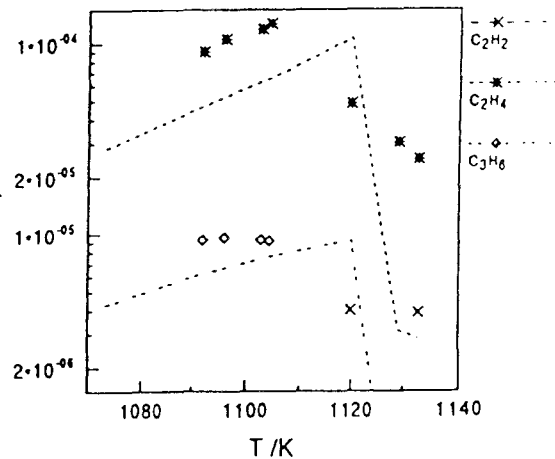
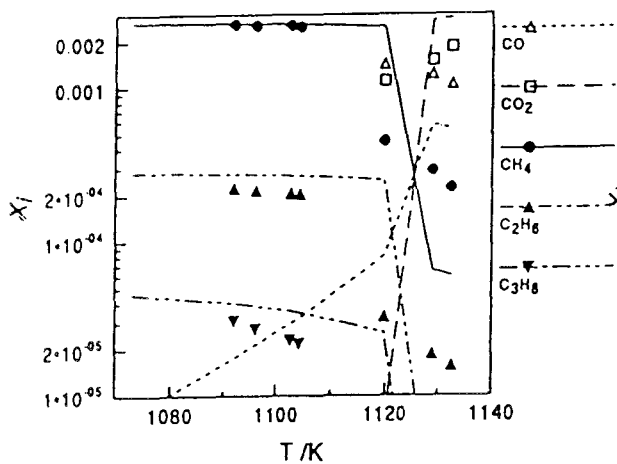


Figure I-8: Comparaison des résultats expérimentaux (points) et modélisés (lignes) lors de l'oxydation des mélanges $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$ et gaz naturel/ O_2/N_2 ($P = 1 \text{ atm}$, $\phi = 0,5$, $t = 0,14 \text{ s}$) (Tan, 1994).

On constate généralement un bon accord expérience-modélisation, l'évolution des espèces observée expérimentalement étant bien reproduite par le modèle. L'accélération de l'oxydation des mélanges $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ et de gaz naturel est expliquée, suite à une analyse des voies réactionnelles mises en jeu dans le mécanisme, par la formation en plus grandes quantités des radicaux H, O, OH et CH_3 à plus basse température par oxydation des alcanes supérieurs plus réactifs que le méthane (Figure I-9).

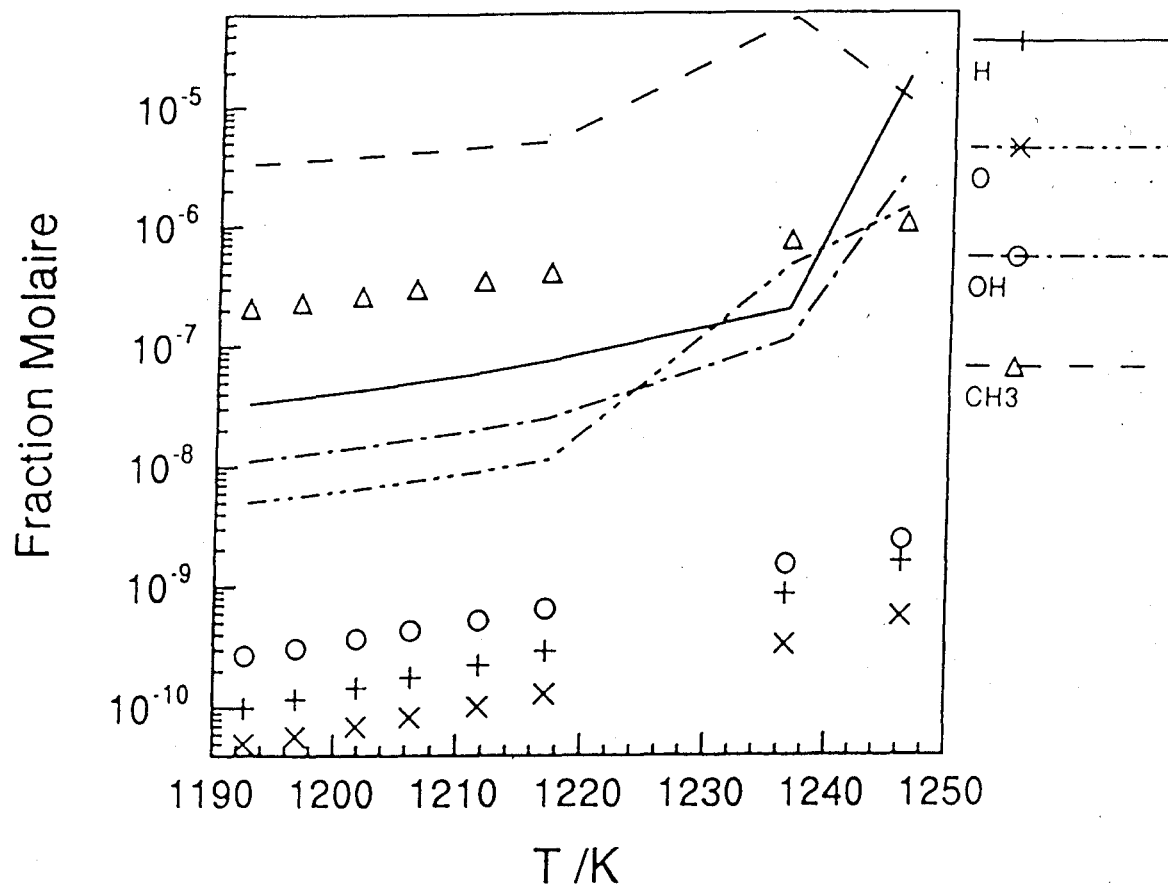


Figure I-9: Comparaison des concentrations calculées des radicaux H, O, OH et CH_3 lors de l'oxydation en réacteur agité du mélange $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ (lignes) et du mélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ (symboles) (Tan, 1994).

Le mécanisme développé par Tan et col. (1994) nous a servi de référence pour modéliser les différentes flammes que nous avons étudiées. Dans le paragraphe suivant nous détaillons les conditions de validation ainsi que les principales voies d'oxydation de ce mécanisme détaillé.

II. MECANISMES CINETIQUES ET SCHEMAS D'OXYDATION DES ALCANES EN C1, C2 ET C3

II.1 - Le sous-système en C1 - C2

La Figure I-10 montre le schéma général d'oxydation du méthane proposé par Warnatz en 1981. Grâce à cette représentation nous voyons apparaître la voie d'oxydation en C1 du méthane qui consiste en l'oxydation progressive de CH_4 en CH_3 , CH_2O , HCO et CO . Ce sont les radicaux H , O et OH (issus du système H_2/O_2) qui réagissent principalement avec CH_4 et les produits subséquents. Dans le cas d'un mélange pauvre, cette voie d'oxydation prédomine alors que dans les mélanges stoechiométrique et riche, la voie d'oxydation en C2 doit être considérée. Selon les conditions expérimentales (température, richesse, pression,...) ces voies réactionnelles principales en C1 et C2 peuvent se trouver modifiées. Nous n'allons pas détailler l'ensemble des travaux effectués sur ces schémas réactionnels, mais nous présentons les principales voies réactionnelles supplémentaires (Figure I-11) ajoutées depuis 1981 au schéma initial proposé par Warnatz.

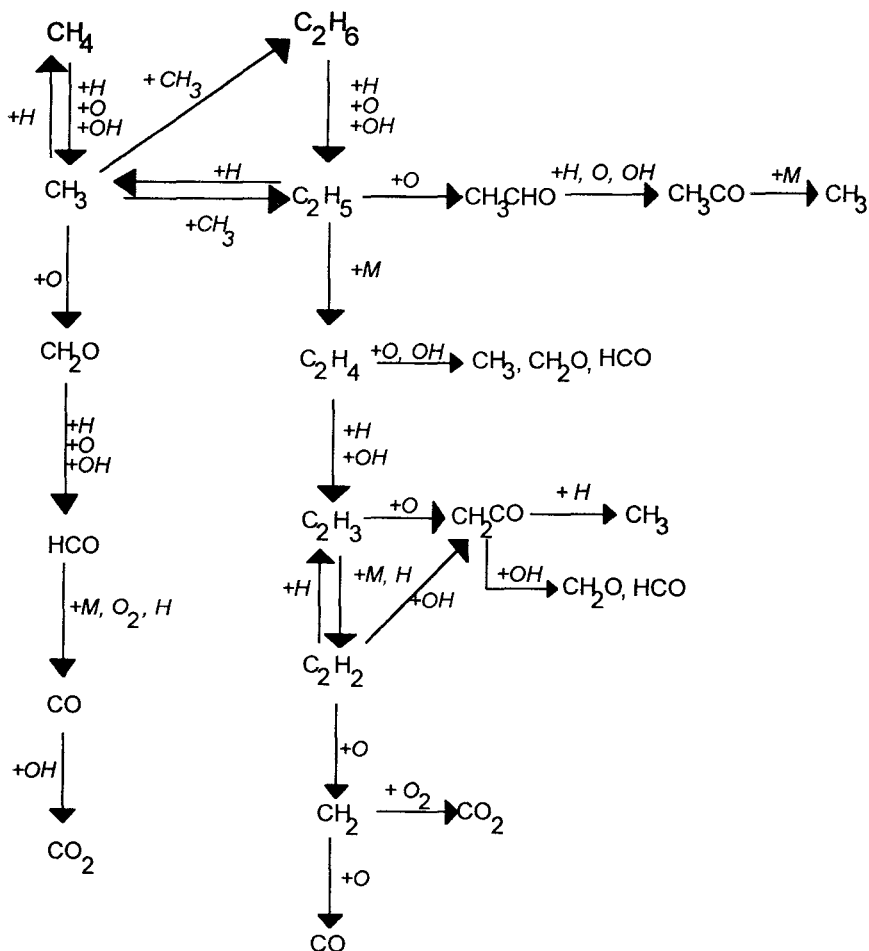


Figure I-10: Schéma d'oxydation des alcanes en C1-C2 proposé par Warnatz (1981).

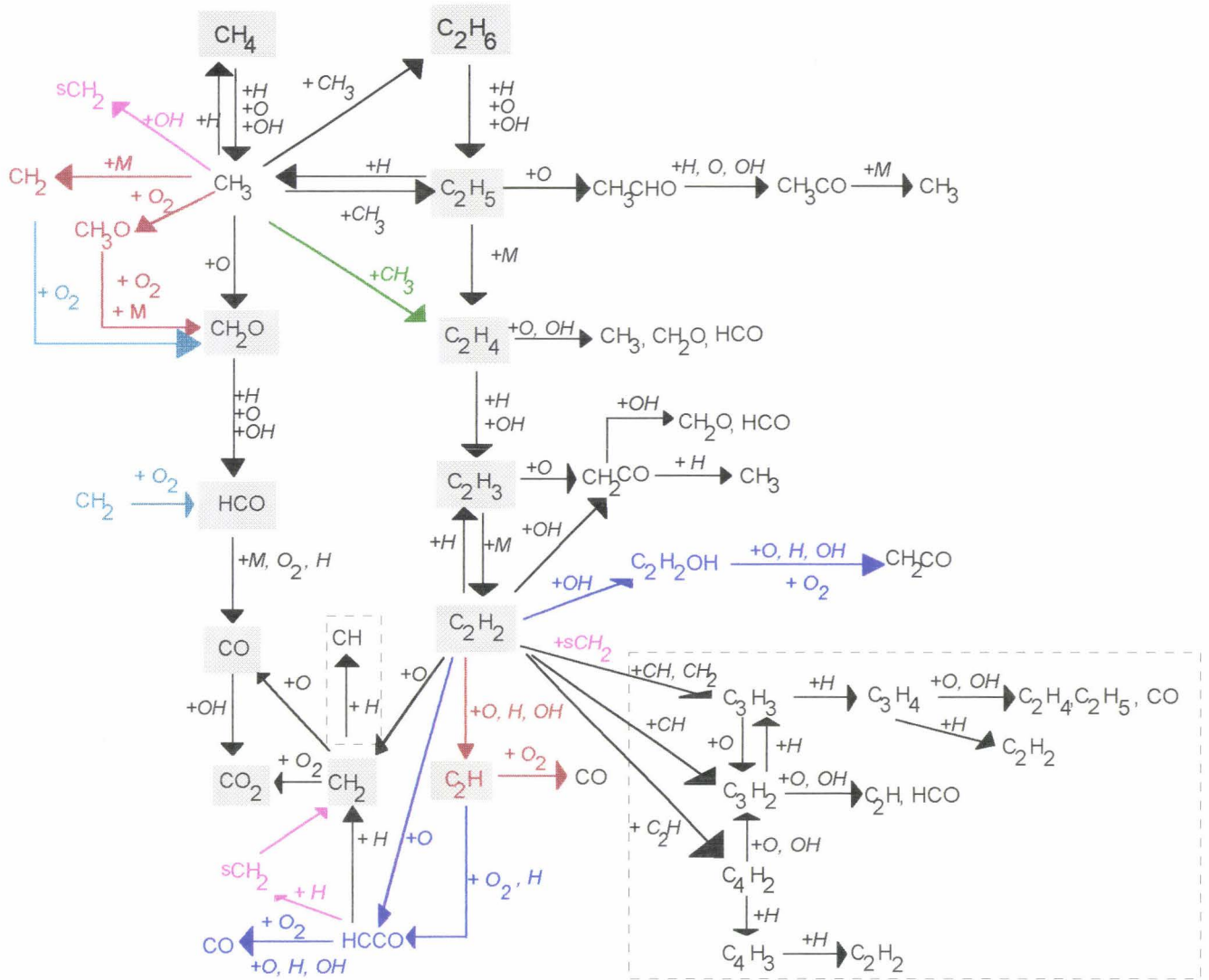


Figure I-11: Structure du schéma d'oxydation des alcanes en C1-C2 (\rightarrow , Warnatz (1981), \rightarrow , Westbrook et col. 1981), \dashrightarrow , Warnatz 1982), \rightarrow , Miller et col. 1982), \rightarrow Warnatz (1984), \rightarrow , Hennessy et col. 1986), \rightarrow , Miller et col. 1990)).

Westbrook et Dryer (1981) proposèrent deux voies supplémentaires possibles pour l'oxydation du radical méthyle. La première voie est son oxydation par l'oxygène moléculaire qui forme CH₃O, ce dernier se décomposant alors thermiquement ou réagissant avec O₂ pour former le formaldéhyde. La deuxième voie est la décomposition thermique du radical méthyle qui conduit à la formation du méthylène CH₂. Ils développèrent également les voies d'oxydation de l'acétylène avec la formation de C₂H par attaques radicalaires de H, O et OH.

Miller et col. (1982) développèrent un modèle cinétique d'oxydation de l'acétylène comportant 40 réactions réversibles. Ce modèle a été utilisé pour calculer des vitesses de flamme, pour étudier la propagation de flammes libres et modéliser les profils de fraction molaire de flammes pauvres et riches stabilisées sur brûleur ainsi que des délais d'inflammation. Le modèle est basé sur le schéma initial de Warnatz (1981). Les auteurs ont introduit de nouvelles voies d'oxydation de l'acétylène prenant en compte des espèces telles que HCCO et C₂H₂OH. C₂H₂OH est consommé par attaques radicalaires de H, O, OH, par décomposition thermique, et oxydation de O₂ ce qui forme CH₂CO. De la même façon, HCCO est attaqué par H, O, OH, O₂ ce qui conduit au monoxyde de carbone.

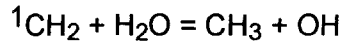
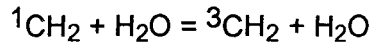
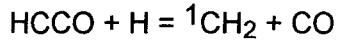
Warnatz et col. (1982) étudièrent des flammes plates laminaires d'acétylène de différentes richesses diluées dans l'argon et développèrent un modèle cinétique comprenant 70 réactions chimiques. Le schéma d'oxydation de l'acétylène est moins détaillé que celui proposé par Miller et col. mais il prend en compte de nouvelles voies afin d'expliquer la formation de C₃H₃, C₃H₄, C₃H₂ et C₄H₂. Les espèces C₃H₃ et C₃H₂ sont formées par réaction de C₂H₂ avec CH₂ et CH. Le radical CH est également introduit dans ce mécanisme par la réaction $\text{CH}_2 + \text{H} = \text{CH} + \text{H}_2$

Warnatz (1984) proposa un nouveau schéma réactionnel d'oxydation des hydrocarbures en C1/C2 basé sur le schéma proposé en 1981 mais qui prend mieux en compte la chimie de C₂H₂. Une voie supplémentaire de recombinaison des radicaux méthyle $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ qui conduit à la formation de l'éthylène a également été ajoutée.

Hennessy et col. (1986) développèrent un mécanisme cinétique détaillé validé dans des flammes de méthane et d'éthane à basse pression. Le schéma cinétique est basé sur celui de Warnatz (1981) et il comporte 23 espèces et 67 réactions chimiques. Les espèces CH₃O et C₂H ont été introduites dans le mécanisme initial de Warnatz mais l'espèce CH₃CHO a été supprimée.

De même des voies réactionnelles supplémentaires sont introduites, elles concernent la formation du radical méthylène à partir du radical méthyle et sa consommation par oxydation de O₂ pour former CH₂O et HCO.

Miller et col. (1990) ont étudié expérimentalement et par modélisation des flammes riches $C_2H_2/O_2/Ar$ ($\phi=1,03$; 1,67 et 2) à basse pression. Les auteurs montrèrent l'importance de la prise en compte dans les modèles du radical méthylène singulet 1CH_2 (noté sCH₂ sur la Figure I-11). Le méthylène singulet est formé à partir de HCCO, CH₃ et CH₂ suivant les réactions



et il participe à la formation de C_3H_3 suivant la réaction $^1CH_2 + C_2H_2 = C_3H_3 + H$.

Plus récemment, **Frenklach et col. (1992)**, en collaboration avec le Gas Research Institute (GRI, 1996) ont développé un mécanisme détaillé (Figure I-12) comprenant 32 espèces impliquées dans 175 réactions. Ce mécanisme prend en compte les voies d'oxydation détaillées en C1 et C2. C'est le mécanisme qui, à l'heure actuelle, est choisi comme modèle pour décrire la combustion du gaz naturel. Le mécanisme, ainsi que les données cinétiques et thermodynamiques correspondantes, sont disponibles sur le réseau Internet (http://euler.berkeley.edu/gri_mech). Il est utilisé par un grand nombre d'équipes de recherche et il est testé dans des conditions expérimentales très variées telles que les délais d'auto-inflammation et des structures de flammes.

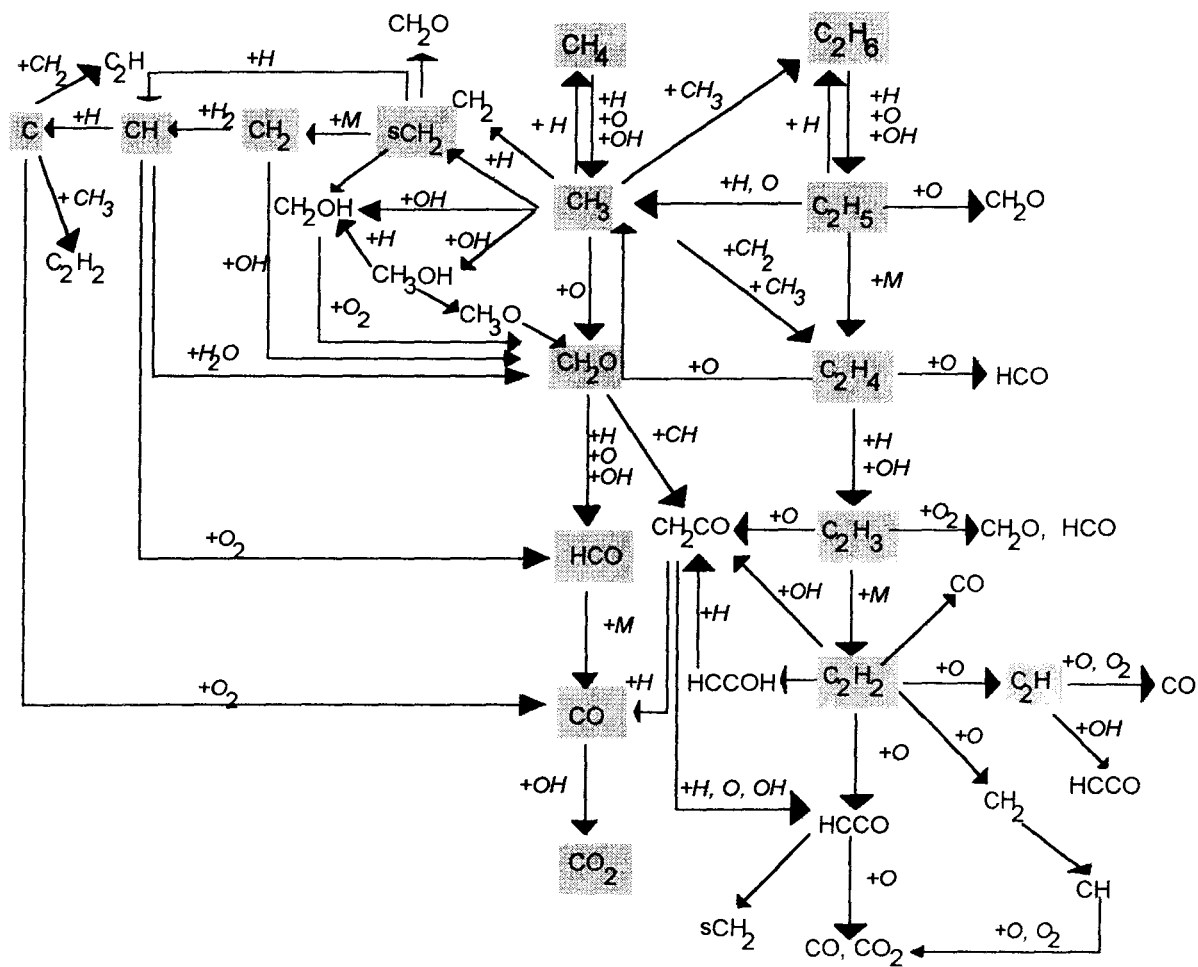


Figure I-12: Structure du mécanisme développé par le Gas Research Institute (GRI.mech, version 2.11).

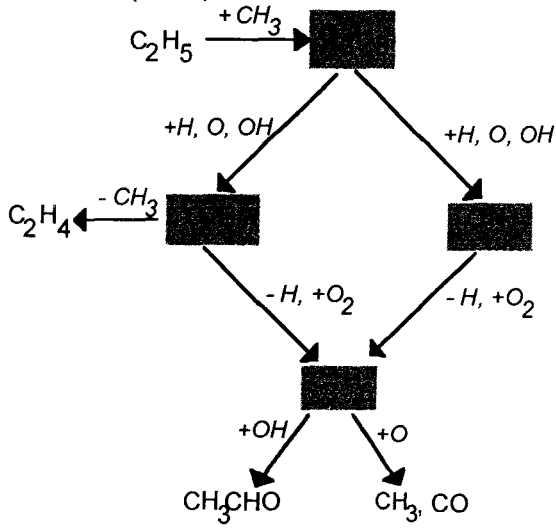
II.2 - Le sous-système en C3

En 1983, Warnatz proposa un schéma réactionnel d'oxydation du propane (18 réactions) mettant en jeu les radicaux propyle (Figure I-13).

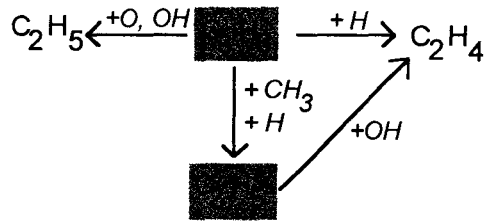
Jachimowski (1984) apporta des modifications au schéma de Warnatz (Figure I-13) principalement en introduisant des voies de formation du radical allyle C₃H₅ par abstraction d'hydrogène sur le propène. Le radical allyle peut alors conduire à la formation de l'éthylène par réaction avec OH.

Plus tard, Refael et Sher (1989) considèrent de nouvelles voies d'abstraction d'hydrogène sur le propane par réactions avec HO₂, CH₃, C₃H₅, C₂H₃, C₂H₅ et CH₃O qui conduisent aux radicaux propyle. Ce modèle cinétique plus détaillé comporte 5 espèces en C₃ impliquées dans 50 réactions relatives à l'oxydation du propane.

Warnatz (1983)



Jachimowski (1984)



Sloane (1992)

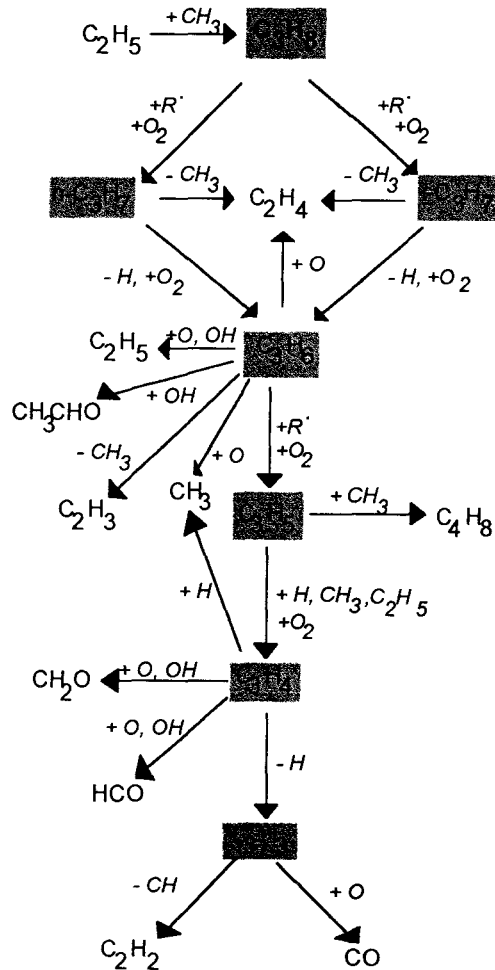
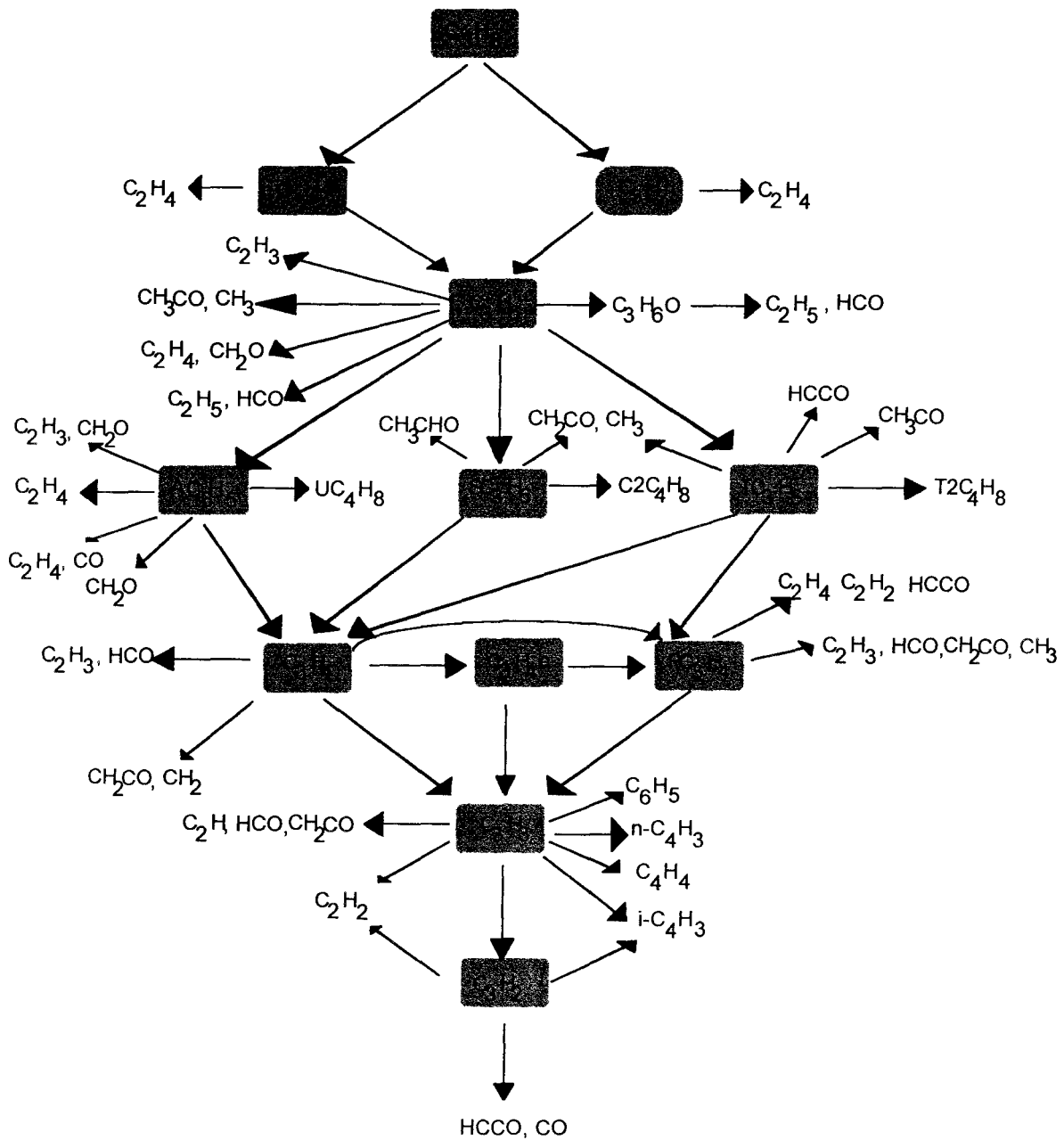


Figure I-13: Structure des schémas d'oxydation du propane proposés par Warnatz (1983), Jachimowski (1984) et Sloane (1992).

Le mécanisme développé par **Sloane (1992)** est plus complexe (63 espèces et 192 réactions relatives à l'oxydation du propane). Sa structure, plus détaillée (Figure I-13), est la même que celle du mécanisme de Refael et Sher. La réaction de consommation du propène $C_3H_6 + O = 2 CH_3 + CO$, proposée par Warnatz (1984) est prise en compte. De nouvelles espèces (C_3H_3 , C_4H_8 , C_4H_3 , C_4H_2 , C_4H) sont introduites. Le radical propargyle C_3H_3 est formé à partir de C_3H_4 . Les espèces en C4 se forment par recombinaison des espèces en C1, C2 et/ou C3. Ce mécanisme est robuste, il a été validé par comparaison avec l'expérience dans différentes conditions (délais d'auto-inflammation, vitesses et structures de flammes).

Dagaut et col. (1992) proposèrent un mécanisme très détaillé comportant 391 réactions et 57 espèces. Le sous-mécanisme d'oxydation des alcanes en C3 comporte 225 réactions. Il a la même structure que le modèle de Sloane mais il est plus détaillé au niveau de la formation du radical allyle puisque ses différents isomères sont pris en compte (radicaux prop-1-én-1-yle, prop-1-én-2-yle et allyle) ainsi que des différents isomères de C_3H_4 (allène, cyclopropène, propyne) et du butène (but-1-ène, but-2-ène (cis), but-2-ène (trans)). Les auteurs considèrent également les réactions de recombinaison des hydrocarbures en C3 qui forment le radical phényle qui, par recombinaison avec H, conduit au benzène.

Le mécanisme de Dagaut et col. (1992) a servi de référence à Tan (1994) et à Tan et col. (1994) pour décrire la combustion du gaz naturel et de mélanges d'alcanes. Le mécanisme de Tan comprend 65 espèces impliquées dans 453 réactions. Il prend en compte la chimie d'oxydation des alcanes en C1, C2 et C3. Son schéma réactionnel en C3 est représenté sur la Figure I-14. Les espèces en C4 et C6 (C_6H_6 , C_6H_5) sont formées par recombinaison d'espèces hydrocarbonées plus petites. Le mécanisme est robuste dans les conditions expérimentales très variées et complémentaires dans lesquelles il a également été validé (Tableau I-3).



Abréviations

- | | | |
|----------------------------|---------------------------------|----------------------|
| UC4H8 : but-1-ène | AC3H5 : radical allyle | AC3H4 : allène |
| T2C4H8 : but-2-ène (trans) | TC3H5 : radical prop-1-én-1-yle | C3H4c : cyclopropène |
| C2C4H8 : but-2-ène (cis) | SC3H5 : radical prop-1-én-2-yle | PC3H4 : propyne |

Figure I-14: Structure du sous-mécanisme en C3 proposé par Tan et col. (1994).

STRUCTURE DE FLAMMES			
Hydrocarbure(s) étudié(s)	Auteurs	Pression (atm)	Richesse
<i>Méthane</i>	Bechtel (1981)	1	0,5 - 1 - 1,25
	Hennessy (1986)	0,026	1
<i>Ethane</i>	Hennessy (1986)	0,026	1
	<i>Propane</i>	Bechtel (1981)	1
		Fristrom (1957)	0,25
<i>Ethylène</i>	Mahren (1973)	0,053	0,21
	Bernstein (1993)	0,026	1
<i>Acétylène</i>	Miller (1990)	0,033	1,03 - 1,67 - 2
	Volponi (1992)	0,033	0,8
	Bastin (1989)	0,026	2,5
	Westmoreland (1986)	0,026	2,4
DELAYS D'AUTO-INFLAMMATION EN TUBE A CHOC			
<i>Méthane</i>	Tsuboi et Wagner (1974)	3 < P < 300	0,2 < ϕ < 2
<i>Ethane</i>	Burcat (1971, 1972)	8,5 < P < 12,4	1
		2 < P < 8	0,5 < ϕ < 2
VITESSE DE FLAMME			
<i>Méthane</i>	Andrews (1972)	1	0,5 < ϕ < 1,8
	Andrews (1973)	1	0,5 < ϕ < 1,6
	Günther (1972)	1	0,6 < ϕ < 1,4
	Reed (1971)	1	0,9 < ϕ < 1,5
	Lindon (1968)	1	0,95 < ϕ < 1,45
<i>Ethane</i>	Egolfopoulos (1989)	0,25 < P < 3	0,8 < ϕ < 1,3
	Egolfopoulos (1989)	0,25 < P < 3	0,5 < ϕ < 1,9
	Scholte (1959)	1	0,9 < ϕ < 1,5
<i>Propane</i>	Egolfopoulos (1989)	1	0,7 < ϕ < 1,45
<i>Acétylène</i>	Smith (1937)	1	0,7 < ϕ < 2,25
	Egolfopoulos (1990)	1	1,2 < ϕ < 1,8
	Scholte (1959)	1	0,7 < ϕ < 2,25
	Günther (1971)	1	0,7 < ϕ < 2,25
	Gilbert (1956)	1	0,9 < ϕ < 1,95
<i>Ethylène</i>	Egolfopoulos (1989)	1	0,5 < ϕ < 1,9

Tableau I-3: Conditions expérimentales dans lesquelles a été validé le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures en C1-C3 développé par Tan et col. (1994).

CONCLUSION

Les études expérimentales sur l'oxydation de mélanges d'alcanes ont été principalement réalisées sur les délais d'auto-inflammation par la méthode du tube à choc, sur les vitesses de combustion en réacteur fermé et sur l'évolution des espèces intermédiaires et produits formés en réacteur parfaitement agité. Ces recherches ont montré que les mélanges méthane-alcanes supérieurs étaient plus réactifs que le méthane.

Parallèlement à ces études expérimentales, des modèles cinétiques de combustion des alcanes ont été développés dans ces conditions et dans des flammes. Les schémas d'oxydation complexes des alcanes en C1 jusque C3 ont été les plus étudiés et ils sont les plus connus. Ils ont conduit au développement de mécanismes chimiques détaillés. A notre connaissance seul le mécanisme développé par Tan et col. (1994) a été validé avec des combustibles complexes constitués de mélanges d'alcanes à températures intermédiaires et à hautes pressions.

A l'heure actuelle, aucune étude cinétique de l'influence des alcanes supérieurs jusqu'en C6 présents dans la composition du gaz naturel n'a été faite sur la combustion du méthane dans des flammes.

Notre étude bibliographique ne fait pas référence aux mécanismes d'oxydation développés dans le cas des alcanes supérieurs à C3. Ces schémas seront discutés dans le chapitre IV relatif au développement d'un mécanisme de combustion du gaz naturel.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

D'ANALYSE DES FLAMMES

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales d'analyse des flammes

I. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I.1 - Dispositif d'alimentation en gaz	p.41
I.2 - Le brûleur à flamme plate	p.43
I.3 - La chambre de combustion	p.43

II. ANALYSE DES ESPECES STABLES ET REACTIVES PAR COUPLAGE FAISCEAU MOLECULAIRE - SPECTROMETRIE DE MASSE

II.1 - Le système de prélèvement	p.43
II.2 - Le rôle du cône de prélèvement et de l'écorceur	p.44
II.2.1 - Prélèvement par cône	p.44
II.2.2 - L'écorceur	p.47
II.2.3 - Le collimateur	p.47
II.3 - Le système d'analyse par spectrométrie de masse	p.48
II.3.1 - La spectrométrie de masse	p.48
II.3.1.1 - La source d'ions à faisceaux croisés	p.48
II.3.1.2 - Le filtre de masse quadripolaire	p.49
II.3.1.3 - La détection et l'amplification du signal	p.51
II.3.2 - La modulation du faisceau moléculaire et l'acquisition des données	p.51
II.4 - Analyse quantitative des espèces	p.52
II.4.1 - Conditions d'analyse des espèces	p.52
II.4.2 - Relation entre l'intensité du signal et la fraction molaire	p.59
II.4.3 - Détermination des fractions molaires des espèces: Méthodes de calibrage	p.60
II.4.3.1 - Cas des espèces moléculaires stables	p.60
II.4.3.2 - Cas des espèces O, HCO, CH ₃ , C ₂ H ₅ et CH ₂ O	p.61
II.4.3.3 - Cas des espèces H, OH et H ₂	p.62
II.4.3.4 - Méthode générale d'étalonnage	p.63

III. ANALYSE DES ESPECES STABLES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE BIDIMENSIONNELLE

III.1 - Prélèvement et injection des échantillons	p.65
III.1.1 - Le dispositif expérimental	p.65
III.1.2 - L'enceinte de prélèvement	p.65
III.1.3 - Mode opératoire de remplissage de l'enceinte de prélèvement	p.65
III.2 - Identification des espèces par Chromatographie en Phase gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-SM)	p.66
III.3 - Obtention des profils de fraction molaire des espèces par Chromatographie en Phase Gazeuse bidimensionnelle	p.68
III.4 - Comparaison de la FM/SM et de la chromatographie en phase gaz	p.71

IV. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE

IV.1 - Le dispositif expérimental de mesure de la température	p.77
IV.2 - Les échanges thermiques	p.78
IV.3 - La méthode de compensation électrique	p.79
IV.4 - Cohérence des profils de température et de fraction molaire des espèces	p.81

Nous présentons dans ce chapitre le dispositif expérimental d'analyse des flammes que nous avons utilisé. Les profils de fraction molaire des espèces stables et radicalaires sont obtenus en utilisant les techniques de prélèvement par cône et faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse (FM/SM). Dans le cas des études à plus haute pression, le faisceau moléculaire n'étant plus réellement représentatif du milieu réactionnel, nous avons couplé le dispositif de prélèvement par cône à un système d'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Les profils de température sont mesurés par thermocouple dans les conditions de prélèvement des flammes.

I. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le schéma général du dispositif est présenté sur la Figure II-1.

Le dispositif expérimental comprend:

- la chambre de combustion (1)
- le brûleur à flamme plate
- les enceintes de prélèvement (2 et 3)
- l'enceinte d'analyse contenant le filtre de masse (4)

I.1 - Dispositif d'alimentation en gaz

Le prémélange combustible / comburant / diluant est obtenu en réglant les débits des différents mélanges combustibles, de l'oxygène et de l'argon à l'aide de régulateurs de débit massique (Tylan FC 260) préalablement étalonnés au moyen d'un compteur à gaz ou d'un débitmètre à bulle. Le prémélange s'effectue dans un mélangeur.

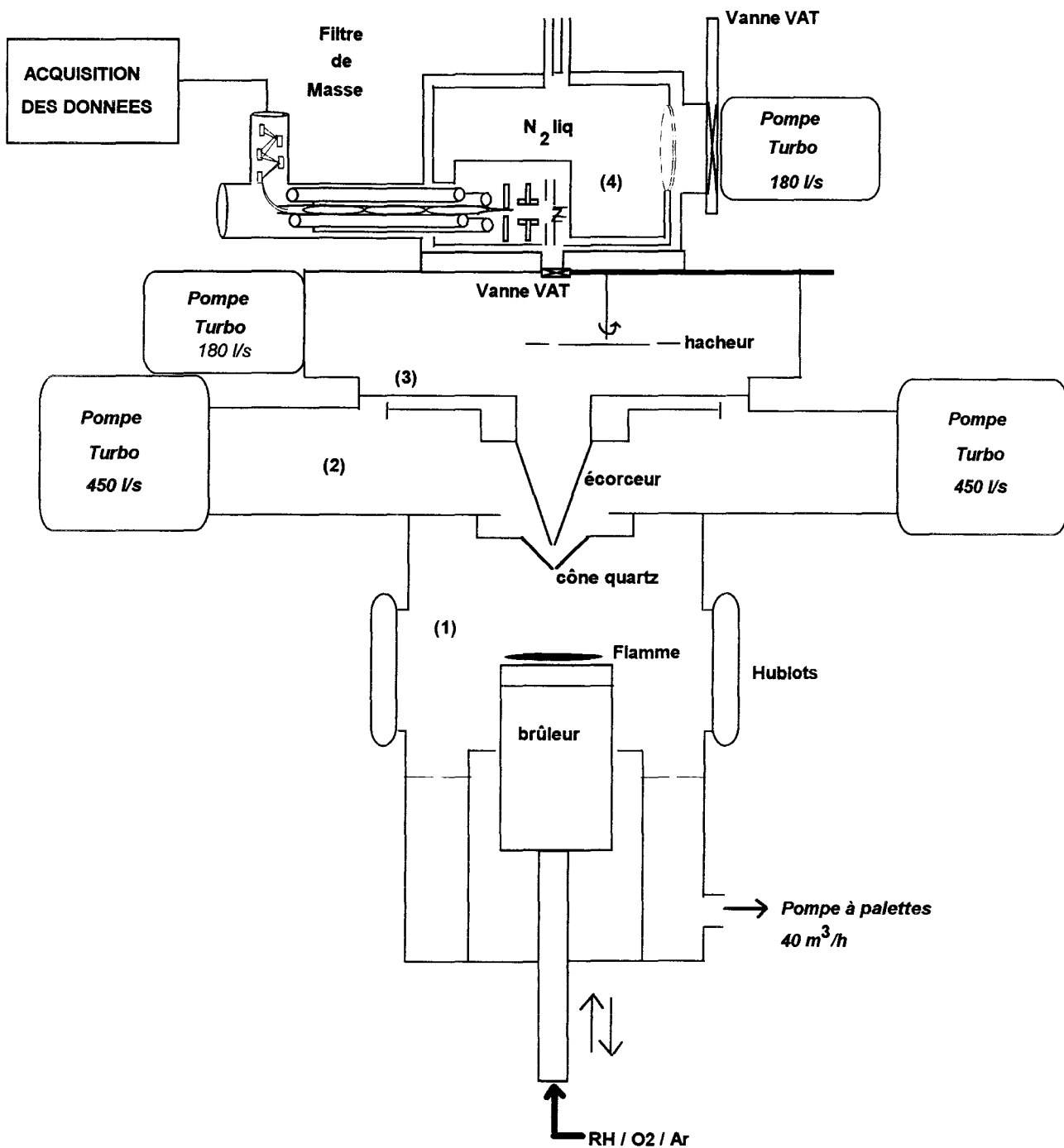


Figure II-1 :Schéma général du dispositif expérimental

I.2 - Le brûleur à flamme plate

Le mélange gazeux est ensuite dirigé vers un brûleur mobile en translation. Celui-ci est constitué d'un disque poreux en bronze fritté de granulométrie 17 μm et de diamètre 7 cm. Ces caractéristiques permettent d'obtenir une flamme à caractère unidimensionnel.

Afin d'éviter des différences de température importantes à sa surface et de bien stabiliser la flamme, le brûleur est thermostaté à l'aide d'une circulation d'eau maintenue à 60°C ou à 80°C selon les caractéristiques des flammes (pression, richesse).

La flamme est allumée à l'aide d'une décharge électrique.

La position du brûleur est repérée à l'aide d'un comparateur micrométrique et d'une lunette de visée.

Le brûleur est placé dans une enceinte étanche en acier inoxydable appelée chambre de combustion.

I.3 - La chambre de combustion

Elle est constituée d'une double enceinte de forme cylindrique ce qui permet une meilleure homogénéisation du pompage des gaz brûlés (Crunelle, 1995).

La chambre est maintenue à la pression d'étude de la flamme à l'aide d'une pompe à palettes monoétagée (Leybold SV 40, débit 40 m^3/h). La pression dans la chambre de combustion est mesurée à l'aide d'une jauge de pression capacitive Tylan (0 - 1000 Torr).

L'enceinte est munie de quatre hublots afin de visualiser la flamme, de repérer sa position par rapport à la sonde de prélèvement, de positionner le thermocouple, et éventuellement d'utiliser des techniques de diagnostic laser telles que la fluorescence induite par laser par exemple.

II. ANALYSE DES ESPECES STABLES ET REACTIVES PAR COUPLAGE FAISCEAU MOLECULAIRE - SPECTROMETRIE DE MASSE

II.1 - Le système de prélèvement

Les échantillons sont prélevés par un cône en quartz d'angle au sommet égal à 45° et présentant un trou d'environ 100 μm . Le faisceau moléculaire est créé entre trois enceintes qui permettent d'abaisser progressivement la pression par pompage différentiel et qui sont reliées à un spectromètre de masse (MS) permettant l'analyse des espèces.

Un jet moléculaire est produit par détente à l'intérieur de la première enceinte où règne une pression de l'ordre de 10^{-6} Torr obtenue grâce à deux pompes secondaires turbomoléculaires de débit 450 l/s (Balzers TPU 450H).

Un second cône en inox, appelé écorceur, extrait la partie centrale du faisceau moléculaire qui est dirigée vers un deuxième étage où règne une pression de l'ordre de 10^{-7} Torr obtenue grâce à une pompe secondaire turbomoléculaire de débit 180 l/s (Balzers TPU 180H).

Le faisceau moléculaire arrive alors dans un troisième étage où règne une pression d'environ 10^{-9} Torr obtenue grâce à une pompe turbomoléculaire de débit 180 l/s (Balzers TPU 180H). Les espèces, contenues dans le faisceau moléculaire et représentatives de la flamme, sont analysées, au niveau de ce troisième étage, par un filtre de masse quadripolaire.

Un piège à azote liquide entoure la source d'ions du spectromètre de masse et permet de piéger les espèces polaires telles que l'eau et de réduire ainsi le vide limite.

Le dispositif expérimental possède également deux vannes pneumatiques à tiroir (VAT) permettant d'isoler le spectromètre de masse.

Les pressions dans les différentes enceintes sont mesurées à l'aide d'une jauge Pirani (Balzers TPR018, gamme de pression 750 à 10^{-4} Torr) et de jauges Penning (Balzers IKR020, gamme de pression 10^{-4} à 10^{-10} Torr).

Le système de pompage utilisé à l'avantage d'être totalement exempt d'huile puisque les pompes primaires sont des pompes à membranes sèches (Vacuubrand MD4 et MD4TC) ce qui de plus, permet d'éviter tout reflux d'huile au niveau des différents étages.

II.2 - Le rôle du cône de prélèvement et de l'écorceur

II.2.1 - Prélèvement par cône

Les échantillons sont prélevés grâce à un cône en quartz de géométrie bien déterminée. Pour assurer un pompage efficace et avoir le minimum de perturbation de la flamme, l'angle au sommet doit être compris entre 40° et 60° (Biordi et col., 1974). Ce paramètre a fait l'objet d'études au laboratoire; peu de différences ont été observées entre les différents cônes testés (Crunelle, 1995). Pour des raisons de stabilité des flammes étudiées, l'angle au sommet du cône choisi est égal à 45° . Son extrémité est percée d'un trou de diamètre environ 100 μm .

La surface du cône est traitée avec de l'acide fluorhydrique 0,1M afin de minimiser les recombinaisons des atomes et des radicaux sur les parois du cône pendant le prélèvement.

Le cône est collé sur un support en acier inoxydable avec de la colle Araldite et il est refroidi par une circulation d'eau thermostatée à 60°C.

Le cône est relié au premier étage de pompage où règne une pression de l'ordre de 10^{-6} Torr.

En aval du cône de prélèvement, la nature de l'écoulement dépend du nombre de Knudsen K_{no} (Dushman, 1962)

$$K_{no} = \frac{\lambda_0}{d}$$

avec λ_0 : libre parcours moyen du gaz au niveau du cône (cm)

d : diamètre du trou du cône (cm)

Si $K_{no} > 10$, les collisions entre les molécules du gaz sont beaucoup plus fréquentes que celles aux parois. Les propriétés du gaz varient peu sur un trajet correspondant au libre parcours moyen et le milieu peut être considéré comme continu. La détente à travers l'orifice donne alors naissance à un jet moléculaire. Ce type d'écoulement évite que les molécules prélevées réagissent entre elles.

Si $K_{no} < 10^{-2}$, l'écoulement est limité par les collisions des molécules sur les parois de l'orifice de prélèvement. Le jet est alors effusif ou laminaire.

Si $10^{-2} < K_{no} < 10$, l'écoulement est intermédiaire.

L'avantage du jet moléculaire est l'obtention d'une densité moléculaire plus élevée qu'avec un jet effusif, et par conséquent il est plus représentatif du milieu réactionnel échantillonné. Le cône de prélèvement doit donc avoir un orifice d'extraction très étroit afin de vérifier la condition $K_{no} > 10$.

Cependant un problème intervient lorsque le jet moléculaire arrive libre dans le premier étage. En effet, la pression du gaz résiduel présent dans cet étage peut induire un système d'ondes de choc (Figure II-2) à la périphérie du jet et un front de choc appelé disque de Mach perpendiculaire à la direction de propagation du jet.

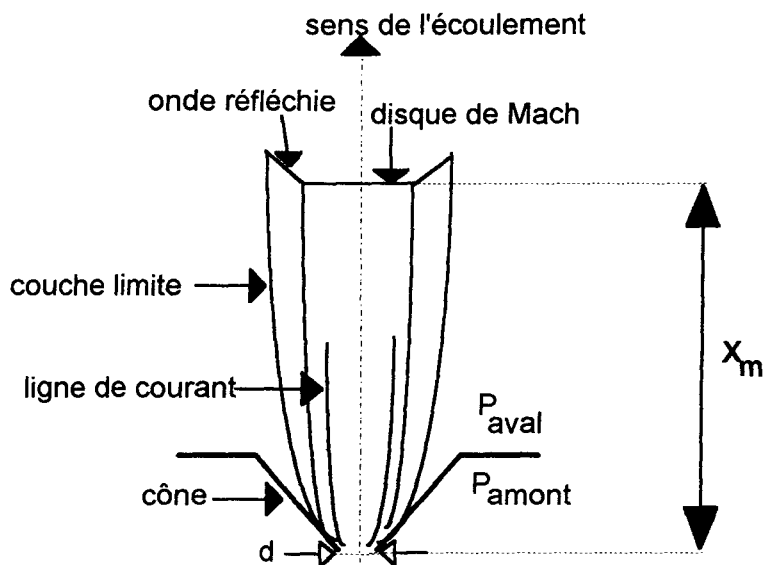


Figure II-2: Structure du faisceau moléculaire - Formation du disque de Mach.

La distance X_m à laquelle se forme le disque de Mach par rapport à l'extrémité du cône est donnée par la relation (Bier et Schmidt, 1961).

$$X_m = 0,67 \times d \times \sqrt{\frac{P_{amont}}{P_{aval}}}$$

avec X_m en mm

d : diamètre de l'orifice du cône (mm)

P_{amont} : pression en amont du cône (chambre de combustion)

P_{aval} : pression en aval du cône (1^{ère} enceinte, sous vide)

Au delà de X_m , il y a un retour à un écoulement subsonique. Il est donc nécessaire de réaliser une seconde extraction au moyen d'un second cône placé plus en aval dans la direction de l'écoulement et avant la formation du disque de Mach.

Les valeurs de X_m ont été calculées dans nos différentes conditions de pression d'étude des flammes. Elles sont données dans le Tableau II-1.

P_{amont} (Torr)	P_{aval} (Torr)	d (mm)	X_m (mm)
40	$5 \cdot 10^{-5}$	~ 0,1	~ 59,94
80	$2 \cdot 10^{-4}$	~ 0,1	~ 42,29
150	$5 \cdot 10^{-4}$	~ 0,1	~ 36,62

Tableau II-1: Position du disque de Mach (X_m) en fonction de la pression d'étude des flammes.

Pour éviter la formation du disque de Mach, un second cône en inox appelé écorceur est donc placé en amont de la position correspondant à X_M .

II.2.2 - L'écorceur

Cependant un compromis doit être trouvé quant à la forme et à la position de l'écorceur afin d'éviter une limitation du pompage entre le cône de prélèvement en quartz et l'écorceur.

Dans notre cas, l'écorceur a un angle intérieur de 44° , un angle extérieur de 50° et un diamètre d'extraction de 1 mm. La distance cône - écorceur est de 16 mm.

L'écorceur permet de plus de ne prélever que la partie centrale du faisceau moléculaire qui est la moins perturbée par des collisions avec le gaz résiduel.

Le faisceau moléculaire arrive alors dans une 2^{ième} enceinte où règne une pression voisine de 10^{-7} Torr. Dans cette enceinte, le faisceau est modulé au moyen d'un disque partiellement évidé appelé "chopper" ou "hacheur".

Avant d'atteindre l'enceinte d'analyse, le faisceau moléculaire traverse alors un troisième orifice appelé collimateur.

II.2.3 - Le collimateur

Le collimateur doit avoir une conductance limitée pour maintenir aussi basse que possible la pression résiduelle dans l'enceinte d'analyse du spectromètre de masse. Dans notre cas, le diamètre du collimateur est de 3 mm. La distance entre le cône de prélèvement et le collimateur est d'environ 200 mm.

Le cône, l'écorceur et le collimateur sont alignés au moyen d'un laser Hélium / Néon.

Le faisceau moléculaire arrive ainsi dans l'enceinte d'analyse où règne une pression de l'ordre de 10^{-9} Torr et où se trouve le filtre de masse quadripolaire.

II.3 - Le système d'analyse par spectrométrie de masse

II.3.1 - La spectrométrie de masse

Le principe général de l'analyse par spectrométrie de masse peut être résumé de la manière suivante: les espèces présentes dans le faisceau moléculaire sont ionisées dans la source d'ionisation généralement par bombardement électronique, puis les ions formés sont déviés et focalisés vers le filtre de masse quadripolaire avant d'être détectés après amplification et conversion du courant produit (Figure II-3).

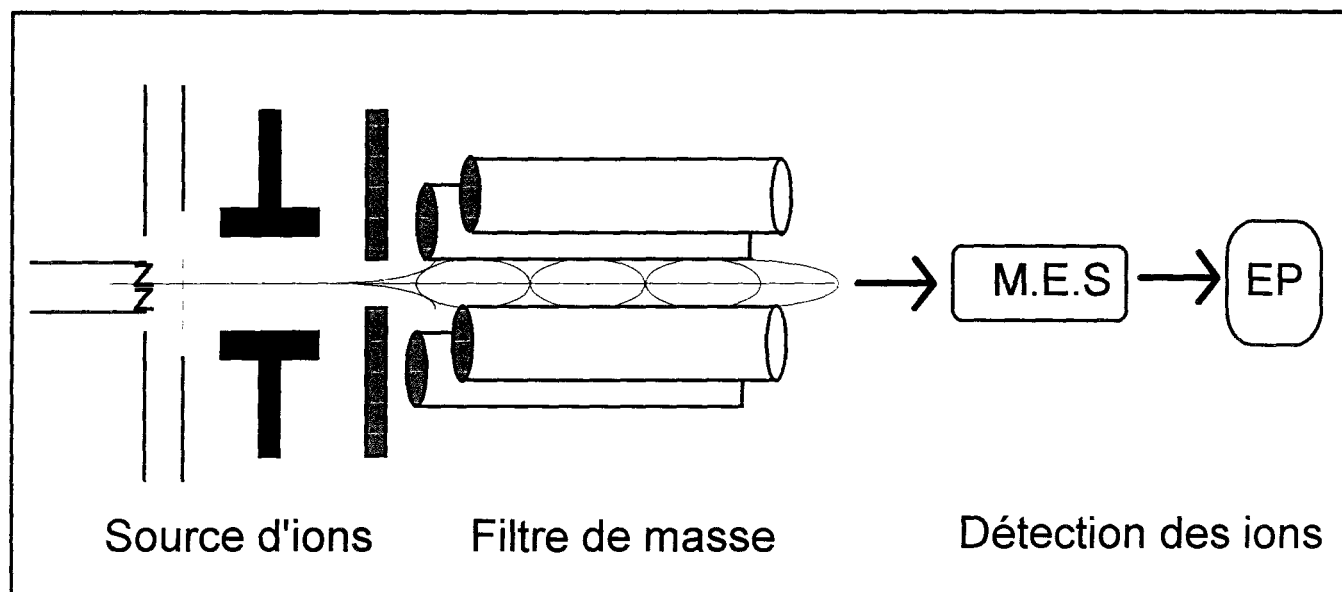


Figure II-3: Schéma général de principe d'un système d'analyse par filtrage quadripolaire

II.3.1.1 - La source d'ions à faisceaux croisés

Un schéma décrivant la source d'ions à faisceaux croisés est présenté sur la Figure II-4.

La source est montée de façon à ce que la direction du faisceau électronique émis par chauffage d'un filament en Rhénium à l'intérieur de la chambre d'ionisation soit perpendiculaire à l'axe du multiplicateur d'électrons secondaires (MES).

Les électrons émis par la cathode et concentrés par l'électrode de Wehnelt entrent par une fente dans la chambre d'ionisation. En présence d'une énergie électronique suffisante le gaz qui constitue le faisceau moléculaire est ionisé. Les ions formés sont ensuite attirés par l'électrode d'extraction et focalisés par la lentille du filtre de masse.

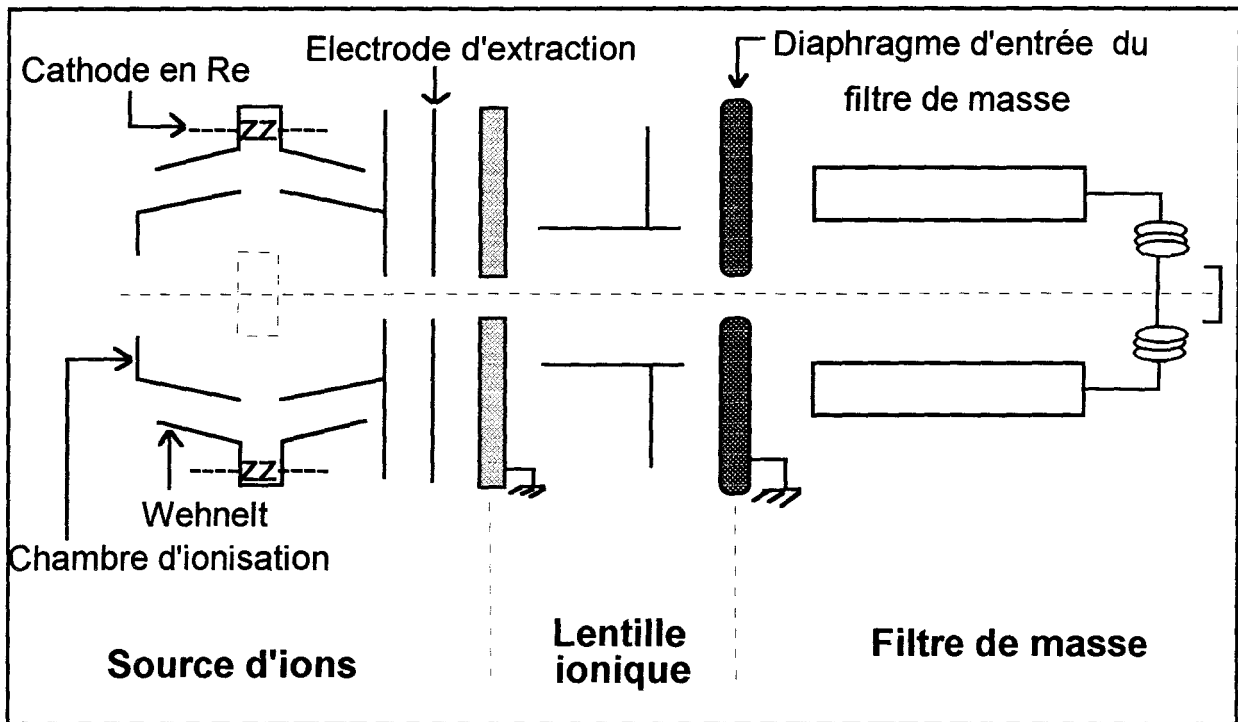
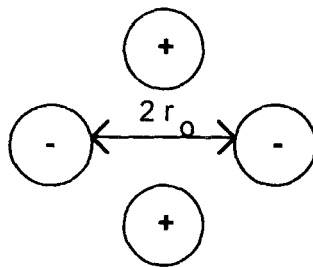


Figure II-4: Schéma de la source d'ions à faisceaux croisés (Balzers BN845 346-T)

II.3.1.2 - Le filtre de masse quadripolaire (Balzers QMA 400)

Il est constitué de quatre barres d'électrodes cylindriques en alumine parallèles, équidistantes et distantes de $2r_0$. La tension $U(t)$ appliquée aux électrodes est la superposition d'une tension continue V_0 et d'une tension alternative $V_1 \cos \omega t$ de haute fréquence tel que $U(t) = V_0 + V_1 \cos \omega t$



Le mouvement d'un ion, de masse m et de charge e , dans le filtre quadripolaire, est décrit par les équations différentielles suivantes :

$$m \ddot{x} + 2 e U(t) \frac{x}{r_0^2} = 0$$

$$m \ddot{y} - 2 e U(t) \frac{y}{r_0^2} = 0$$

$$m \ddot{z} = 0$$

En remplaçant $U(t)$ par $V_0 + V_1 \cos wt$ et en substituant $\frac{8eV_0}{m w^2 r_0^2}$ par a , $\frac{4eV_1}{m w^2 r_0^2}$ par q , et $\frac{wt}{2}$ par ω , les équations de mouvement, appelées équations de Mathieu, s'écrivent alors :

$$\ddot{x} + (a + 2q \cos 2\omega)x = 0$$

$$\ddot{y} - (a + 2q \cos 2\omega)y = 0$$

Ces équations conduisent à deux types de solution, l'une correspondant à une trajectoire stable et l'autre à une trajectoire instable. La Figure II-5 montre comment les paramètres V_0 , V_1 et la fréquence w influencent la trajectoire des ions.

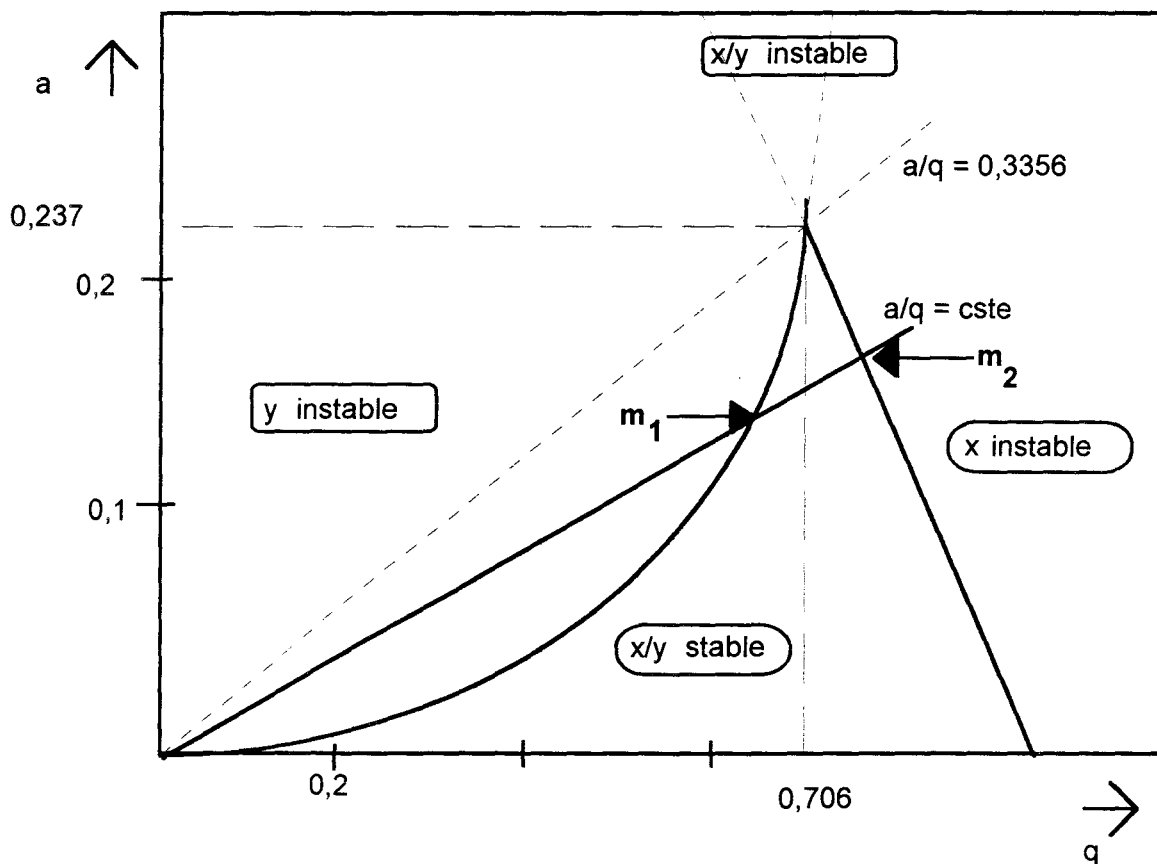


Figure II-5: Diagramme de stabilité des ions dans le filtre de masse quadripolaire

Le rapport a/q est indépendant du rapport m/e . Pour des valeurs de V_0 , V_1 et w choisies, les points de fonctionnement correspondant aux différents ions sont situés sur une droite passant par l'origine et de pente $a/q (= 2V_0/V_1)$. Seuls les ions dont la masse m est comprise entre m_1 et m_2 auront une trajectoire stable et seront transmis par le filtre. La résolution en masse est optimale pour un rapport a/q légèrement inférieur à 0,3356.

La gamme de masses pouvant être étudiée avec notre filtre de masse est comprise entre 0,5 et 512 uma.

II.3.1.3 - La détection et l'amplification du signal

- Le détecteur (Balzers MES 217)

Un multiplicateur d'électrons secondaires (MES) permet la détection des ions formés. Les ions sont accélérés jusqu'à quelques keV et frappent une dynode de conversion. La quantité d'électrons est ainsi multipliée. Le détecteur utilisé est constitué de 17 dynodes permettant d'obtenir une amplification de courant d'un facteur 10^8 .

Malgré le MES, le courant électronique a une intensité faible de l'ordre du microampère. Une seconde amplification est alors réalisée à l'aide d'un amplificateur courant-tension.

- Le préamplificateur électromètre (Balzers EP 112)

Il est monté directement sur l'analyseur et convertit le courant d'ions et d'électrons fournis par l'analyseur en un signal analogique.

II.3.2 - La modulation du faisceau moléculaire et l'acquisition des données

- Modulation du faisceau moléculaire

Afin de distinguer les ions produits par bombardement du faisceau moléculaire issus de la flamme des ions de même masse produits par bombardement du gaz résiduel de l'enceinte d'analyse, le faisceau moléculaire est modulé au niveau du second étage de pompage. La modulation est réalisée au moyen du hacheur qui est un disque, constitué de deux pales évidées et deux pales pleines, tournant à une fréquence optimisée égale à 5Hz.

Une photodiode placée perpendiculairement au hacheur délivre un signal de référence de même fréquence que le signal modulé. Le signal ainsi modulé à 10 Hz est analysé afin de séparer la composante modulateur ouvert (signal de la flamme + résiduel) et la composante modulateur fermé (résiduel) au moyen d'un amplificateur à détection synchrone (Lock-In Amplifier EGG Model 5209) qui permet de filtrer le signal. De plus le signal de référence lu par la photodiode et le signal modulé sont mis en phase automatiquement au niveau du Lock-In de façon à observer un signal maximal, ensuite amplifié et correspondant au faisceau moléculaire.

- Acquisition des données

Les différentes commandes et l'acquisition des données sont transmises directement à l'aide d'un micro-ordinateur et grâce au logiciel Balzers Quadstar 420 (Version 3.0) qui permet de piloter la source d'ions, le quadripôle, le multiplicateur d'électrons secondaires et l'électromètre.

II.4 - Analyse quantitative des espèces

II.4.1 - Conditions d'analyse des espèces

Pour une masse donnée, le signal obtenu peut correspondre à différentes espèces de masses voisines. Il est nécessaire dans un premier temps d'identifier les espèces responsables du signal mesuré. En effet le signal correspondant à un ion M^+ peut provenir de l'ionisation d'une espèce A ou de la fragmentation d'une espèce B plus lourde.

Par conséquent, il faut tenir compte de l'énergie des électrons minimale à appliquer d'une part pour obtenir l'ionisation de l'espèce A (potentiel d'ionisation noté P.I.) et d'autre part pour fragmenter l'espèce B (potentiel de fragmentation noté P.A.). Ces potentiels sont déterminés en étudiant, à une masse donnée, l'évolution de l'intensité du signal en fonction de l'énergie des électrons. Un exemple d'évolution du signal, obtenu dans une flamme de méthane et mesuré à la masse 17, en fonction de l'énergie des électrons est présenté sur la Figure II-6.

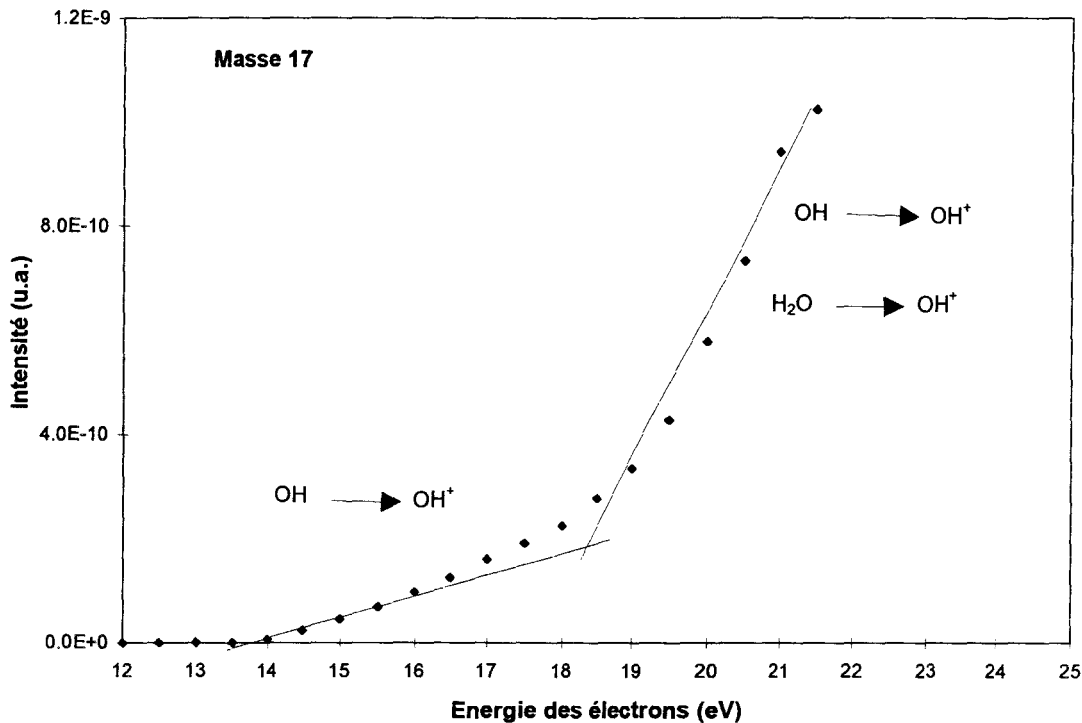


Figure II-6: Evolution de l'intensité mesurée à la masse 17, obtenue dans la flamme de méthane stabilisée à 40 Torr, en fonction de l'énergie des électrons.

On constate sur cet exemple que les ions OH⁺ peuvent provenir de l'ionisation des radicaux OH ou de la fragmentation de H₂O (l'énergie minimale pour que l'eau fragmente en ion OH⁺ est de 18 eV environ). Pour étudier les ions OH⁺ dus à l'ionisation des radicaux OH présents dans le faisceau moléculaire, l'énergie des électrons doit donc être inférieure au potentiel de fragmentation de l'eau; une énergie de 15 eV environ est choisie.

Dans le Tableau II-2, nous avons regroupé les potentiels d'ionisation expérimentaux et ceux issus de la littérature ainsi que les potentiels de fragmentation de la littérature. La dernière colonne correspond aux potentiels d'étude des espèces identifiées et analysées.

Masse	Espèces	P.I. littérature (eV)	P.I. expérimental (eV)	P.A. littérature (eV)	Espèces fragmentant	Potentiel d'étude (eV)
1	H	13,3	13,3	17,3 19,6		14,3
2	H ₂	15,4	15,4			16,8
15	CH ₃	9,8	10,2	14,3	CH ₄ →CH ₃ ⁺	11,8
16	CH ₄ O	12,7 13,6	12,7 13,8	17,3	O ₂ →O ⁺	12,8 14,8
				23	H ₂ O→O ⁺	
				23,4	CO→O ⁺	
				19,1	CO ₂ →O ⁺	
17	OH	13,2	13,5	18,3	H ₂ O→OH ⁺	15,3
18	H ₂ O	12,6				26,3
26	C ₂ H ₂	11,4	11,7	13	C ₂ H ₄ →C ₂ H ₂ ⁺	12,3
28	C ₂ H ₄ CO	10,5 14	10,7 14	12,5	C ₂ H ₆ →C ₂ H ₄ ⁺	11,3 14,3
				19,5	CO ₂ →CO ⁺	
29	C ₂ H ₅ HCO	8,4 10	9,8	12,8	C ₂ H ₆ →C ₂ H ₅ ⁺	12,3
30	C ₂ H ₆ CH ₂ O	11,6 10,9	11,6			15,3
32	O ₂	12,1	12,1			26,3
40	Ar	15,8	15,8	19		26,3
42	C ₃ H ₆	9,7	10,4	11,75	C ₃ H ₈ →C ₃ H ₆ ⁺	11,3
44	C ₃ H ₈ CO ₂	11,1 13,8	12			12,8 26,3
58	n-C ₄ H ₁₀ i-C ₄ H ₁₀	10,6 10,5	14,5			26,3
72	n-C ₅ H ₁₂ i-C ₅ H ₁₂	10,4 10,3	14			26,3
86	n-C ₆ H ₁₄	10,2	14			26,3

Tableau II-2 : Potentiels d'ionisation et d'apparition expérimentaux et théoriques.

Cependant pour certaines espèces, il est impossible de faire la distinction entre l'espèce A étudiée et l'espèce B qui interfère. Différents cas peuvent se produire.

● **1^{er} cas : les espèces ont des masses voisines et des potentiels d'ionisation différents.**

C'est le cas par exemple de CO (masse : 28,010 uma, P.I. = 14 eV) et de C₂H₄ (masse : 28,053, P.I. = 10,7 eV). Les courbes de potentiel à la masse 28 mesurées dans le front de flamme et dans les gaz brûlés sont présentées sur la Figure II-7.

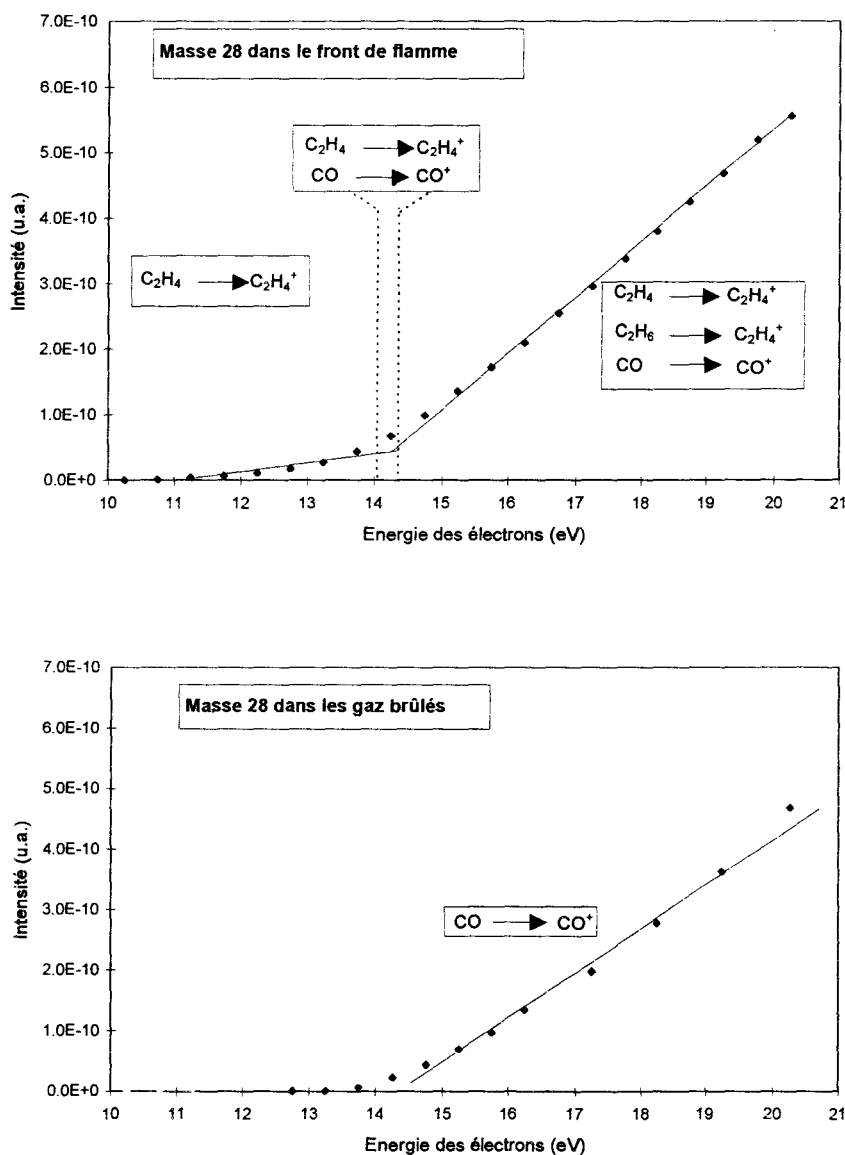


Figure II-7: Courbes de potentiel obtenues à la masse 28 dans le front de flamme et dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane stoechiométrique stabilisée à 40 Torr.

On constate qu'à la masse 28, le signal obtenu peut correspondre aux contributions des ions $C_2H_4^+$ et CO^+ provenant de l'ionisation des espèces C_2H_4 et CO et de la fragmentation de C_2H_6 , ces espèces pouvant être présentes dans les flammes au même endroit.

Dans ces conditions pour étudier CO , il faut enregistrer le signal à la masse 28 à une énergie de 14,5 eV et lui retrancher les contributions des ions $C_2H_4^+$ provenant de l'ionisation de C_2H_4 et de la fragmentation de C_2H_6 .

$$\text{A } 14,5 \text{ eV} \quad I_{CO} = I_{28} - I_{C_2H_4 \rightarrow C_2H_4^+} - I_{C_2H_6 \rightarrow C_2H_4^+}$$

A 14,5 eV, $I_{C_2H_4 \rightarrow C_2H_4^+}$ est déterminée en supposant que le rapport

$$\left(\frac{I_{14,5\text{eV}}}{I_{11,3\text{eV}}} \right)_{\text{Flamme}}$$

relatif à l'ionisation de C_2H_4 formant les ions $C_2H_4^+$ est une

constante.

Le terme $I_{11,3\text{eV}}$ est l'intensité mesurée à la masse 28 et à 11,3 eV. L'énergie de 11,3 eV permet l'ionisation de C_2H_4 et évite l'ionisation de CO .

Le rapport constant $\left(\frac{I_{14,5\text{eV}}}{I_{11,3\text{eV}}} \right)$ est déterminé à température ambiante, à partir d'un

mélange étalon non réactif C_2H_4/Ar , la fraction molaire de C_2H_4 étant du même ordre de grandeur que celle de la flamme.

Le signal $I_{C_2H_6 \rightarrow C_2H_4^+}$, à 14,5 eV, relatif à la fragmentation de C_2H_6 est déterminé en mesurant les signaux obtenus à la masse 28 et à la masse 30 à la température ambiante dans un mélange étalon non réactif C_2H_6/Ar , la fraction molaire de C_2H_6 étant du même ordre de grandeur que celle mesurée dans la flamme. On utilise alors la relation suivante

$$\left(I_{C_2H_6 \rightarrow C_2H_4^+} \right)_{\text{Flamme}} = \left(\frac{I_{\text{masse28}}}{I_{\text{masse30}}} \right)_{\text{Etalon}} \times \left(I_{C_2H_6} \right)_{\text{Flamme}}$$

Ces corrections sont faites en chaque point de la flamme. Un exemple de profil de CO corrigé obtenu dans le cas de la flamme de gaz naturel stoechiométrique stabilisée à 40 Torr est présenté sur la Figure II-8.

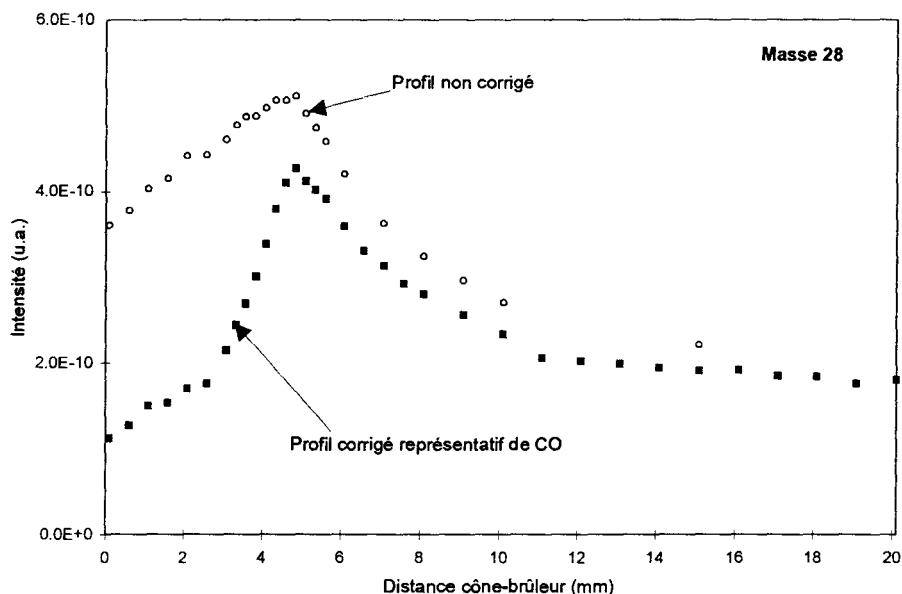


Figure II-8: Profils obtenus à la masse 28, non corrigé et corrigé de la contribution de C_2H_4 , dans la flamme de gaz naturel stoechiométrique stabilisée à 40 Torr.

Une autre méthode proposée par Peeters et Mahnen (1973), Vandooren et col. (1981) et par Walravens (1993) consiste à ajuster la masse de part et d'autre du maximum du pic et à mesurer le signal sur les bords du pic. Dans le cas de la flamme pauvre de gaz naturel stabilisée à 80 Torr, la sensibilité obtenue n'étant pas suffisante avec la procédure décrite précédemment, nous avons utilisé cette méthode et mesuré le signal à la masse 28 sur les bords du pic avec une énergie de 21,5 eV pour obtenir le profil de CO.

● **2^{ième} cas : contribution isotopique d'autres espèces à une masse donnée**

C'est le cas du signal obtenu à la masse 17 qui, dans la zone de précombustion des flammes proches de la surface du brûleur, contient les contributions des signaux relatifs à OH et à l'isotope $^{13}CH_4$ (Lazzara et col., 1973).

Près de la surface du brûleur et au potentiel d'étude de OH (15,3 eV).

$$I_{\text{masse17}} = I_{\text{OH} \rightarrow \text{OH}^+} + I_{^{13}\text{CH}_4 \rightarrow ^{13}\text{CH}_4^+}$$

Le profil de OH est obtenu en retranchant en chaque point de la flamme la contribution isotopique de $^{13}CH_4$.

Flamme allumée, on mesure près de la surface du brûleur et à 15,3 eV, le rapport $\left(\frac{I_{\text{masse17}}}{I_{\text{masse15}}}\right)_{d=0}$. A cette distance, le signal mesuré à la masse 15 correspond à la

fragmentation de CH_4 en CH_3^+ , tandis que le signal mesuré à la masse 17 ne peut être attribué qu'à la présence de $^{13}\text{CH}_4$. Les profils d'évolution des signaux obtenus à une distance d aux masses 15 (I_{masse15}^d) et 17 (I_{masse17}^d) sont ensuite établis simultanément le long de la flamme.

Dans les gaz frais, à 15,3 eV,

$$I_{\text{masse17}}^d = I_{\text{OH} \rightarrow \text{OH}^+}^d + I_{^{13}\text{CH}_4 \rightarrow ^{13}\text{CH}_4^+}^d$$

La participation de $^{13}\text{CH}_4$ au signal brut est déduite de la relation

$$I_{^{13}\text{CH}_4 \rightarrow ^{13}\text{CH}_4^+}^d = \left(\frac{I_{\text{masse17}}}{I_{\text{masse15}}}\right)_{d=0} \times I_{\text{masse15}}^d$$

Au brûleur, le rapport $\left(\frac{I_{\text{masse17}}}{I_{\text{masse15}}}\right)_{d=0}$ représente la contribution isotopique de CH_4 à la masse 17.

Finalement, le signal relatif à OH présent dans le faisceau moléculaire se déduit de la relation

$$I_{\text{OH} \rightarrow \text{OH}^+}^d = I_{\text{masse17}}^d - \left(\frac{I_{\text{masse17}}}{I_{\text{masse15}}}\right)_{d=0} \times I_{\text{masse15}}^d$$

Un exemple de profil de OH corrigé obtenu dans une flamme de gaz naturel stoechiométrique stabilisée à 80 Torr est présenté sur la Figure II-9.

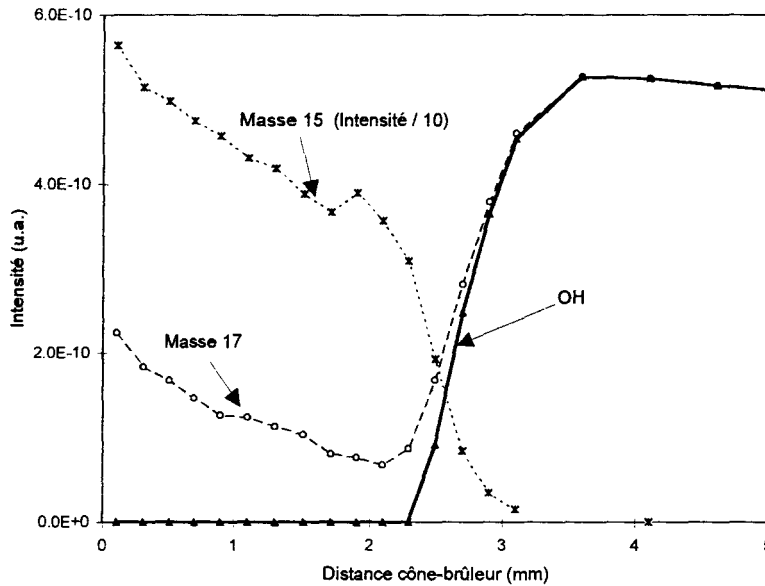


Figure II-9: Contribution de la participation de $^{13}\text{CH}_4$ au signal obtenu à la masse 17.

● 3^{ème} cas: les espèces ont des masses voisines et des potentiels d'ionisation proches.

Notre filtre de masse ne possédant pas une résolution en masse suffisante, il est impossible de faire la distinction d'une part entre C_2H_5 et HCO et d'autre part entre C_2H_6 et CH_2O qui ont des masses voisines et des potentiels d'ionisation très proches.

Dans ce cas il est nécessaire de se placer dans des conditions expérimentales appropriées (richesse de la flamme par exemple) de sorte que l'une ou l'autre de ces espèces soit majoritaire par rapport à l'autre. On fait dans ce cas des hypothèses afin d'attribuer le signal mesuré à l'espèce la plus probable. Dans certains cas, la modélisation peut être utile pour justifier ces hypothèses.

II.4.2 - Relation entre l'intensité du signal et la fraction molaire

L'intensité I_i mesurée relative à une espèce i est reliée à sa fraction molaire X_i par la relation :

$$I_i = S_i X_i$$

S_i représente le facteur de sensibilité de l'espèce i . Il dépend des sections efficaces d'ionisation, de la masse molaire moyenne du faisceau, de la température ainsi que des réglages du filtre de masse.

Mahnen (1973) a montré que la dépendance de l'intensité vis à vis de la température et de la masse molaire moyenne était la même quelle que soit l'espèce. Ainsi, pour 2 espèces i et j , le rapport $\frac{S_i}{S_j}$ est indépendant de la température.

II.4.3 - Détermination des fractions molaires des espèces: Méthodes de calibrage

II.4.3.1 - Cas des espèces moléculaires stables

A partir de la propriété précédente développée par Mahnen (1973), on peut calculer les fractions molaires des espèces à partir de la relation suivante, en prenant l'argon comme espèce de référence:

$$X_{if} = \frac{I_{if}}{I_{Ar_{sf}}} \times \frac{X_{i_{sf}}}{X_{Ar_{sf}}} \times \frac{I_{i_{sf}}}{I_{Ar_{f}}} \times X_{Ar_{f}}$$

I_{if} , $I_{i_{sf}}$, $I_{Ar_{f}}$, $I_{Ar_{sf}}$ sont respectivement les intensités de l'espèce i et de l'argon mesurées dans la flamme (noté f) et dans le mélange étalon (sans flamme : sf).

X_{if} , $X_{i_{sf}}$, $X_{Ar_{f}}$, $X_{Ar_{sf}}$ sont les fractions molaires de l'espèce i et de l'argon dans la flamme et dans le mélange étalon.

Les espèces stables CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, CO , CO_2 , O_2 sont calibrées en utilisant cette méthode à partir de mélanges étalons. Pour une espèce donnée, l'intensité est mesurée successivement dans la flamme, puis dans le mélange étalon en conservant les mêmes réglages du spectromètre de masse et du détecteur de phase. Toutefois, après avoir éteint la flamme, il est nécessaire d'attendre environ 15 minutes pour que la température dans la chambre de combustion se stabilise (Crunelle, 1995).

La fraction molaire de H₂O est calculée dans les gaz brûlés à partir du bilan matière en supposant la conservation des rapports C/O et C/H, c'est à dire en écrivant les relations suivantes dans le cas de la flamme de gaz naturel (contenant des alcanes en C6):

$$\left(\frac{\sum_{n=1}^6 [n \times X_{C_n H_{2n+2}}]}{2 \times X_{O_2}} \right)_{\text{initial}} = \left(\frac{X_{CO} + X_{CO_2}}{X_{CO} + 2X_{CO_2} + X_{H_2O} + 2X_{O_2}} \right)_{\text{gaz brûlés}}$$

$$\left(\frac{\sum_{n=1}^6 [n \times X_{C_n H_{2n+2}}]}{\sum_{n=1}^6 [(2n+2) \times X_{C_n H_{2n+2}}]} \right)_{\text{initial}} = \left(\frac{X_{CO} + X_{CO_2}}{2X_{H_2} + 2X_{H_2O}} \right)_{\text{gaz brûlés}}$$

II.4.3.2 - Cas des espèces O, HCO, CH₃, C₂H₅ et CH₂O

Les espèces O, HCO, CH₃, C₂H₅ et CH₂O sont calibrées en utilisant la méthode des sections efficaces d'ionisation. Les fractions molaires sont calculées à partir de la relation suivante:

$$(X_i)_f = \frac{(I_i)_f}{(I_{ref})_f} \times \frac{Q_{ref}}{Q_i} \times (X_{ref})_f$$

avec (X_i)_f et (X_{ref})_f les fractions molaires de l'espèce i et de l'espèce de référence (réf) dans la flamme.

Q_i, Q_{ref} les sections efficaces d'ionisation de l'espèce i et de son espèce de référence.

(I_i)_f, (I_{ref})_f les intensités relatives à l'espèce i et à son espèce de référence mesurées dans la flamme; ces intensités doivent être mesurées avec le même incrément par rapport aux potentiels d'ionisation de l'espèce i et de sa référence.

L'espèce étudiée et sa référence doivent être de structure similaire. Les espèces choisies comme référence pour l'étalonnage de O, HCO, CH₂O, CH₃, C₂H₅ sont respectivement O₂, O₂, O₂, CH₄, et C₂H₆.

Les sections efficaces d'ionisation des espèces sont calculées en utilisant la méthode d'additivité des sections efficaces d'ionisation atomique (Vandooren et col., 1981).

Par exemple dans le cas de C₂H₅ et C₂H₆, on peut écrire

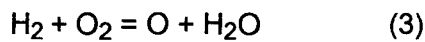
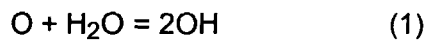
$$Q_{C_2H_5} = 2Q_C + 5Q_H \text{ et } Q_{C_2H_6} = 2Q_C + 6Q_H$$

avec Q_C = 1,8; Q_H = 0,65 et Q_O = 1,3.

II.4.3.3 - Cas des espèces H, OH et H₂

Les fractions molaires du radical hydroxyle OH et de l'atome d'hydrogène H sont calculées en utilisant la méthode du pseudo-équilibre dans les gaz brûlés.

Dans les gaz brûlés, Peeters et Mahnen (1973) ont montré que les réactions suivantes sont équilibrées:



Connaissant la température, il est alors possible de déterminer les constantes d'équilibre K_1 , K_2 , K_3 et de calculer les fractions molaires de OH et H à partir des relations suivantes, les fractions molaires de O, H₂O et O₂ étant déterminées grâce aux méthodes précédentes.

$$(X_{\text{OH}})_f = \sqrt{K_1 \times (X_{\text{O}})_f \times (X_{\text{H}_2\text{O}})_f}$$

$$(X_{\text{H}})_f = \frac{(X_{\text{O}})_f \times (X_{\text{OH}})_f}{K_2 \times (X_{\text{O}_2})_f}$$

De même la fraction molaire du dihydrogène H₂ est calculée grâce à la relation

$$(X_{\text{H}_2})_f = \frac{(X_{\text{O}})_f \times (X_{\text{H}_2\text{O}})_f}{K_3 \times (X_{\text{O}_2})_f}$$

Dans les flammes étudiées, on constate (Figure II-10) que les rapports $\frac{l_{\text{OH}}^2}{l_{\text{O}} \times l_{\text{H}_2\text{O}}}$, $\frac{l_{\text{O}} \times l_{\text{OH}}}{l_{\text{O}_2} \times l_{\text{H}}}$, $\frac{l_{\text{O}} \times l_{\text{H}_2\text{O}}}{l_{\text{H}_2} \times l_{\text{O}_2}}$ restent pratiquement constants à partir d'une distance cône-brûleur d'environ 15 mm. Nous avons donc appliqué la méthode du pseudo-équilibre à une distance cône - brûleur de 18 mm.

Une relation supplémentaire est apportée grâce à la conservation des espèces :

$$(X_{\text{Ar}} + X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2} + X_{\text{O}_2} + X_{\text{H}_2} + X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{H}} + X_{\text{O}} + X_{\text{OH}})_{\text{gaz brûlés}} = 1$$

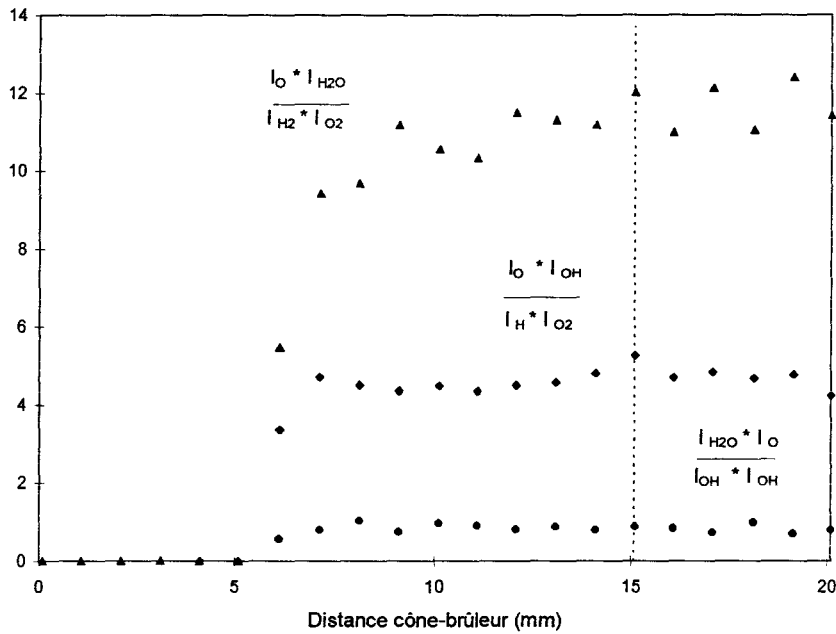


Figure II-10: Evolution des différents rapports d'intensité relatifs aux réactions $O+H_2O=2OH$, $H+O_2=O+OH$, $H_2+O_2=O+H_2O$ en fonction de la position dans la flamme de gaz naturel stoechiométrique stabilisée à 80 Torr.

II.4.3.4 - Méthode générale d'étalonnage

Les différentes méthodes de calibrage décrites précédemment sont utilisées dans le cas d'une flamme qui servira de référence pour étalonner les autres flammes.

Dans le cas de l'étude de l'influence des alcanes supérieurs présents dans le combustible, la flamme de référence est la flamme $CH_4/O_2/Ar$ stoechiométrique stabilisée à 40 Torr. En ce qui concerne l'étude de l'influence de la richesse et de la pression dans le cas des flammes gaz naturel/ O_2/Ar , la référence est une flamme de gaz naturel pauvre stabilisée à 80 Torr.

Après avoir étudié et calibré ces deux flammes de référence, les autres flammes sont étalonnées en étudiant l'évolution du signal, en condition de flamme, en se rapprochant progressivement de leurs paramètres d'étude.

Un exemple d'évolution du signal relatif à CO_2 est présenté sur la Figure II-11 dans les flammes de gaz naturel/ O_2/Ar de différentes richesses.

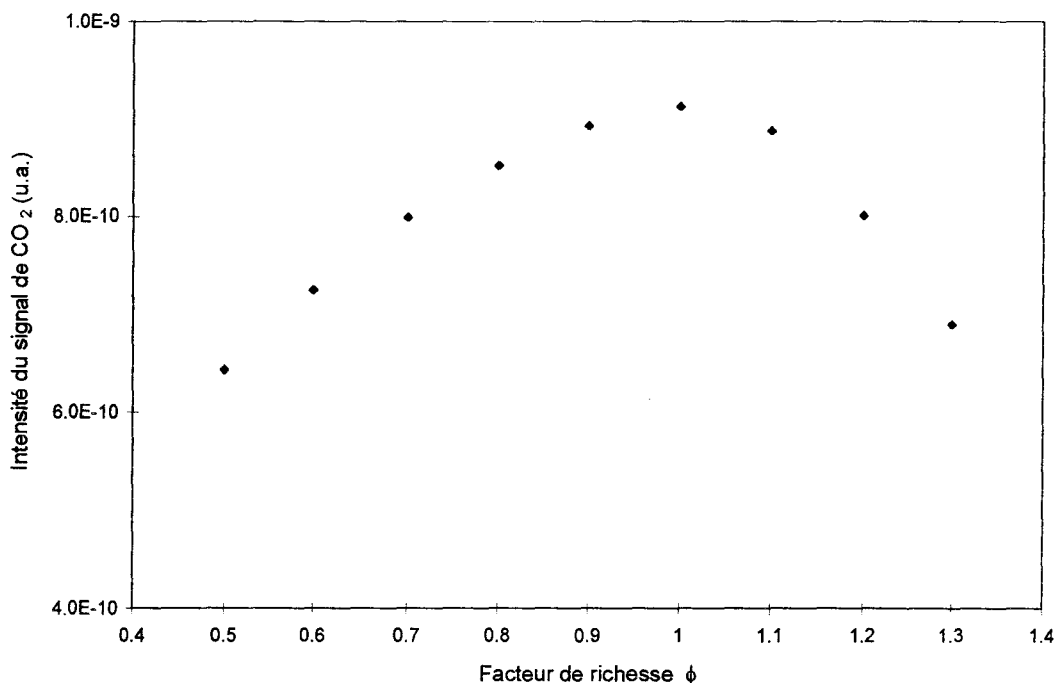


Figure II-11: Evolution du signal relatif à CO₂ en fonction de la richesse dans une flamme de gaz naturel.

III. ANALYSE DES ESPECES STABLES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE BIDIMENSIONNELLE

Afin d'obtenir des renseignements complémentaires de la FM/SM (par exemple dans le cas des isomères du butane et du pentane) et dans le cas des études de flammes à plus haute pression le dispositif expérimental a été couplé à un système d'analyse chromatographique. Afin de vérifier la faisabilité de la méthode, les profils de fraction molaire de certaines espèces stables ont été comparés avec ceux obtenus par couplage faisceau moléculaire-spectrométrie de masse.

L'analyse des systèmes réactifs, dans des conditions de haute température et de faible pression, nécessite que l'échantillonnage se fasse à plus basse température et sous basse pression afin de figer les réactions parasites et obtenir un échantillon représentatif du milieu étudié. Toutefois, la pression en tête de colonne des chromatographes est trop élevée (1 à 2 bars) pour permettre une injection directe de l'échantillon prélevé dans ces conditions. Il est alors indispensable de recueillir un volume important de gaz sous faible pression et de le comprimer avant de l'injecter dans le dispositif d'analyse chromatographique (Pauwels, 1990) ce qui permet d'une part d'être dans de bonnes conditions d'injection et d'autre part d'analyser une plus grande quantité de matière.

III.1 - Prélèvement et injection des échantillons

III.1.1 - Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour l'analyse chromatographique est présenté sur la Figure II-12. Le prélèvement par cône se fait de la même façon que par FM/SM après avoir isolé l'enceinte du spectromètre de masse (Figure II-1). Les pompes turbomoléculaires des premier et deuxième étages de pompage sont déconnectées et remplacées par des brides pleines. Le vide dans ces deux enceintes est alors obtenu à l'aide d'une pompe à palettes biétagée (Leybold Trivac D25B, débit 25 m³/h). La pression est mesurée à l'aide d'une jauge de pression capacitive (JC1) (Tylan 0-100 Torr). Les robinets à boisseau sphérique R1 et R2 permettent d'isoler ce système de prélèvement de l'enceinte qui permet de recueillir les échantillons prélevés (enceinte de prélèvement).

III.1.2 - L'enceinte de prélèvement

L'enceinte de prélèvement est un cylindre en acier inoxydable ($\phi_{\text{intérieur}} = 100 \text{ mm}$). Son volume utile est d'environ 700 cm³. Elle est munie à chaque extrémité de deux flasques amovibles entre lesquelles se déplace un piston en Téflon. Le guidage et le contrôle du mouvement de translation du piston sont réalisés grâce à un vérin hydraulique. L'étanchéité du piston lors du déplacement est assurée par des joints toriques en viton. La flasque supérieure possède un volume d'échantillonnage d'environ 3 cm³ constitué d'un tube en acier inoxydable dont l'extrémité comporte un septum. La compression du mélange concentre les gaz prélevés dans ce volume. L'ensemble du système est thermostaté à 120°C afin d'éviter tout problème de condensation. Le vide dans cette enceinte est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes biétagée (Leybold Trivac D8B, débit 8 m³/h). La pression de remplissage du piston avant compression est mesurée au moyen d'une jauge capacitive (JC2) (Tylan 0 - 10 Torr).

III.1.3 - Mode opératoire de remplissage de l'enceinte de prélèvement

La fermeture des robinets R1 et R3 isole le système de prélèvement des groupes de pompage. La pression dans le premier étage initialement à 10⁻³ Torr augmente alors progressivement et remplit par différence de pression le premier étage et l'enceinte de prélèvement.

Lorsque la pression nécessaire est atteinte (10 Torr ou 30 Torr), l'enceinte de prélèvement est isolée (R2 et R3 fermés). L'échantillon est alors comprimé puis prélevé grâce à une seringue à gaz (1 cm³ ou 5 cm³) chauffée afin d'éviter les problèmes de condensation avant d'être injecté dans un système d'analyse chromatographique.

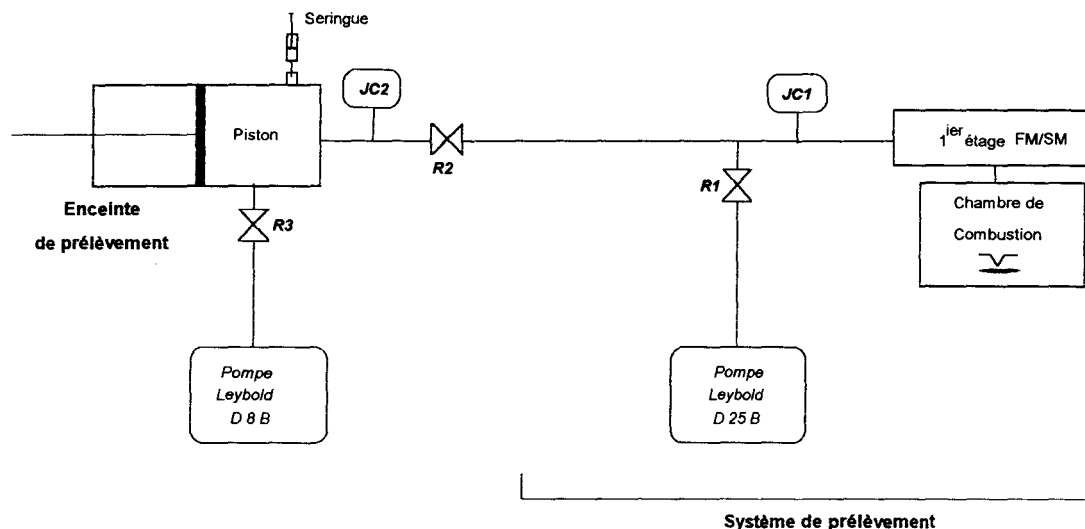


Figure II-12: Schéma du système de prélèvement des échantillons lors de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

III.2 - Identification des espèces par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-SM).

L'identification des différents composés moléculaires présents dans les flammes est réalisée grâce à un spectromètre de masse MS HP 5971 quadripolaire, une séparation préalable étant effectuée à l'aide d'un chromatographe HP 5890 équipé d'une colonne capillaire Poraplot Q (25 m × 0,32 mm). Une température constante de 35°C est maintenue pendant 1 minute; elle est suivie d'une montée en température de 5°C par minute jusque 150°C. La pression de l'échantillon prélevé est de 30 Torr. Le volume injecté après compression est de 5 cm³.

Ces analyses complémentaires de la FM/SM nous ont permis de mettre ainsi en évidence l'oxyde de diméthyle C₂H₆O (CH₃-O-CH₃), l'acétaldéhyde, le méthanol, l'éthanol, le propanal, la propanone ainsi que le butène dans la flamme riche de gaz naturel stabilisée à 80 Torr. Les isomères du butane et du pentane ont également pu être séparés.

Un exemple de chromatogramme obtenu par CPG-SM est présenté sur la Figure II-13.

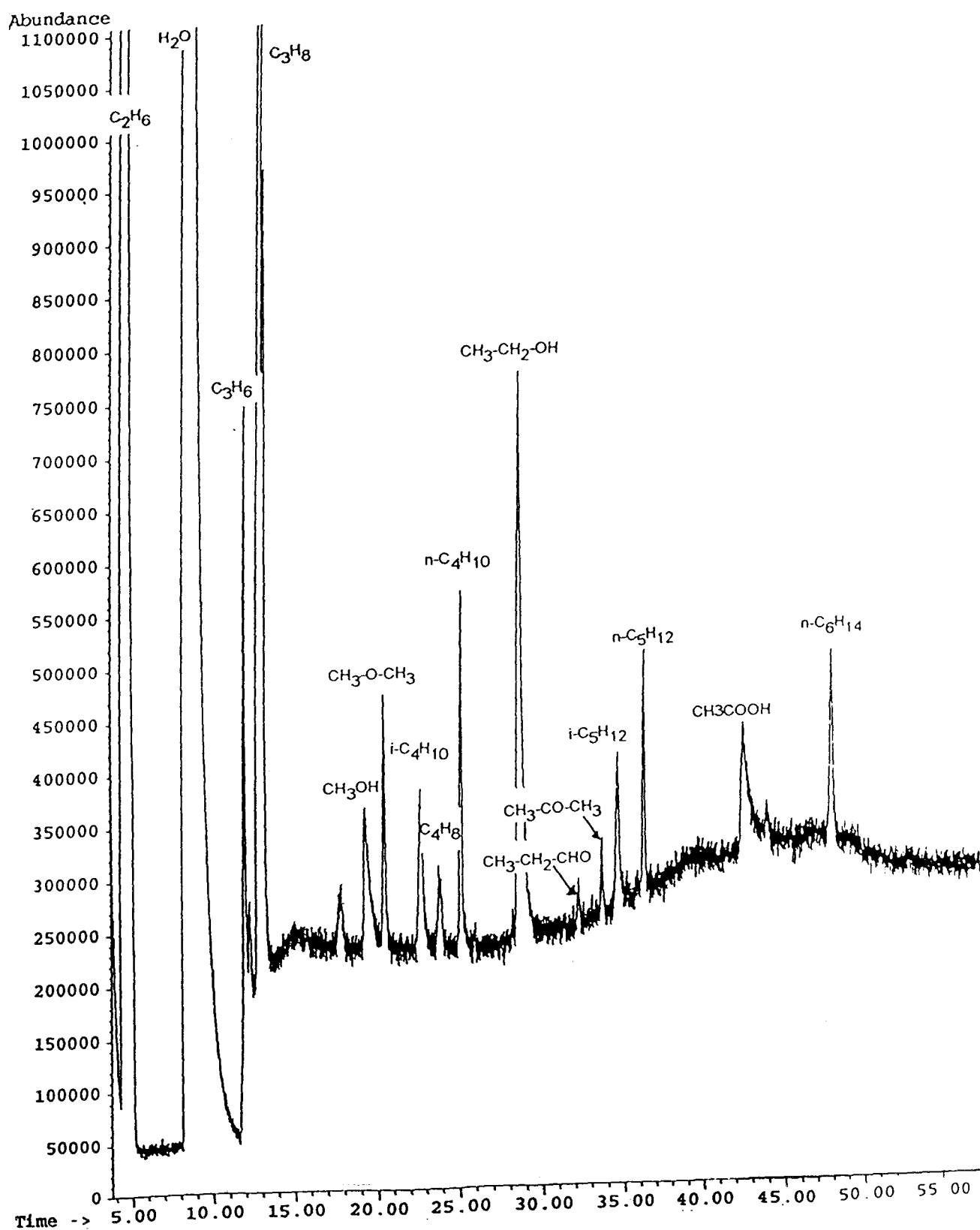


Figure II-13: Exemple de chromatogramme obtenu dans la flamme de gaz naturel stoechiométrique stabilisée à 80 Torr (d cône-brûleur = 1 mm).

III.3 - Obtention des profils de fraction molaire des espèces par Chromatographique en Phase Gazeuse bidimensionnelle

Le dispositif d'analyse chromatographique bidimensionnelle utilisé est schématisé sur la Figure II-14.

Il est constitué d'un chromatographe (HP 5890 Plus) muni de deux colonnes semi-capillaires Poraplot Q et Poraplot U (50 m × 0,43 mm) et d'un Tamis Moléculaire 5A (10 m × 0,43 mm) placées en série.

Le chromatographe est muni de détecteurs à conductibilité thermique (TCD) et à ionisation de flamme (FID) placés en série. Une vanne de commutation est placée entre les deux colonnes afin d'éviter la pollution du Tamis Moléculaire par le dioxyde de carbone et l'eau.

La pression de l'échantillon prélevé est de 10 Torr. Le volume injecté après compression est de 1 cm³. Quand l'échantillon prélevé est injecté, le système d'analyse chromatographique est placé en position I (Poraplot Q et U et Tamis Moléculaire en ligne). Le temps de commutation de la vanne est réglé de manière à ne laisser passer sur le Tamis Moléculaire que les espèces H₂, O₂, Ar, CH₄ et CO non séparées par les colonnes Poraplot Q et U. Le Tamis Moléculaire contenant les gaz permanents précités est alors isolé (Position II). Le dioxyde de carbone et les composés hydrocarbonés sont séparés par les colonnes Poraplot Q et U. Lorsque l'analyse des composés hydrocarbonés est terminée, les espèces H₂, O₂, Ar, CH₄ et CO sont alors séparées sur le Tamis Moléculaire par commutation de la vanne (Position III: Tamis Moléculaire et Poraplot Q et U en ligne).

Un exemple de chromatogramme est présenté sur la Figure II-15.

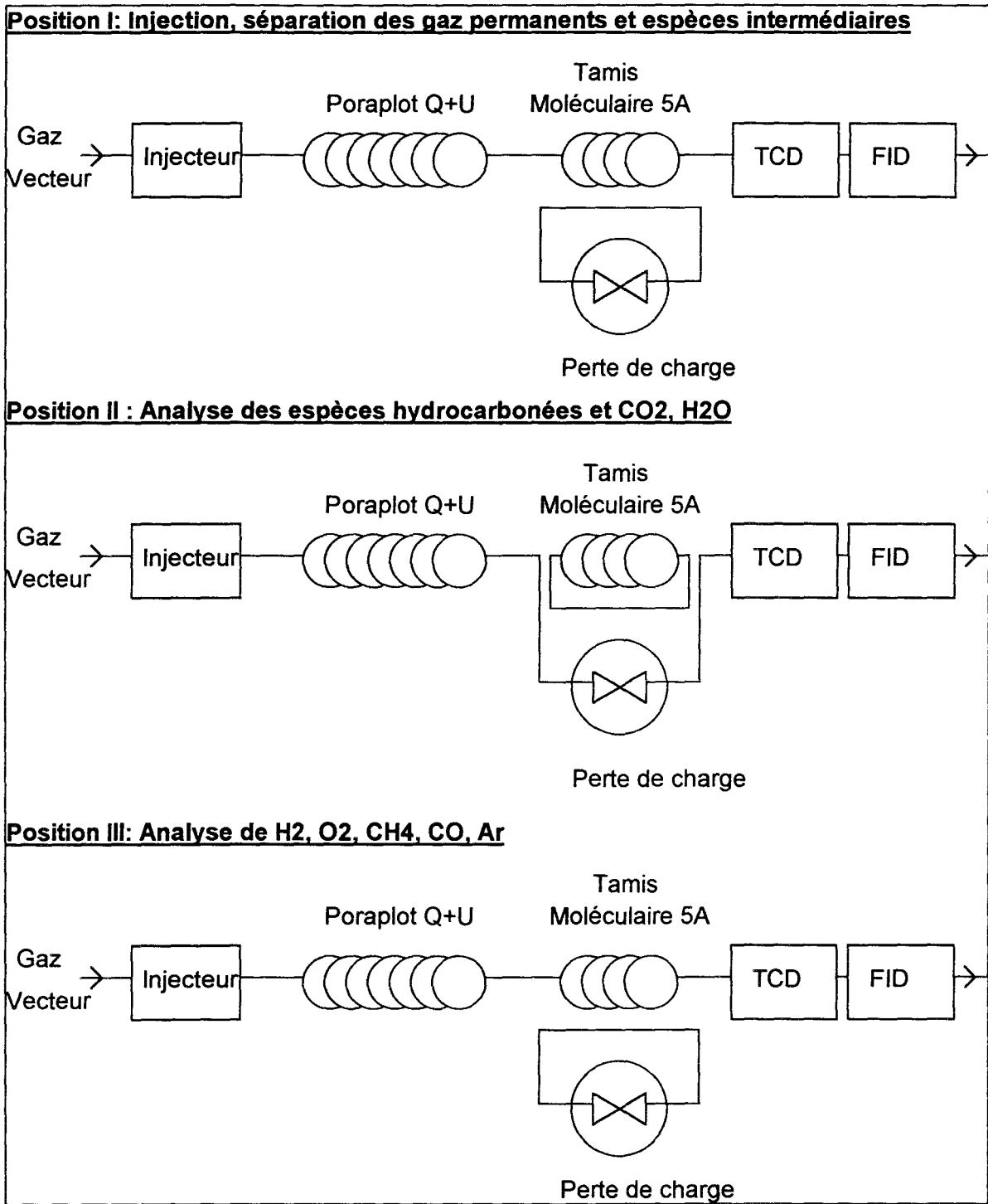


Figure II-14: Schéma de principe du dispositif d'analyse chromatographique bidimensionnelle.

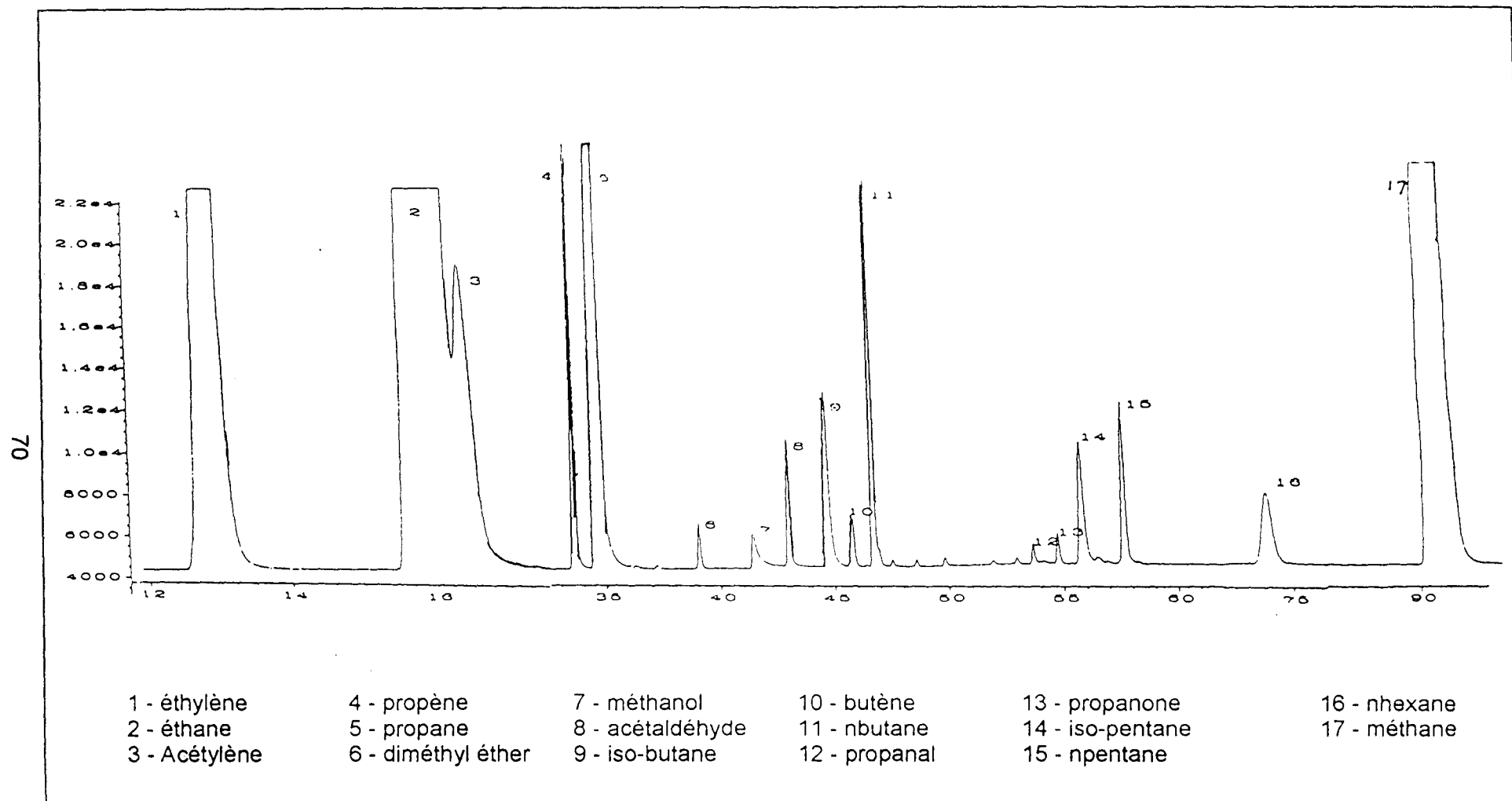


Figure II-15: Exemple de chromatogramme obtenu dans le cas de la flamme de gaz naturel stoechiométrique ($P = 80$ Torr) (signaux obtenus avec le FID).

III.4 - Comparaison de la FM/SM et de la chromatographie en phase gaz

Lors de la mise au point du dispositif expérimental de prélèvement et d'analyse par chromatographie en phase gaz (CPG), nous avons comparé les résultats obtenus par CPG et avec ceux obtenus par FM/SM en utilisant le même cône d'échantillonnage, dans le cas de la flamme de gaz naturel stoechiométrique stabilisée à 80 Torr. Les conditions d'étude de cette flamme sont présentées dans le chapitre III.

Les profils d'évolution des espèces obtenus par chromatographie ont été calibrés en fraction molaire en utilisant des mélanges étalons.

Les profils de fraction molaire expérimentaux des réactifs CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ et $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ obtenus par CPG et par FM/SM sont comparés sur les Figures II-16 et II-17. Un bon accord est observé entre les deux méthodes dans le cas du méthane et de l'éthane. Par contre, on constate que les fractions molaires du propane, du butane et du pentane mesurées par chromatographie sont supérieures à celles mesurées par FM/SM; nous verrons dans le chapitre III que cette différence est liée aux problèmes de fragmentation des alcanes lourds dans la source d'ionisation lors de l'analyse par FM/SM.

L'analyse par FM/SM ne nous permet pas de faire la distinction entre les isomères du butane. Nous avons donc comparé le profil global du butane obtenu par FM/SM à la somme des profils relatifs au n -butane et à l'iso-butane obtenus par CPG. Ce type de comparaison a également été effectué dans le cas du n -pentane et de l'iso-pentane. Le n -hexane n'a pu être mesuré que par CPG, la méthode FM/SM n'étant pas assez sensible dans ce cas.

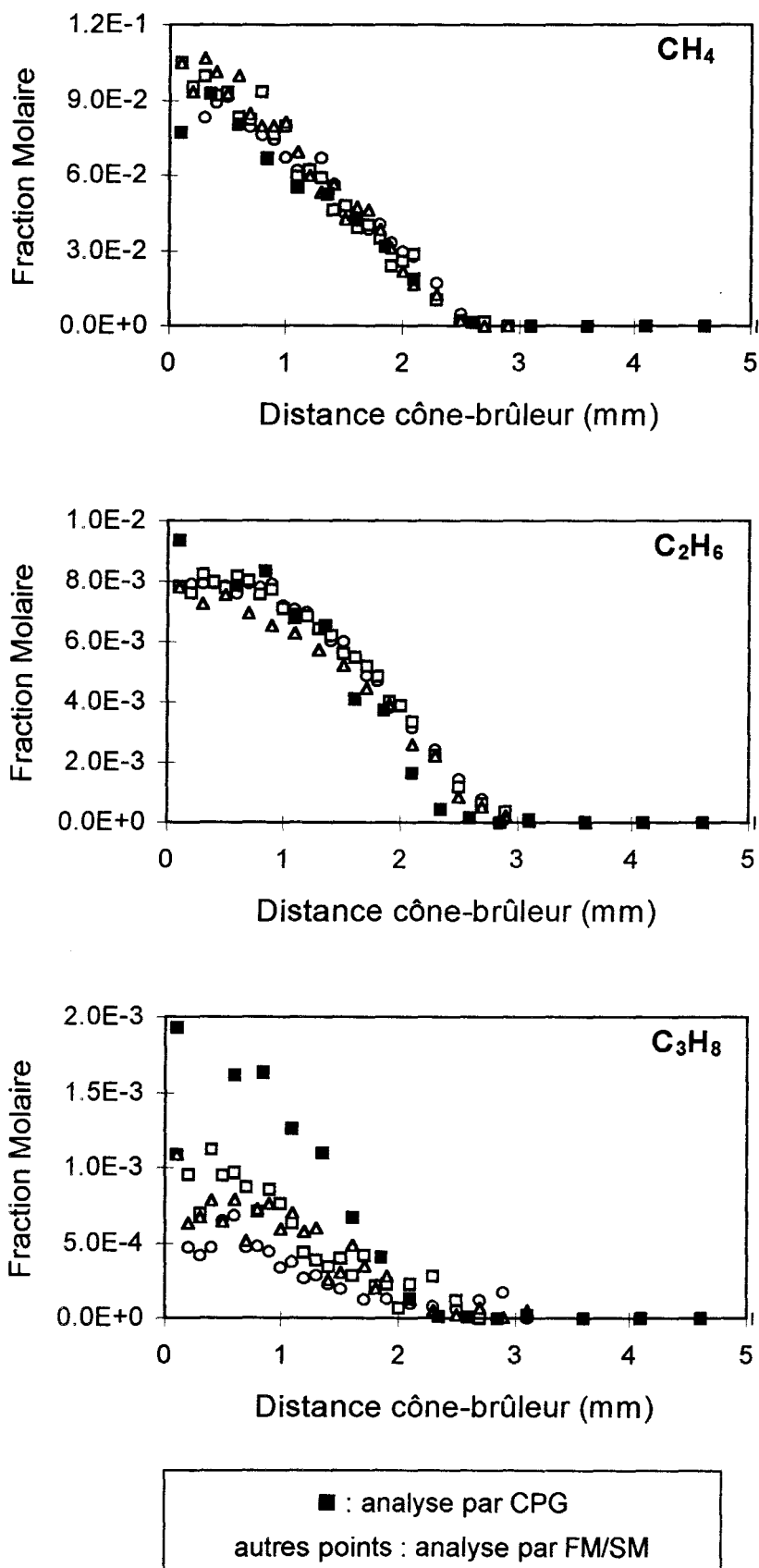


Figure II-16: Comparaison des profils de fraction molaire bruts de CH₄, C₂H₆ et C₃H₈ obtenus par FM/SM et par CPG dans une flamme de gaz naturel ($\phi = 1$, $P = 80$ Torr).

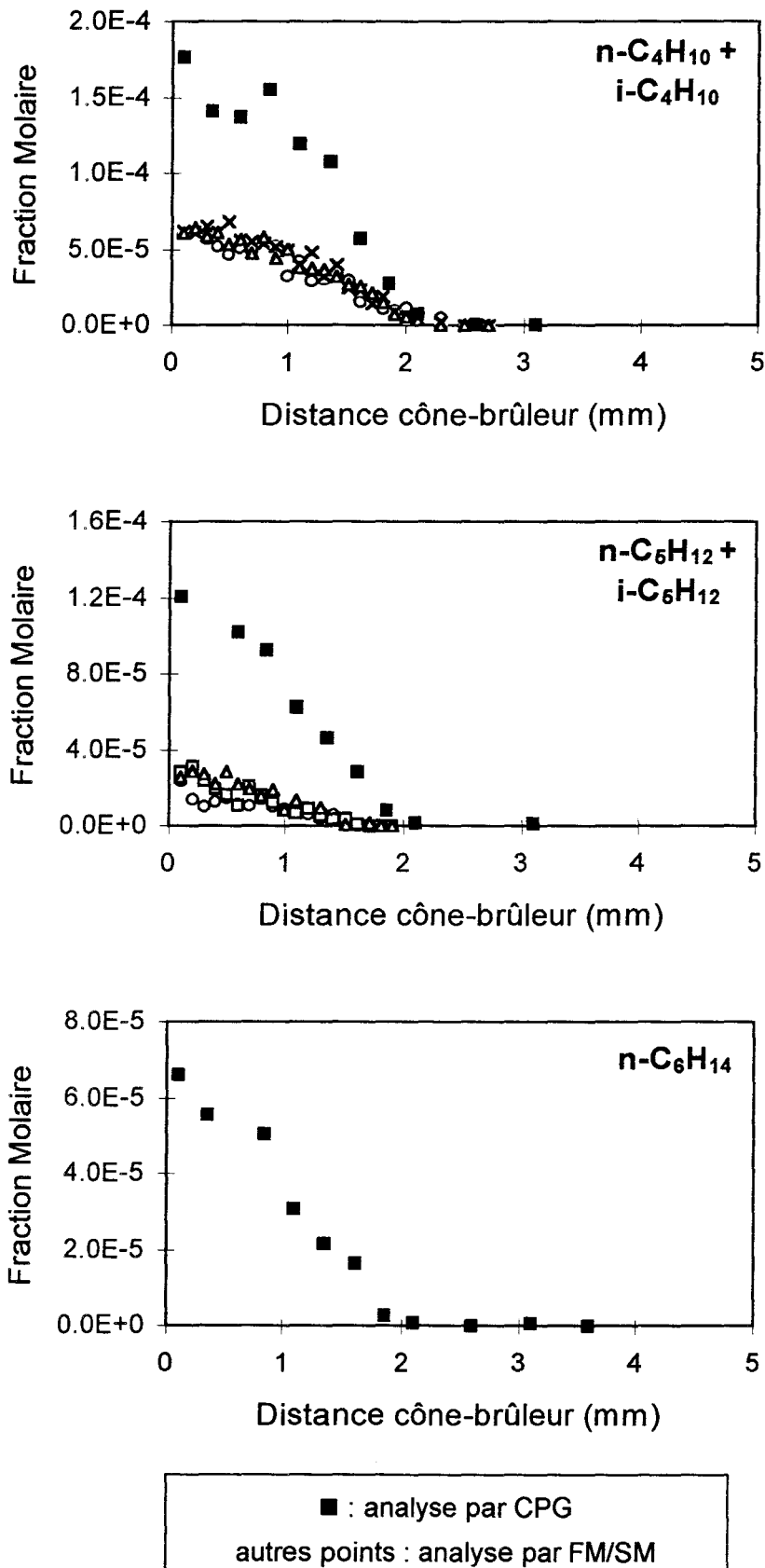


Figure II-17: Comparaison des profils de fraction molaire bruts de C₄H₁₀, C₅H₁₂ et n-C₆H₁₄ obtenus par FM/SM et par CPG dans une flamme de gaz naturel ($\phi = 1$, $P = 80$ Torr).

Les profils de fraction molaire des espèces C_2H_2 , C_2H_4 , et C_3H_6 obtenus par FM/SM et par CPG sont présentés sur les Figures II-18 et II-19. Dû aux problèmes d'interférence des pics chromatographiques de l'éthane et de l'acétylène, le profil de fraction molaire de C_2H_2 ne commence qu'à partir de 2 mm (distance à laquelle l'éthane est pratiquement consommé). On constate un très bon accord entre les profils obtenus avec les deux méthodes d'analyse.

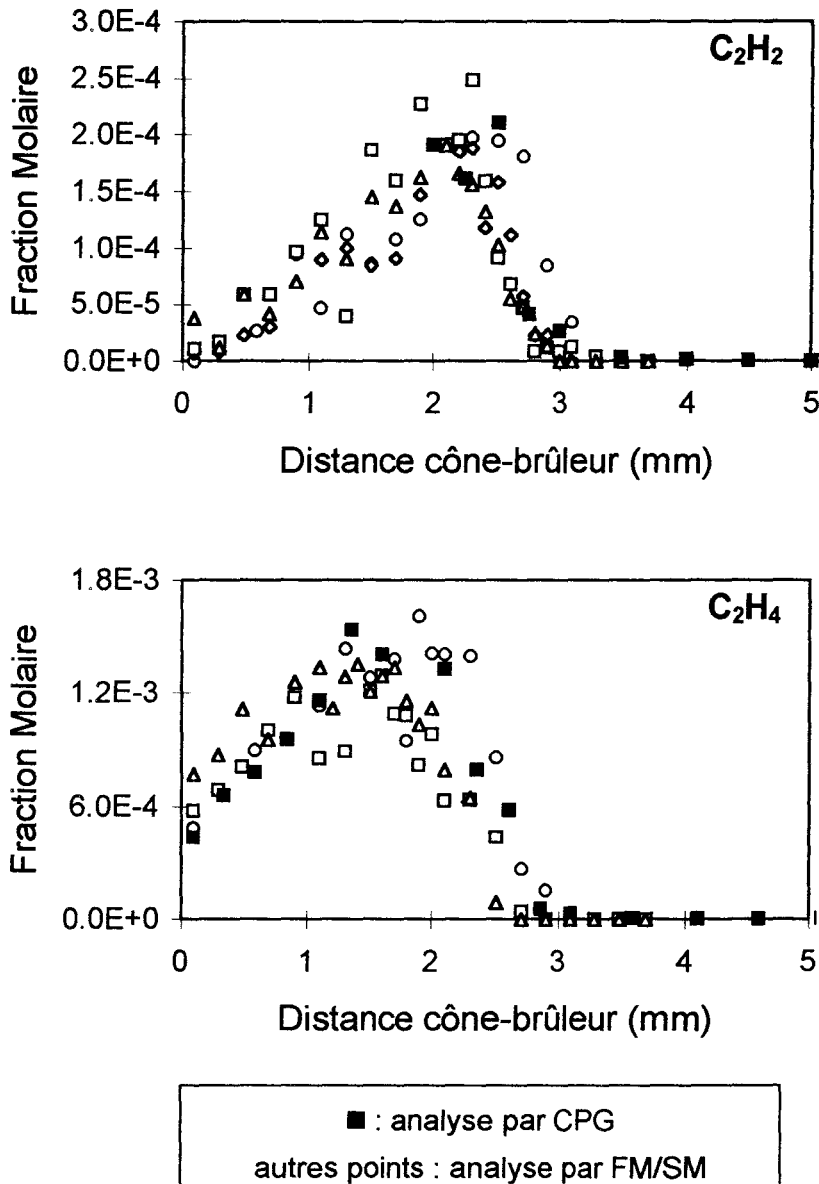


Figure II-18: Comparaison des profils de fraction molaire bruts de C_2H_2 et C_2H_4 obtenus par FM/SM et par CPG dans une flamme de gaz naturel ($\phi = 1$, $P = 80$ Torr).

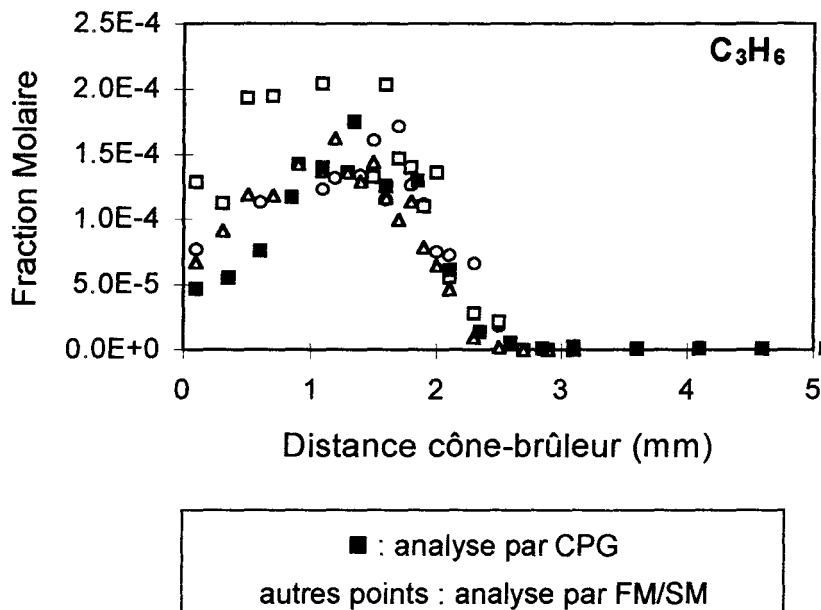


Figure II-19: Comparaison des profils de fraction molaire bruts de C_3H_6 obtenus par FM/SM et par CPG dans une flamme de gaz naturel ($\phi = 1$, $P = 80$ Torr).

L'analyse chromatographique a permis également d'établir les profils du butène, du méthanol, de l'acétaldéhyde et du propanal (Figures II-20 et II-21). Seul le butène a pu être étalonné à partir de mélanges étalons connus. La propanone et l'éthanol ont également été mis en évidence; leurs profils n'ont pas été établis à cause de leur présence en faible quantité dans les flammes.

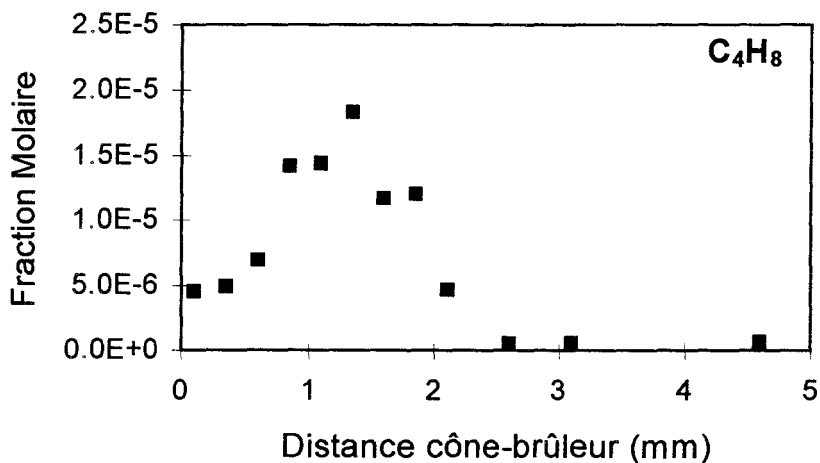


Figure II-20: Profil de fraction molaire du butène obtenu par CPG dans une flamme de gaz naturel ($\phi = 1$, $P = 80$ Torr).

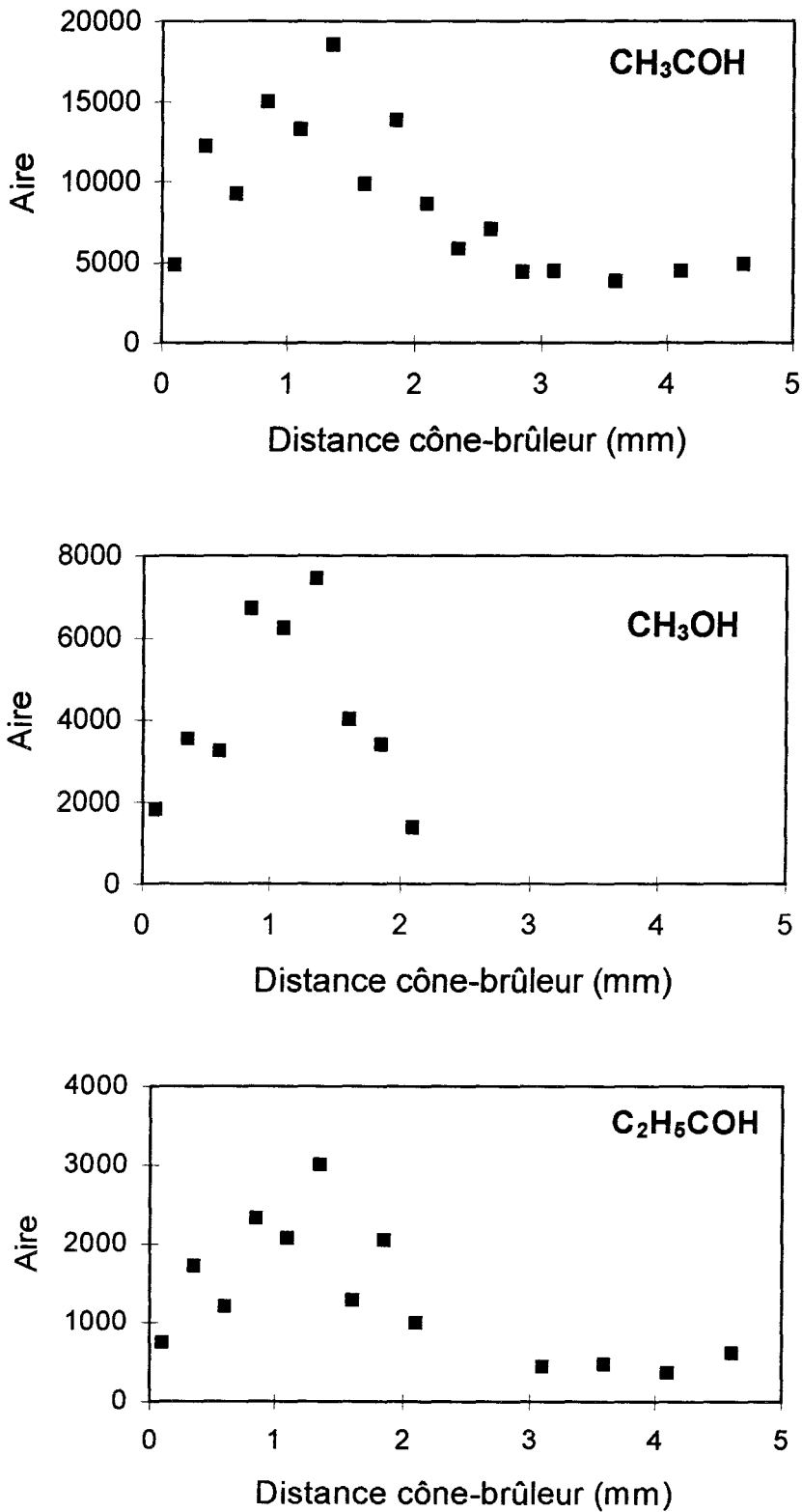


Figure II-21: Profils relatifs de l'acétaldéhyde, du méthanol et du propanal obtenus par CPG dans une flamme de gaz naturel ($\phi = 1$, $P = 80$ Torr).

IV. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE

La température des flammes est mesurée en utilisant la technique du thermocouple recouvert qui consiste à mesurer la force électromotrice à la jonction de deux métaux différents.

La température au brûleur est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel. Ce dernier ne pouvant résister à des températures élevées nous utilisons un thermocouple Pt-30%Rh / Pt-6%Rh pour mesurer la température dans la flamme.

IV.1 - Le dispositif expérimental de mesure de la température

Une description du thermocouple Pt-30%Rh / Pt-6%Rh est donnée sur la Figure II-22 en vues de dessus et de face. Le rond gris représente la flamme. Les fils de la fourche, supports du thermocouple, ont un diamètre de 250 μm de façon à lui donner une certaine rigidité dans l'écoulement gazeux. Les fils de thermocouple ont un diamètre de 100 μm afin de perturber le moins possible la flamme.

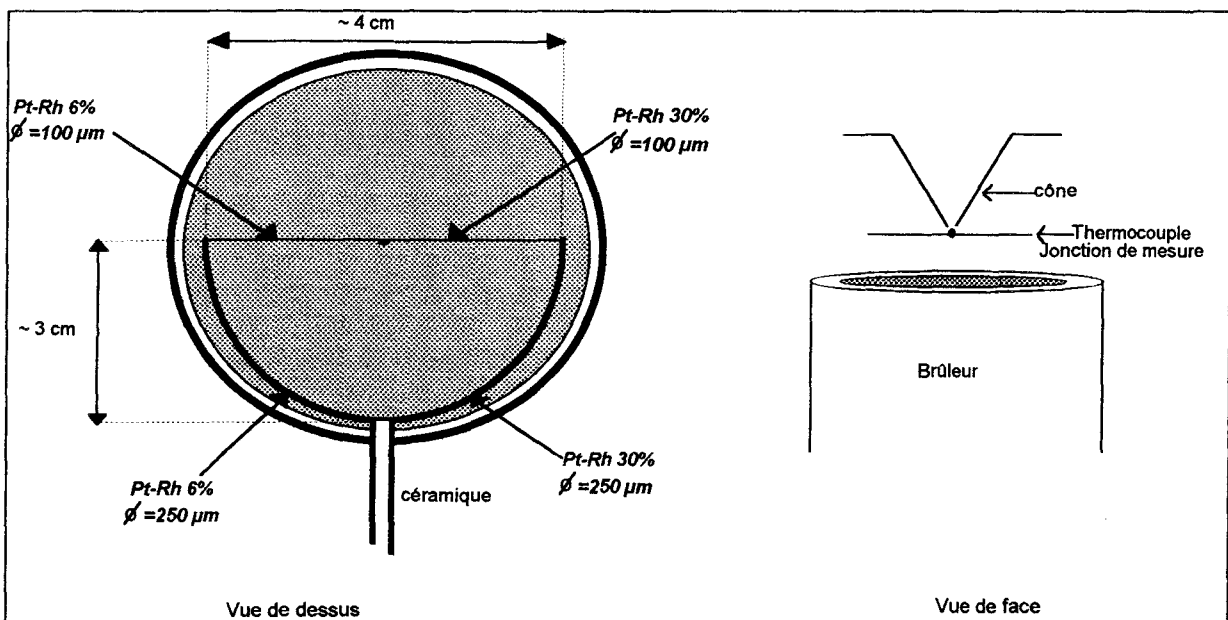


Figure II-22: Schémas du thermocouple Pt-30%Rh / Pt-6%Rh en vues de dessus et de face.

IV.2 - Les échanges thermiques

Au niveau du thermocouple, les différents modes d'échange de chaleur peuvent s'effectuer par

- convection entre le thermocouple et les gaz (Q_{conv}),
- rayonnement du thermocouple (Q_{rad}),
- réactions de recombinaison catalysées par le thermocouple (Q_{cat}),
- par conduction le long des fils du thermocouple (Q_{cond}).

Le bilan des transferts thermiques peut alors s'écrire :

$$Q_{conv} + Q_{rad} + Q_{cat} + Q_{cond} = 0$$

Les pertes de chaleur par conduction sont négligées en plaçant les fils de 100 μm ainsi que la jonction de mesure dans un plan parallèle au brûleur.

Le thermocouple est recouvert d'une fine couche de céramique à base d'oxydes de béryllium et d'yttrium afin d'éviter les réactions catalytiques à sa surface (Kent, 1970).

Les échanges de chaleur entre le thermocouple et la flamme s'effectuent alors principalement par convection et par rayonnement. On peut les exprimer par les relations:

$$Q_{conv} = h \pi d (T_g - T_c)$$

$$Q_{rad} = \varepsilon \sigma \pi d (T_o^4 - T_c^4)$$

avec h : coefficient d'échange de chaleur par convection ($\text{J.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

d : diamètre de la jonction (cm)

ε : coefficient d'émissivité du thermocouple

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

T_o , T_g , T_c sont respectivement les températures des parois, des gaz et du thermocouple (K)

Le bilan thermique devient alors $Q_{conv} + Q_{rad} = 0$ c'est à dire

$$h (T_g - T_c) = \varepsilon \sigma (T_c^4 - T_o^4)$$

La méthode de compensation électrique proposée par Wagner et col. (1960) permet de déterminer l'écart de température ($T_g - T_c$) entre la température "vraie" (T_g) et la température mesurée (T_c).

IV.3 - La méthode de compensation électrique

Cette méthode consiste à comparer la température du thermocouple dans la flamme et dans le vide lorsqu'on fait circuler un courant alternatif de haute fréquence (8000 Hz).

Dans le vide, l'apport extérieur d'énergie par les gaz est nul. L'énergie électrique fournie au thermocouple par unité de longueur est donc égale aux pertes de chaleur par rayonnement

$$\left(Ri^2\right)_{\text{vide}} = \varepsilon \sigma \pi d (T_o^4 - T_c^4)$$

où R représente la résistance du thermocouple par unité de longueur.

Dans la flamme, l'équation bilan s'écrit :

$$\left(Ri^2\right)_{\text{flamme}} + h \pi d (T_g - T_c) = \varepsilon \sigma \pi d (T_c^4 - T_o^4)$$

La Figure II-23 montre l'évolution de i^2 en fonction de T_c obtenue dans une enceinte où règne une pression d'environ 10^{-6} Torr et dans une flamme de gaz naturel. L'équation de la courbe est de la forme

$$i^2 = -0,119 + 8,32 \cdot 10^{-4} \times T_c - 1,719 \cdot 10^{-6} \times T_c^2 + 2,249 \cdot 10^{-9} \times T_c^3 - 6,931 \cdot 10^{-13} \times T_c^4$$

Elle peut être utile pour extrapoler la méthode de correction aux températures élevées.

Dans la flamme, i^2 est mesurée en fonction de T_c en différents endroits. Les courbes obtenues sont alors des droites sensiblement parallèles entre elles. A l'intersection de ces droites avec la courbe obtenue dans le vide, les pertes par radiation sont les mêmes et on a

$$\left(Ri^2\right)_{\text{vide}} = \left(Ri^2\right)_{\text{flamme}}$$

On peut alors écrire $h \pi d (T_g - T_c) = 0$ et $T_g = T_c$

La température vraie du gaz (T_g) donc de la flamme est déterminée en chaque point de la flamme, en reportant l'abscisse du point d'intersection des courbes $i^2 = f(T_c)$ obtenues dans le vide et dans la flamme à une distance d.

En reportant la température corrigée en fonction de la température mesurée dans le domaine de température étudié, la courbe obtenue (Figure II-24) peut être considérée, en première approximation, comme linéaire et son équation nous permet de corriger le profil de température.

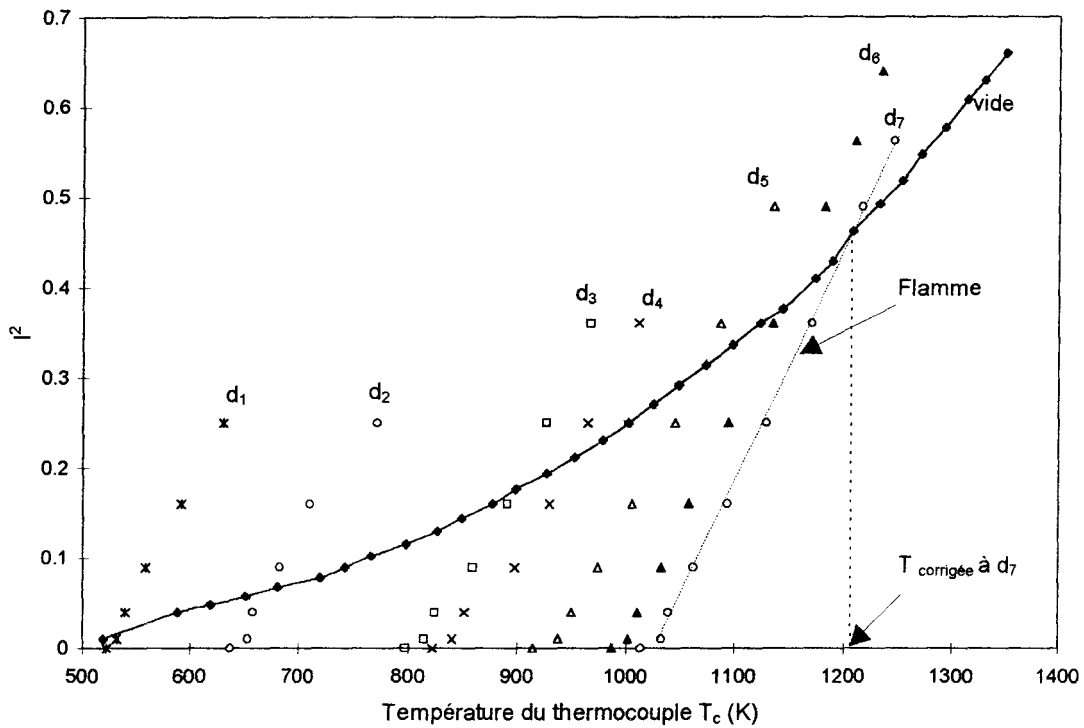


Figure II-23: Evolution de i^2 en fonction de la température du thermocouple (T_c) dans le vide et dans une flamme gaz naturel/ O_2 /Ar stoechiométrique stabilisée à 40 Torr.

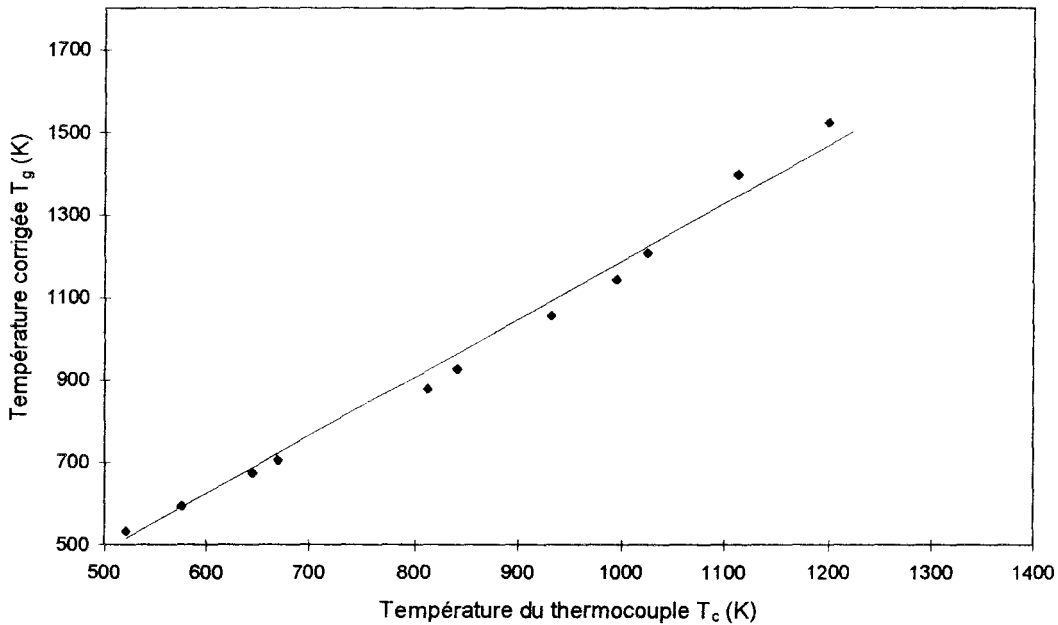


Figure II-24: Evolution de la température corrigée (T_g) en fonction de la température du thermocouple (T_c).

IV.4 - Cohérence des profils de température et de fraction molaire des espèces

Afin d'analyser la chimie de la flamme, il est important que le profil de température soit superposé avec les profils de fraction molaire des espèces. Il a été admis que la mesure de température est représentative du prélèvement pour une distance entre la jonction de mesure du thermocouple et l'extrémité du cône d'environ 2 fois le diamètre du trou du cône (Biordi, 1977). La jonction de mesure du thermocouple est donc placée à une distance d'environ 200 μm du trou du cône. Un système de déplacement comparable à celui du brûleur permet de positionner finement le thermocouple par rapport au cône.

Un exemple de profils de température, obtenus dans une flamme gaz naturel/ O_2/Ar stoechiométrique stabilisée à 40 Torr, non corrigé et corrigé des pertes par radiation, est présenté sur la Figure II-25. On constate un écart d'environ 300 K dans les gaz brûlés.

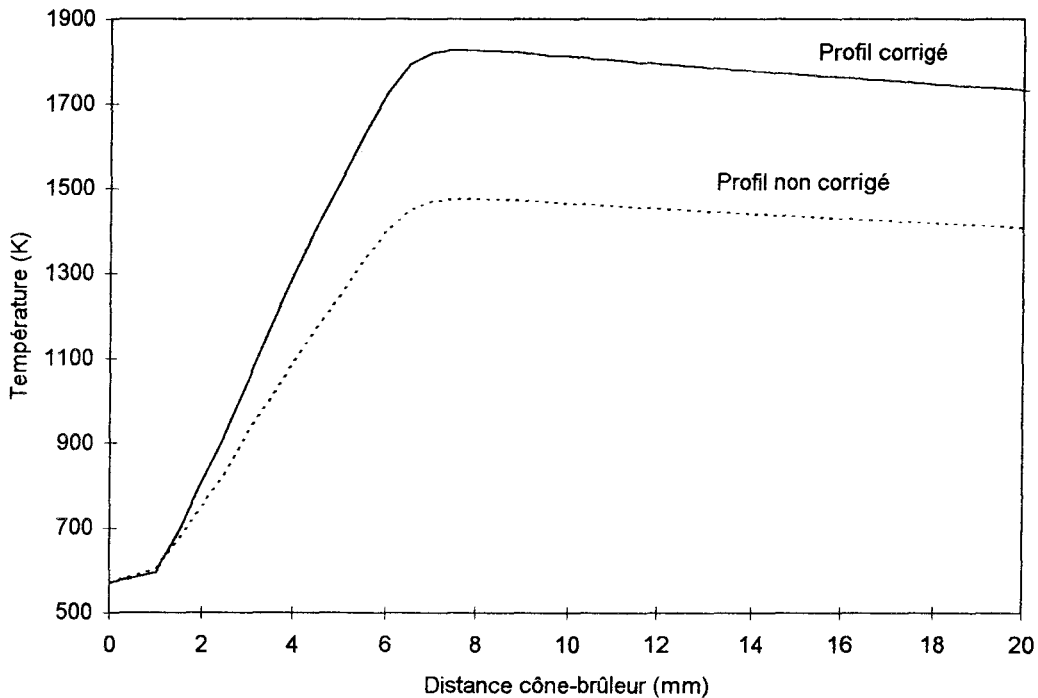


Figure II-25: Profils de température non corrigé et corrigé des pertes par radiation dans une flamme de gaz naturel/ O_2/Ar stoechiométrique stabilisée à 40 Torr.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

PROFILS DE FRACTION MOLLAIRE DES ESPECES

CHAPITRE III
Résultats Expérimentaux
Profils de fraction molaire des espèces

I. CARACTERISTIQUES D'UNE FLAMME

I.1 - Quelques définitions	p.87
I.2 - Le facteur de richesse ϕ	p.88
I.3 - Le facteur de dilution α	p.88
I.4 - Théorie des flammes unidimensionnelles	p.88

II. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU COMBUSTIBLE : ROLE DE L'ETHANE, DU PROPANE ET DES ALCANES PLUS LOURDS PRESENTS DANS LA COMPOSITION DU GAZ NATUREL

II.1 - Conditions initiales d'analyse des flammes	p.89
II.2 - Profils de température	p.91
II.3 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux	p.94
II.3.1 - Lissage des profils obtenus par CPG et FM/SM. Précision des résultats	p.94
II.3.2 - Les réactifs	p.97
II.3.3 - Les produits : CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O	p.100
II.3.4 - Les radicaux H, O et OH	p.101
II.3.5 - Les intermédiaires	p.103

III. FLAMMES DE GAZ NATUREL: INFLUENCE DE LA RICHESSE

III.1 - Conditions initiales d'analyse des flammes	p.107
III.2 - Profils de température	p.108
III.3 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux	p.110
III.3.1 - Les réactifs	p.110
III.3.2 - Problèmes de fragmentation	p.114
III.3.3 - Les produits : CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O	p.118
III.3.4 - Les radicaux H, O et OH	p.120
III.3.5 - Les intermédiaires	p.122

IV. FLAMME DE GAZ NATUREL STOECHIOMETRIQUE: INFLUENCE DE LA PRESSION

IV.1 - Conditions initiales d'analyse des flammes	p.125
IV.2 - Profils de température	p.126
IV.3 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux	p.128
IV.3.1 - Les réactifs	p.128
IV.3.2 - Les produits : CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O	p.132
IV.3.3 - Les radicaux H, O et OH	p.134
IV.3.4 - Les intermédiaires	p.134

<u>CONCLUSION</u>	p.138
--------------------------	-------

Nous avons d'abord étudié l'influence des alcanes supérieurs, présents dans la composition du gaz naturel, sur la combustion du méthane. Pour cela nous avons étudié une flamme stoechiométrique de méthane, puis, en conservant la même richesse, une partie du méthane a été substitué par de l'éthane, par de l'éthane et du propane et enfin nous avons étudié une flamme de gaz naturel synthétique de composition type et constituée d'un mélange d'alcanes (méthane, éthane, propane, n-butane, iso-butane, n-pentane, iso-pentane, n-hexane). Le gaz naturel synthétique ne contient pas d'azote ni de dioxyde de carbone.

Nous avons ensuite entrepris l'étude de l'influence de la richesse et de la pression dans le cas d'une flamme de gaz naturel.

Les profils expérimentaux de température et de fraction molaire des espèces stables et réactives ont été obtenus en utilisant les méthodes décrites dans le chapitre II.

I. CARACTERISTIQUES D'UNE FLAMME

I.1- Quelques définitions

Une flamme est prémélangée lorsque le combustible et le comburant sont mélangés avant la combustion. Lorsque le combustible et le comburant se rencontrent dans la zone de combustion, on obtient une flamme de diffusion.

Les flammes peuvent être turbulentes ou laminaires selon la vitesse d'écoulement du mélange réactif. Les écoulements turbulents augmentent la vitesse de combustion et sont adaptés aux études de transfert de chaleur et de matière en écoulements multidimensionnels. Les écoulements laminaires, plus faciles à décrire mathématiquement, conviennent bien aux études cinétiques de flammes monodimensionnelles.

Une flamme prémélangée laminaire permet de mener une étude cinétique quantitative des processus chimiques mis en jeu tout en prenant en compte de façon satisfaisante les phénomènes de diffusion de chaleur et de matière.

Analyser la structure chimique d'une flamme consiste à établir les profils de flamme c'est à dire étudier l'évolution des concentrations des espèces moléculaires et radicalaires présentes dans la flamme en fonction de la distance par rapport au brûleur.

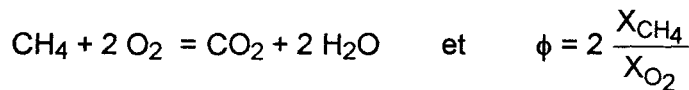
Le caractère unidimensionnel de la flamme est obtenu en utilisant un brûleur à flamme plate (disque poreux par exemple) et en travaillant à basse pression afin d'élargir la zone réactionnelle.

I.2 - Le facteur de richesse ϕ

La richesse ϕ du mélange est définie par le rapport entre la fraction volumique (ou molaire) du combustible (RH) et celle du comburant (O_2) divisé par le même rapport à la stoechiométrie.

$$\phi = \frac{X_{RH}/X_{O_2}}{\left(X_{RH}/X_{O_2} \right)_{\text{stoechiométrie}}}$$

Par exemple, dans le cas d'une flamme $CH_4/O_2/Ar$, l'équation stoechiométrique s'écrit



si $\phi < 1$, la flamme est pauvre.

si $\phi > 1$, la flamme est riche.

I.3 - Le facteur de dilution α

Le facteur de dilution α correspond au pourcentage en gaz inerte (Ar dans notre cas) dans le mélange global.

$$\alpha = 100 * X_{Ar}$$

X_{Ar} représente la fraction molaire ou volumique de l'argon dans le mélange.

I.4 - Théorie des flammes unidimensionnelles

Pour appliquer la théorie simplifiée des flammes unidimensionnelles préconisée par Hirschfelder et col. (1954) aux processus physico-chimiques des flammes stabilisées sur brûleur, certaines conditions doivent être vérifiées :

a) La flamme est unidimensionnelle, c'est à dire que tous ses paramètres macroscopiques ne varient que suivant une direction parallèle à l'écoulement gazeux. La seule coordonnée qui varie est la distance considérée comme positive à partir de la surface du brûleur.

- b) La pression reste constante.
- c) L'écoulement gazeux est laminaire et permanent pour que les grandeurs mesurées soient indépendantes du temps c'est à dire en régime stationnaire.
- d) Il n'y a pas de pertes de chaleur par radiation.
- e) Les effets dus à la viscosité sont négligeables.
- f) La diffusion thermique inverse, due aux gradients de concentrations, est négligée.

II. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU COMBUSTIBLE : ROLE DE L'ETHANE, DU PROPANE ET DES ALCANES PLUS LOURDS PRESENTS DANS LA COMPOSITION DU GAZ NATUREL

II.1 - Conditions initiales d'analyse des flammes

Le méthane a été substitué par de l'éthane, puis par de l'éthane et du propane et enfin par de l'éthane, du propane et des alcanes supérieurs présents dans la composition du gaz naturel.

Les flammes ont été stabilisées à la même pression (40 Torr) et sont caractérisées par la même richesse ($\phi = 1$), le même taux de dilution (72% d'argon) et la même vitesse initiale du flux des gaz (débit global constant; $v_0 = 2,41$ cm/s à pression atmosphérique). Les flammes étudiées ont également le même pouvoir calorifique d'environ $1,05$ kWh/m³. Le seul paramètre qui varie est donc la composition du combustible de chacune des flammes.

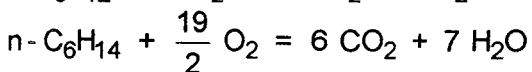
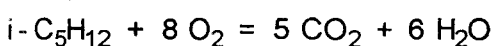
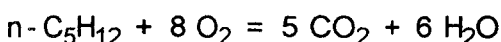
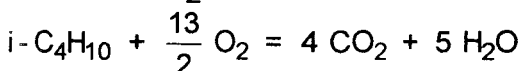
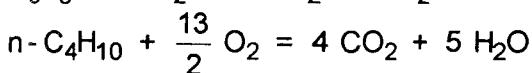
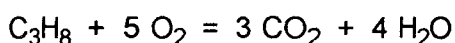
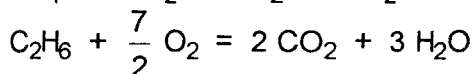
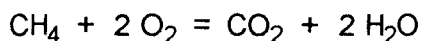
L'argon a été choisi comme diluant plutôt que l'azote, à cause des problèmes d'interférence dues à N₂, CO et C₂H₄ à la masse 28 dans le cas des études par spectrométrie de masse.

Les conditions initiales relatives à chaque flamme étudiée sont regroupées dans le Tableau III-1.

Espèces	Flamme Méthane	Flamme Méthane- Ethane	Flamme Méthane- Ethane- Propane	Flamme Gaz Naturel
CH ₄	9,56 10 ⁻²	8,19 10 ⁻²	7,86 10 ⁻²	7,75 10 ⁻²
C ₂ H ₆	/	8,251 10 ⁻³	8,095 10 ⁻³	8,35 10 ⁻³
C ₃ H ₈	/	/	1,778 10 ⁻³	1,61 10 ⁻³
i-C ₄ H ₁₀	/	/	/	6,06 10 ⁻⁵
n-C ₄ H ₁₀	/	/	/	7,86 10 ⁻⁵
i-C ₅ H ₁₂	/	/	/	4,37 10 ⁻⁵
n-C ₅ H ₁₂	/	/	/	4,32 10 ⁻⁵
n-C ₆ H ₁₄	/	/	/	4,35 10 ⁻⁵
O ₂	18,2 10 ⁻²	19,27 10 ⁻²	19,44 10 ⁻²	19,43 10 ⁻²
Ar	72,2 10 ⁻²	71,71 10 ⁻²	71,71 10 ⁻²	71,8 10 ⁻²
Débit Total (l/h)	334,3	334,3	334,3	334,3
Richesse	1,05	0,99	1	0,99
Pression (Torr)	40	40	40	40

Tableau III-1: Conditions initiales de stabilisation des flammes étudiées

La richesse est calculée par rapport à O₂ à partir des équations chimiques suivantes relatives à chaque alcane présent dans la composition du combustible.



Dans ces conditions, l'expression de la richesse d'une flamme de gaz naturel est

$$\phi = 2 \frac{X_{CH_4}}{X_{O_2}} + \frac{7}{2} \frac{X_{C_2H_6}}{X_{O_2}} + 5 \frac{X_{C_3H_8}}{X_{O_2}} + \frac{13}{2} \frac{X_{n-C_4H_{10}}}{X_{O_2}} + \frac{13}{2} \frac{X_{i-C_4H_{10}}}{X_{O_2}} + 8 \frac{X_{n-C_5H_{12}}}{X_{O_2}} + 8 \frac{X_{i-C_5H_{12}}}{X_{O_2}} + \frac{19}{2} \frac{X_{n-C_6H_{14}}}{X_{O_2}}$$

II.2 - Profils de température

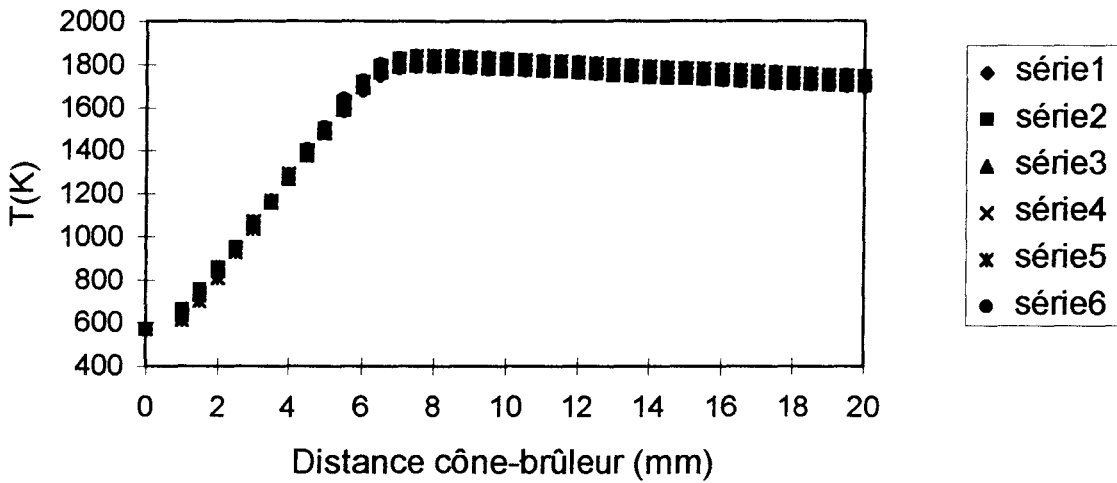
Les profils de température, corrigés des pertes par radiation, obtenus pour les différentes flammes, sont présentés et comparés sur les Figures III-1 et III-2. Les différents profils, mesurés en présence du cône de prélèvement, sont obtenus en réalisant plusieurs aller-retour dans la flamme (6 séries de mesure) et en utilisant les méthodes expérimentales décrites dans le chapitre II. L'écart de température maximal entre les différentes séries de mesure est de l'ordre de 50 K. Pour toutes les flammes, la température est maximale à environ 8 mm du brûleur puis elle décroît lentement et progressivement à cause des pertes de chaleur aux parois de l'enceinte de combustion.

On constate que la substitution du méthane par de l'éthane crée une augmentation de la température maximale et de la celle des gaz brûlés (Tableau III-2) d'environ 60 K; par contre la substitution d'une partie du méthane et de l'éthane par du propane et des alcanes supérieurs a peu d'influence sur ces températures. Ces faibles différences de température sont liées aux conditions expérimentales de stabilisation; elles auraient été plus marquées si les mesures avaient été effectuées dans les mêmes conditions de position de chaque flamme par rapport au brûleur. Dans les gaz brûlés, on constate une différence de 200 K environ entre les températures mesurée et adiabatique, également la substitution du méthane par les alcanes plus lourds n'a pas d'influence sur la température adiabatique.

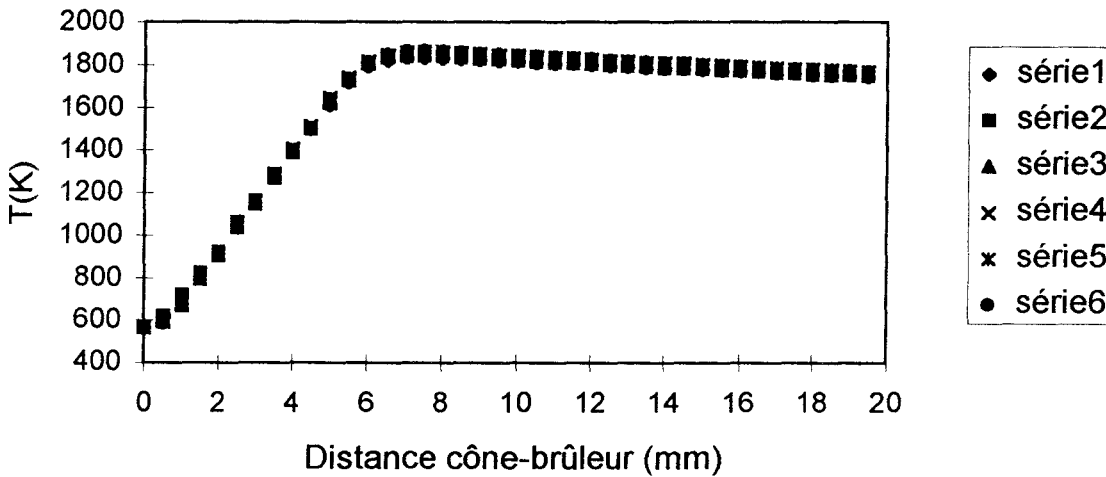
Flamme	méthane	méthane-éthane	méthane- éthane-propane	gaz naturel
T(K) maximale	1790	1851	1843	1842
T (K) gaz brûlés (d=18 mm)	1708	1773	1787	1763
T (K) adiabatique (d=18 mm)	1930	1925	1925	1922

Tableau III-2: Températures maximales, des gaz brûlés et adiabatiques obtenues dans les flammes stoechiométriques de méthane, de méthane-éthane, de méthane-éthane-propane et de gaz naturel stabilisées à 40 Torr.

Flamme méthane



Flamme méthane-éthane



Flamme méthane-éthane-propane

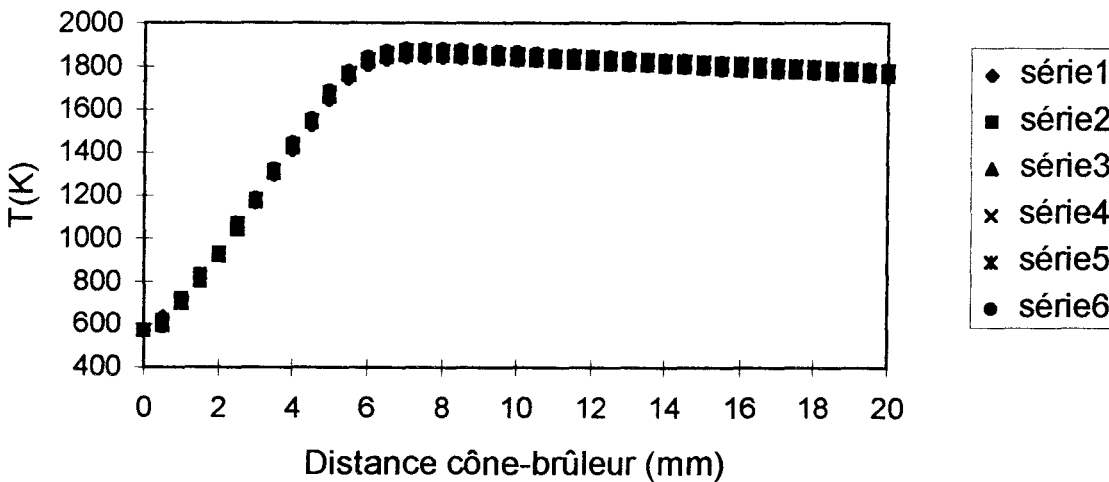


Figure III-1: Profils de température expérimentaux des les flammes $CH_4/O_2/Ar$, $CH_4/C_2H_6/O_2/Ar$ et $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/O_2/Ar$ stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

Flamme de gaz naturel

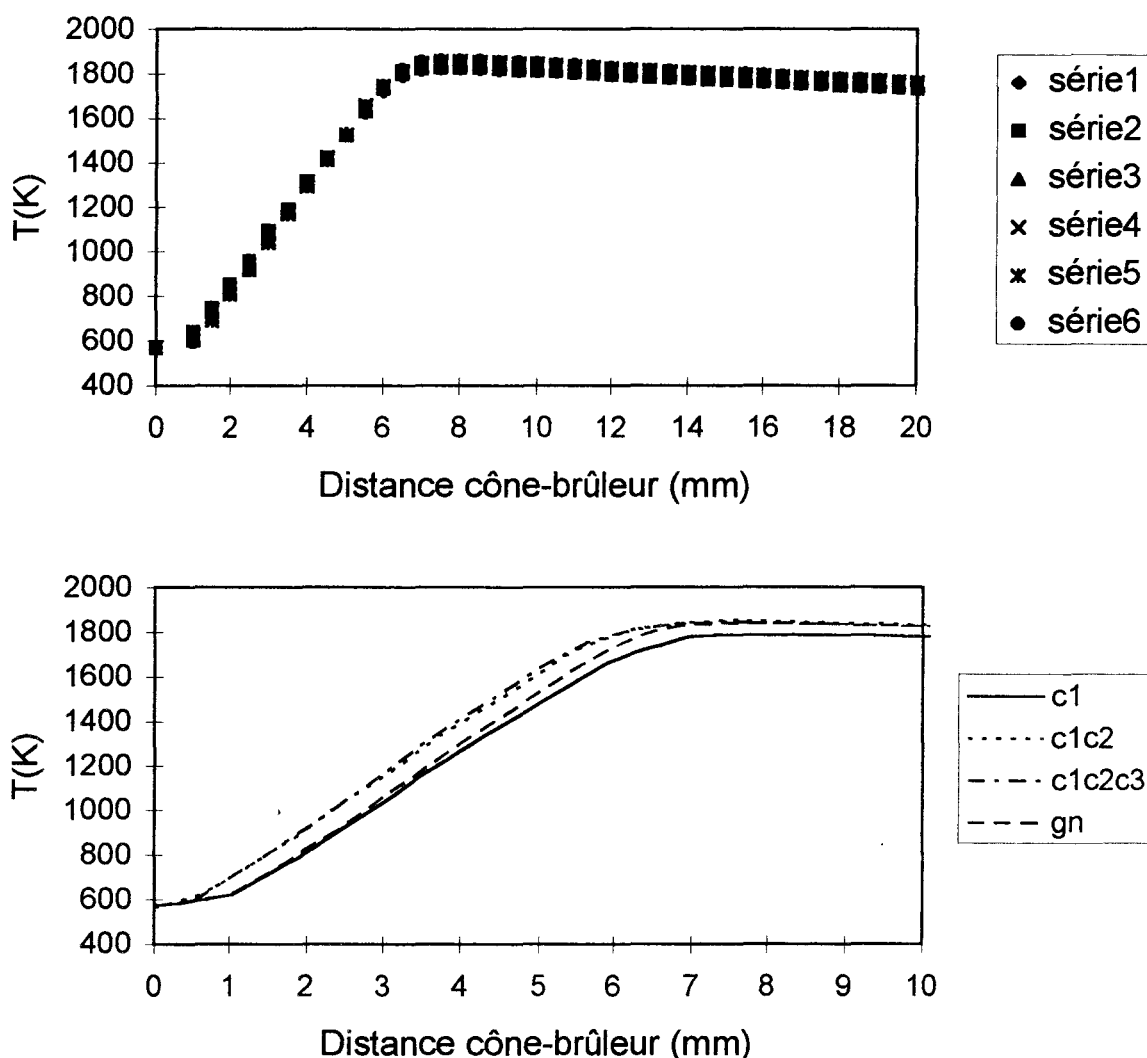


Figure III-2: Profils de température expérimentaux obtenus dans la flamme de gaz naturel/ O_2/Ar stoechiométrique stabilisées à 40 Torr et comparaison des profils de température des différentes flammes (la flamme $CH_4/O_2/Ar$ est notée c1, la flamme $CH_4/C_2H_6/O_2/Ar$ est notée c1c2, la flamme $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/O_2/Ar$ est représentée par c1c2c3, et la flamme de gaz naturel synthétique/ O_2/Ar est notée gn).

On observe un décalage des profils de température vers le brûleur lorsque le méthane est substitué, lié à une augmentation de la réactivité des mélanges.

Les pentes des différents profils de température, représentatives de l'épaisseur du front de flamme, sont relativement parallèles sauf dans le cas de la flamme de gaz naturel. Lorsque le méthane est substitué par des alcanes en C2 à C6, la zone réactionnelle est plus large que lorsque le méthane est substitué par de l'éthane et par de l'éthane et du propane.

Dans le cas de la modélisation, un profil de température lissé a été choisi comme donnée d'entrée du code de modélisation de flamme (Chapitre V).

II.3 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux

Les profils de fraction molaire expérimentaux lissés des réactifs (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , n et i- C_4H_{10} , n et i- C_5H_{12} , n- C_6H_{14} , O_2), des produits (CO , CO_2 , H_2 , H_2O), des radicaux (H , O , OH), des intermédiaires (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_3H_6 , CH_3) obtenus dans les flammes de méthane, méthane/éthane, méthane/éthane/propane et de gaz naturel sont présentés sur les Figures III-6 à III-11.

Dans ces figures et par la suite, la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ est notée **c1**, la flamme $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ est notée **c1c2**, la flamme $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ est représentée par **c1c2c3**, et la flamme de gaz naturel synthétique/ O_2/Ar est notée **gn**.

II.3.1 - Lissage des profils obtenus par CPG et FM/SM. Précision des résultats

L'analyse par couplage faisceau moléculaire - spectrométrie de masse (FM/SM) a été complétée par une analyse par chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (CPG). Les mesures par FM/SM sont réalisées plusieurs fois ce qui permet de rendre compte de façon très satisfaisante de l'évolution des espèces. Les profils obtenus par CPG ont été mesurés une seule fois. Les différents profils ont été lissés manuellement en tenant compte des résultats obtenus par FM/SM et/ou CPG. Des exemples de profils de fraction molaire expérimentaux lissés et bruts (non lissés) sont présentés sur les Figures III-3 à III-5 dans le cas d'espèces mesurées uniquement par FM/SM telles que O_2 , H_2O et CO_2 (peu de dispersion) et les radicaux C_2H_5 et O (dispersion importante), d'espèces mesurées uniquement par CPG (C_4H_8) et d'espèces étudiées en utilisant les deux techniques (C_3H_6).

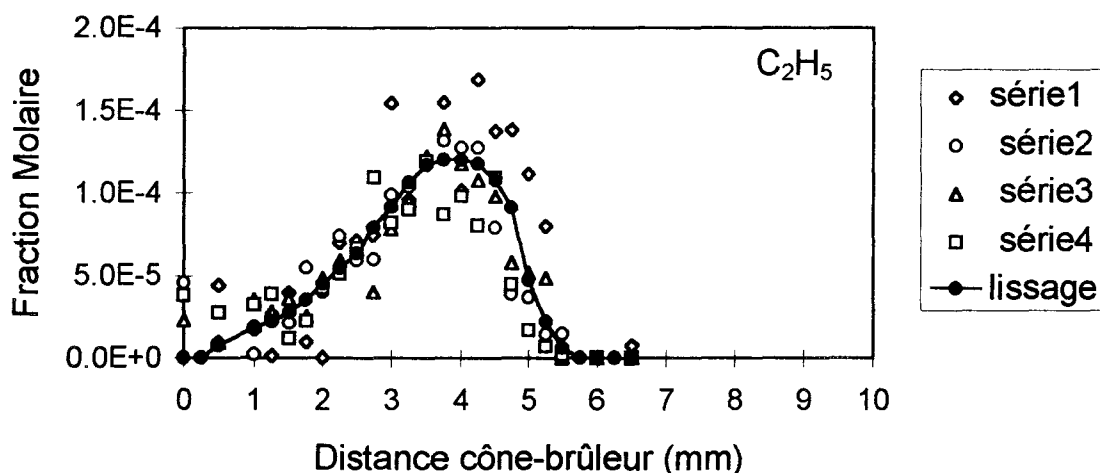


Figure III-3: Exemple de profils de fraction molaire bruts et lissés de C_2H_5 (Flamme gn, $\phi = 1$, $P = 40$ Torr).

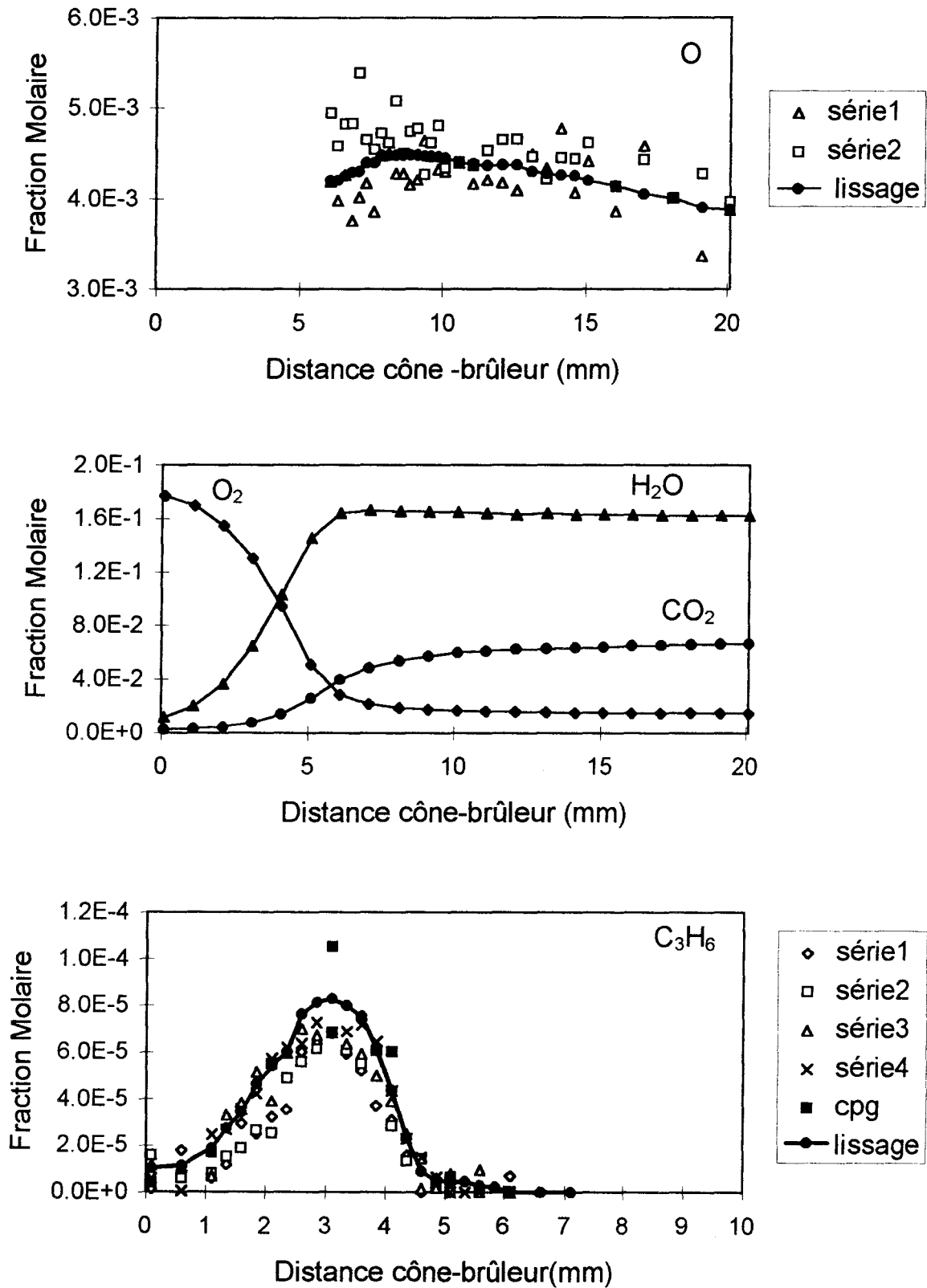


Figure III-4: Exemples de profils de fraction molaire bruts et lissés de O , O_2 , CO_2 , H_2O , C_3H_6 (Flamme gn, $\phi = 1$, $P = 40$ Torr).

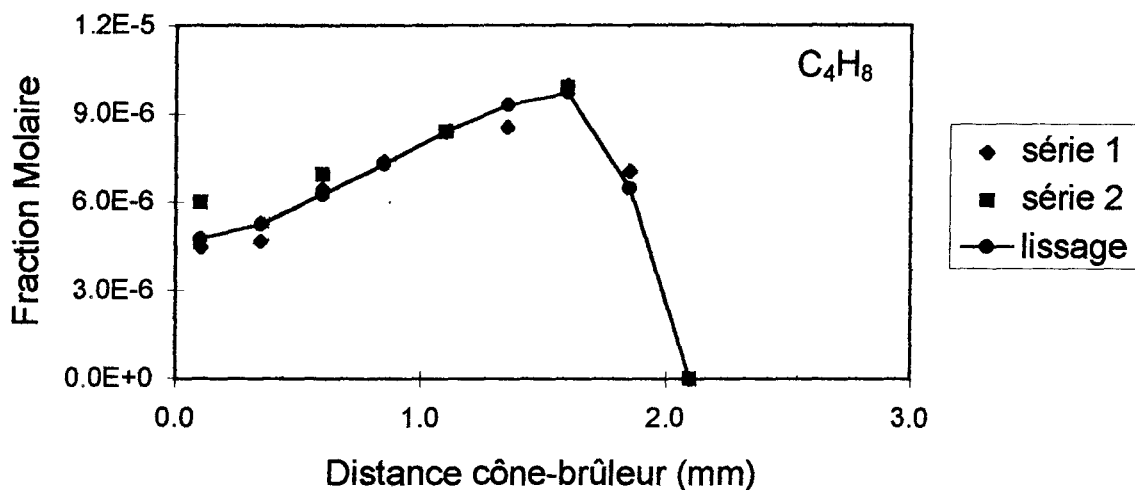


Figure III-5: Exemple de profils de fraction molaire expérimentaux bruts et lissés de C_4H_8 (Flamme gn $\phi = 1$, $P = 300$ Torr).

Dans le cas des espèces stables O_2 , CO , H_2O et CO_2 , l'incertitude calculée à partir de plusieurs séries d'étalonnages est d'environ 5 % sur l'ensemble des flammes étudiées. L'erreur sur les réactifs est de l'ordre de 15 % sauf pour le propane où elle atteint 20 %. Pour les espèces stables C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 et C_4H_8 , elle est de l'ordre de 15 % dans les flammes étudiées à 40 Torr, et de 25 % dans celles étudiées à plus haute pression.

Selon Vandooren et col. (1992), la méthode relative des sections efficaces d'ionisation induit une erreur de l'ordre de 20 % lorsque les espèces stables, qui sont utilisées comme référence pour le calcul des fractions molaires, ont une structure voisine de celle de l'espèce à calibrer (par exemple pour le calibrage de C_2H_5 à partir de C_2H_6 , de CH_3 à partir de CH_4 ou celui de O à partir de O_2). Dans le cas où les espèces ont des structures différentes, Bittner (1981) estime que la fraction molaire réelle peut être différente d'un facteur 2 par rapport à celle calculée. Dans notre cas, en prenant en compte les incertitudes expérimentales, on peut considérer que l'incertitude sur la mesure du radical éthyle et de l'atome d'oxygène est comprise entre 25 % et 40 % selon les flammes. Dans le cas du radical méthyle, elle est plus faible et de l'ordre de 10 %.

L'incertitude sur H , OH et H_2 , par la méthode du pseudo-équilibre, est liée aux incertitudes sur les mesures de température et des espèces O , O_2 et H_2O . On peut considérer que globalement l'incertitude sur ces espèces est de 20%.

II.3.2 - Les réactifs (Figures III-6 et III-7)

On constate que la consommation du méthane (Figure III-6) est plus rapide dans les flammes c1c2, c1c2c3 et gn. Par contre tous les autres réactifs sont totalement consommés à environ 5 mm du brûleur quelle que soit la flamme; on peut donc considérer que la largeur de la zone réactionnelle est peu différente et donc peu affectée par la composition du combustible.

Dans la flamme de gaz naturel (gn), la consommation de l'éthane semble plus lente, l'allure du profil correspondant a une forme inhabituelle caractérisée par un palier jusqu'à environ 3 mm du brûleur qui pourrait s'expliquer par le fait que le formaldéhyde CH_2O interfère avec l'éthane C_2H_6 lors de l'analyse par FM/SM (CH_2O et C_2H_6 ont même masse et des potentiels d'ionisation très proches ($PI_{\text{CH}_2\text{O}} = 10,9 \text{ eV}$; $PI_{\text{C}_2\text{H}_6} = 11,6 \text{ eV}$). Cependant l'analyse chromatographique donne la même allure de profil ce qui exclut cette hypothèse étant donné que par chromatographie les pics de l'éthane et du formaldéhyde sont bien séparés.

La technique FM/SM ne permettant pas de distinguer les signaux relatifs aux isomères du butane (le n-butane et l'iso-butane ont même masse et des potentiels d'ionisation très proches), le signal mesuré par FM/SM à la masse 58 correspond au signal relatif à la somme des deux isomères. De même dans le cas du pentane, le signal mesuré par FM/SM à la masse 72 correspond à la somme des signaux dus à l'iso-pentane et au n-pentane. Toutefois l'analyse chromatographique a permis de faire la distinction et d'étudier les isomères du butane et du pentane (Figure III-7).

Dans le cas de O_2 (Figure III-7), les profils obtenus dans les différentes flammes ont la même allure.

A cause de la diffusion des espèces vers le brûleur, on constate que les fractions molaires des réactifs mesurées au brûleur sont inférieures à leurs fractions molaires initiales (Tableau III-1).

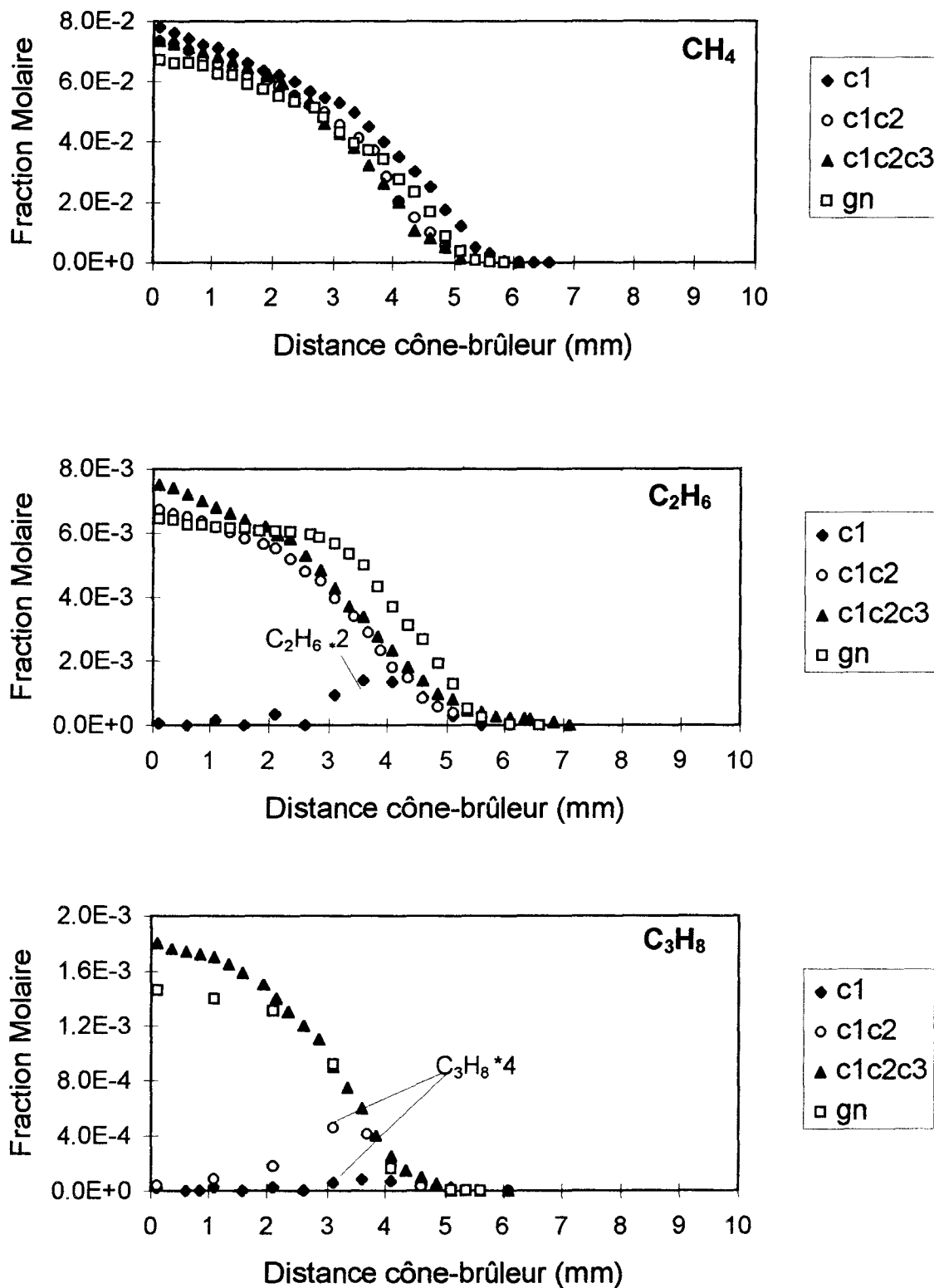


Figure III-6: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de CH_4 , C_2H_6 et C_3H_8 dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ (c1), $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ (c1c2), $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ (c1c2c3) et de gaz naturel (gn) stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

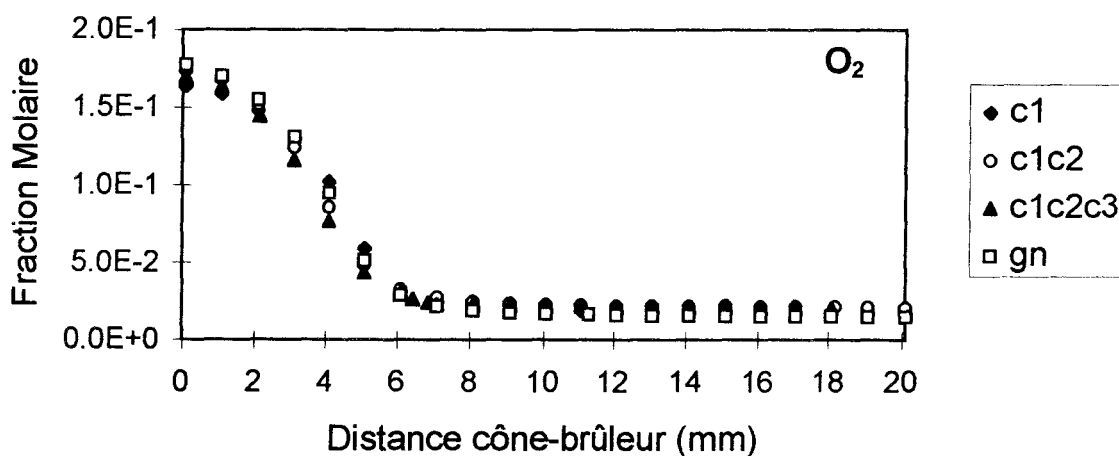
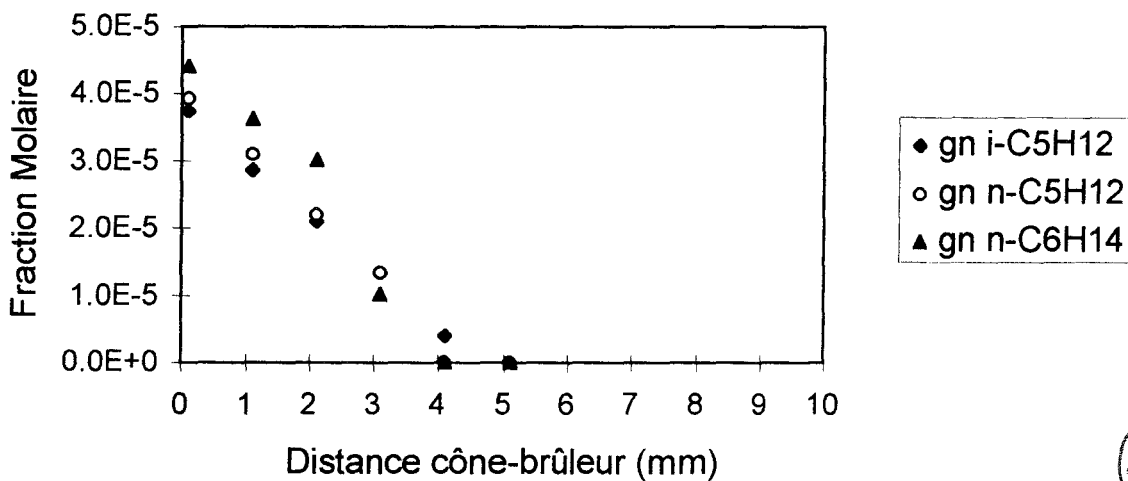
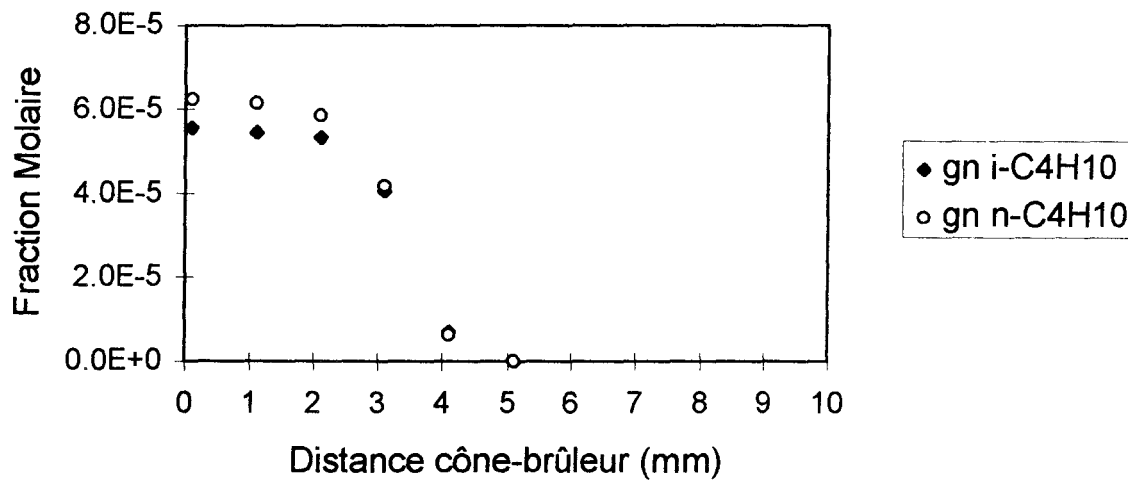


Figure III-7: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de n et $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, n et $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ et O_2 dans les flammes c_1 , c_{1c_2} , $c_{1c_2c_3}$ et gn stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

II.3.3 - Les produits : CO, CO₂, H₂, H₂O (Figures III-8a et III-8b)

Dans le cas de ces espèces, l'analyse par CPG n'a pas été réalisée. On constate que la présence des alcanes autres que le méthane a peu d'influence sur les fractions molaires de ces espèces dans les gaz brûlés sauf pour H₂O et CO₂ (légère augmentation). Par contre dans le front de flamme, on constate, par rapport à la flamme de méthane, un décalage des profils vers le brûleur lorsque le méthane est substitué ce qui augmente de façon importante les fractions molaires de CO et de H₂ au brûleur. Ce décalage met en évidence une augmentation de la réactivité du mélange lorsque le méthane est substitué.

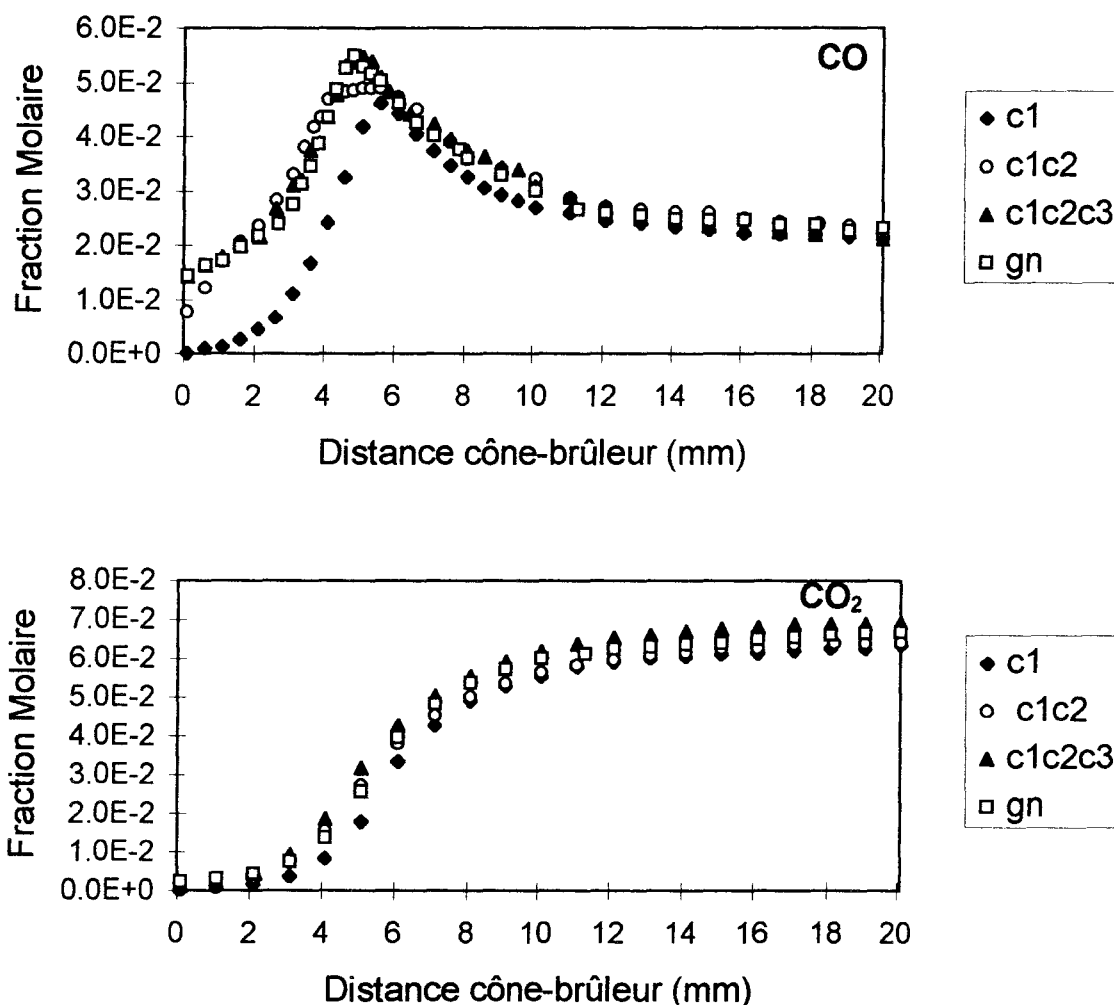


Figure III-8a: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de CO et CO₂ dans les flammes c1, c1c2, c1c2c3, gn stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

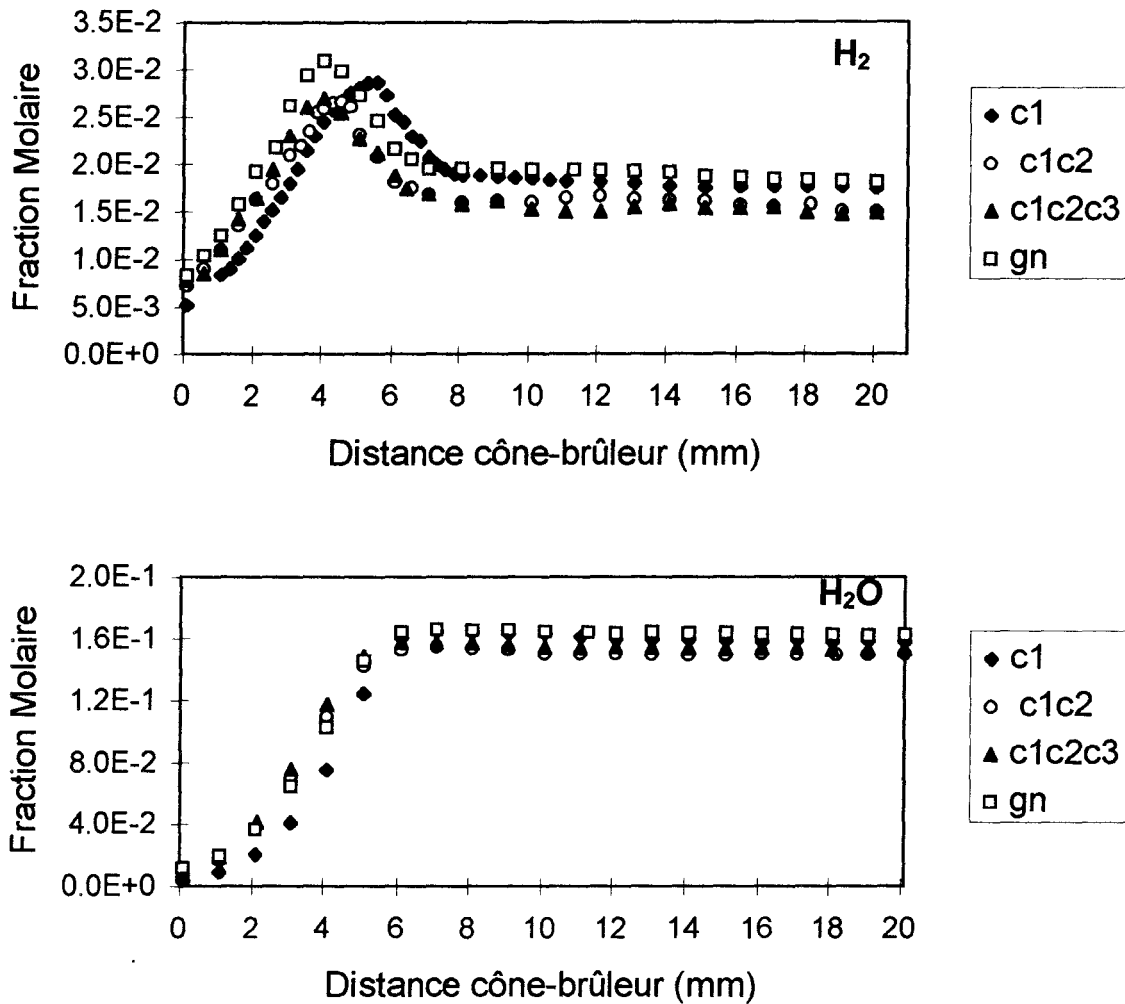


Figure III-8b: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de H₂ et H₂O dans les flammes c1, c1c2, c1c2c3, gn stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

II.3.4 - Les radicaux H, O et OH (Figure III-9)

On constate sur la Figure III-9 que les radicaux sont formés dans le front de flamme. H et OH se forment plus rapidement dans les flammes c1c2, c1c2c3 et gn. A cause de la diffusion et de sa réactivité, l'atome d'hydrogène apparaît dans la flamme (point d'inflexion du profil à environ 5 mm du brûleur) avant le radical OH (point d'inflexion à environ 6 mm du brûleur). Dans le cas de l'atome d'oxygène, il n'est pas possible d'interpréter car son profil n'a pu être mesuré qu'à partir d'environ 5 mm du brûleur (distance à laquelle le méthane est complètement consommé) à cause de l'interférence avec le méthane lors de l'analyse par FM/SM (CH₄ et O ont même masse et des potentiels d'ionisation très proches: $PI_{CH_4} = 12,7$ eV, $PI_O = 13,8$ eV).

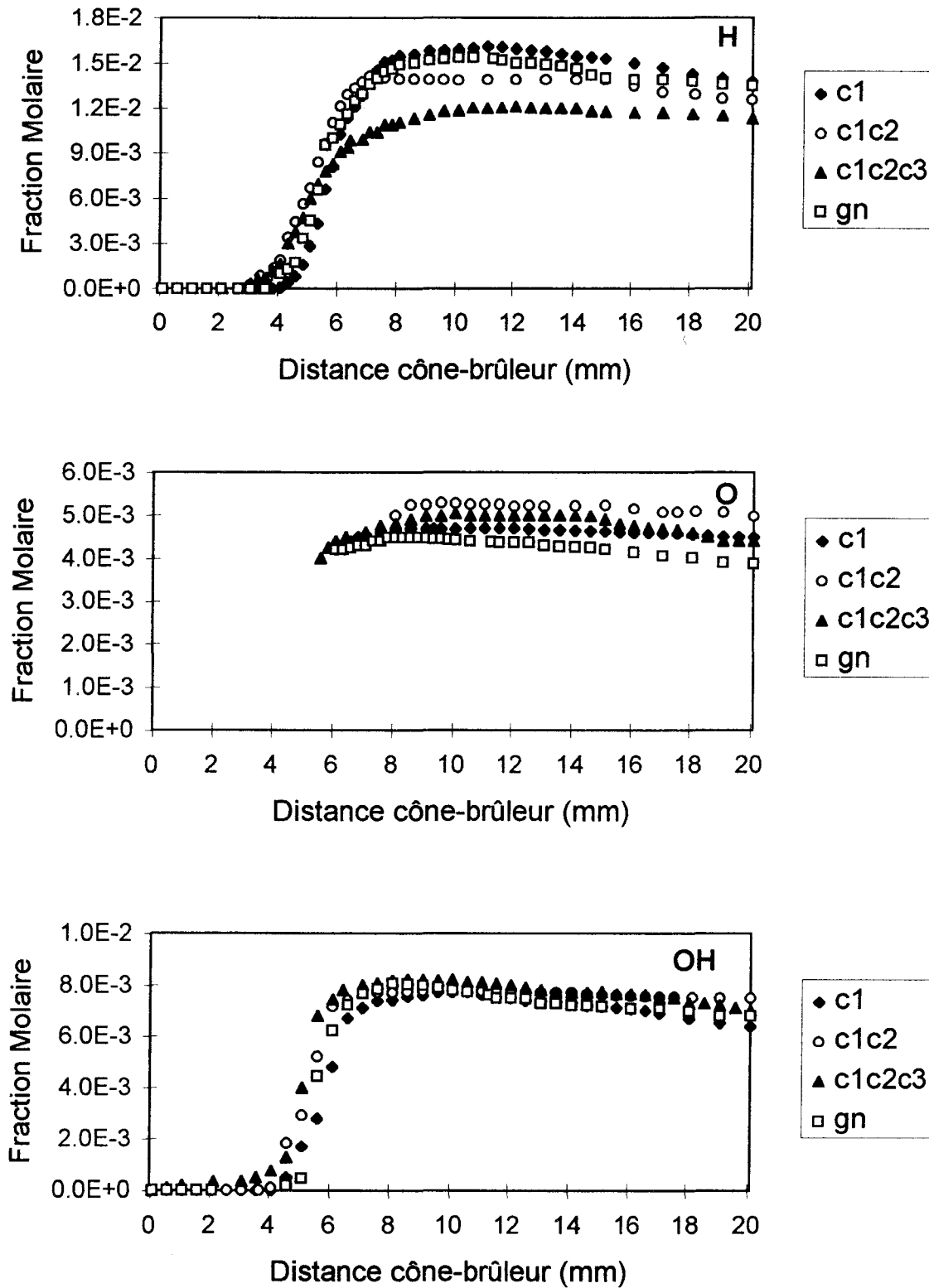


Figure III-9: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de H, O et OH dans les flammes c1, c1c2, c1c2c3, gn stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

Dans les gaz brûlés ($d = 18$ mm), on constate que:

- les fractions molaires de H, O et OH diminuent lorsque le méthane est remplacé par du gaz naturel.
- dans les flammes de méthane-éthane et de méthane-éthane-propane, les fractions molaires de O et OH sont plus importantes (environ 10 %) que dans les flammes de méthane et de gaz naturel.

En conclusion, on peut donc considérer que, excepté un décalage des profils vers le brûleur, la nature du combustible n'a pas d'effet significatif sur les radicaux H, O et OH.

II.3.5 - Les intermédiaires (Tableau III-3, Figures III-10 et III-11)

Par rapport à la flamme de méthane, on constate un décalage d'environ 1 mm vers le brûleur des maxima des profils de fraction molaire des intermédiaires hydrocarbonés dans les autres flammes. Ce décalage est principalement dû à l'éthane puisqu'il n'est pas plus important dans les flammes c1c2c3 et gn. Dans ces conditions on observe la formation d'éthylène et de propène (Figures III-10 et III-11) dans les flammes c1c2, c1c2c3 et gn et de propane dans la flamme c1c2 (Figure III-6) au brûleur .

L'autre effet très significatif observé est une augmentation importante des fractions molaires maximales de ces intermédiaires lorsqu'une partie du méthane est substituée. Cette augmentation est directement liée à la complexité du mélange combustible (Tableau III-3). Ainsi lorsqu'on passe de la flamme de méthane à celle de gaz naturel, on observe une augmentation d'un facteur 2 dans le cas du radical méthyle et de l'acétylène, d'un facteur 5 dans le cas de l'éthylène et d'un facteur 20 pour le propène.

Ces différents aspects liés à une augmentation de la réactivité des flammes à cause de la présence d'alcanes en C2 à C6 dans la composition du gaz naturel seront discutés dans le chapitre V au moyen de l'analyse cinétique des voies réactionnelles mises en jeu dans le mécanisme de combustion.

Flamme/ Espèces	Méthane	Méthane-Ethane	Méthane-Ethane- Propane	Gaz Naturel
C ₂ H ₂	1,25 10 ⁻⁴	1,95 10 ⁻⁴	2,54 10 ⁻⁴	2,97 10 ⁻⁴
C ₂ H ₄	2,94 10 ⁻⁴	1,22 10 ⁻³	1,32 10 ⁻³	1,53 10 ⁻³
C ₂ H ₅	/	6,95 10 ⁻⁵	1,17 10 ⁻⁴	1,20 10 ⁻⁴
C ₂ H ₆	7,00 10 ⁻⁴	/	/	/
C ₃ H ₆	4,80 10 ⁻⁶	2,15 10 ⁻⁵	8,26 10 ⁻⁵	9,30 10 ⁻⁵
C ₃ H ₈	2,00 10 ⁻⁵	1,20 10 ⁻⁴	/	/
CH ₃	4,15 10 ⁻³	6,20 10 ⁻³	5,00 10 ⁻³	8,30 10 ⁻³
HCO	1,05 10 ⁻⁴	/	/	/
CH ₂ O	3,46 10 ⁻³	/	/	/

Tableau III-3: Fractions molaires expérimentales maximales des espèces intermédiaires obtenues dans les flammes c1, c1c2, c1c2c3, gn stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

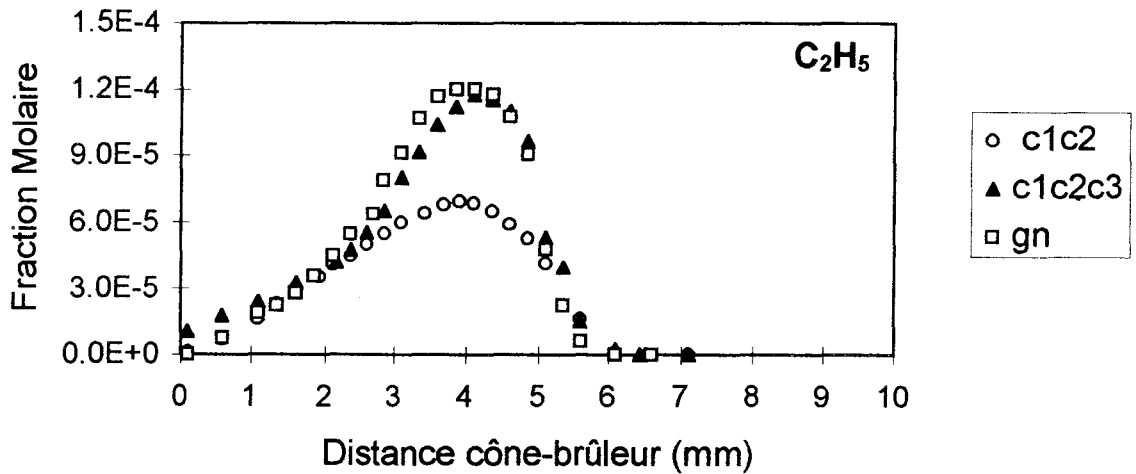
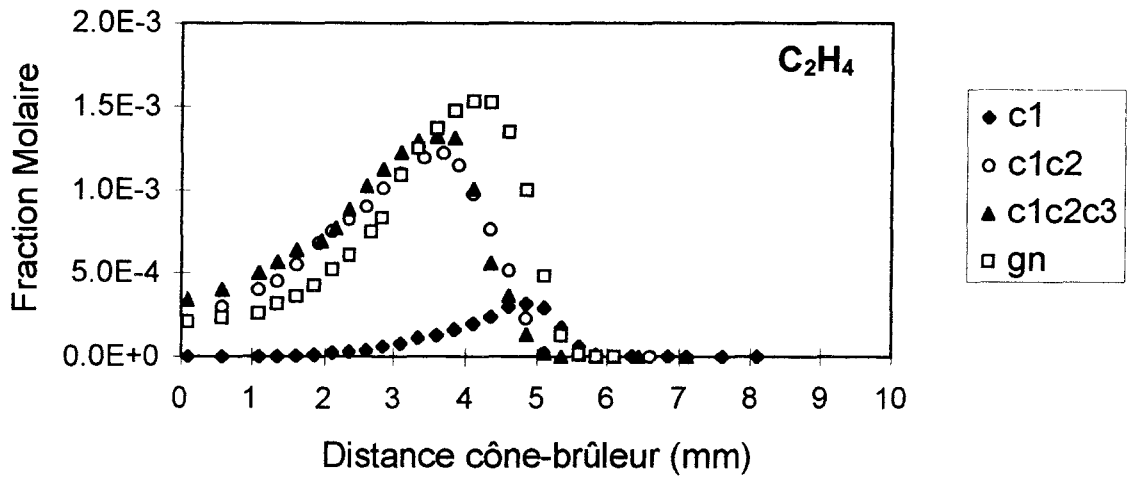
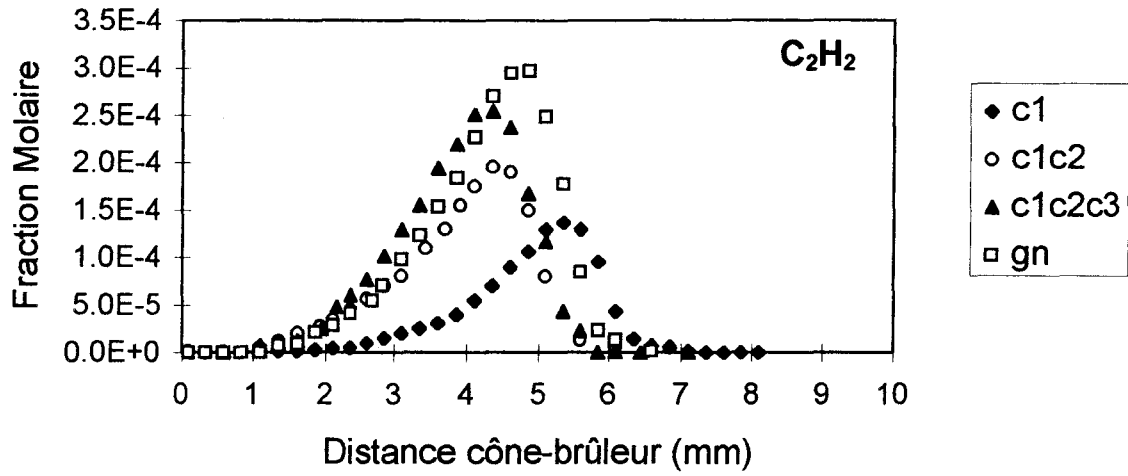


Figure III-10: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₅ dans les flammes c1, c1c2, c1c2c3, gn stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

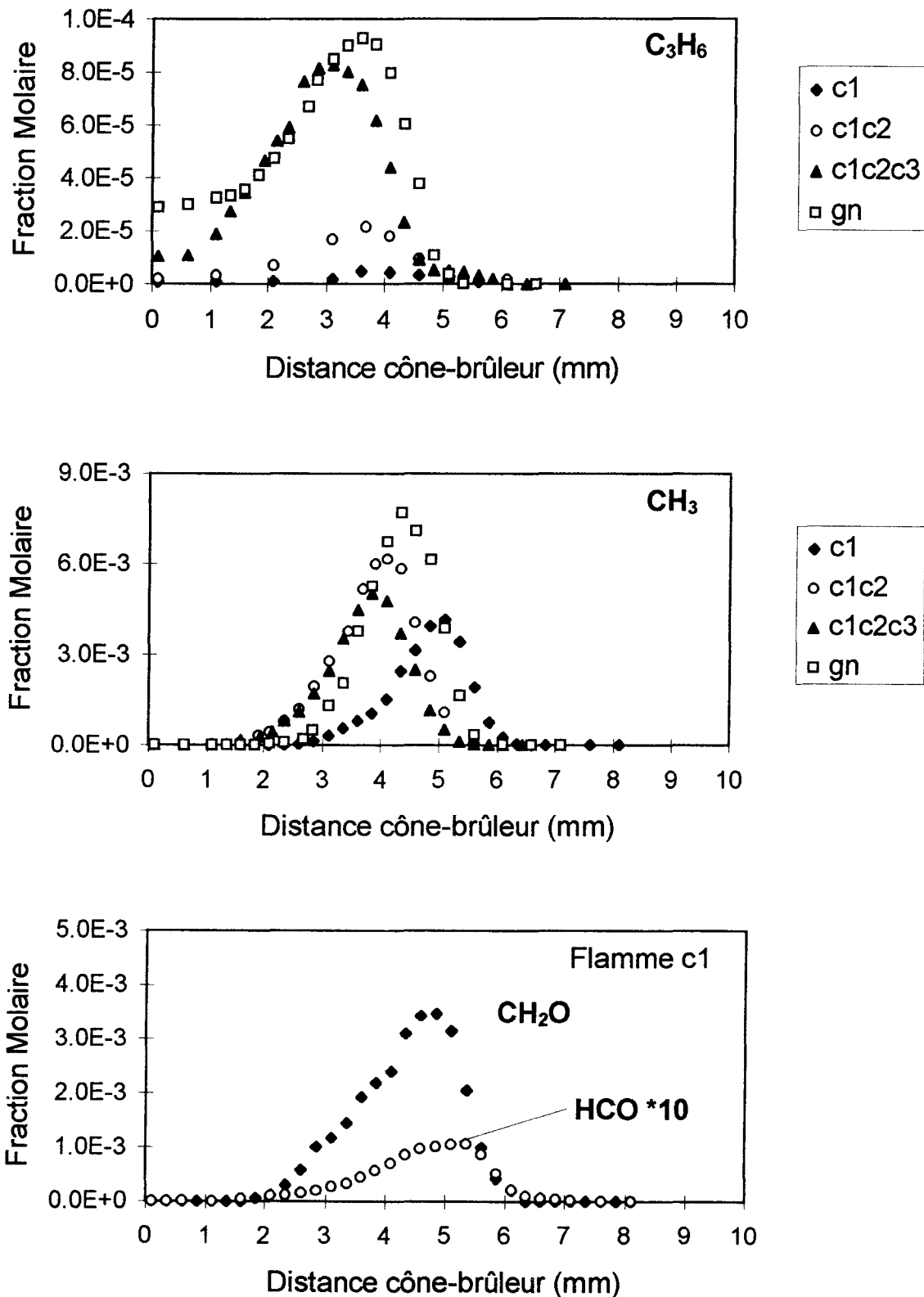


Figure III-11: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de C₃H₆ et CH₃ dans les flammes c1, c1c2, c1c2c3, gn et profils de fraction molaire expérimentaux lissés du radical formyle HCO et du formaldéhyde CH₂O obtenus dans la flamme CH₄/O₂/Ar ($\phi = 1$; $P = 40$ Torr).

III. FLAMMES DE GAZ NATUREL: INFLUENCE DE LA RICHESSE

III.1 - Conditions initiales d'analyse des flammes

Pour étudier l'influence de la richesse de la flamme de gaz naturel, nous avons choisi de diminuer la dilution du mélange (59% d'argon). De plus, pour des raisons de stabilité de la flamme riche, l'étude a été réalisée à une pression plus élevée égale à 80 Torr.

Les conditions initiales d'analyse des différentes flammes sont présentées dans le Tableau III-4. Trois richesses ont été envisagées : $\phi = 0,5$; 1 et 1,3. Toutes les flammes ont été étudiées avec la même dilution (59%Ar), avec la même vitesse d'écoulement ($v_0 = 2,33$ cm/s à pression atmosphérique) et à la même pression (80 Torr).

Flamme de gaz naturel			
	Pauvre	Stoechiométrique	Riche
Richesse	0,5	1	1,3
CH ₄	6,66 10 ⁻²	1,13 10 ⁻¹	1,34 10 ⁻¹
C ₂ H ₆	7,15 10 ⁻³	1,2 10 ⁻²	1,45 10 ⁻²
C ₃ H ₈	1,39 10 ⁻³	2,34 10 ⁻³	2,83 10 ⁻³
i-C ₄ H ₁₀	4,83 10 ⁻⁵	8,16 10 ⁻⁵	1,03 10 ⁻⁴
n-C ₄ H ₁₀	6,42 10 ⁻⁵	1,08 10 ⁻⁴	1,38 10 ⁻⁴
i-C ₅ H ₁₂	3,74 10 ⁻⁵	6,31 10 ⁻⁵	7,46 10 ⁻⁵
n-C ₅ H ₁₂	3,74 10 ⁻⁵	6,31 10 ⁻⁵	7,47 10 ⁻⁵
n-C ₆ H ₁₄	3,77 10 ⁻⁵	6,37 10 ⁻⁵	7,5 10 ⁻⁵
O ₂	3,34 10 ⁻¹	2,82 10 ⁻¹	2,58 10 ⁻¹
Ar	59 10 ⁻²	59 10 ⁻²	59 10 ⁻²
Débit total (l/h)	322,71	322,71	322,71

Tableau III-4: Conditions initiales d'étude de l'influence de la richesse de la flamme de gaz naturel.

III.2 - Profils de température

Les profils de température expérimentaux (6 séries de mesure) des trois flammes sont présentés sur la Figure III-12 et comparés sur la Figure III-13. Les différentes séries mettent en évidence la dispersion des valeurs et l'incertitude sur la mesure. Dans le front de flamme, l'incertitude est de l'ordre de 100 K alors que dans les gaz brûlés elle n'est plus que d'environ 70 K. Les températures maximales ainsi que les températures mesurées et adiabatiques obtenues dans les gaz brûlés sont données dans le Tableau III-5.

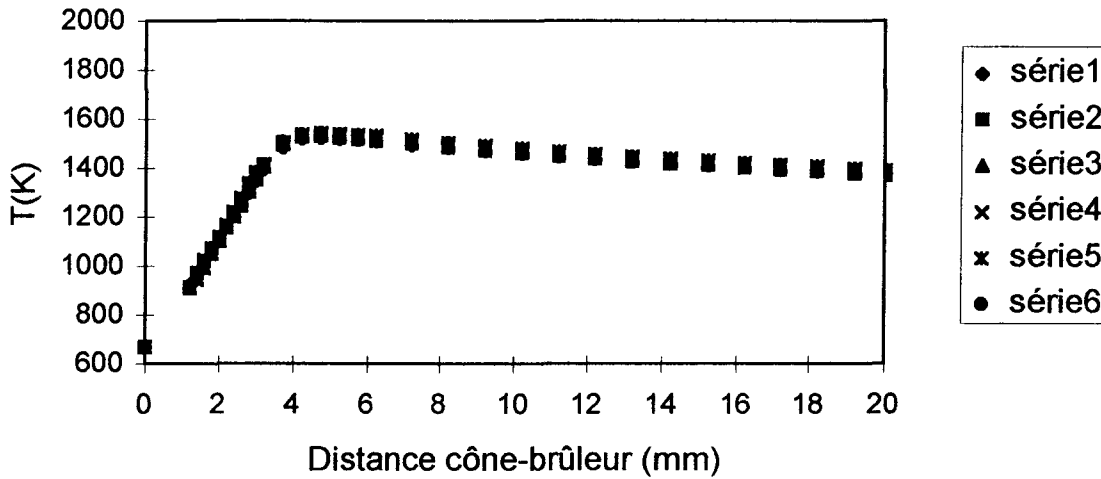
Nous constatons que la flamme de gaz naturel stoechiométrique est plus réactive que les autres flammes. La température maximale est obtenue plus rapidement dans la flamme stoechiométrique à environ 4 mm du brûleur, alors que dans les flammes pauvre et riche elle est atteinte respectivement à 4,5 mm et 5 mm du brûleur. La température se stabilise ensuite puis elle décroît légèrement à cause des pertes de chaleur aux parois de l'enceinte de combustion.

Dans les gaz brûlés (Tableau III-5) la température la plus élevée (1662 K à 18 mm du brûleur) est obtenue pour la flamme stoechiométrique qui est la plus chaude, puis la flamme riche (1582 K) et enfin la flamme pauvre (1394 K). La même évolution est obtenue avec la température adiabatique, cependant les écarts de température entre les différentes flammes sont moins importants.

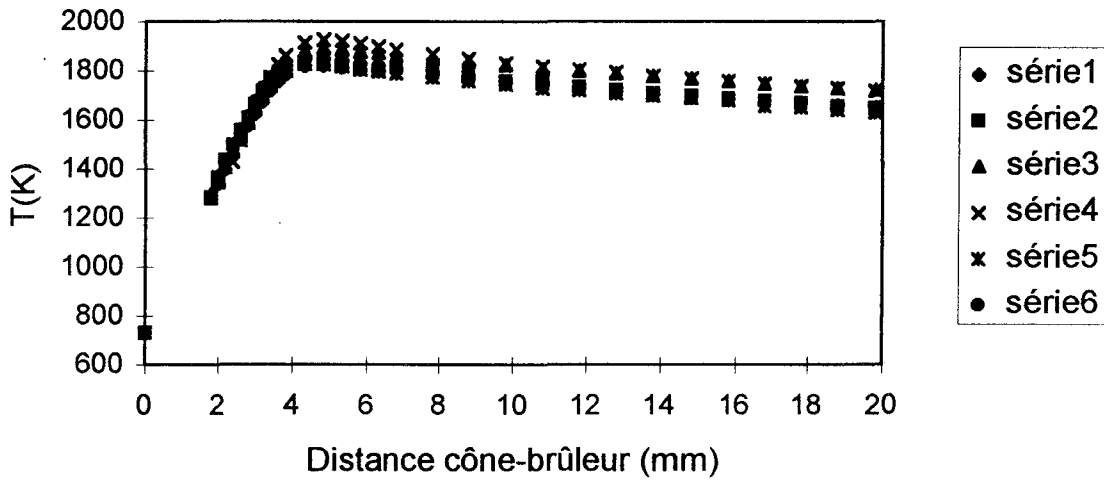
Flamme gn	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 1,3$
T(K) maximale	1534	1832	1712
T(K) gaz brûlés (d=18 mm)	1394	1662	1582
T(K) adiabatique (d=18 mm)	1853	1980	1972

Tableau III-5: Températures maximales, des gaz brûlés et adiabatiques obtenues dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5; 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

Flamme de gaz naturel pauvre - $\phi = 0,5$ - $P = 80$ Torr



Flamme de gaz naturel stoechiométrique - $\phi = 1$ - $P = 80$ Torr



Flamme de gaz naturel riche - $\phi = 1,3$ - $P = 80$ Torr

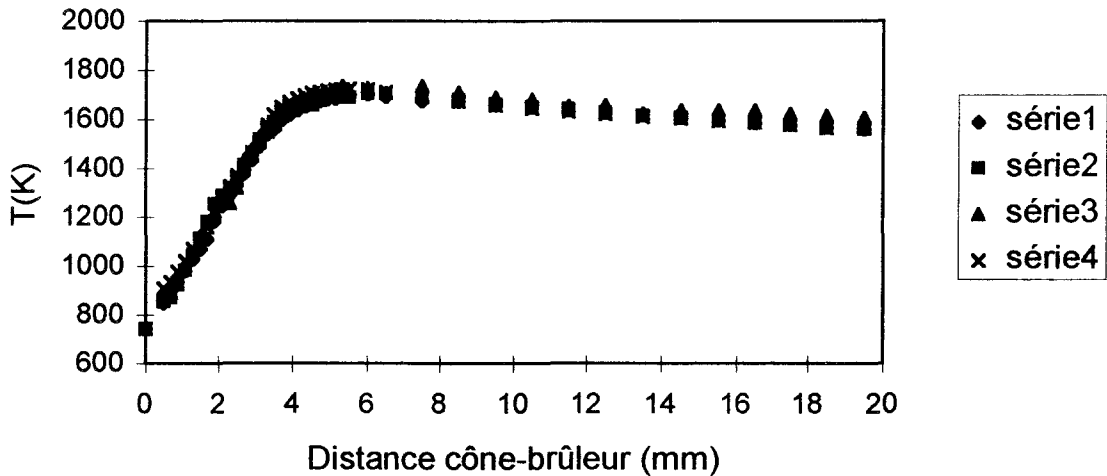


Figure III-12: Profils de température expérimentaux obtenus dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

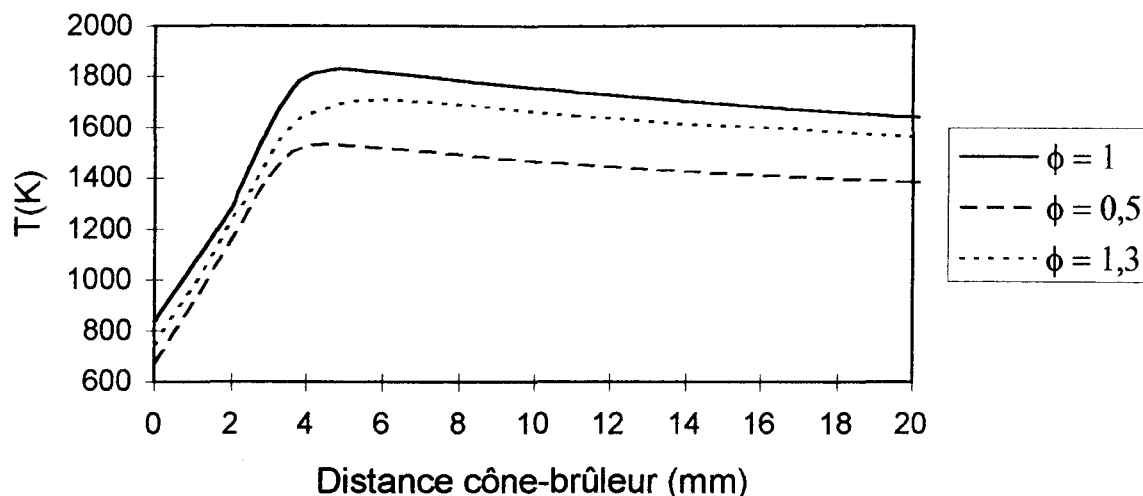


Figure III-13: Comparaison des profils de température obtenus dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

III.3 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux

Les profils de fraction molaire des réactifs ($\phi = 0,5; 1; 1,3$) et des intermédiaires ($\phi = 1$) ont été obtenus par CPG et par FM/SM. Par contre le butène et le n-hexane ont été mesurés uniquement par CPG à cause du manque de la sensibilité de la technique FM/SM dans ce cas.

Les profils de fraction molaire expérimentaux lissés des réactifs (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , n et i- C_4H_{10} , n et i- C_5H_{12} , n- C_6H_{14} , O_2), des produits (CO , CO_2 , H_2 , H_2O), des radicaux (H , O , OH) et des intermédiaires (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_3H_6 , C_4H_8 , CH_3) obtenus dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr) sont comparés sur les Figures III-14 à III-16 et III-18 à III-23.

III.3.1- Les réactifs (Figures III-14 à III-16)

Les isomères du butane et du pentane ont pu être mesurés séparément par CPG, alors que l'analyse par FM/SM aux masses 58 et 72 respectivement ne permettait pas de les distinguer.

On constate que dans la flamme pauvre, moins réactive, la consommation des réactifs est plus lente que dans les autres flammes.

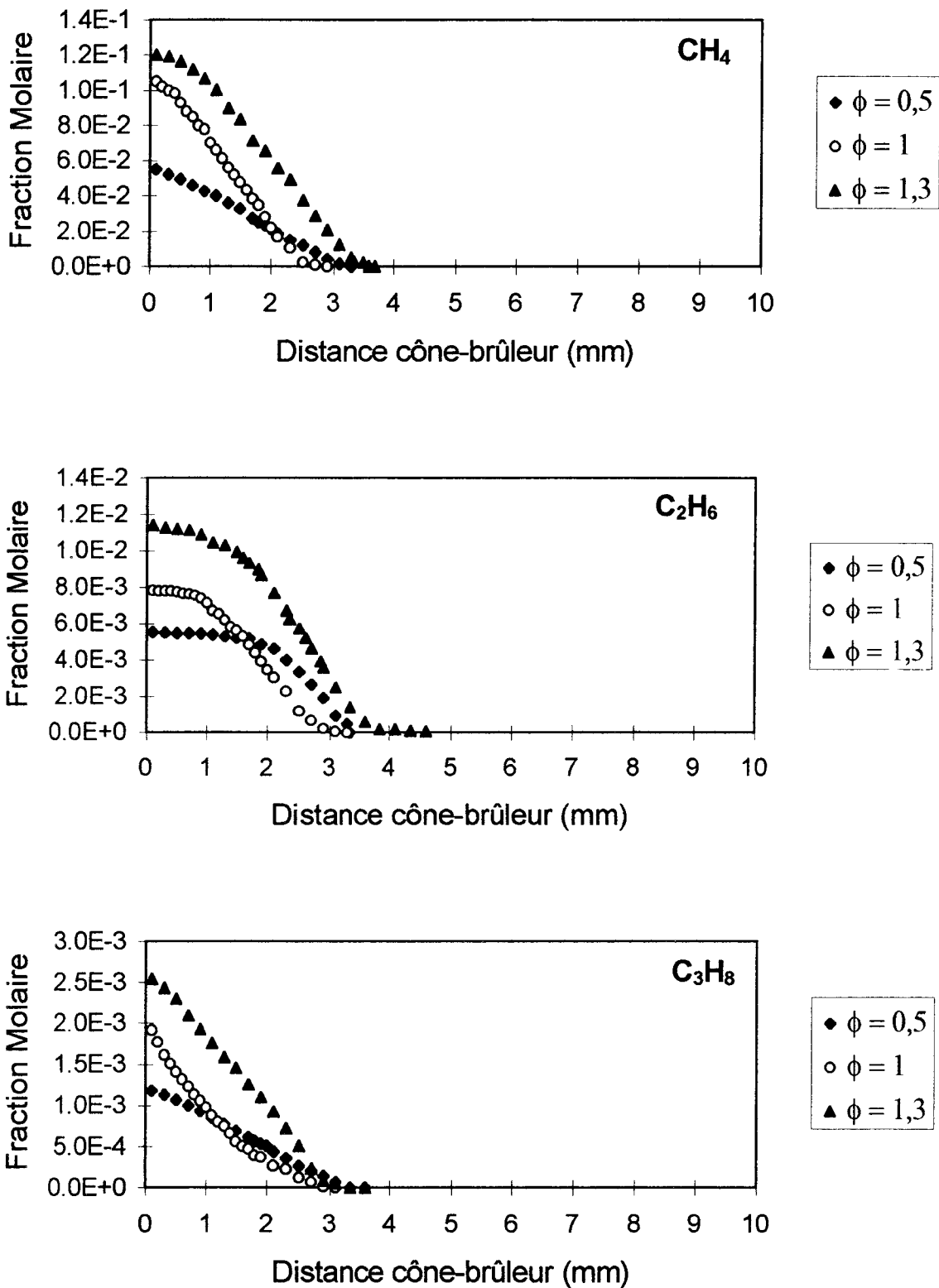


Figure III-14: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de CH_4 , C_2H_6 et C_3H_8 dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

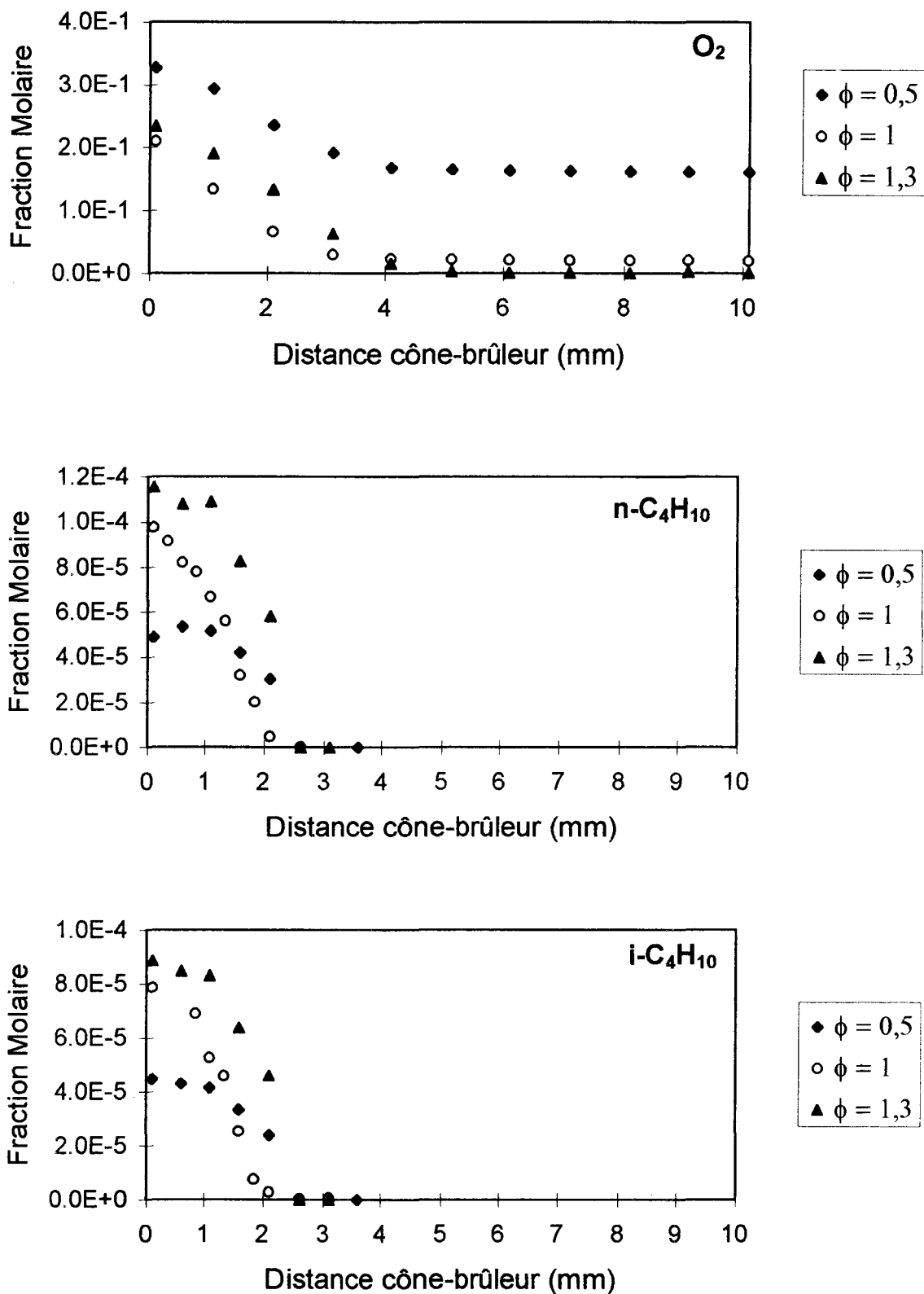


Figure III-15: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de O_2 , $n-C_4H_{10}$ et $i-C_4H_{10}$ dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

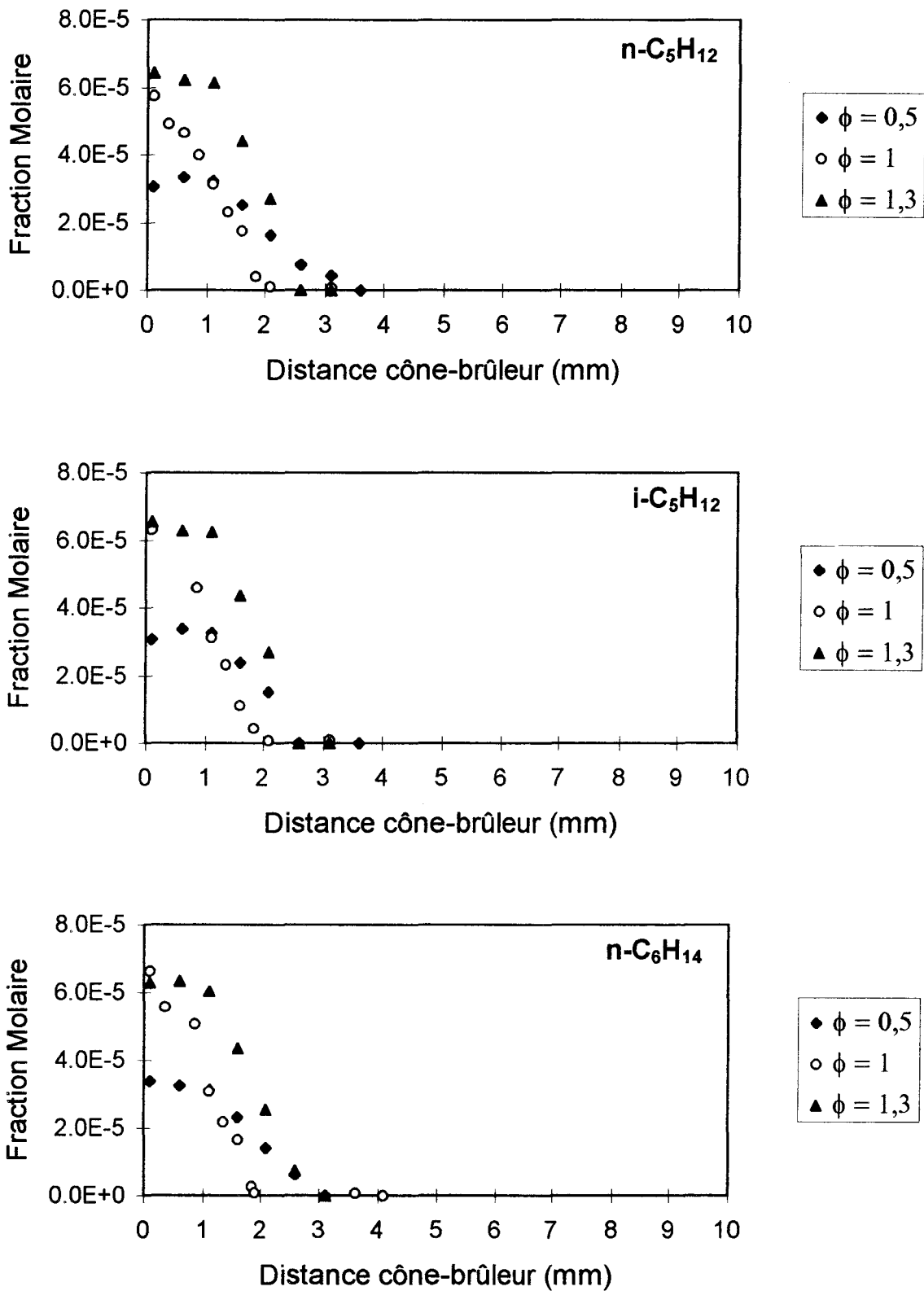


Figure III-16: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ et $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

III.3.2 - Problèmes de fragmentation

La comparaison des profils de fraction molaire des réactifs obtenus par CPG et par FM/SM (chapitre II, paragraphe III.4) a mis en évidence des désaccords importants près de la surface du brûleur principalement dans le cas du propane, du butane et du pentane. Dans le Tableau III-6, nous avons reporté les fractions molaires de CH₄, C₂H₆, C₃H₈, n et i-C₄H₁₀, n et i-C₅H₁₂ mesurées près de la surface du brûleur en utilisant les deux techniques. Le Tableau III-7 donne les rapports entre ces fractions molaires dans d'autres conditions expérimentales à différentes richesses et pressions.

Flamme gaz naturel						
Espèces	$\phi = 0,5$		$\phi = 1$		$\phi = 1,3$	
	FM/SM	CPG	FM/SM	CPG	FM/SM	CPG
CH ₄	5,51 10 ⁻²	5,27 10 ⁻²	1,05 10 ⁻¹	9,26 10 ⁻²	1,34 10 ⁻¹	1,13 10 ⁻¹
C ₂ H ₆	5,22 10 ⁻³	5,9 10 ⁻³	7,83 10 ⁻³	9,35 10 ⁻³	1,14 10 ⁻²	1,28 10 ⁻²
C ₃ H ₈	6,98 10 ⁻⁴	1,18 10 ⁻³	1,09 10 ⁻³	1,93 10 ⁻³	1,51 10 ⁻³	2,51 10 ⁻³
n-C ₄ H ₁₀	6 10 ⁻⁵	5,34 10 ⁻⁵	6,07 10 ⁻⁵	9,77 10 ⁻⁵	1,05 10 ⁻⁴	1,15 10 ⁻⁴
i-C ₄ H ₁₀		4,31 10 ⁻⁵		7,87 10 ⁻⁵		8,87 10 ⁻⁵
n-C ₅ H ₁₂	2,11 10 ⁻⁵	3,3 10 ⁻⁵	2,37 10 ⁻⁵	6,2 10 ⁻⁵	4,75 10 ⁻⁵	6,42 10 ⁻⁵
i-C ₅ H ₁₂		3,4 10 ⁻⁵		5,75 10 ⁻⁵		6,55 10 ⁻⁵

Tableau III-6: Fractions molaires au brûleur des réactifs obtenus dans le cas des flammes de gaz naturel de richesse 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

Flamme de gaz naturel	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀ + i-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂ + i-C ₅ H ₁₂
$\phi = 1, P = 40$ Torr	1,2	1,5	1,6	1,8
$\phi = 0,5, P = 80$ Torr	1,1	1,7	1,6	3,2
$\phi = 1, P = 80$ Torr	1,2	1,8	2,9	5
$\phi = 1,3, P = 80$ Torr	1,2	1,7	2	2,7
$\phi = 1, P = 150$ Torr	1	1,4	1,4	2
Valeurs Moyennes	1,1	1,6	1,9	2,9

Tableau III-7: Rapport entre les fractions molaires des réactifs au brûleur obtenues par CPG et FM/SM.

On constate que les fractions molaires du méthane sont quasiment les mêmes quelle que soit la technique expérimentale utilisée. Par contre dans le cas des alcanes lourds tels que C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} et C_5H_{12} on observe un désaccord entre les deux mesures et cette différence augmente avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcane.

Ces différences pourraient s'expliquer par des problèmes de fragmentation des alcanes lourds dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse principalement liés au nombre d'atomes de carbone constitutif de l'espèce.

Les probabilités de former plusieurs ions dépendent de l'énergie vibrationnelle de l'ion parent immédiatement après l'impact électronique. Cette énergie est la somme de l'énergie vibrationnelle initiale avant l'impact et de l'énergie vibrationnelle d'excitation reçue pendant l'impact électronique. Comme l'énergie vibrationnelle initiale est une fonction de la température des gaz, une molécule A se trouve excitée thermiquement puis, avec l'énergie vibrationnelle d'excitation, l'ion créé peut correspondre à un ion A'^+ , différent de l'ion que l'on veut étudier. Ce phénomène n'est possible que par le chevauchement des niveaux vibrationnels des courbes de potentiel. Un schéma décrivant le processus est donné sur la Figure III-17. Cet effet de fragmentation a été vérifié en étudiant les spectres de masse des espèces correspondantes respectivement dans la flamme de gaz naturel allumée près du brûleur, et dans le mélange initial de la même flamme non allumée. Les deux spectres de masse obtenus sont présentés sur la Figure III-18. On constate que les signaux relatifs aux pics moléculaires du butane ($M=58$), du pentane ($M=72$) et de l'hexane ($M=86$) obtenus dans le mélange à froid sont beaucoup plus importants que ceux obtenus à proximité du brûleur dans la flamme. Même si ces espèces sont consommées au brûleur, leur consommation n'engendrerait pas une baisse du signal aussi importante.

Walravens (1993) a également observé ce phénomène dans une flamme d'hydrogèneensemencée d'une faible quantité de butane. Il a étudié l'influence de la température sur les problèmes de fragmentation des hydrocarbures tels que C_4H_{10} , C_3H_8 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 . Dans le cas du butane, Walravens a montré qu'il fallait notamment étalonner le butane avec le pic parent, à la masse 43, pic le moins perturbé par la température. D'autres auteurs (Douté, 1995; Knuth, 1995) ont également observé le même type de comportement dans la source d'ionisation.

Dans notre cas, la complexité du mélange ne nous a pas permis d'étalonner le propane, le butane et le pentane à partir de l'ion parent car leurs pics parents sont confondus. Les profils relatifs obtenus par FM/SM et par CPG ont été comparés et deux exemples sont donnés sur la Figure III-19: on constate que les deux profils sont similaires. Dans ces conditions, pour obtenir un profil quantitatif en fraction molaire, l'étalonnage a été effectué par CPG à partir de mélanges étalons. Les profils sont lissés en prenant en compte les profils relatifs obtenus à la fois par CPG et par FM/SM.

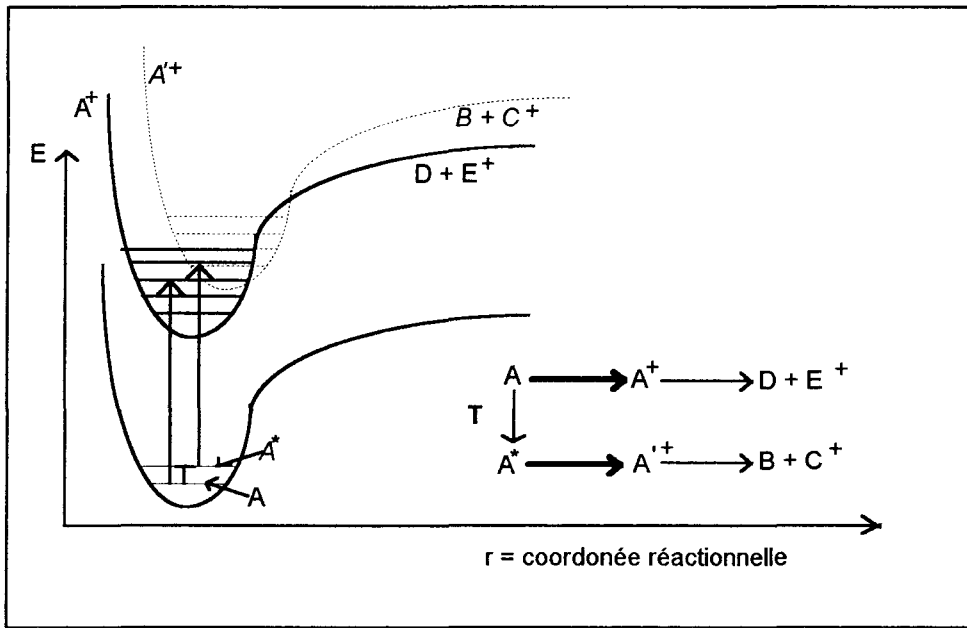
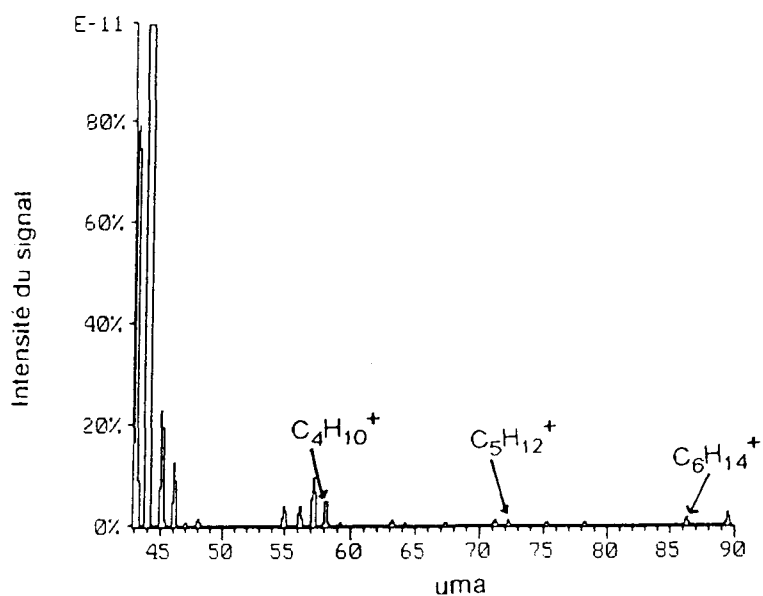


Figure III-17: Courbes de potentiel de Lennard-Jones qui illustrent l'instabilité des ions lourds d'alcanes excités thermiquement (Walravens, 1993).

Flamme allumée (distance cône-brûleur \approx 0mm)



Mélange initial froid (flamme non allumée)

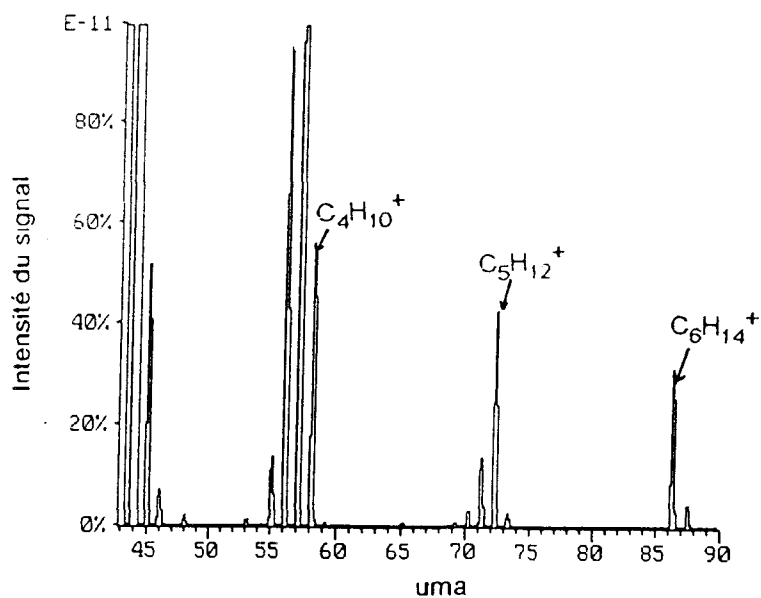


Figure III-18: Spectres de masse obtenus au brûleur dans la flamme de gaz naturel ($\phi = 1$, $P = 80$ Torr) et dans le mélange initial non allumé.

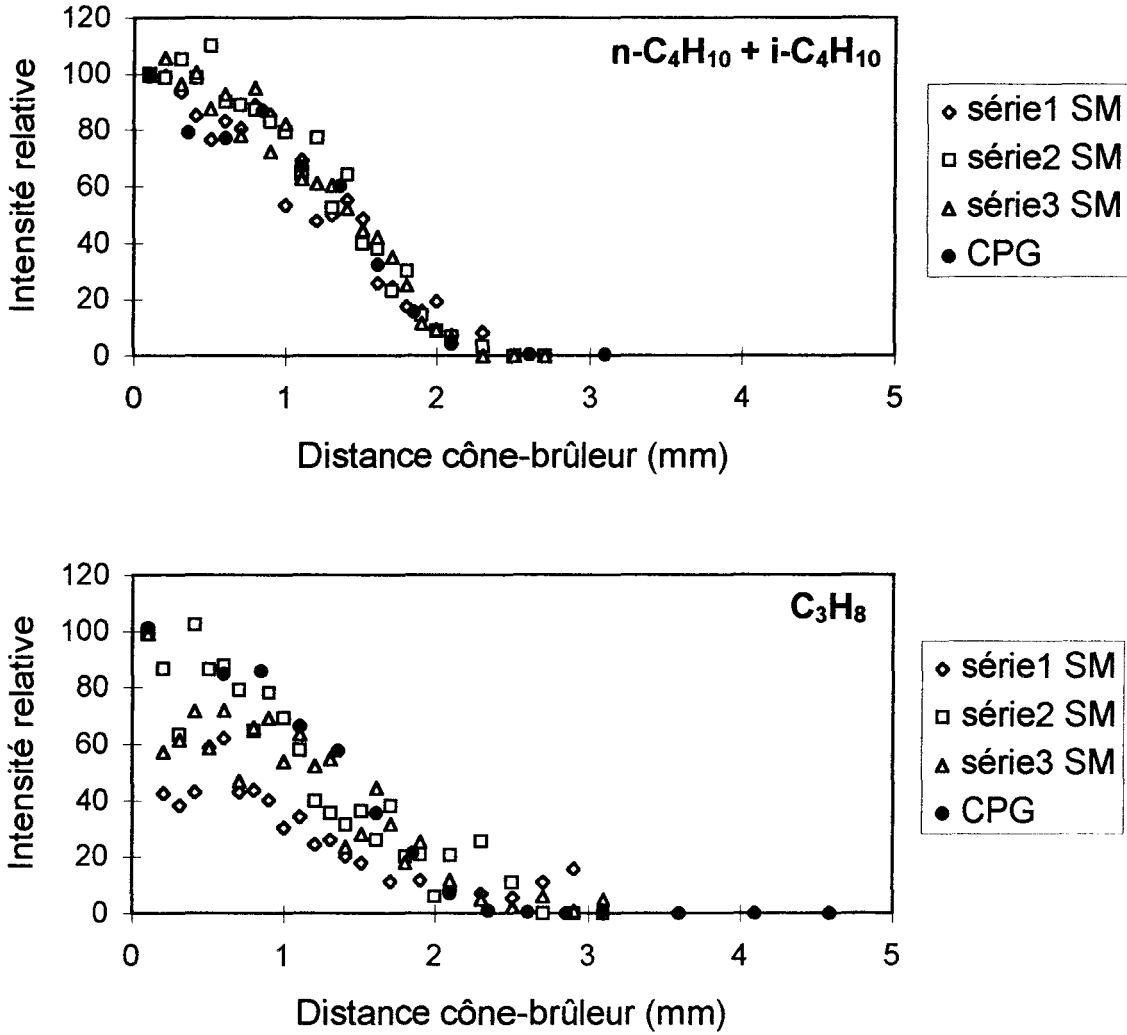


Figure III-19: Profils relatifs du butane et du propane obtenus par FM/SM (SM) et par CPG dans la flamme de gaz naturel stoechiométrique stabilisée à 80 Torr.

III.3.3 - Les produits CO , CO_2 , H_2 , H_2O (Tableau III-8, Figure III-20a et III-20b)

On constate que, dans les gaz brûlés, les fractions molaires de H_2 et CO augmentent avec la richesse alors que celles de CO_2 et H_2O passent par un maximum dans la flamme stoechiométrique.

Flamme de gaz naturel			
Espèces	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 1,3$
CO	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$7,00 \cdot 10^{-2}$
CO ₂	$7,94 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	$7,89 \cdot 10^{-2}$
H ₂	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$
H ₂ O	$1,56 \cdot 10^{-1}$	$2,39 \cdot 10^{-1}$	$2,22 \cdot 10^{-1}$

Tableau III-8: Fractions molaires des CO, CO₂, H₂ et H₂O dans les gaz brûlés (d= 18 mm) obtenues dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

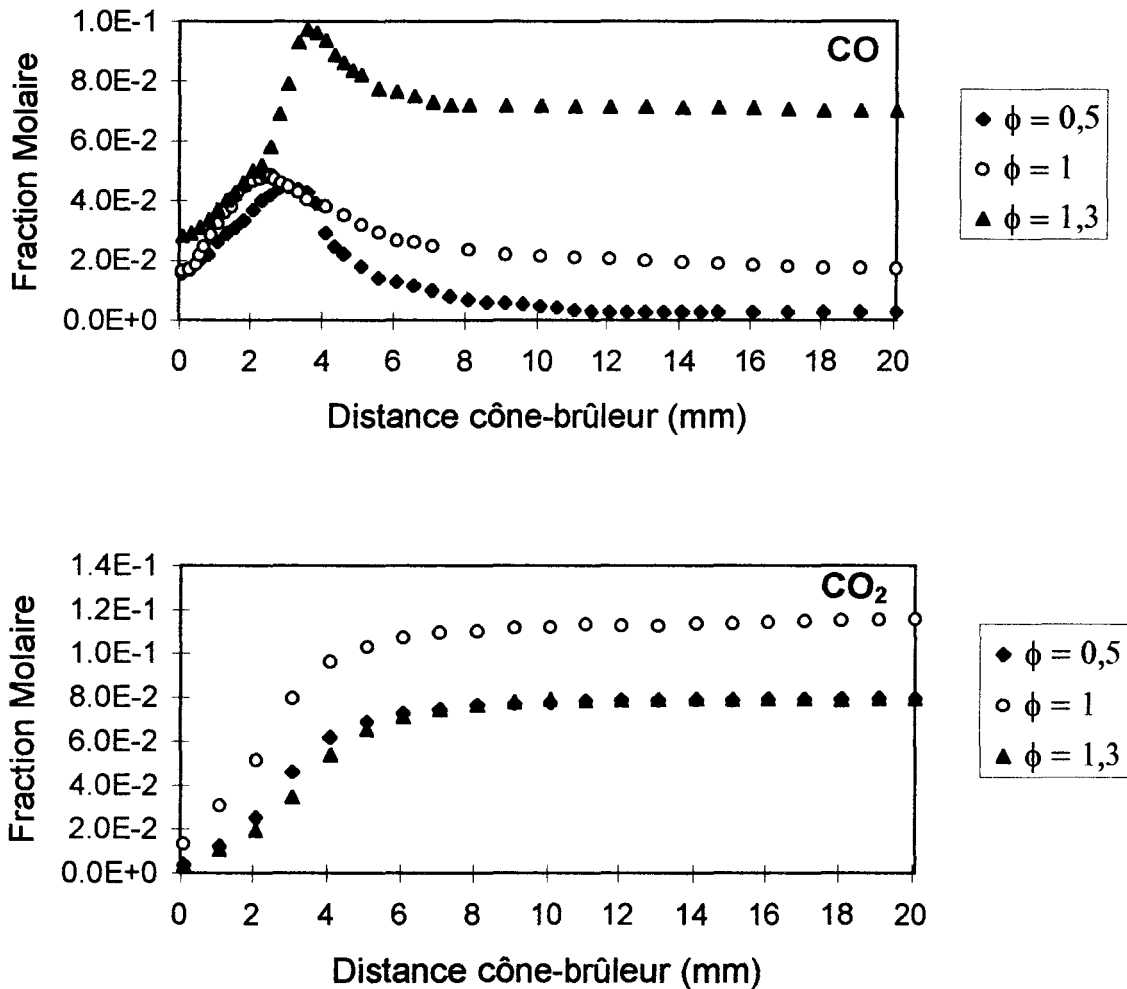


Figure III-20a: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de CO et CO₂ dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

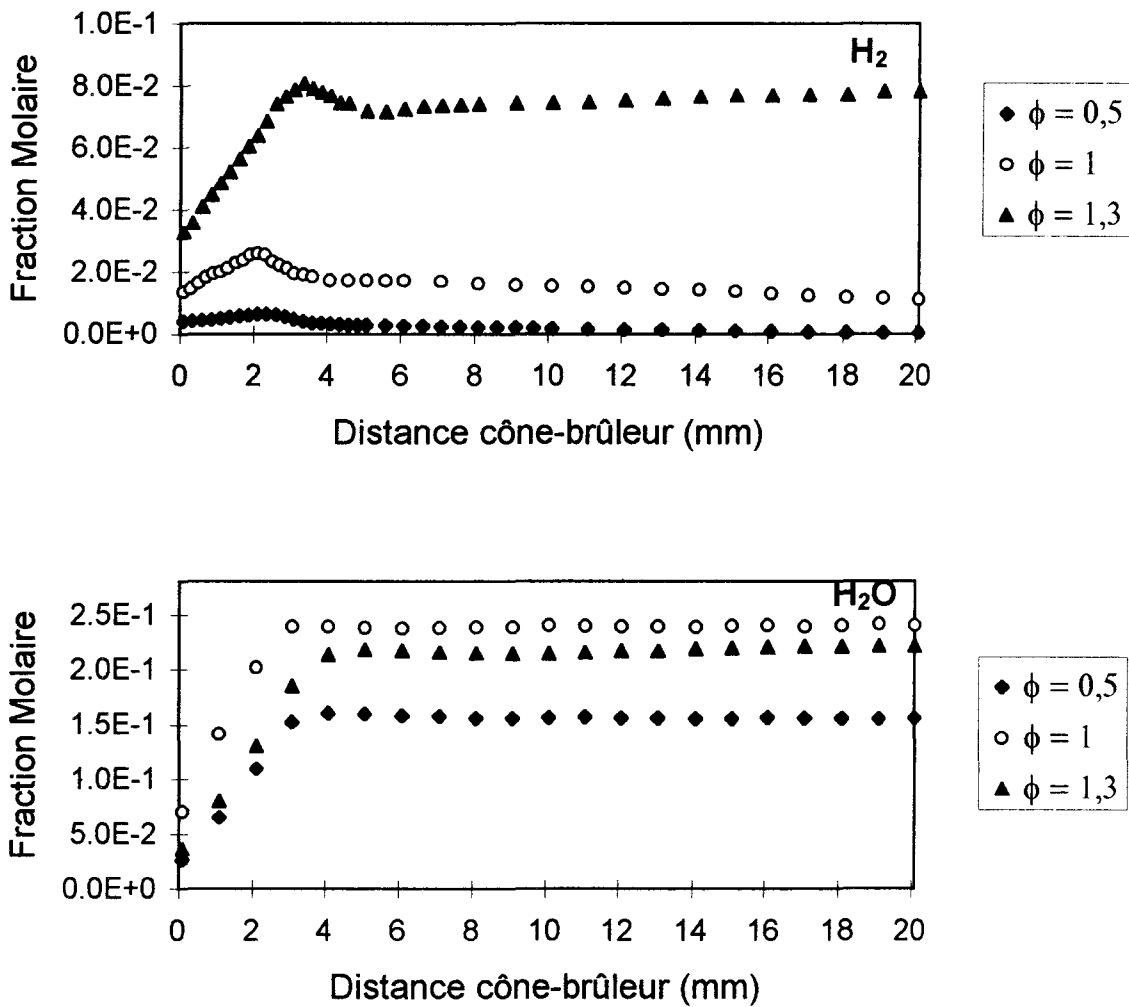


Figure III-20b: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de H_2 et H_2O obtenus dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

III.3.4 - Les radicaux H, O et OH (Figure III-21, Tableau III-9)

La Figure III-21 montre que les radicaux sont plus rapidement formés dans la flamme stoechiométrique. On constate également (Tableau III-9) que les fractions molaires maximale et dans les gaz brûlés de l'atome d'hydrogène augmentent avec la richesse alors que celles de O et OH sont maximales dans les conditions stoechiométriques.

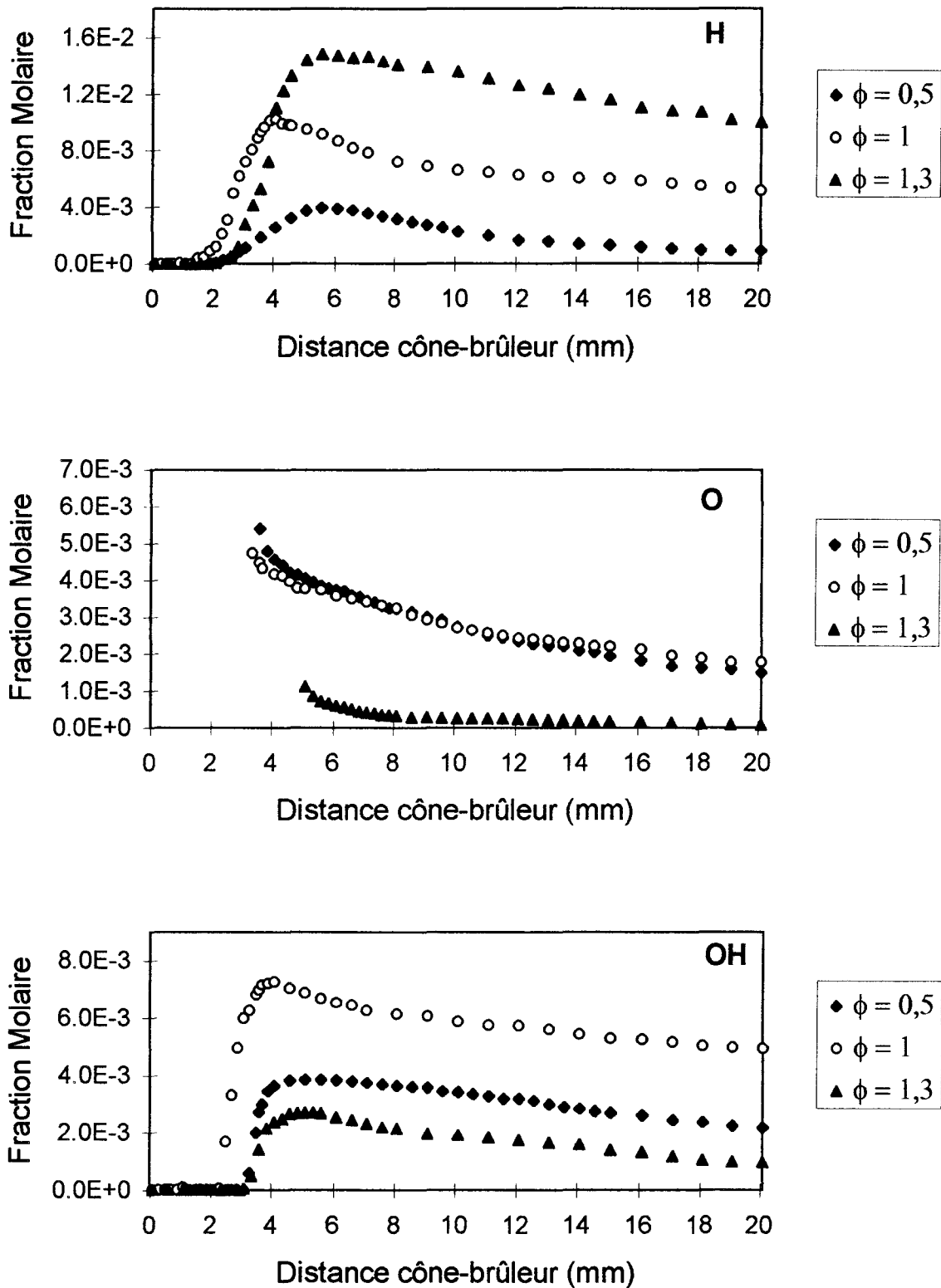


Figure III-21: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés des radicaux H, O et OH dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

Flamme gaz naturel			
Espèces	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 1,3$
H	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$5,51 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$
O	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$
OH	$2,38 \cdot 10^{-3}$	$5,05 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$

Tableau III-9: Fractions molaires des radicaux H, O et OH dans les gaz brûlés ($d = 18 \text{ mm}$) obtenues dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

III.3.5 - Les intermédiaires (Tableau III-10, Figures III-22 et III-23)

La richesse de la flamme a un effet important sur les intermédiaires hydrocarbonés. D'une part on observe un décalage des maxima des profils vers le brûleur dans les conditions stoechiométriques (Figure III-22 et III-23) et d'autre part on constate une augmentation importante de ces maxima lorsque la richesse augmente (facteurs 2, 4, et 5 respectivement pour C_3H_6 , C_2H_4 et CH_3 , et C_2H_5 entre la flamme pauvre et la flamme riche). L'acétylène n'a pas été mis en évidence dans la flamme pauvre, mais entre les richesses 1 et 1,3, on observe une augmentation très importante (facteur 6,5) de sa fraction molaire maximale. Par contre la richesse semble ne pas avoir d'effet sur le butène qui reste pratiquement constant quelle que soit la richesse. Il faut cependant noter que les profils du butène, mesurés uniquement par CPG, sont très dispersés et qu'ils ont été établis dans les conditions limites d'utilisation de la CPG.

Flamme de gaz naturel						
Espèces	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_5	C_3H_6	C_4H_8	CH_3
$\phi = 0,5$	/	$7,28 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$
$\phi = 1$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$
$\phi = 1,3$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$5,15 \cdot 10^{-3}$

Tableau III-10: Fractions molaires maximales des espèces intermédiaires obtenues dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

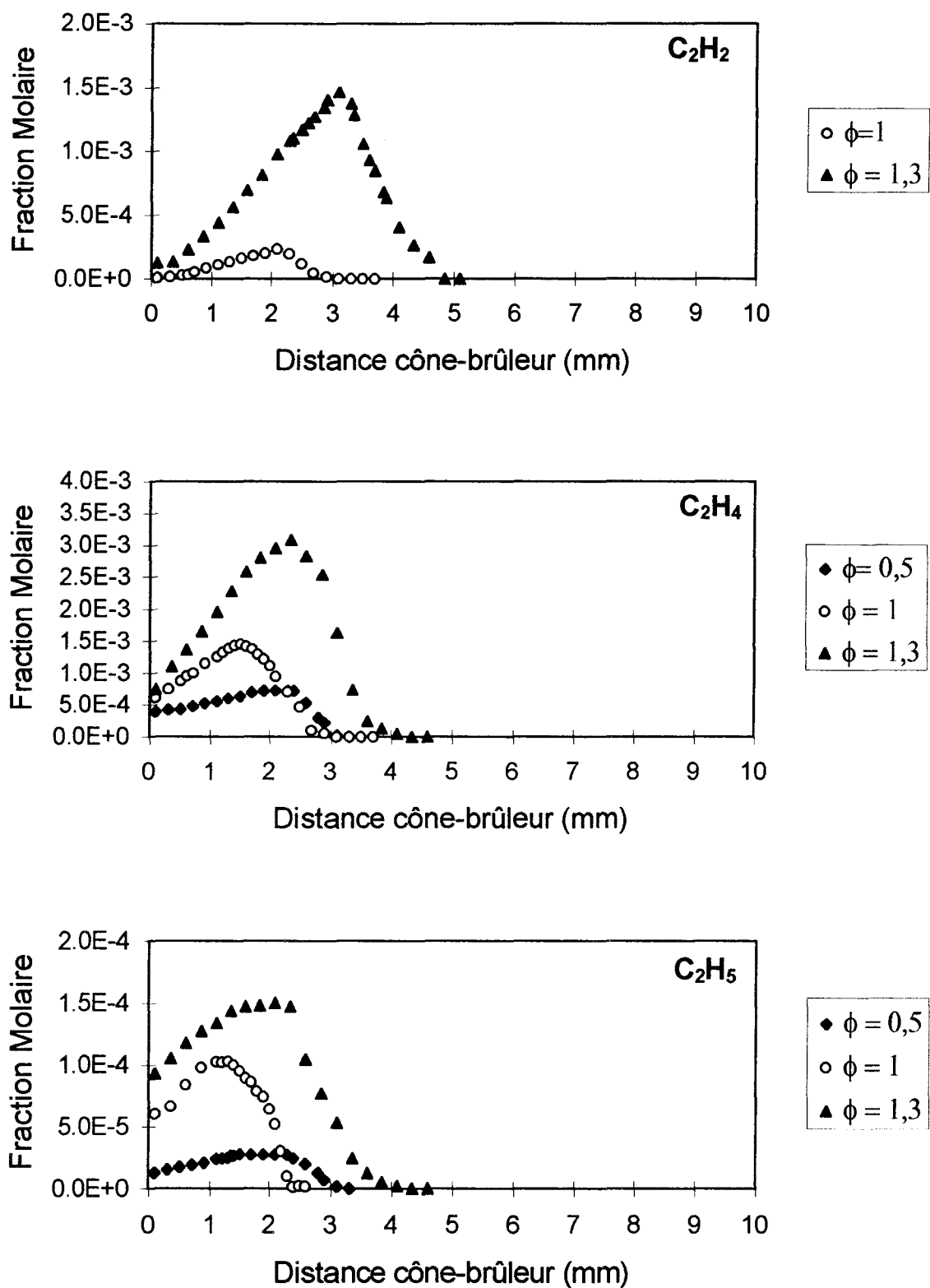


Figure III-22: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₅ dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

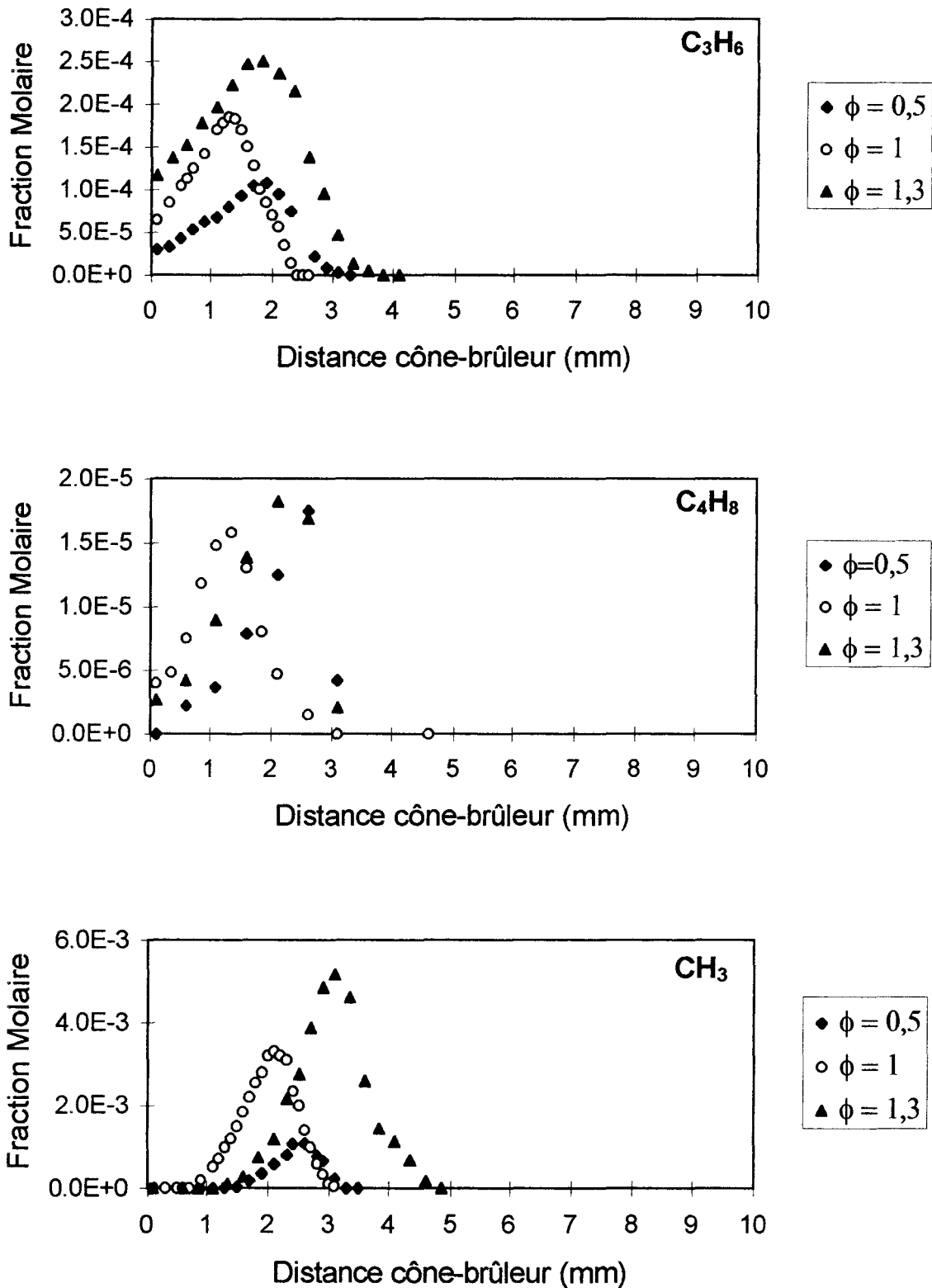


Figure III-23: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de C₃H₆, C₄H₈ et CH₃ dans les flammes de gaz naturel de richesses 0,5, 1 et 1,3 stabilisées à 80 Torr.

IV. FLAMME DE GAZ NATUREL STOECHIMETRIQUE: INFLUENCE DE LA PRESSION

IV.1 - Conditions initiales d'analyse des flammes

L'influence de la pression a été étudiée dans le cas d'une flamme de gaz naturel stoechiométrique. La flamme a été stabilisée à 80 Torr, 150 Torr et 300 Torr. Les conditions initiales d'analyse sont présentées dans le Tableau III-11.

Flamme gaz naturel			
Espèces	P = 80 Torr	P = 150 Torr	P = 300 Torr
CH ₄	1,13 10 ⁻¹	1,13 10 ⁻¹	1,13 10 ⁻¹
C ₂ H ₆	1,2 10 ⁻²	1,2 10 ⁻²	1,2 10 ⁻²
C ₃ H ₈	2,34 10 ⁻³	2,34 10 ⁻³	2,33 10 ⁻³
i-C ₄ H ₁₀	8,16 10 ⁻⁵	8,16 10 ⁻⁵	9,19 10 ⁻⁵
n-C ₄ H ₁₀	1,08 10 ⁻⁴	1,08 10 ⁻⁴	1,14 10 ⁻⁴
i-C ₅ H ₁₂	6,31 10 ⁻⁵	6,31 10 ⁻⁵	6,19 10 ⁻⁵
n-C ₅ H ₁₂	6,31 10 ⁻⁵	6,37 10 ⁻⁵	6,19 10 ⁻⁵
n-C ₆ H ₁₄	6,37 10 ⁻⁵	6,31 10 ⁻⁵	6,25 10 ⁻⁵
O ₂	2,82 10 ⁻¹	2,82 10 ⁻¹	2,82 10 ⁻¹
Ar	59 10 ⁻²	59 10 ⁻²	59 10 ⁻²
Débit Total (l/h)	322,7	322,7	322,7
Richesse	1	1	1

Tableau III-11: Conditions initiales d'étude de l'influence de la pression d'une flamme stoechiométrique de gaz naturel.

On observe de légères différences dans les compositions, notamment dans la flamme étudiée à 300 Torr. Ces différences, principalement entre les fractions molaires du butane, du pentane et de l'hexane, sont dues à une mauvaise précision des mélanges fournis par la société AGA.

IV.2 - Profils de température

Les profils de température (6 séries de mesure) obtenus à 150 Torr et à 300 Torr sont présentés sur la Figure III-24. Le profil mesuré à 80 Torr a été présenté sur la Figure III-12. Les profils de température sont également comparés sur la Figure III-24. La précision des mesures est de l'ordre de 100 K quelle que soit la température.

On constate qu'à 150 Torr et 300 Torr, la flamme se stabilise plus près du brûleur qu'à 80 Torr (décalage du gradient de température d'environ 1 mm vers le brûleur). La température au brûleur est beaucoup plus faible à 80 Torr (730 K) qu'à 150 Torr (860 K) et à 300 Torr (900 K). Les gradients de température obtenus dans les différentes flammes sont les mêmes.

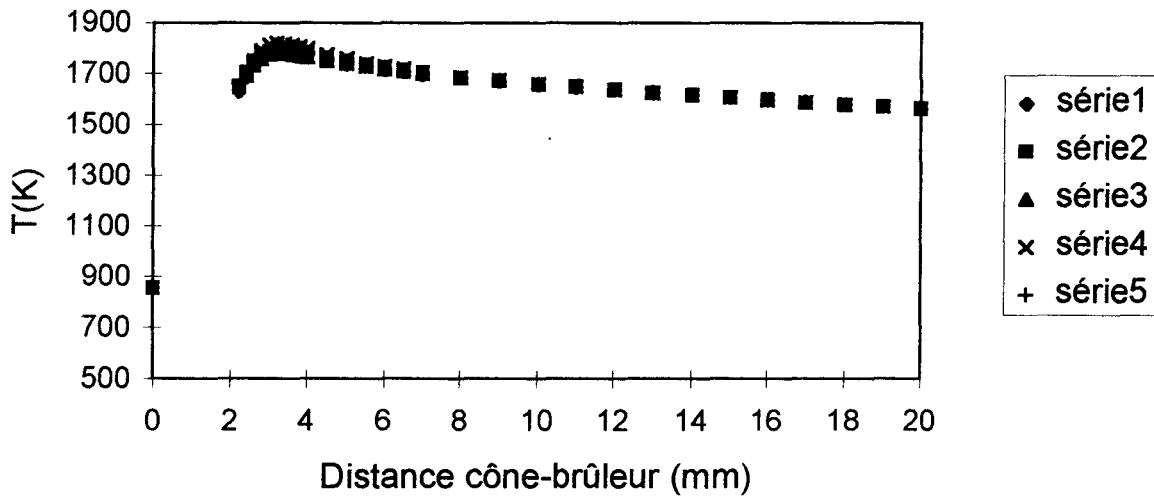
Sur le Tableau III-12, on constate que les températures maximales et des gaz brûlés diminuent lorsque la pression augmente alors que les températures adiabatiques obtenues dans les gaz brûlés sont pratiquement identiques.

Flamme	P = 80 Torr	P = 150 Torr	P = 300 Torr
T(K) maximale	1832	1735	1543
T(K) gaz brûlés (d=18 mm)	1662	1509	1312
T(K) adiabatique (d=18mm)	1980	2011	1994

Tableau III-12: Températures maximales, des gaz brûlés et adiabatiques obtenues dans le cas des flammes stoechiométriques stabilisées à 80, 150 et 300 Torr.

Tous ces effets sont liés et ils sont principalement dus aux conditions de stabilisation des flammes. Avec l'augmentation de pression, la flamme se rapproche du brûleur de sorte que les échanges thermiques plus importants avec le brûleur contribuent à une diminution de la température.

Flamme de gaz naturel - $\phi = 1$ - P = 150 Torr



Flamme de gaz naturel - $\phi = 1$ - P = 300 Torr

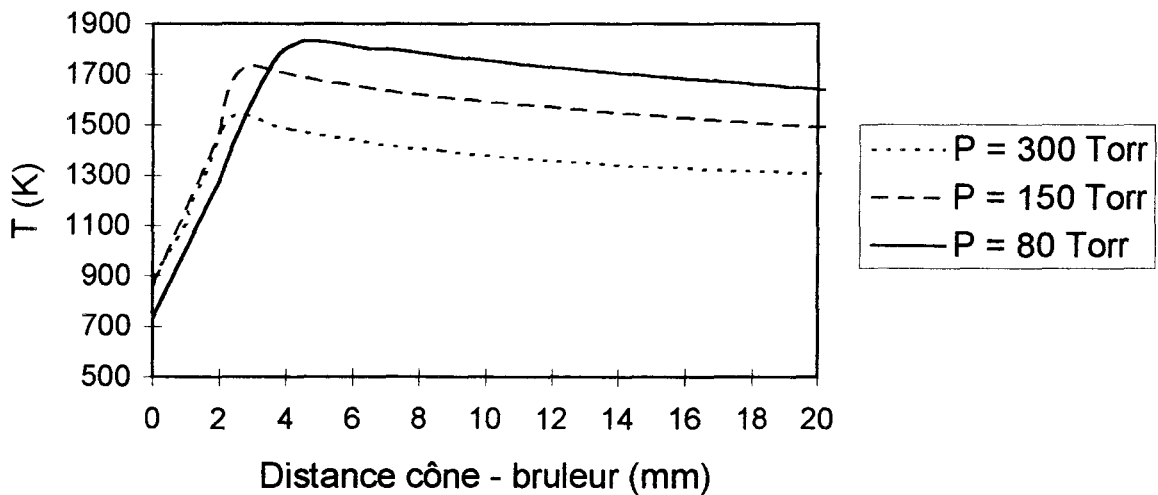
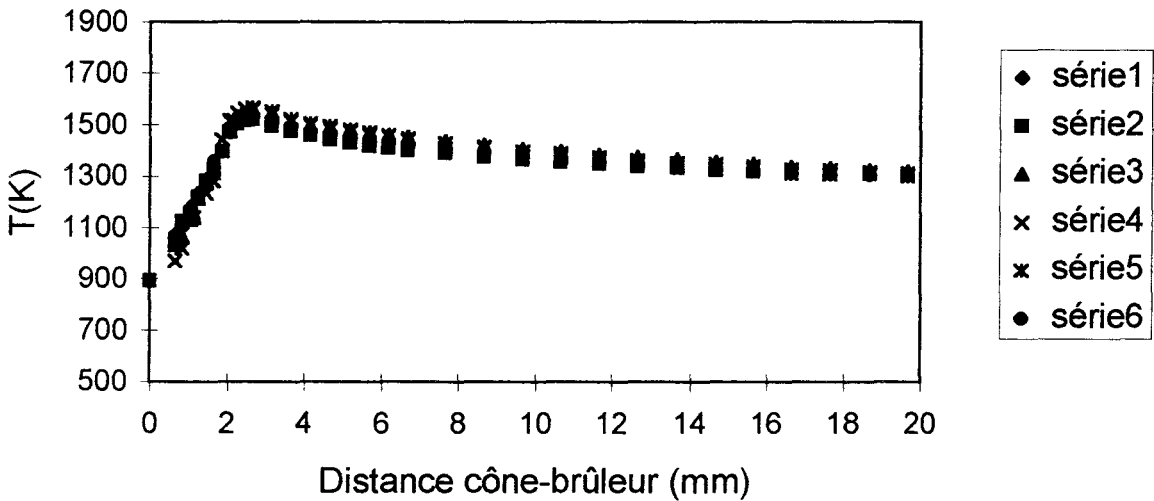


Figure III-24: Comparaison des profils de température expérimentaux des flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 80, 150, 300 Torr.

IV.3 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux

L'étude de la flamme à 150 Torr a été réalisée par FM/SM avec une étude complémentaire par CPG dans le cas des réactifs. A 300 Torr, l'étude n'a été réalisée que par CPG, le faisceau moléculaire n'étant alors plus assez représentatif de l'échantillon prélevé.

Les profils de fraction molaire expérimentaux lissés des réactifs (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , n et i- C_4H_{10} , n et i- C_5H_{12} , n- C_6H_{14} , O_2), des produits (CO , CO_2 , H_2 , H_2O), des radicaux (H , O , OH), des intermédiaires (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_3H_6 , C_4H_8 , CH_3) obtenus dans les flammes stoechiométriques stabilisées à 80, 150 et 300 Torr sont présentés sur les Figures III-25 à III-32.

IV.3.1 - Les réactifs (Figures III-25 à III-27)

On constate que la consommation des réactifs principaux (méthane, éthane et propane) est beaucoup plus rapide à 150 Torr et à 300 Torr; ces observations expérimentales sont en accord avec les profils de température correspondants.

Par contre la consommation du butane, du pentane et de l'hexane semble être peu affectée par la pression, ces réactifs étant pratiquement tous totalement consommés à 2 mm du brûleur quelle que soit la pression. Il faut cependant être prudent avant d'essayer d'interpréter ces observations puisque la validité de ces profils n'a pu être vérifiée plusieurs fois et que à 300 Torr des problèmes liés à la forme du cône de prélèvement ont pu perturber les mesures (refroidissement dû au cône plus important).

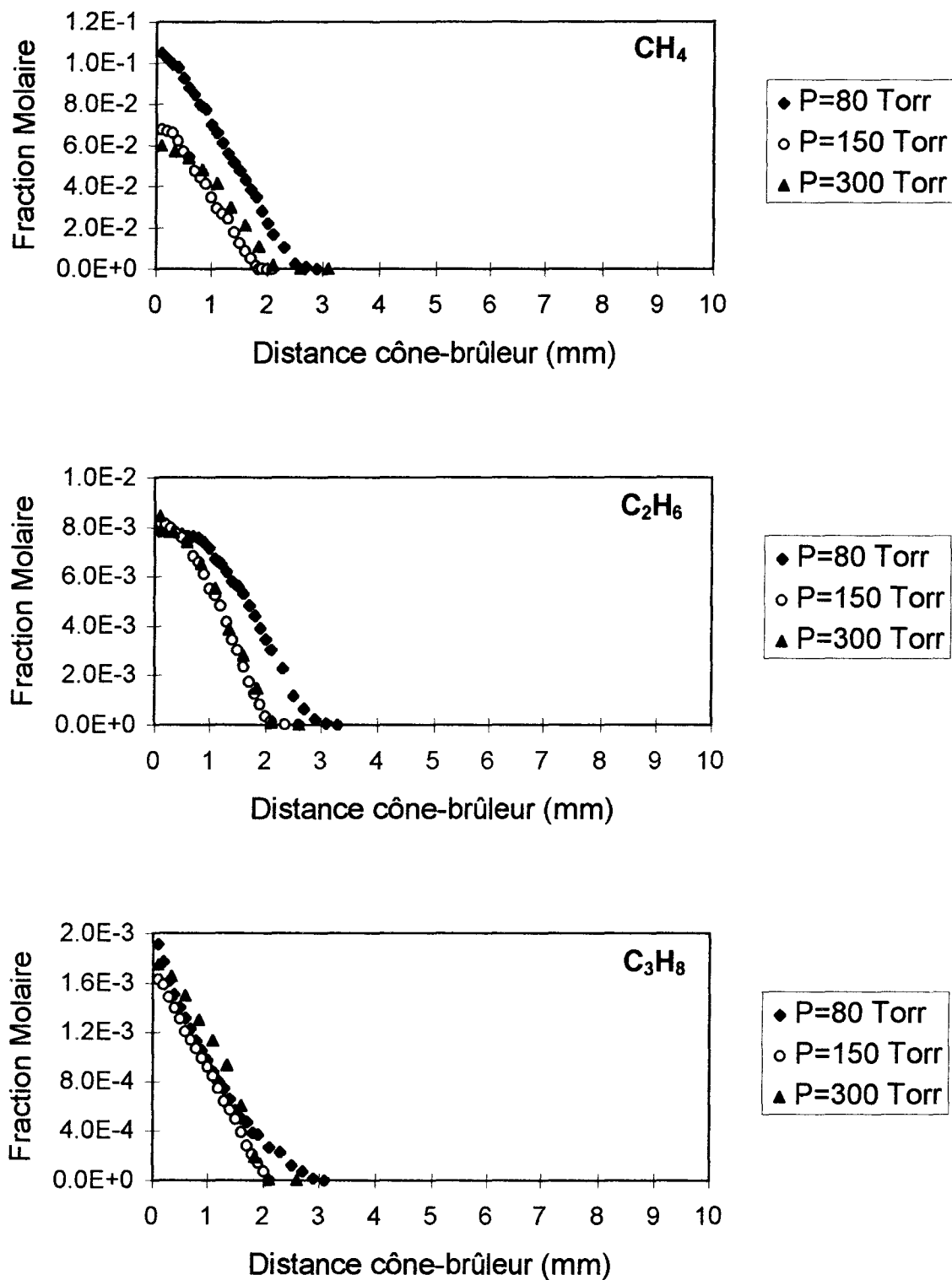


Figure III-25: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de CH₄, C₂H₆ et C₃H₈ dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 80, 150 et 300 Torr.

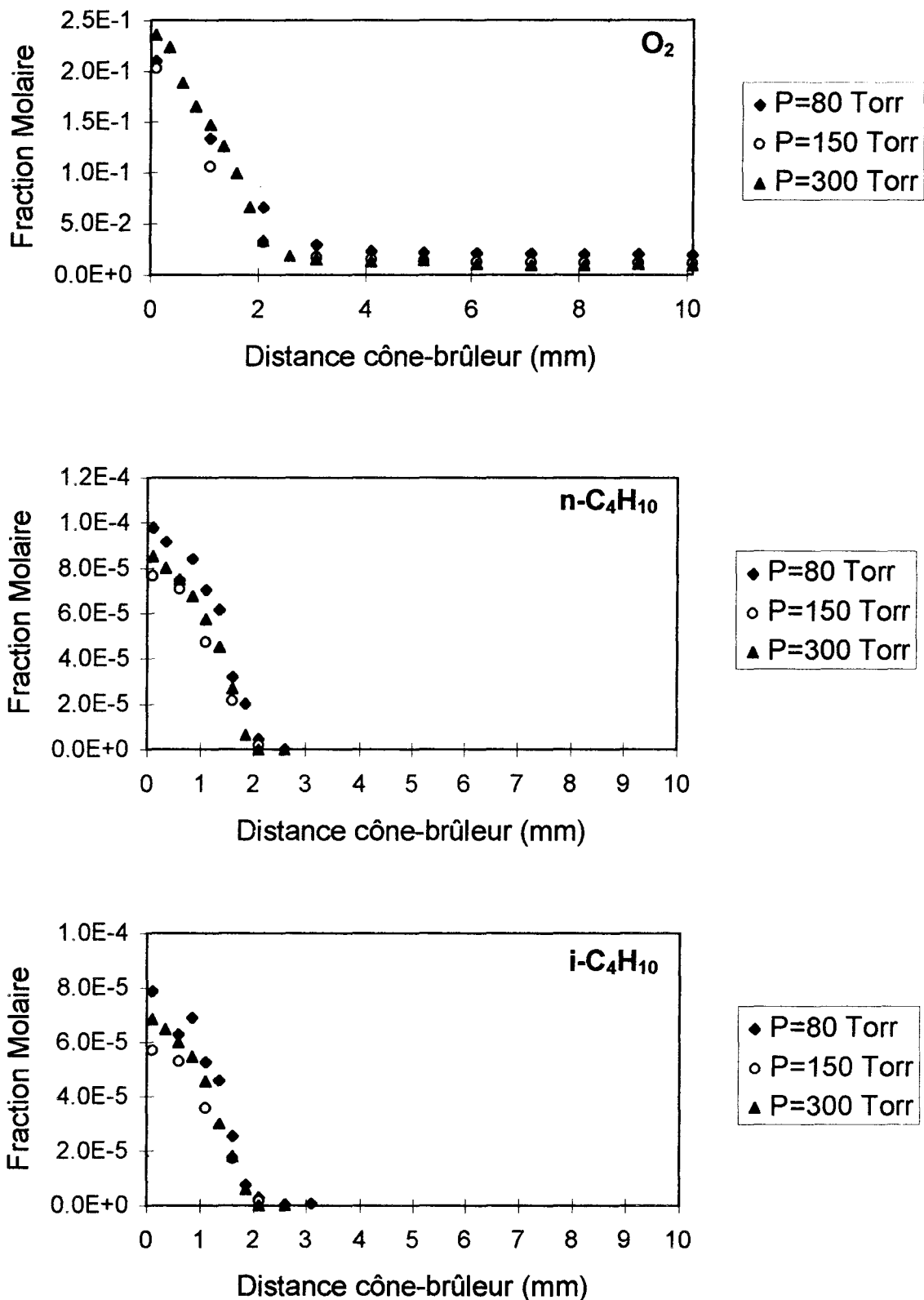


Figure III-26: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ et O_2 dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 80, 150 et 300 Torr.

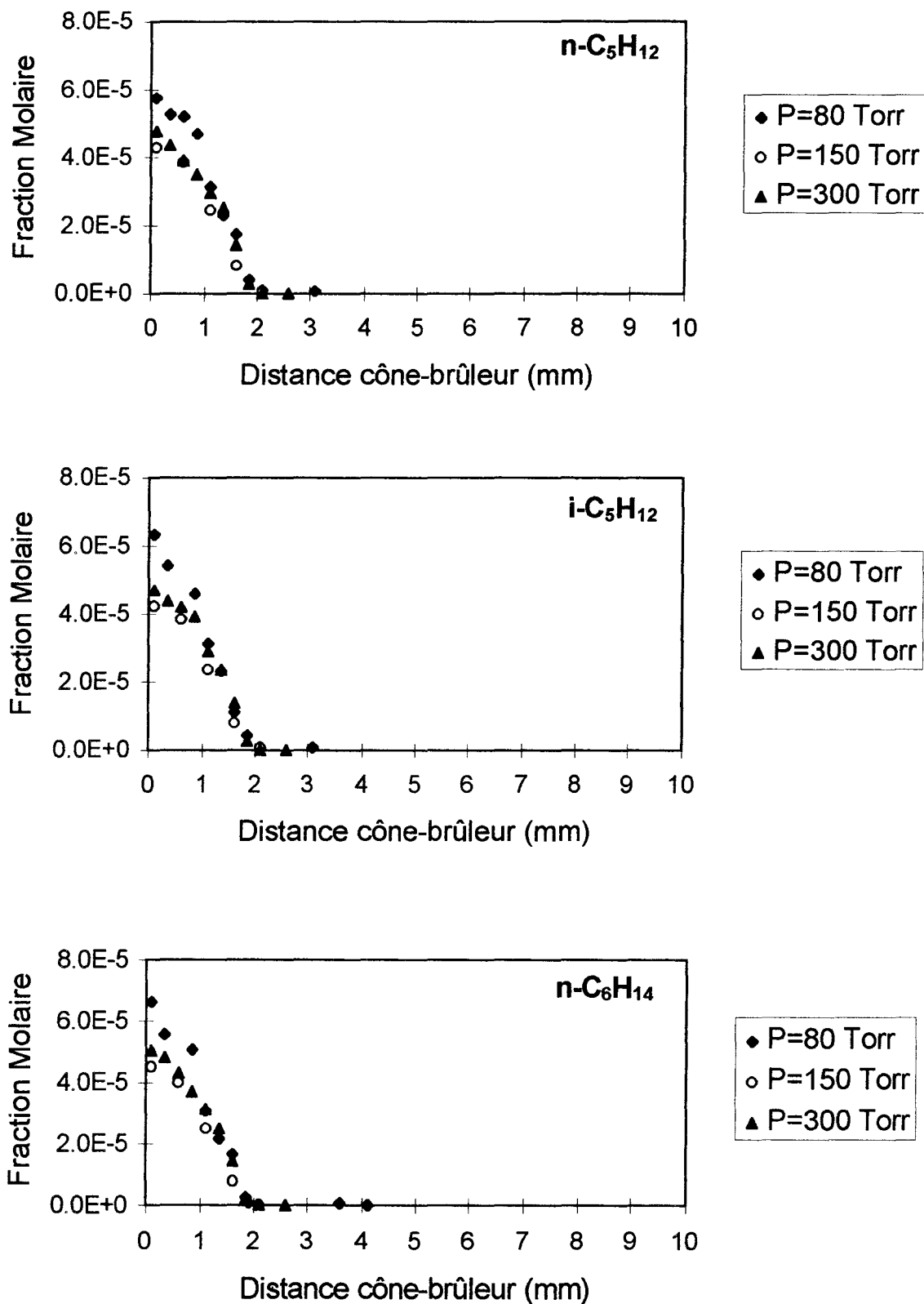


Figure III-27: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ et $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 80, 150 et 300 Torr.

IV.3.2 - Les produits CO, CO₂, H₂, H₂O (Tableau III-13, Figures III-28a et III-28b)

On constate, sur les Figures III-28a et III-28b, que la forme des profils est peu affectée par la pression. Les gradients sont décalés vers le brûleur et les maximums de CO et de H₂ sont moins prononcés lorsque la pression augmente.

Dans les gaz brûlés (Tableau III-13), on constate que, lorsque la pression augmente, les fractions molaires du monoxyde de carbone et du dihydrogène diminuent tandis que celles du dioxyde de carbone et de l'eau augmentent, ce qui est en accord avec l'évolution des profils de température.

Flamme gaz naturel			
Espèces	P = 80 Torr	P = 150 Torr	P = 300 Torr
CO	1,75 10 ⁻²	9,43 10 ⁻³	2,30 10 ⁻³
CO ₂	1,15 10 ⁻¹	1,22 10 ⁻¹	1,63 10 ⁻¹
H ₂	1,17 10 ⁻²	4,58 10 ⁻³	2,30 10 ⁻³
H ₂ O	2,39 10 ⁻¹	2,65 10 ⁻¹	3,00 10 ⁻¹

Tableau III-13: Fractions molaires de CO, CO₂, H₂ et H₂O obtenues dans les gaz brûlés (d=18mm) dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 80, 150 et 300 Torr.

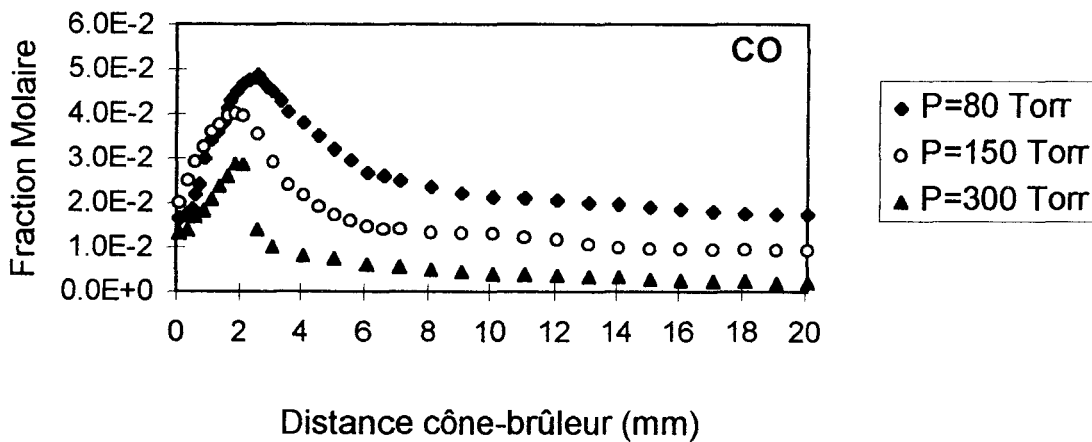


Figure III-28a: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de CO dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 80, 150 et 300 Torr.

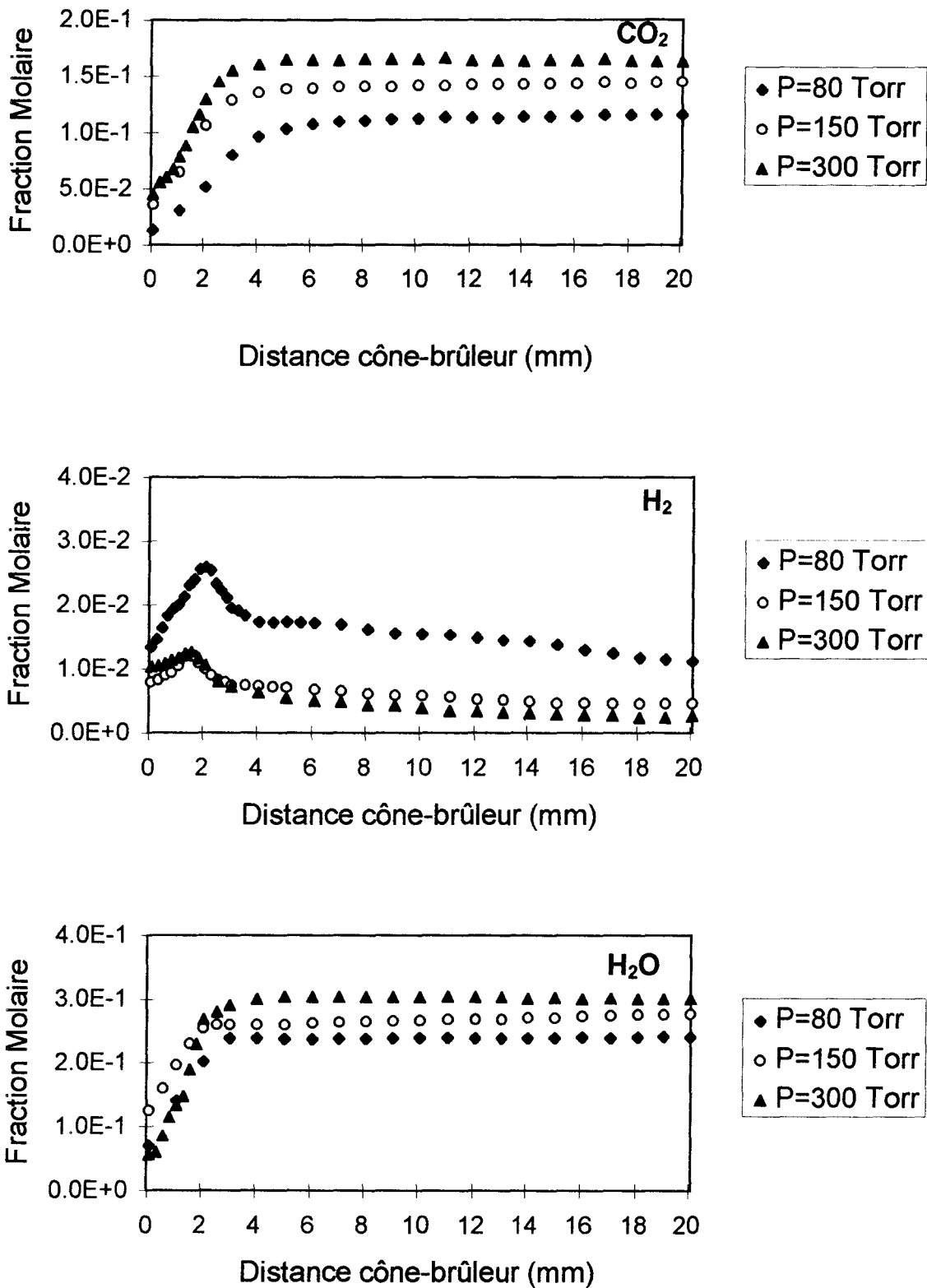


Figure III-28b: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de CO₂, H₂ et H₂O dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 80, 150 et 300 Torr.

IV.3.3 - Les radicaux H, O et OH (Figures III-29)

Les radicaux n'ont pas été mesurés dans la flamme étudiée à 300 Torr.

On constate que H et OH se forment plus rapidement dans le front de flamme à 150 Torr. La formation de O n'a pas été mise en évidence à cause de l'interférence avec le méthane.

Lorsque la pression augmente, on constate une diminution importante des concentrations des espèces réactives et que l'équilibre partiel est atteint beaucoup plus loin dans les gaz brûlés. Les fractions molaires de H, O et OH dans les gaz brûlés ($d = 18$ mm) diminuent respectivement d'un facteur 4,6, 3,5 et 2,8 lorsque la pression augmente de 80 Torr à 150 Torr.

IV.3.4 - Les intermédiaires (Tableau III-14, Figures III-30 et III-31)

L'effet de la pression est moins marqué sur les intermédiaires. On constate sur le Tableau III-14 que les fractions molaires maximales diminuent légèrement lorsque la pression augmente sauf dans le cas du propène et du butène pour lesquels une diminution significative d'un facteur de l'ordre de 2 est observée entre 80 Torr et 300 Torr.

Flamme de gaz naturel						
Espèces	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	CH ₃
P= 80 Torr	2,30 10 ⁻⁴	1,45 10 ⁻³	1,02 10 ⁻⁴	1,85 10 ⁻⁴	1,58 10 ⁻⁵	3,30 10 ⁻³
P= 150 Torr	1,63 10 ⁻⁴	1,40 10 ⁻³	8,50 10 ⁻⁵	1,45 10 ⁻⁴	9,90 10 ⁻⁶	2,78 10 ⁻³
P = 300 Torr	1,78 10 ⁻⁴	1,30 10 ⁻³	/	1,02 10 ⁻⁴	9,90 10 ⁻⁶	/

Tableau III-14: Fractions molaires maximales des espèces intermédiaires obtenues dans les flammes de gaz naturel stoechiométrique stabilisées à 80, 150 et 300 Torr.

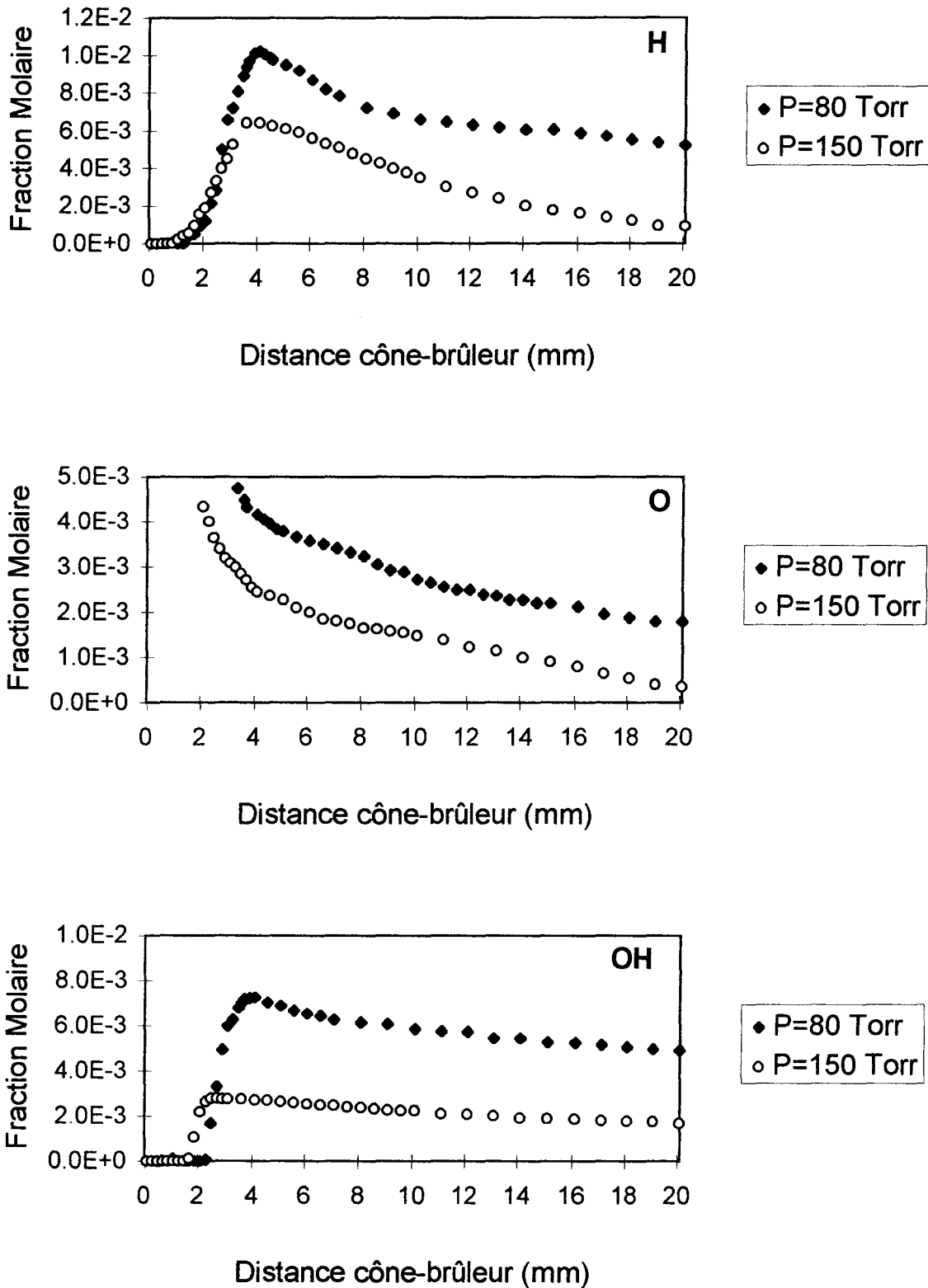


Figure III-29: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de H, O et OH dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 80 et 150 Torr.

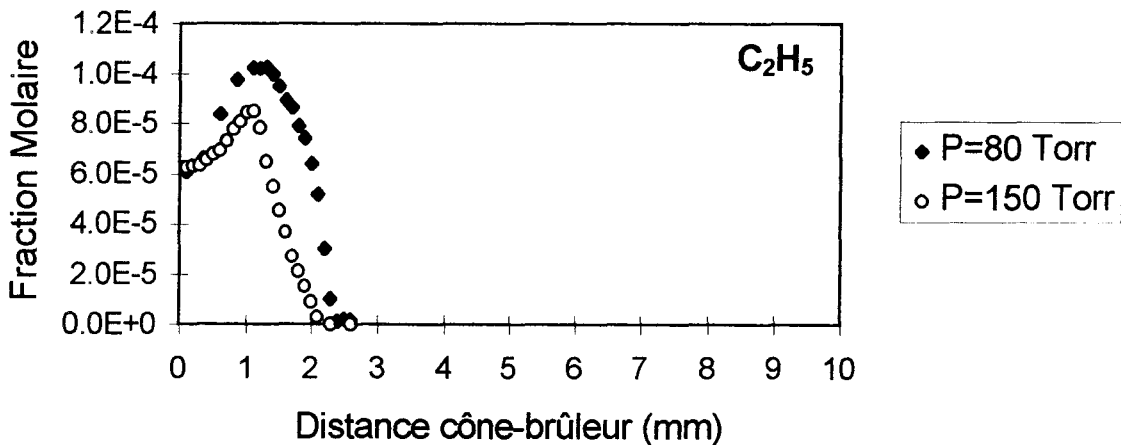
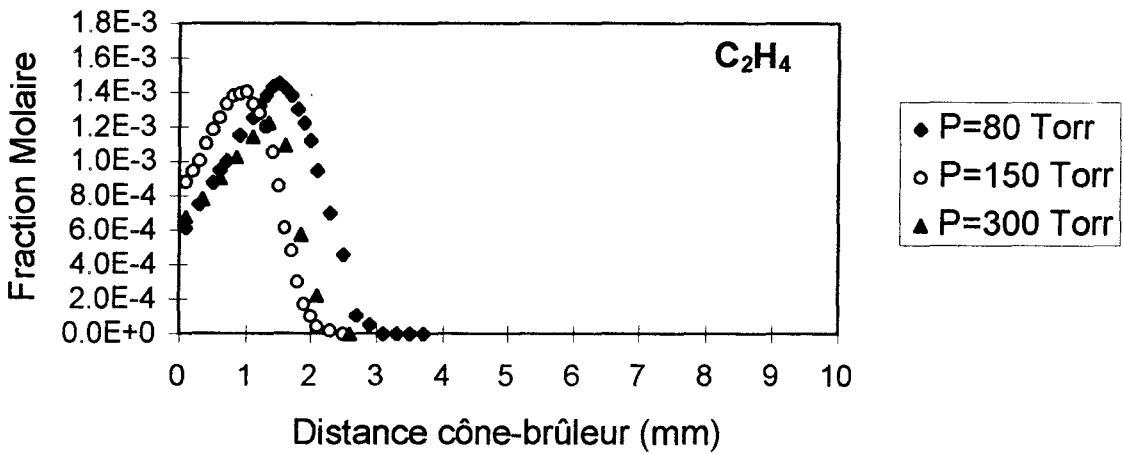
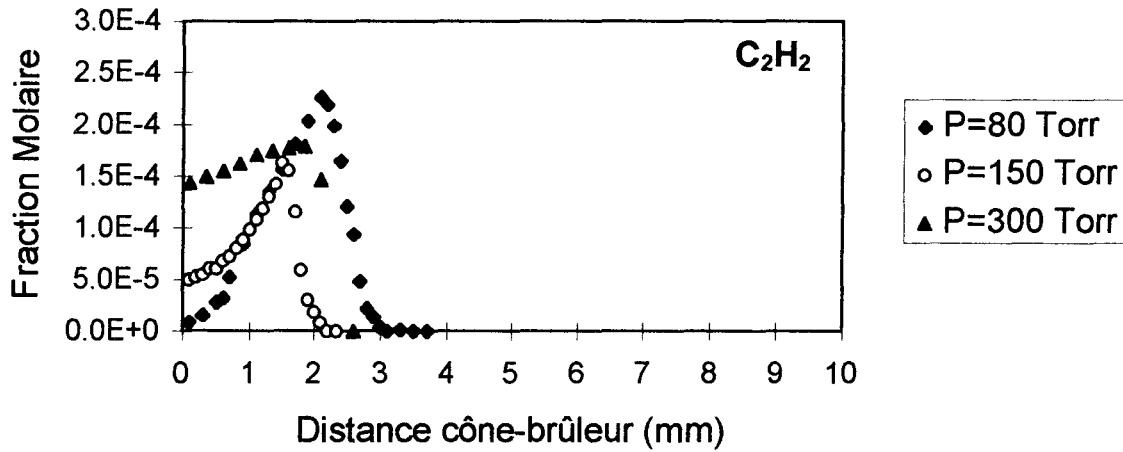


Figure III-30: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₅ dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 80, 150 et 300 Torr.

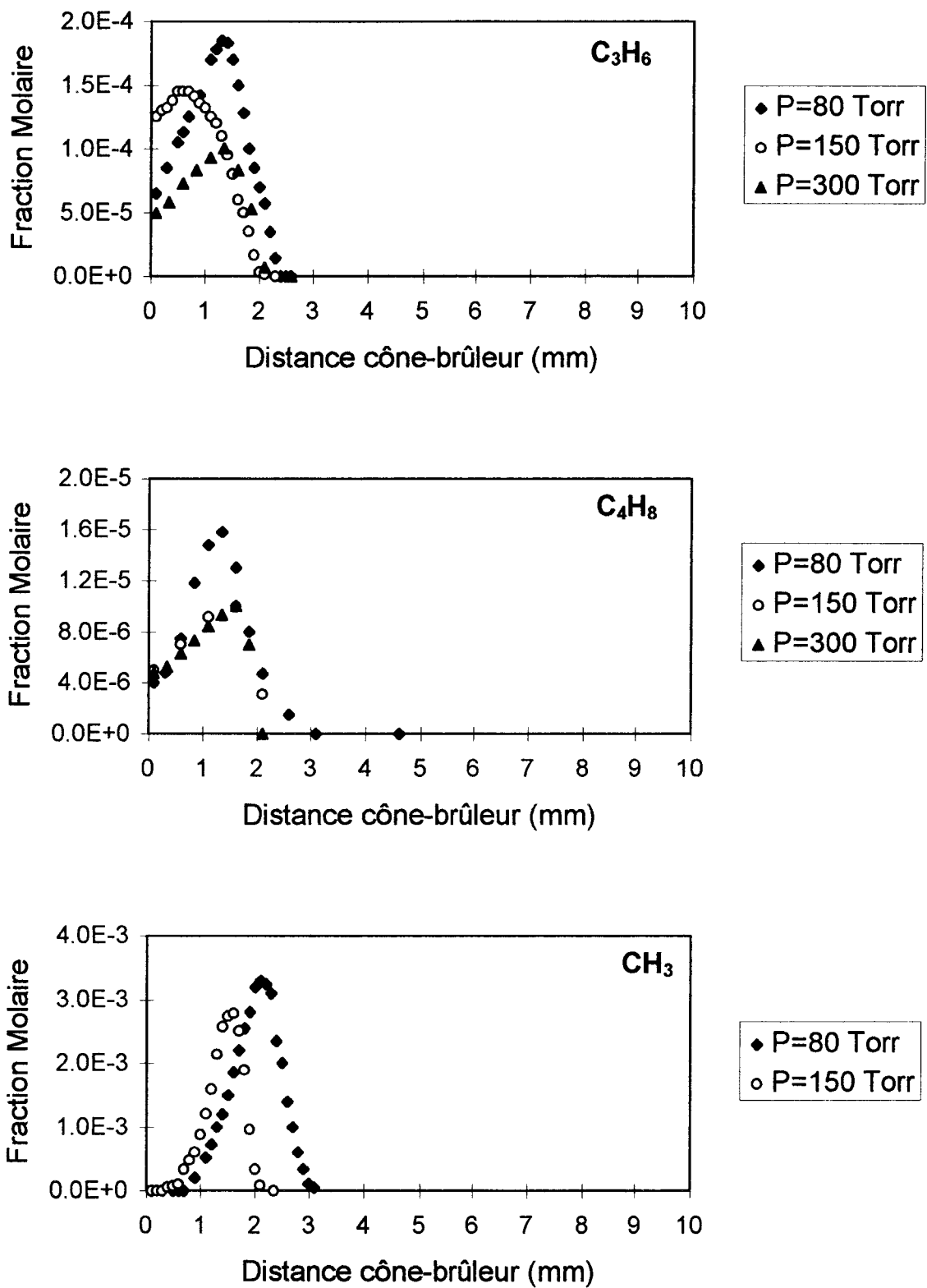


Figure III-31: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux lissés de C_3H_6 , C_4H_8 et CH_3 dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 80, 150 et 300 Torr.

CONCLUSION

L'analyse expérimentale de la combustion du gaz naturel a été entreprise dans des flammes laminaires prémélangées stabilisées à basse pression.

Nous avons d'abord étudié l'influence de la composition du combustible, généralement constitué de méthane, d'éthane, de propane et d'alcane supérieurs dans le cas du gaz naturel, sur la combustion du méthane. L'influence de la richesse et de la pression sur la structure d'une flamme de gaz naturel a ensuite été envisagée.

1- Influence de la composition du combustible

La structure des flammes est profondément modifiée surtout lorsqu'une partie du méthane est substituée par de l'éthane: on constate une augmentation de la réactivité de la flamme.

Le décalage des gradients de température et l'augmentation de la température des gaz brûlés, observés lorsque le méthane est substitué, sont liés à un accroissement de la réactivité et conduisent à un décalage des profils d'espèces vers le brûleur.

La présence d'alcane supérieurs dans la composition du gaz naturel modifie la chimie de combustion du méthane et conduit à

- une consommation plus rapide du méthane
- une augmentation de CO et H₂ au brûleur
- une augmentation de CO₂ et H₂O dans les gaz brûlés
- une augmentation significative des intermédiaires stables tels que C₂H₂ (facteur 2), C₂H₄ (facteur 5) et C₃H₆ (facteur 20) et des intermédiaires réactifs tels que CH₃ (facteur 2) et C₂H₅ (facteur 2).

2 - Influence de la richesse de la flamme de gaz naturel

L'étude de la flamme de gaz naturel effectuée à trois richesses ($\phi = 0,5; 1$ et $1,3$) et à 80 Torr, montre que la flamme stoechiométrique est la plus réactive. Dans la flamme stoechiométrique, la température est plus élevée, la consommation des réactifs est plus rapide, les radicaux H, O et OH sont plus rapidement formés et on observe un décalage des maximums des intermédiaires hydrocarbonés vers le brûleur.

Lorsque la richesse augmente, on constate que

- les fractions molaires maximales de CO, H₂ et H augmentent. Cependant celles de CO₂, H₂O, O et OH sont maximales dans la flamme stoechiométrique.
- les fractions molaires des intermédiaires hydrocarbonés stables (C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆) et réactifs (CH₃, C₂H₅) augmentent (facteurs compris entre 2 et 5).

3 - Influence de la pression sur la flamme de gaz naturel stoechiométrique

Lorsque la pression d'étude de la flamme varie entre 80 Torr et 300 Torr,

- la flamme s'accroche et se rapproche du brûleur ce qui conduit à une consommation plus rapide des réactifs
- les températures maximales et des gaz brûlés diminuent
- les fractions molaires maximales de CO et H₂ diminuent alors que celles de CO₂ et H₂O augmentent
- les radicaux H, O et OH diminuent de façon importante (facteur compris entre 3 et 5) dans les gaz brûlés
- l'équilibre partiel dans les gaz brûlés est atteint plus lentement
- les fractions molaires maximales des intermédiaires hydrocarbonés sont peu affectées par la pression (légère diminution), sauf celles du propène et du butène qui diminuent d'un facteur deux.

Les problèmes de fragmentation des alcanes lourds dans la source d'ionisation ont également été mis en évidence.

Une flamme méthane-éthane pauvre ($\phi = 0,77$) a également été étudiée à 40 Torr. Les profils de fraction molaire des espèces stables et réactives obtenus sont présentés dans l'annexe B.

CHAPITRE IV

*MECANISME CINETIQUE DETAILLE DE
COMBUSTION DU GAZ NATUREL*

CHAPITRE IV

Mécanisme cinétique détaillé de combustion du gaz naturel

I. MODELISATION DES FLAMMES

I.1 - Equations de conservation	p.146
I.2 - Structure de CHEMKIN II	p.147
I.3 - Les données thermodynamiques	p.148
I.4 - Les données de transport	p.149
I.5 - Ecriture des réactions sous CHEMKIN II	p.149
I.6 - Analyse des chemins réactionnels	p.153
I.7 - Analyse de sensibilité	p.153

II. ELABORATION D'UN MECANISME CHIMIQUE DETAILLE DE COMBUSTION DU GAZ NATUREL

II.1 - Mécanisme de référence	p.153
II.2 - Développement du mécanisme de Tan et col.: Mécanisme gdf.kin	p.154
II.2.1 - Modifications apportées au mécanisme de Tan et col.	p.154
II.2.2 - Ajout de la chimie d'oxydation des alcanes en C4, C5, C6	p.156
II.2.2.1 - Schéma d'oxydation des alcanes	p.156
II.2.2.2 - Schéma d'oxydation des alcènes	p.158
II.2.2.3 - Sous-mécanisme d'oxydation du butane	p.160
II.2.2.3a- Cas du n-butane	p.160
II.2.2.3b - Cas de l'iso-butane	p.163
II.2.2.4 - Sous-mécanisme d'oxydation du pentane	p.167
II.2.2.4a - Cas du n-pentane	p.167
II.2.2.4b - Cas de l'iso-pentane	p.171
II.2.2.5 - Sous-mécanisme d'oxydation du n-hexane	p.173

II.3 - Comparaison des mécanismes de Tan et col. et gdf.kin p.175

CONCLUSION p.179

MECANISME gdf.kin p.181

L'objectif de ce travail était de mettre au point un mécanisme chimique détaillé capable de rendre compte de la combustion du gaz naturel dans des conditions expérimentales de flammes variées (nature du combustible, richesse, pression).

Nous avons choisi de développer le mécanisme de Tan et col. (1994) mis au point initialement sur l'oxydation du même type de mélanges complexes mais en réacteur parfaitement agité à des températures intermédiaires et plus hautes pressions. Nous avons vu que ce mécanisme ne prend en compte que la chimie d'oxydation des alcanes en C1 jusque C3.

Le mécanisme de Tan et col. a d'abord été adapté à nos conditions de pression. Certaines constantes de vitesse ont été ajustées pour tenir compte des recommandations les plus récentes. Finalement nous avons ajouté à ce mécanisme de référence, la chimie d'oxydation des alcanes en C4 jusque C6 pour prendre en compte la composition des flammes étudiées.

La phase de validation du mécanisme mis au point (appelé gdf.kin) a consisté à comparer nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus par modélisation cinétique à partir du mécanisme postulé à priori.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents codes de calcul que nous avons utilisés pour la modélisation des flammes ainsi que la méthode avec laquelle nous avons élaboré gdf.kin.

I. MODELISATION DES FLAMMES

Les différents codes de calcul que nous avons utilisés pour modéliser les flammes sont:

- CHEMKIN II, développé par la Sandia National Laboratories (USA), est constitué d'un ensemble de programmes écrits en Fortran et de bases de données thermodynamiques et de transport.

- PREMIX est un programme de modélisation de flamme prémélangées en écoulement unidimensionnel. Il permet d'obtenir les profils des fractions molaires modélisés des espèces mises en jeu dans le mécanisme chimique postulé.

I.1 - Equations de conservation

PREMIX permet de résoudre les équations de conservation qui sont dans le cas d'une flamme laminaire de prémélange unidimensionnelle:

- Conservation de la masse totale : $\frac{d(\rho v A)}{dz}$

- Conservation de la fraction massique de chaque espèce chimique :

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

- Conservation de l'énergie

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

↑
Convection

↑
Conduction
Thermique

↑
Diffusion

↑
Réactions
Chimiques

Ces équations sont complétées par la relation : $\rho = \frac{P M}{R T}$

avec z = la coordonnée spatiale

$\rho = \rho(z)$ est la masse volumique de l'écoulement gazeux

$v = v(z)$ est la vitesse de l'écoulement gazeux

$A = A(z)$ est le coefficient d'expansion latérale de la flamme

$\rho v A$ est le flux massique (indépendant de z)

Y_k, M_k sont respectivement la fraction massique et la masse molaire de l'espèce k

V_k est la vitesse de diffusion de l'espèce k

C_{p_k} est la capacité calorifique à pression constante de l'espèce k

H_k est l'enthalpie spécifique de l'espèce k

R_k est la vitesse globale d'évolution de l'espèce k par réactions chimiques

T, P sont respectivement la température et la pression

C_p est la capacité calorifique à pression constante du mélange

λ est la conductivité thermique du mélange

M la masse molaire moyenne du mélange

L'équation de conservation de l'énergie fait apparaître les termes de convection, de diffusion, de conduction thermique et les réactions chimiques. Cette équation devrait prendre en compte un cinquième terme dû aux pertes de chaleur à cause de la non adiabaticité de la flamme. Il est très difficile de déterminer ce terme. Afin de ne pas résoudre l'équation de conservation de l'énergie, on introduit le profil de température expérimental de la flamme comme donnée d'entrée du code de calcul, toutefois ce profil de température doit être mesuré dans les conditions de prélèvement de la flamme afin de prendre en compte le mieux possible la cinétique de la flamme.

I.2 - Structure de CHEMKIN II

CHEMKIN II est constitué de quatre parties importantes qui sont l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et une bibliothèque de sous programmes de calculs de cinétique en phase gazeuse.

La Figure IV-1 montre la structure générale de CHEMKIN II et du programme CKVIT (que nous avons développé) avec les relations qui existent entre les différents fichiers nécessaires pour obtenir les profils de fraction molaire des espèces et de vitesse des réactions mises en jeu dans le mécanisme.

L'interpréteur a pour rôle de lire et d'interpréter en langage Fortran le mécanisme chimique postulé contenant les éléments chimiques, les espèces, les réactions et leurs paramètres d'Arrhénius écrits sous la forme $A T^n \exp(-E/RT)$ où A est le facteur préexponentiel, n l'exposant de la température et E l'énergie d'activation. L'interpréteur extrait d'une base de données thermodynamiques les propriétés C_{pK}° , H_K° , S_K° des espèces mises en jeu dans le mécanisme. Ces propriétés sont alors stockées dans un fichier lien binaire (Interp.lien).

Le code de calcul TRANFIT permet d'évaluer, à partir d'une base de données, les coefficients de transport en fonction de la température. Ces coefficients sont stockés dans un autre fichier lien binaire (Trans.lien) créé à partir du fichier Interp.lien.

Les fichiers liens et les sous programmes de CHEMKIN II peuvent alors être utilisés par différents codes de calcul développés indépendamment par l'utilisateur. Dans notre cas, nous utilisons PREMIX (calcul des fractions molaires modélisées) et CKVIT (calcul des vitesses globales et/ou élémentaires des réactions).

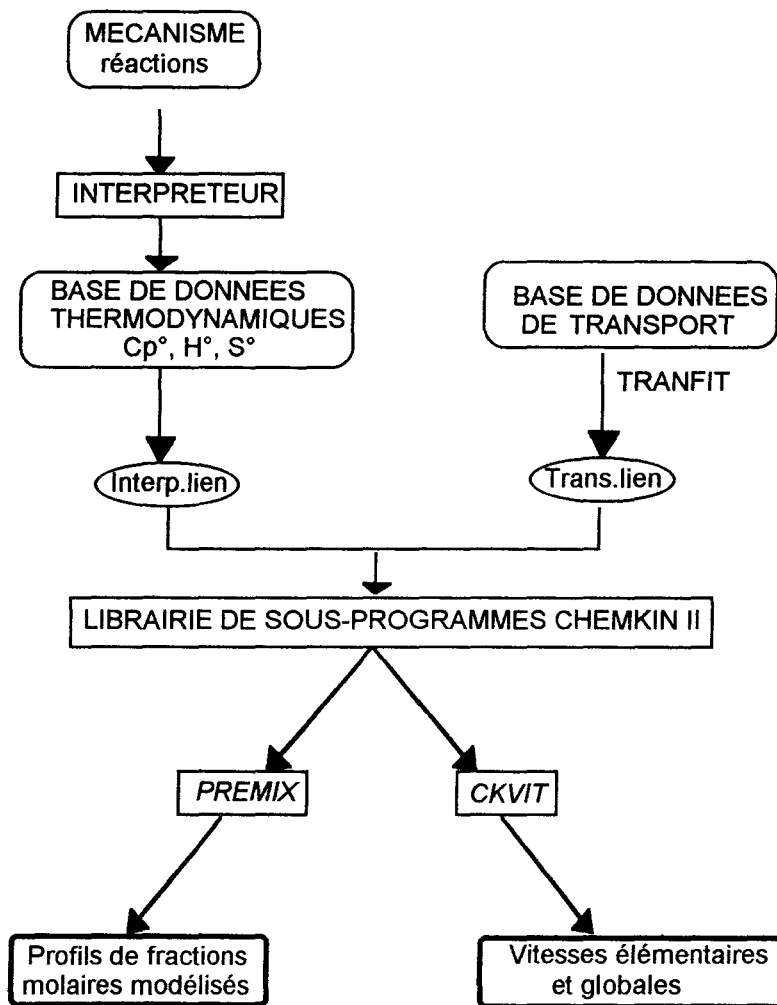


Figure IV-1 : Structure générale de CHEMKIN II - PREMIX.

I.3 - Les données thermodynamiques

Elles sont extraites de la base de données thermodynamiques de CHEMKIN II, des estimations polynomiales des tables thermochimiques de Janaf (1971), ou elles sont calculées à partir du logiciel THERM (Ritter et Bozzelli, 1994).

Pour chaque espèce, les données sont mises sous forme de 14 coefficients polynomiaux (a_i) correspondants à deux domaines de température (300K-1000K et 1000K-5000K). Ces coefficients sont définis de la façon suivante:

- Les chaleurs spécifiques $C_{p_k}^\circ$ sont écrites sous la forme d'un polynôme de degré 4.

$$\frac{C_{p_k}^\circ}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

- L'enthalpie H_k° est définie par la relation

$$\frac{H_k^\circ}{RT} = a_1 T + a_2 \frac{T^2}{2} + a_3 \frac{T^3}{3} + a_4 \frac{T^4}{4} + a_5 \frac{T^5}{5} + a_6$$

- L'entropie S_k° est définie par la relation

$$\frac{S_k^\circ}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + a_3 \frac{T^2}{2} + a_4 \frac{T^3}{3} + a_5 \frac{T^4}{4} + a_7$$

1.4 - Les données de transport

Pour chaque espèce 6 paramètres sont définis: la géométrie de la molécule, le potentiel de Lennard-Jones, le diamètre de collision, le moment dipolaire, la polarisabilité et le nombre de collision. Ils permettent de calculer les viscosités, les conductivités thermiques et les coefficients de diffusion, moléculaire et thermique, spécifiques aux espèces et aux mélanges. Les données de transport sont extraites de la base de Kee et col. (1986) et de celle fournie par le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans. Les paramètres des espèces ne se trouvant pas dans cette base ont été déterminés par analogie avec une espèce de structure voisine.

1.5 - Ecriture des réactions sous CHEMKIN II

Le mécanisme réactionnel détaillé mis au point et utilisé pour modéliser les flammes est présenté à la fin du chapitre. La façon dont il a été établi est donnée dans le paragraphe II.2.

- Dans le mécanisme, les I réactions impliquant les K espèces sont écrites sous la forme

$$\sum_{k=1}^K \nu_{ki} X_k = \sum_{k=1}^K \nu'_{ki} X_k$$

i varie de 1 à I , I est le nombre total de réactions

ν_{ki} , ν'_{ki} représentent les coefficients stoechiométriques de la réaction et X_k représente la fraction molaire de l'espèce k .

- Les paramètres d'Arrhénius (A , n , E) correspondent aux constantes de vitesse k_{di} des réactions écrites dans le sens direct.

$$k_{di} = A_i T^{n_i} \exp(-E_i / RT)$$

La constante de vitesse k_{ri} de la réaction inverse peut être calculée avec les relations:

$$k_{ri} = \frac{k_{di}}{K_{ci}}$$

$$K_{ci} = K_{pi} \left[\frac{P_{atm}}{RT} \right]^{\sum_{k=1}^K (\nu'_{ki} - \nu_{ki})}$$

où P_{atm} représente la pression atmosphérique.

- La constante d'équilibre K_{pi} est définie par la relation

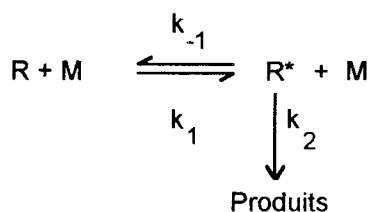
$$K_{pi} = \exp \left(\frac{\Delta S_i^\circ}{R} - \frac{\Delta H_i^\circ}{RT} \right) \text{ à partir des expressions de } \Delta S_i^\circ \text{ et } \Delta H_i^\circ \text{ suivantes}$$

$$\frac{\Delta S_i^\circ}{R} = \sum_{k=1}^K (\nu'_{ki} - \nu_{ki}) \frac{S_{k^\circ}}{R} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta H_i^\circ}{RT} = \sum_{k=1}^K (\nu'_{ki} - \nu_{ki}) \frac{H_{k^\circ}}{RT}$$

- Cas des réactions dépendant de la pression.

Certaines réactions de décomposition unimoléculaire et de recombinaison radicalaire font intervenir un réactif M qui représente une espèce quelconque du milieu réactionnel et qui traduit l'influence de la pression.

Lindemann (1922) proposa le chemin réactionnel suivant dans le cas de réactions unimoléculaires:



où R^* représente le réactif excité, M le partenaire de collision (une molécule de gaz inerte, un produit de réaction ou le réactif R). Dans ces conditions, la vitesse d'évolution de R^* s'écrit

$$\frac{d[R^*]}{dt} = k_1 \times [R] \times [M] - k_{-1} \times [R^*] \times [M] - k_2 [R^*]$$

En appliquant l'état quasi-stationnaire au réactif excité R* , on obtient

$$[R^*] = \frac{k_1[R][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

La vitesse de la réaction de décomposition de R* s'écrit alors :

$$v = k_2[R^*] = \frac{k_2k_1[M][R]}{k_{-1}[M] + k_2} = k_{uni}[R]$$

A faible pression, $k_{-1}[M] \ll k_2$ et v est égale à $k_1[M][R]$. k_{uni} (k unimoléculaire) est alors égale à $k_1[M]$ et correspond à k_0 . **La vitesse de la réaction est d'ordre 2.**

A haute pression, $k_{-1}[M] \gg k_2$; k_{uni} est alors égale à $\frac{k_2k_1}{k_{-1}}$. L'ordre de la réaction est alors égal à 1 et k_{uni} correspond à k_{∞} .

Dans la zone intermédiaire de pression (ou zone de fall-off), l'ordre de la réaction varie entre 1 et 2.

Une représentation schématique de l'évolution de k en fonction du troisième corps M ou de la pression est donnée sur la Figure IV-2.

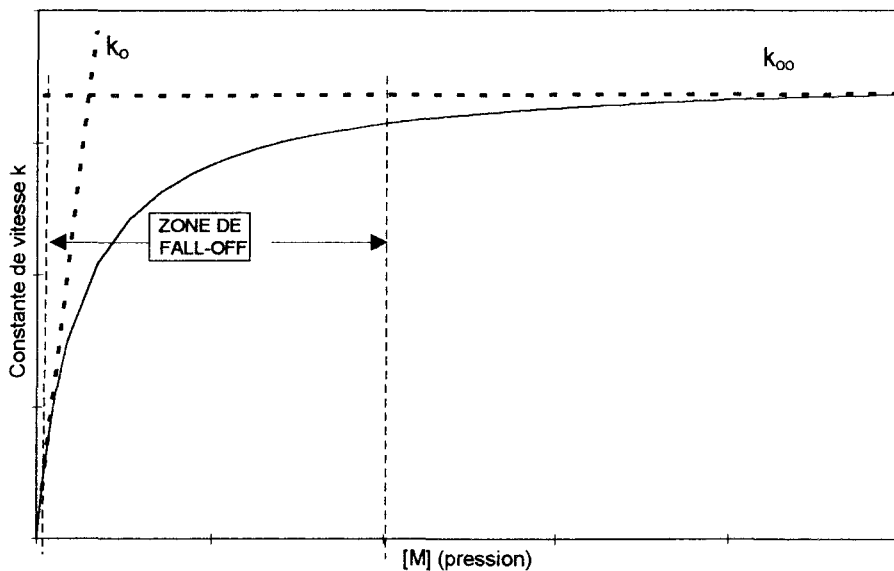


Figure IV-2 : Courbe de Fall-Off

Des théories permettent de calculer les paramètres cinétiques de fall-off des réactions qui dépendent de la pression. Ce sont les théories R.R.K proposées par Kassel (1928) et Rice (1927 a, b), R.R.K.M élaborée par Marcus (1952), ou la méthode de Troe (1974) dérivée de la méthode R.R.K.. Cette dernière méthode utilise les relations de Lindemann et fait intervenir un terme correctif F. L'écriture de ce type de réactions avec la méthode R.R.K. est possible sous CHEMKIN II. Dans ce cas, la constante de vitesse k est définie à partir des trois expressions suivantes qui font intervenir les termes A_0 , β_0 , E_0 , A_∞ , β_∞ , E_∞ et F de la façon suivante :

$$k_0 = A_0 T^{\beta_0} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (\text{basse pression})$$

$$k_\infty = A_\infty T^{\beta_\infty} \exp\left(-\frac{E_\infty}{RT}\right) \quad (\text{haute pression})$$

$$k = \frac{k_0 \times k_\infty \times [M]}{k_\infty + k_0 \times [M]} \times F \quad \text{avec } [M] = \sum_{k=1}^K \alpha_k X_k \quad (\text{zone de fall-off})$$

avec α_k le coefficient d'efficacité de collision et X_k la fraction molaire relatifs à l'espèce k. Dans la forme de Troe, le terme correctif F est donné par l'expression

$$\log F = \frac{\log F_c}{1 + \left(\frac{\log P_r + c}{n - d \times (\log P_r + c)} \right)^2} \quad \text{avec } P_r = \frac{k_0}{k_\infty} \times [M]$$

avec $c = -0,4 - 0,67 \log F_c$, $n = 0,75 - 1,27 \log F_c$, $d = 0,14$

Sous CHEMKIN II, le terme correctif central F_c s'écrit sous la forme :

$$F_c = (1 - a) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right)$$

L'écriture des réactions qui dépendent de la pression se présente donc de la manière suivante sous CHEMKIN II

CH4 (+M) = CH3 + H (+M)..... $A_\infty \beta_\infty E_\infty$
 LOW / $A_0 \beta_0 E_0$ /
 TROE / a T*** T* T** /
 H2O/ a1/CO2/a2/CO/a3/H2/a4

I.6 - Analyse des chemins réactionnels

Si un accord satisfaisant est obtenu entre les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés, il est possible de calculer les vitesses de chaque réaction et d'étudier ainsi leur influence sur la formation et/ou la consommation d'une espèce. Les réactions élémentaires qui contribuent de façon prépondérante à l'évolution de la vitesse globale mettent alors en évidence les chemins réactionnels principaux de formation et/ou de consommation d'une espèce. Les calculs des vitesses élémentaires et globales sont réalisés au moyen du code de calcul CKVIT mis au point au laboratoire.

I.7 - Analyse de sensibilité brute

Dans le cas où les constantes de vitesse de certaines réactions (par exemple dans le cas des alcanes lourds) sont mal connues, une analyse de sensibilité brute a été effectuée. Elle consiste à faire varier les constantes de vitesse dans leur domaine d'incertitude. Elle permet de voir leur influence sur les profils de fraction molaire et d'optimiser les constantes de vitesse de façon à obtenir l'accord le plus satisfaisant possible entre les résultats modélisés et expérimentaux. Cette méthode est très simple à mettre en oeuvre mais elle est très longue et très coûteuse en temps de calcul.

II. ELABORATION D'UN MECANISME CHIMIQUE DETAILLE DE COMBUSTION DU GAZ NATUREL

II.1 - Mécanisme de référence

Le mécanisme de référence que nous avons utilisé a été mis au point au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans par Tan et col. (1994) dans le cadre d'un contrat avec Gaz de France. Il comprend 65 espèces chimiques mises en jeu dans 453 réactions. La structure générale du mécanisme a été présentée dans le chapitre I.

Le mécanisme décrit l'oxydation des alcanes en C1, C2 et C3 mais il ne prend pas en compte la chimie des alcanes supérieurs tels que le butane, le pentane et l'hexane présents dans la composition du gaz naturel synthétique que nous étudions. En particulier les travaux de Tan et col. ont montré que, dans ces conditions, leur modèle sous-estimait la réactivité du gaz naturel à $\phi > 0,5$ et $P = 1$ atm; alors qu'à 10 atm, la modélisation est en bon accord avec l'expérience. Les auteurs ont attribué les désaccords à l'absence de chimie d'oxydation des alcanes supérieurs à C3 dans leur mécanisme.

II.2 - Développement du mécanisme de Tan et col.(1994): Mécanisme gdf.kin

II.2.1 - Modifications apportées au mécanisme de Tan et col.

● Dans un premier temps et dans le cadre d'un travail de thèse effectué au laboratoire (Crunelle, 1995), le mécanisme initial a été adapté à nos conditions expérimentales dans le cas de flammes de méthane de différentes richesses ($0,7 < \phi < 1,2$) et d'une flamme d'éthane stoechiométrique stabilisées à 40 Torr (Crunelle, 1995; Crunelle et col., 1996 et 1997). Crunelle et col. ont modifié 32 réactions élémentaires mettant en jeu les espèces CH_4 , CH_3 , CH , CH_2O , C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_3H_6 et OH tout d'abord en tenant compte des conditions de pression différentes. Dans ce cas, les réactions qui dépendent de la pression ont été écrites avec leurs paramètres de fall-off en utilisant le formalisme de Troe. D'autres constantes de vitesses, qui ne dépendent pas de la pression, ont été ajustées en tenant compte de leurs facteurs d'incertitude afin de reproduire de façon plus satisfaisante les résultats expérimentaux. Crunelle et col. ont observé que dans le cas des espèces CH_4 , C_2H_6 , O_2 , H_2 , H_2O , CO et CO_2 , la modélisation reproduit bien les résultats expérimentaux dans les différentes flammes sauf le méthane dans la flamme d'éthane où la chimie du modèle est plus rapide (profil modélisé décalé vers le brûleur).

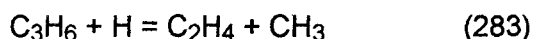
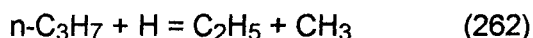
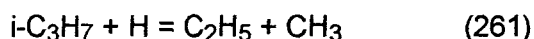
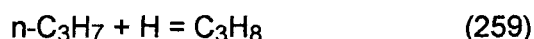
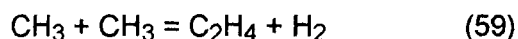
Dans le cas du radical méthyle, les profils de fraction molaire sont très bien reproduits notamment dans les flammes de méthane stoechiométrique ($\phi = 1$) et riche ($\phi = 1,2$). Les intermédiaires en C2 et C3 (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_3H_6 , C_3H_8) sont prédits de façon satisfaisante. Un décalage vers le brûleur des profils modélisés de C_2H_4 et C_3H_6 est observé. Nous avons donc d'abord tenu compte de ces modifications afin de tester le modèle cinétique dans nos conditions expérimentales.

● Dans un deuxième temps, d'autres modifications ont du être apportées au mécanisme afin de reproduire de manière plus satisfaisante nos résultats expérimentaux. En tenant compte des modifications initiales de Crunelle, les paramètres cinétiques de 56 réactions (Tableau IV-1) concernant la chimie des hydrocarbures en C1, C2 et C3 ont été ajustés à partir des données cinétiques récentes de la littérature (NIST, 1994). Parmi ces 56 réactions, 22 concernent des réactions dont la vitesse dépend de la pression et qui ont été écrites en tenant compte de leurs paramètres de fall-off.

N°	REACTIONS AJUSTEES	N°	REACTIONS AJUSTEES
41	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	281	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$
32	$\text{HCO} + \text{CH}_3 = \text{CO} + \text{CH}_4$	282	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{SC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$
51	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	359	$\text{UC}_4\text{H}_8 = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3$
55	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	371	$\text{UC}_4\text{H}_8 + \text{H} = \text{C}_4\text{H}_7\text{-}_3 + \text{H}_2$
121	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$		
126	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{HCO}$		
129	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$		
130	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$		REACTIONS ECRITES EN FALL-OFF
131	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	17	$\text{OH} + \text{OH} (+\text{M}) = \text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$
137	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	37	$\text{CH}_3 + \text{H} (+\text{M}) = \text{CH}_4 (+\text{M})$
138	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3$	44	$\text{CH}_2 + \text{H} (+\text{M}) = \text{CH}_3 (+\text{M})$
139	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}$	47	$\text{CH}_3 + \text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H} (+\text{M})$
140	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$	48	$\text{CH}_3 + \text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{O} + \text{H} (+\text{M})$
141	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	49	$\text{CH}_3 + \text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} (+\text{M})$
148	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	50	$\text{CH}_3 + \text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 (+\text{M})$
149	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{HCO}$	56	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$
151	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	108	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{O} (+\text{M})$
163	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	120	$\text{H} + \text{HCO} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} (+\text{M})$
178	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	127	$\text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} (+\text{M})$
182	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{CO}$	152	$\text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} (+\text{M})$
235	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_8$	157	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_3 (+\text{M})$
244	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} = \text{n-C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	158	$\text{C}_2\text{H}_2(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H} + \text{H} (+\text{M})$
245	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} = \text{i-C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	185	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 (+\text{M}) = \text{SC}_3\text{H}_5 (+\text{M})$
257	$\text{n-C}_3\text{H}_7 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	186	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 (+\text{M}) = \text{AC}_3\text{H}_5 (+\text{M})$
264	$\text{i-C}_3\text{H}_7 + \text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2$	187	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 (+\text{M}) = \text{AC}_3\text{H}_4 + \text{H} (+\text{M})$
268	$\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3$	192	$\text{CH}_2 + \text{CO} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{CO} (+\text{M})$
273	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	204	$\text{CH} + \text{CO} (+\text{M}) = \text{HCCO} (+\text{M})$
274	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} = \text{SC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	215	$\text{OH} + \text{CH}_3 (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OH} (+\text{M})$
275	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} = \text{TC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	224	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{OH} (+\text{M})$
279	$\text{n-C}_3\text{H}_7 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	280	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} (+\text{M}) = \text{i-C}_3\text{H}_7 (+\text{M})$

Tableau IV-1: Réactions du mécanisme de base de Tan et col. (1994) ajustées. Les numéros sont ceux des réactions du mécanisme final gdf.kin présenté à la fin du chapitre.

- De plus les six réactions suivantes ont également été ajoutées au mécanisme



La réaction 59 peut jouer un rôle significatif dans le schéma réactionnel d'oxydation des espèces en C1, C2 (Warnatz, 1984; Hennessy et col., 1986). De même les réactions 259 à 262 et 283 jouent un rôle important sur la voie d'oxydation des alcanes en C3 (Warnatz, 1983; Leung et Lindstedt, 1995).

- Il faut noter que ces modifications ont amélioré l'accord expérience-modélisation dans le cas des travaux de Crunelle.

II.2.2 - Ajout de la chimie d'oxydation des alcanes en C4, C5 et C6

Dans un troisième temps, nous avons ajouté au schéma cinétique du mécanisme de Tan et col., la chimie d'oxydation des alcanes supérieurs en C4 (n-butane et iso-butane), C5 (n-pentane et iso-pentane) et C6 (n-hexane) présents dans la composition du gaz naturel.

II.2.2.1 - Schéma d'oxydation des alcanes

Warnatz (1984) estime que dans les flammes d'alcanes supérieurs (jusqu'à l'octane), les réactions conduisant à la formation des fragments en C1 et C2 sont trop rapides pour limiter la vitesse globale de combustion.

- L'alcanes peut réagir selon trois types de voies d'oxydation possibles

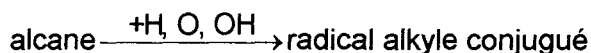
1 - Décomposition thermique par rupture d'une liaison C-C

2 - Décomposition thermique par rupture d'une liaison C-H

Etant donné les énergies d'activation élevées des réactions de décomposition thermique par rupture d'une liaison C-H, nous n'avons considéré que les réactions de décomposition thermique par rupture d'une liaison C-C.

3 - Réaction d'abstraction d'hydrogène

Dans le cas de flammes d'alcane modérément riche et pauvre, l'alcane réagit dans un premier temps avec les radicaux H, O et OH pour conduire à la formation d'un radical alkyle conjugué.



Les réactions d'oxydation de l'alcane par l'oxygène moléculaire et par HO₂ ont également été prises en compte afin de considérer les phénomènes pouvant se produire à basse température.

● L'oxydation du radical alkyle conjugué R obtenu à partir des premières étapes d'oxydation de l'alcane peut se dérouler selon quatre modes schématisés de la façon suivante:

1 - Décomposition thermique:

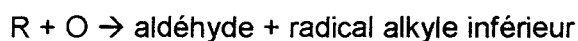


avec R = radical alkyle conjugué, R' = radical alkyle inférieur

2 - Réaction avec O₂



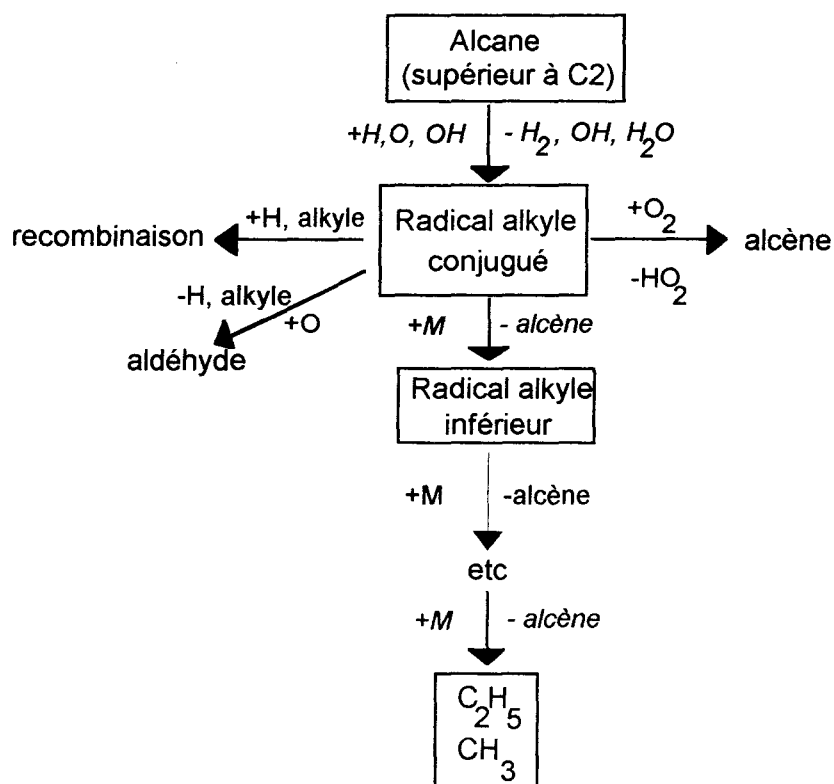
3 - Réaction avec O



4 - Recombinaison avec un autre radical alkyle ou avec l'hydrogène atomique.

Dans le cas des radicaux alkyles à plus de 5 atomes de carbone, il faut aussi tenir compte des réactions d'isomérisation par transfert d'un atome d'hydrogène qui peuvent entrer en compétition avec les réactions de décomposition thermique (Baldwin et col., 1977).

Selon Warnatz (1984), seule la décomposition thermique du radical alkyle conjugué a lieu et conduit à la formation successivement d'alcènes et de radicaux alkyles inférieurs jusqu'à obtenir finalement les radicaux méthyle et éthyle. Ainsi les différences observées entre les vitesses de flammes d'alcane supérieurs peuvent être attribuées à leur aptitude à former plus ou moins rapidement CH_3 et C_2H_5 suivant le schéma d'oxydation



Finalement, l'oxydation serait contrôlée par les réactions qui mettent en jeu CH_3 et C_2H_5 et les espèces formées, directement à partir de ces radicaux, selon les voies d'oxydation en C1 et C2.

II.2.2.2 - Schéma d'oxydation des alcènes

Les alcènes formés dans les étapes précédentes peuvent être consommés selon les quatre voies possibles (Warnatz, 1981):

1 - Par addition d'un atome d'hydrogène

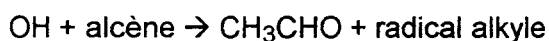
Ce type de réaction est considéré dans notre mécanisme par la prise en compte des réactions inverses de décomposition thermique par rupture d'une liaison C-H du radical alkyle.

2 - Par abstraction d'un atome H par un radical (H, CH₃, C₂H₅)

L'atome d'hydrogène extrait peut se trouver sur l'atome de carbone d'une double liaison, sur l'atome de carbone adjacent à la double liaison, ou sur un carbone différent des deux précédents. Dans notre mécanisme, nous n'avons considéré que les réactions où l'hydrogène extrait se trouve sur le carbone adjacent à la double liaison.

3 - Par oxydation par O et OH

Les produits formés lors de l'oxydation par O et OH sont encore mal connus. A basse température, Hoyermann (1979) a analysé les produits formés de la réaction d'un alcène avec O et OH et a montré que les deux voies possibles suivantes :



pouvaient être envisagées.

4 - Réaction de décomposition thermique

Les réactions de décomposition thermique par rupture d'une liaison C-C en α de la double liaison formant des radicaux plus petits sont également prises en compte dans le mécanisme gdf.kin dans le cas de l'iso-butène, du pent-1-ène, du pent-2-ène et du hex-1-ène. Les sous-mécanismes de la littérature relatifs à l'oxydation du n-pentane et du n-hexane ne prenant pas en compte les réactions de décomposition thermique par rupture d'une liaison C-H, nous n'avons considéré que ce type de réaction dans le cas de l'iso-butène. Cowart et col. (1989) ont également considéré ce type de réaction dans leur schéma d'oxydation sur l'iso-octane et le n-pentane.

Enfin, nous avons ajouté 26 espèces impliquées dans 194 réactions chimiques pour décrire les sous-mécanismes d'oxydation des alcanes en C4, C5 et C6.

II.2.2.3 - Sous-mécanisme d'oxydation du butane

II.2.2.3a - Cas du n-butane

Le schéma d'oxydation du n-butane a été écrit en tenant compte des mécanismes proposés par Pitz et col. (1984), Chakir et col. (1989) et par Warnatz (1983).

● **Pitz et col. (1984)** ont mis au point un mécanisme d'oxydation du n-butane comprenant 47 espèces chimiques et 238 réactions élémentaires. Ce mécanisme a été validé par comparaison de la modélisation avec des expériences réalisées en réacteur à écoulement turbulent sur l'oxydation du n-butane ($900 < T < 1200$ K, $P = 1$ atm, $0,08 < \phi < 1,7$); les profils des espèces CO_2 , CO , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, C_2H_4 , C_3H_6 , H_2 , CH_4 , C_2H_6 et C_4H_8 étant obtenus par analyse chromatographique. Ce mécanisme a également été validé par comparaison avec les résultats expérimentaux de Burcat et col. (1971), Higgin et Williams (1969), et Crosley et col. (1972) sur le n-butane obtenus en tube à choc et sur les vitesses de flammes laminaires prémélangées mesurées à pression atmosphérique par Westbrook et Dryer (1980) et par Westbrook et col. (1983).

● **Chakir et col. (1989)** ont proposé un mécanisme comportant 51 espèces chimiques mises en jeu dans 344 réactions afin de reproduire des expériences en réacteur agité ($900 < T < 1200$ K, $1 < P < 10$ atm). Les profils d'évolution modélisés avec le mécanisme sont comparés aux profils expérimentaux des espèces majoritaires telles que $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_2H_6 , $1\text{-C}_4\text{H}_8$ (but-1-ène), CH_3CHO et C_2H_2 .

● **Warnatz (1983)** a proposé un mécanisme de combustion du butane développé dans des conditions de flammes prémélangées pauvres et faiblement riches. Pour les réactions du type alcane + (H, O, OH, HO_2) → radical alkyle conjugué, Warnatz a utilisé les constantes de vitesse estimées par Baldwin et col. (1977) et Huie et Herron (1975).

Plus récemment, en 1992, Warnatz a proposé des estimations des paramètres cinétiques de ces constantes, certaines étant écrites sous une forme non-Arrhénius. Les estimations sont basées sur les principes suivants:

→ en distinguant les sites où a lieu l'abstraction de l'atome d'hydrogène (sur un carbone primaire, secondaire ou tertiaire).

→ la constante de vitesse de la réaction relative à chaque type de site est indépendante de la taille de l'alcane et de sa structure.

→ la constante de vitesse globale k de la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène est calculée en utilisant la loi d'additivité suivante

$$k = n_p k_p + n_s k_s + n_t k_t$$

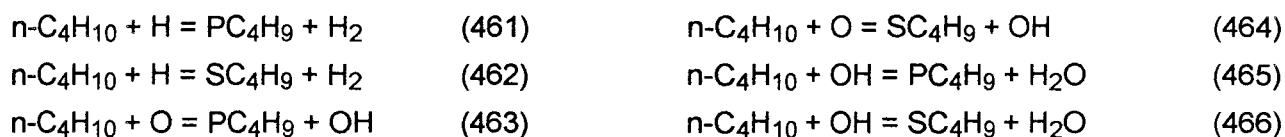
avec n_p , n_s et n_t , les nombres d'atomes d'hydrogène sur les sites primaire (p), secondaire (s) et tertiaire (t) et k_p , k_s et k_t , les constantes de vitesse correspondantes relatives à l'abstraction d'hydrogène.

Par exemple, Warnatz propose la constante de vitesse $k_p = 9,38 \cdot 10^6 \cdot T^2 \cdot \exp(-7700/2T)$ mol/cm³.s pour l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur un site primaire. Ainsi dans le cas du n-butane qui possède deux types de site, un site primaire (indiqué p) et un site secondaire (indiqué s) sur la chaîne carbonée C_p-C_s-C_s-C_p, la constante de vitesse de cette réaction sera égale à $6 k_p = 6 \times 9,38 \cdot 10^6 \cdot T^2 \cdot \exp(-7700/2T)$.

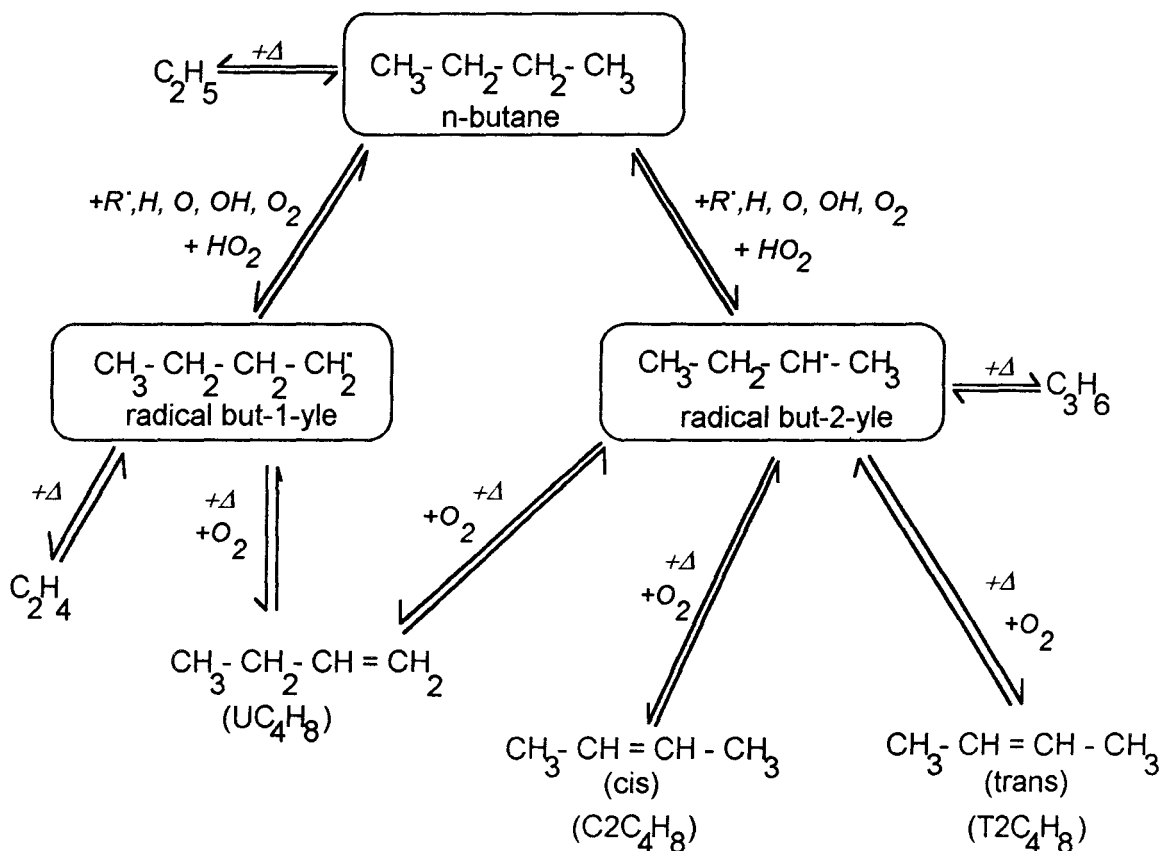
Le schéma général d'oxydation du n-butane que nous proposons est présenté sur la Figure IV-3. Les espèces encadrées sur ce schéma et les suivants, ainsi que leur abréviation, sont les espèces supplémentaires qui ont été ajoutées au mécanisme. Les numéros qui seront utilisés par la suite font référence au mécanisme complet *gdf.kin* présenté à la fin du chapitre. Toutes les réactions ajoutées sont écrites de manière réversible.

Le n-butane peut donner par abstraction d'un atome d'hydrogène les radicaux but-1-yle (noté PC₄H₉) et but-2-yle (noté SC₄H₉) selon les réactions 461 à 479.

Les constantes de vitesse, proposées par Warnatz (1992), pour les réactions



ont été utilisées dans notre mécanisme. Celles des réactions 461, 462, 465 et 466 ont été divisées par 2 afin de mieux prédire la consommation du n-butane.



Notations dans le mécanisme gdf.kin

n-butane: n-C₄H₁₀

radical but-2-yle: SC₄H₉

radical but-1-yle: PC₄H₉

but-1-ène: UC₄H₈

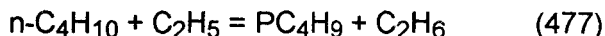
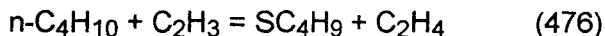
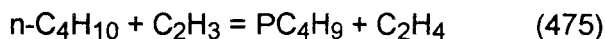
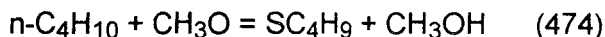
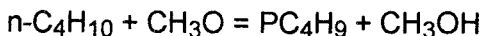
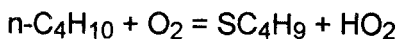
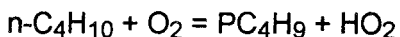
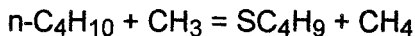
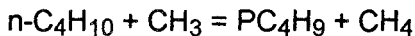
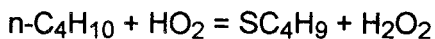
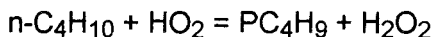
but-2-ène cis: C2C₄H₈

but-2-ène trans: T2C₄H₈

Figure IV-3: Schéma du sous-mécanisme d'oxydation du n-butane

Les constantes de vitesse des réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène par HO₂,

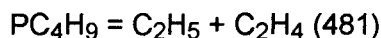
CH₃, O₂, CH₃O, C₂H₃, C₂H₅, AC₃H₅ et SC₃H₅



sont extraites du mécanisme de Pitz et col. (1984) ou proposées (réactions 471 et 472) par Walker (1975).

Les radicaux but-1-yle et but-2-yle peuvent réagir de plusieurs façons:

- La décomposition thermique du radical but-1-yle



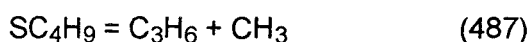
par rupture d'une liaison C-C en β conduit à la formation de l'éthylène. La constante de vitesse de cette réaction est celle proposée par Allara et Shaw (1980) à partir d'une compilation de données cinétiques sur la dégradation thermique des alcanes à basse température (700-850 K).

Le radical but-1-yle peut aussi se décomposer par rupture d'une liaison C-H selon la réaction $PC_4H_9 = UC_4H_8 + H$ (482) ou réagir avec O_2 selon la réaction $PC_4H_9 + O_2 = UC_4H_8 + HO_2$ (483) pour former le but-1-ène (noté UC_4H_8). Les paramètres cinétiques de ces réactions sont ceux proposés par Pitz et col. (1984).

- Le schéma d'oxydation du radical but-2-yle est un peu plus complexe puisque sa décomposition par rupture d'une liaison C-C et son oxydation par O_2 peuvent conduire au but-1-ène (réactions 484 et 488) mais également aux isomères cis (noté $C2C_4H_8$) et trans (noté $T2C_4H_8$) du but-2-ène (réactions 485, 486, 489 et 490).



La β scission du radical but-2-yle conduit à la formation du propène

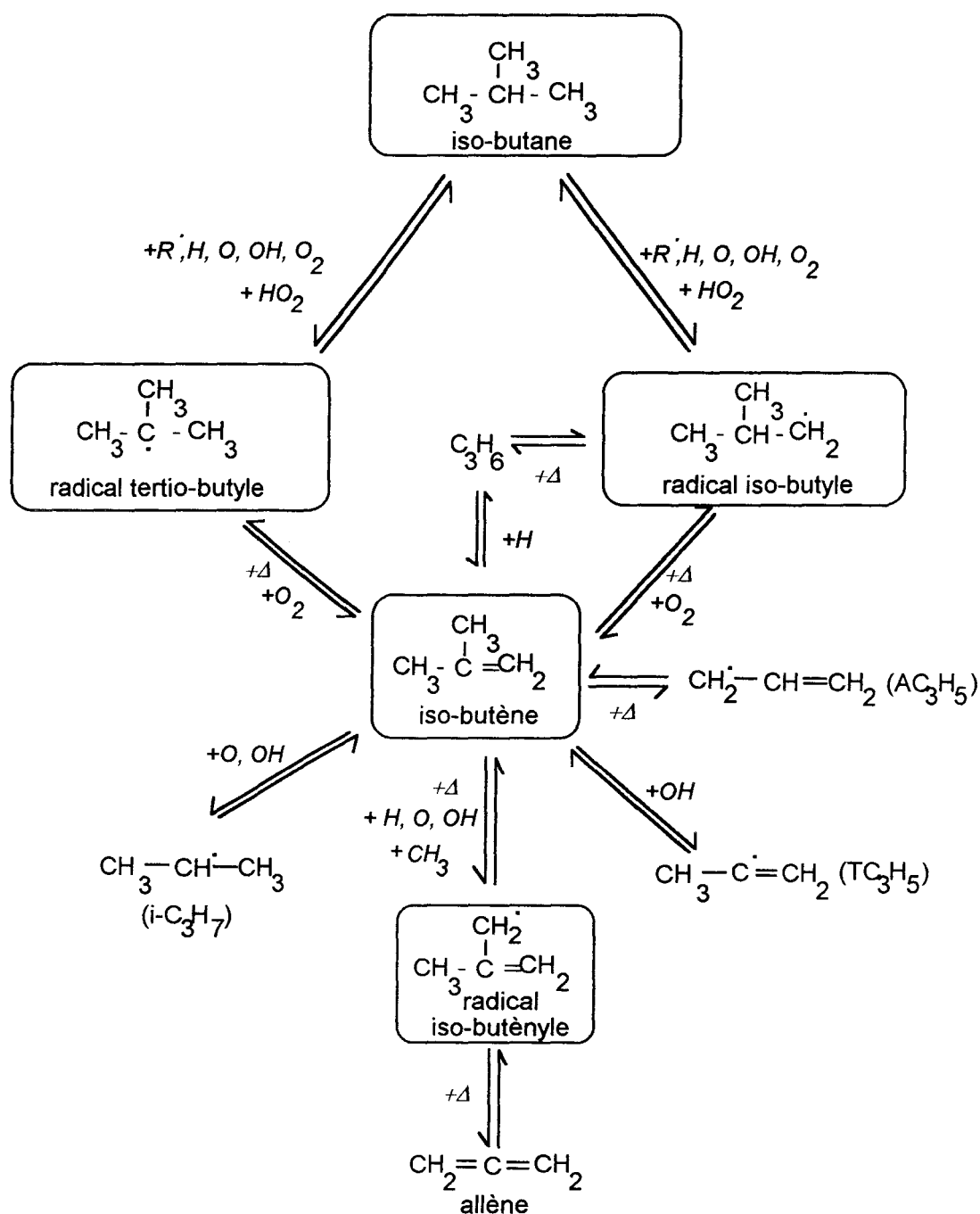


Les constantes de vitesses de ces réactions (484 à 487) sont celles proposées par Pitz et col. (1984) et par Chakir et col. (1989).

Finalement pour décrire l'oxydation du n-butane, nous avons ajouté au mécanisme initial de Tan et col. (1994) 3 espèces (n-butane, but-1-yle et but-2-yle) impliquées dans 31 réactions réversibles.

II.2.2.3b - Cas de l'iso-butane

Le schéma cinétique du sous-mécanisme d'oxydation de l'iso-butane (noté $i-C_4H_{10}$) que nous avons introduit dans le mécanisme est représenté sur la Figure IV-4.



Notations dans le mécanisme gdf.kin

iso-butane: $i-C_4H_{10}$

radical iso-butyle: $i-C_4H_9$

radical tertio-butyle: TC_4H_9

iso-butène: $i-C_4H_8$

radical iso-butényle: $i-C_4H_7$

allène: AC_3H_4

Figure IV-4: Schéma du sous-mécanisme d'oxydation de l'iso-butane.

● A cause du manque de données sur l'oxydation de l'iso-butane, nous avons développé notre schéma cinétique en suivant les recommandations de Warnatz (1984, 1992) sur l'oxydation à haute température des alcanes supérieurs. Les constantes de vitesse choisies sont extraites principalement des travaux de Dean (1985), Pitz et Westbrook (1986), Cowart et col. (1989) et de Tsang (1990).

Dean (1985) a estimé les paramètres cinétiques des réactions de décomposition des molécules stables et des radicaux par rupture d'une liaison C-C ou C-H. Les constantes de vitesse de ces réactions sont estimées à partir des constantes de vitesse inverses expérimentales connues (réactions de recombinaison et d'addition) en utilisant un fit linéaire des moindres carrés de la constante d'équilibre dans le domaine de température 300 K - 1900 K. Les estimations des paramètres cinétiques (facteur préexponentiel A, énergie d'activation E) sont représentées dans le Tableau IV-2 selon le type de réaction envisagée. Les valeurs des enthalpies ΔH°_{300} sont calculées à partir du code de calcul THERM (Ritter et Bozzelli, 1994).

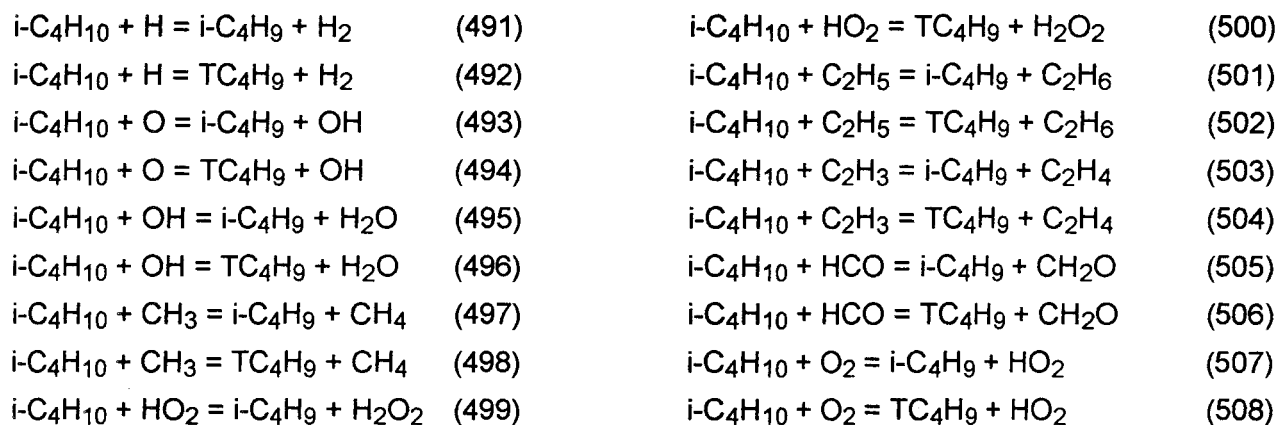
Réactif	Type de réaction	Produit	A (s ⁻¹)	E (calories)
Hydrocarbure	Rupture d'une liaison C-H	radical	3 10 ¹⁵	ΔH°_{300}
	Rupture d'une liaison C-H	radical résonant	7 10 ¹⁴ × #H	ΔH°_{300}
	Rupture d'une liaison C-C	radical	3 10 ¹⁵ × #H	ΔH°_{300}
	Rupture d'une liaison C-C	radical résonant	7 10 ¹⁴ × #H	ΔH°_{300}
Radical	Rupture d'une liaison C-C	radical	2 10 ¹³	$\Delta H^\circ_{300} + 7000$
Radical	Rupture d'une liaison C-C	radical vinylique	4 10 ¹³	$\Delta H^\circ_{300} + 2000$
Radical primaire	Rupture d'une liaison C-H		6 10 ¹² × #H	$\Delta H^\circ_{300} + 2500$
Radical secondaire	Rupture d'une liaison C-H		6 10 ¹² × #H	$\Delta H^\circ_{300} + 1000$

Tableau IV-2: Estimations des paramètres cinétiques des constantes de vitesse des réactions de décomposition (Dean, 1985). #H représente le nombre d'atomes d'hydrogène différents.

Cowart et col. (1989) ont proposé un mécanisme détaillé d'oxydation de l'iso-octane et du n-pentane validé à partir d'expériences sur les problèmes de cliquetis dans les moteurs et à des températures intermédiaires.

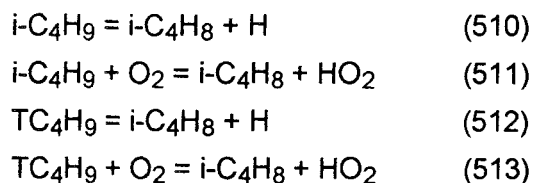
Les constantes de vitesses proposées par Tsang (1990) sont relatives à la combustion de l'iso-butane. Ce sont des données cinétiques estimées ou calculées sur la pyrolyse et la combustion de l'iso-butane et des radicaux iso-butyle et tertio-butyle dans la gamme de température 300 K - 2500 K.

● L'iso-butane, par réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur un atome de carbone primaire ou tertiaire, peut conduire à la formation des radicaux iso-butyle (noté $i\text{-C}_4\text{H}_9$) ou tertio-butyle (noté TC_4H_9) selon les réactions 491 à 508.

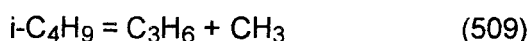


Les paramètres cinétiques de ces réactions proviennent des estimations de Tsang (1990). Les constantes de vitesse des réactions 491, 492 et 495 ont été divisées par 2 afin de mieux rendre compte de la consommation de l'iso-butane.

● Les radicaux iso-butyle et tertio-butyle par décomposition (réactions 510 et 512) et réactions avec O_2 (réactions 511 et 513) conduisent à la formation de l'iso-butène (noté $i\text{-C}_4\text{H}_8$).

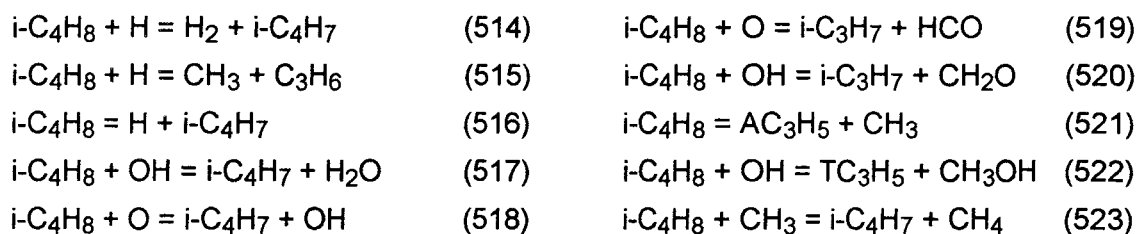


Le radical iso-butyle peut également se décomposer par β scission avec rupture d'une liaison C-C pour former le propène (réaction 509).



Les constantes de vitesse des réactions 509, 511 et 513 sont celles proposées par Tsang (1990), la constante de la réaction 513 ayant toutefois été divisée par 3 ce qui correspond d'ailleurs à son domaine d'incertitude. Les paramètres cinétiques de la réaction 510 ont été déterminés expérimentalement (Weissman et Benson, 1984) entre 1260 K et 1310 K et à pression atmosphérique. Nous avons choisi les estimations de Dean (1985) pour la réaction 512.

● L'iso-butène, par décomposition ou réactions d'abstraction avec CH₃, H, O ou OH, conduit à la formation de propène (réaction 515) et des radicaux iso-butényle (réactions 514, 516, 517, 518, 523), allyle (réaction 521), prop-1-én-2-yle (réaction 522) et iso-propyle (réactions 519 et 520).



Toutes les constantes de vitesse sont extraites des travaux de Cowart et col. (1989) sauf pour les réactions 514 à 516, 521 et 523. Les constantes de vitesse des réactions 514 et 515 sont celles proposées par Tsang et Walker (1989). La constante de vitesse de la réaction 516 a été assimilée à celle de la réaction 356 de décomposition du but-1-ène (noté UC₄H₈) qui forme le radical but-1-én-3-yle (noté C₄H_{7_3}) proposée par Pitz et Westbrook (1986). La constante de vitesse de la réaction 521 a été déterminée à partir des estimations de Dean (1985) avec un facteur préexponentiel $A = 8.10^{15} \text{ s}^{-1}$ et une énergie d'activation $E = \Delta H^\circ_{300} - 1000$ (cal), la valeur de ΔH° étant calculée à partir du code THERM (Ritter et Bozzelli, 1994). La constante de vitesse de la réaction 523 est celle proposée par Bradley et West (1976); elle a été déterminée expérimentalement à haute pression et à des températures intermédiaires.

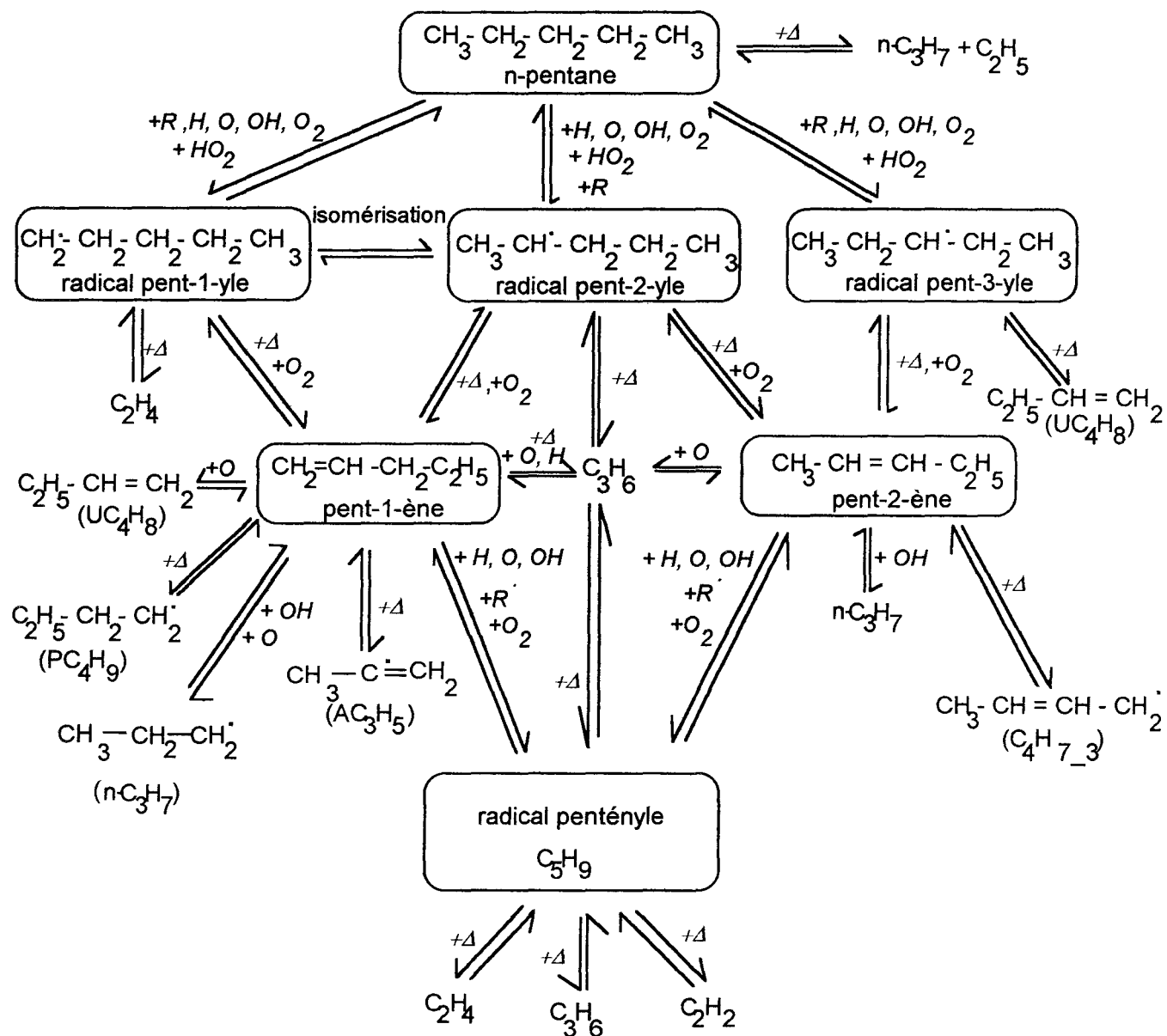
● Le radical iso-butényle formé se dégrade ensuite en allène (noté AC₃H₄) selon la réaction $i\text{-C}_4\text{H}_7 = \text{AC}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3$ (524). La constante de vitesse choisie pour la réaction inverse d'addition de l'allène et du radical méthyle est celle estimée par Tsang (1973).

Finalement pour décrire l'oxydation de l'iso-butane, nous avons ajouté au mécanisme initial 5 espèces (iso-butane, iso-butyle, tertio-butyle, iso-butène et iso-butényle) impliquées dans 34 réactions réversibles.

II.2.2.4 - Sous-mécanisme d'oxydation du pentane

II.2.2.4a - Cas du n-pentane

● Le schéma cinétique du sous-mécanisme d'oxydation du n-pentane (noté n-C₅H₁₂) est représenté sur la Figure IV-5.



Notations dans le mécanisme qdf.kin

n-pentane: $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$
 radical pent-1-yle: $\text{C}_5\text{H}_{11_1}$
 radical pent-2-yle: $\text{C}_5\text{H}_{11_2}$
 radical pent-3-yle: $\text{C}_5\text{H}_{11_3}$
 pent-1-ène: $\text{C}_5\text{H}_{10_1}$
 pent-2-ène: $\text{C}_5\text{H}_{10_2}$
 radical pentényle: C_5H_9

Figure IV-5: Schéma du sous-mécanisme d'oxydation du n-pentane.

● La structure du sous-mécanisme d'oxydation du n-pentane est basée sur les travaux de Westbrook et col. (1988 a), de Bellimam (1992) et de Lindstedt et Maurice (1995).

Westbrook et col. (1988 a) ont étudié l'oxydation du n-pentane en réacteur parfaitement agité (1 atm, 1068K-1253K). L'évolution expérimentale des espèces n-C₅H₁₂, CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆, i-C₄H₈ et C₅H₁₀ est bien reproduite par un modèle cinétique détaillé comprenant 53 espèces chimiques et 326 réactions élémentaires. Ce mécanisme a également été validé sur des délais d'auto-inflammation de mélanges n-C₅H₁₂/O₂/Ar obtenus en tube à choc par Burcat et col. (1971).

Bellimam (1992), du L.C.S.R. d'Orléans, a effectué des études expérimentales par modélisation sur la corrélation entre la réactivité d'alcane (n-pentane, n-heptane, néo-pentane, iso-octane) et leur indice d'octane. En utilisant la méthode du réacteur parfaitement agité par jets gazeux, les profils d'évolution d'un grand nombre d'espèces (jusqu'en C8) ont été obtenus pour des richesses variables ($0,2 < \phi < 2$) et entre 950 K et 1050 K. Un mécanisme très détaillé comprenant 63 espèces et 490 réactions prédit de façon satisfaisante les résultats expérimentaux sauf pour certaines espèces insaturées telles que l'allène, le propyne et l'iso-butène. Son schéma cinétique est basé sur les travaux de Allara et Shaw (1980), de Warnatz (1984) et de Westbrook et col. (1988 a, b) obtenus dans d'autres conditions expérimentales telles que les vitesses de flammes. Ce travail complète le mécanisme du n-butane développé par Chakir et col. (1988, 1989) en introduisant l'oxydation et la pyrolyse des hydrocarbures en C5. Bellimam a considéré l'influence de l'endroit où se fait le transfert d'un atome d'hydrogène, l'effet des β scissions sur les radicaux formés, l'isomérisation et l'oxydation des radicaux ainsi que l'oxydation des oléfines intermédiaires.

Lindstedt et Maurice (1995) ont mis au point un mécanisme détaillé de combustion du n-heptane comprenant 109 espèces impliquées dans 659 réactions élémentaires et basé sur les précédents modèles développés par Chakir et col. (1988, 1989, 1992), Dagaut et col. (1987, 1990, 1991), Foelsche et col. (1993), Tsang (1978 a, b) et Westbrook et col. (1988 a, b). Ce mécanisme a été validé par comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs dans des conditions de flammes de diffusion et de prémélange, et de réacteurs parfaitement agités.

● La première étape d'oxydation du n-pentane (Figure IV-5) par décomposition et abstraction d'un atome d'hydrogène conduit aux radicaux éthyle et n-propyle (réaction 525) et aux isomères pent-1-yle (noté $C_5H_{11_1}$), pent-2-yle (noté $C_5H_{11_2}$) et pent-3-yle (noté $C_5H_{11_3}$) selon les réactions 526 à 556. La réaction (525) $n-C_5H_{12} = C_2H_5 + n-C_3H_7$ a été estimée par Dean (1985).

Par rapport aux références citées précédemment, les constantes de vitesse des réactions $n-C_5H_{12} + H = (C_5H_{11_1}, C_5H_{11_2}, C_5H_{11_3}) + H_2$ (526, 527, 528) ont été divisées par 2, facteur qui correspond à l'incertitude suggérée par Westbrook et col. (1988 a) étant donné que ces constantes de vitesse ont été assimilées à celles du n-butane. Dans ce cas la consommation du n-pentane est mieux reproduite.

● Les radicaux isomères du pentyle peuvent réagir par décomposition par β scission (réactions 557, 561, 565) et conduire à la production d'oléfine telles que C_2H_4 , C_3H_6 et $1-C_4H_8$ ou par abstraction d'hydrogène (réactions 558, 559, 562 à 564, 566, 567) et conduire aux isomères pent-1-ène (noté $C_5H_{10_1}$) et pent-2-ène (noté $C_5H_{10_2}$).

Les constantes de vitesse des réactions $C_5H_{11_2} = C_5H_{10_1} + H$ (562) et $C_5H_{11_2} = C_5H_{10_2} + H$ (563) sont celles estimées par Dean (1985).

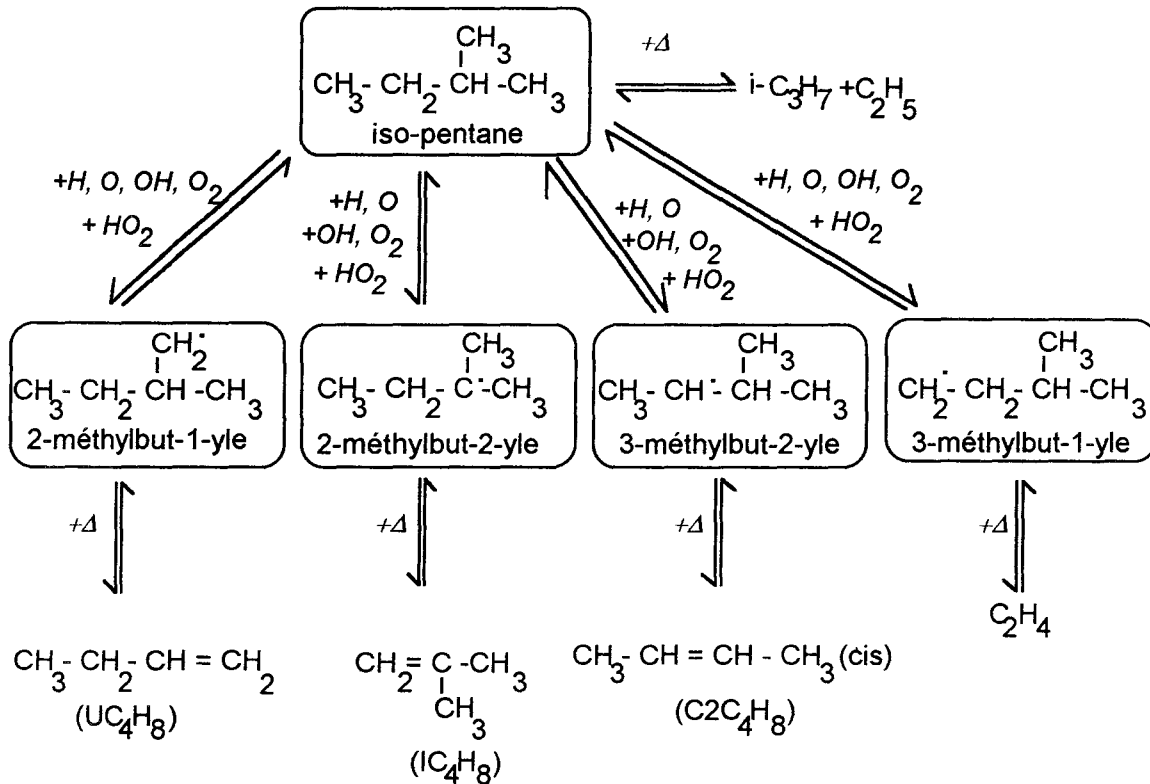
● Les isomères du pentène conduisent par décomposition et abstraction d'hydrogène au radical pentényle (noté C_5H_9) selon les réactions 571, 572, 579 à 581, 583, 584, 586, 588 à 590. Nous n'avons pas fait de distinction entre les isomères possibles du radical pentényle. Les autres réactions du même type peuvent former des radicaux plus légers tels que $AC_3H_5 : CH_2=CH-CH_2\cdot$ (réaction 568), $PC_4H_9 : CH_3-CH_2-CH_2-CH_2\cdot$ (réactions 573, 577), $C_4H_7_3 : CH_3-CH=CH-CH_2\cdot$ (réaction 582), $n-C_3H_7 : CH_3-CH_2-CH_2\cdot$ (réactions 574, 578, 587) ou des oléfines telles que le propène, le but-1-ène et l'éthylène (réactions 569, 570, 575, 576, 585). Les constantes de vitesse de toutes ces réactions proviennent des références précédentes sauf la réaction $C_5H_{10_2} = C_4H_7_3 + CH_3$ (582) qui a été estimée par Dean (1985).

● Le schéma de décomposition du radical pentényle (C_5H_9) est simple puisqu'il comprend 3 réactions (591 à 593) qui conduisent à la formation de propène, d'éthylène et d'acétylène. La constante de vitesse de la réaction $C_5H_9 = n-C_3H_7 + C_2H_2$ a été estimée par Dean (1985).

Finalement pour décrire l'oxydation du n-pentane, nous avons ajouté au mécanisme initial de Tan et col. (1994) **7 espèces (n-pentane, pent-1-yle, pent-2-yle, pent-3-yle, pent-1-ène, pent-2-ène, pentényle)** impliquées dans **69 réactions réversibles**.

II.2.2.4b - Cas de l'iso-pentane

Le schéma cinétique du sous-mécanisme d'oxydation de l'iso-pentane (noté i-C₅H₁₂) est représenté sur la Figure IV-6.



Notations dans le mécanisme gdf.kin

iso-pentane: i-C₅H₁₂

radical 2-méthylbut-1-yle: i-C₅H_{11_1}

radical 2-méthylbut-2-yle: i-C₅H_{11_2}

radical 2-méthylbut-3-yle: i-C₅H_{11_3}

radical 3-méthylbut-1-yle: i-C₅H_{11_4}

but-1-ène: UC₄H₈

iso-butène: i-C₄H₈

but-2-ène (cis): C2C₄H₈

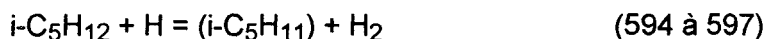
radical iso-propyle: i-C₃H₇

Figure IV-6: Schéma d'oxydation de l'iso-pentane

● A notre connaissance il n'existe pas de schéma d'oxydation de l'iso-pentane disponible dans la littérature. Nous avons donc écrit un schéma d'oxydation relativement simple en nous basant sur les propositions de Warnatz (1981).

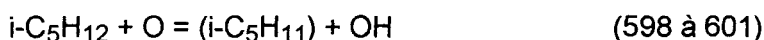
Par réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène par H, O, OH, HO₂ ou O₂ sur l'iso-pentane, il se forme les radicaux isomères 2-méthylbut-1-yle (noté i-C₅H_{11_1}), 2-méthylbut-2-yle (noté i-C₅H_{11_2}), 3-méthylbut-2-yle (noté i-C₅H_{11_3}) et 3-méthylbut-1-yle (noté i-C₅H_{11_4}) selon les réactions 594 à 614. Toutes leurs constantes de vitesse sont tirées de la NIST (version 6, 1994) ou des estimations de Wamatz (1992).

Les paramètres cinétiques des réactions d'addition avec H du type

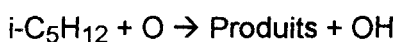


sont ceux proposés par Baldwin et Walker (1979) divisés par un facteur 2 (réactions 594 et 596) ou 3 (réaction 595) afin de reproduire le mieux possible la consommation de l'iso-pentane.

Les constantes de vitesse des réactions d'addition avec O du type

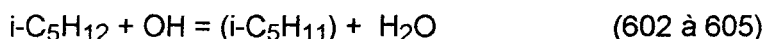


correspondent à celles proposées par Herron (1988) pour la réaction



et déterminées expérimentalement à 307 K avec un facteur d'incertitude égal à 3. Ces réactions peuvent donc introduire une erreur quant à la consommation de l'iso-pentane en milieu pauvre.

Les constantes de vitesse des réactions 602 à 605 d'abstraction d'un hydrogène par addition de OH du type



sont celles proposées par Baldwin et Walker (1979) et par Walker (1985). La constante de vitesse k de la réaction $i-C_5H_{12} + OH = i-C_5H_{11_1} + H_2O$ (602) est définie par la relation

$$\frac{k}{k_{ref}} = 0,346 \cdot \exp(3620 / 2T)$$

en choisissant comme référence (k_{ref}) les paramètres de la constante de vitesse de la réaction $H_2 + OH = H + H_2O$ (réaction 9 du mécanisme). Les constantes des réactions 602 et 603 ont également été divisées par 2 par rapport aux références pour rendre mieux compte de l'évolution de l'iso-pentane en milieu pauvre.

Les réactions d'oxydation de l'iso-pentane par O₂ du type: $i-C_5H_{12} + O_2 = (i-C_5H_{11}) + HO_2$ (606 à 609) ont été identifiées avec celles du même type relatives au n-pentane.

Les paramètres cinétiques des réactions du type: $i-C_5H_{12} + HO_2 = (i-C_5H_{11}) + H_2O_2$ (611 à 614) sont ceux proposées par Wamatz (1992).

L'iso-pentane peut aussi se décomposer en radicaux éthyle et iso-propyle



Cette constante de vitesse est celle estimée par Dean (1985).

● La décomposition des isomères du radical iso-pentyle conduit à la formation d'isomères du butène (réactions 615 à 617) et à l'éthylène (réaction 618). Leurs constantes de vitesse sont tirées des données de Kerr (1972) et de Allara et Shaw (1980).

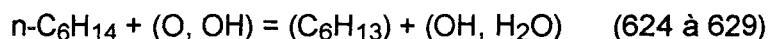
Finalement pour décrire l'oxydation de l'iso-pentane, nous avons ajouté au mécanisme de Tan et col. (1994) 5 espèces (iso-pentane, 2-méthylbut-1-yle, 2-méthylbut-2-yle, 3-méthylbut-2-yle et 3-méthylbut-1-yle) impliquées dans 25 réactions réversibles.

II.2.2.5 - Sous-mécanisme d'oxydation du n-hexane

● Le schéma cinétique du sous-mécanisme d'oxydation du n-hexane (noté n-C₆H₁₄) est représenté sur la Figure IV-7. Il suit le schéma d'oxydation des alcanes supérieurs proposé par Warnatz (1981).

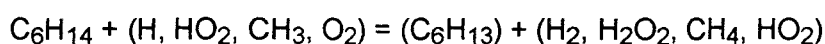
● L'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le n-hexane conduit à la formation des radicaux hex-1-yle (noté C₆H_{13_1}), hex-2-yle (noté C₆H_{13_2}) et hex-3-yle (noté C₆H_{13_3}) suivant les réactions 621 à 638.

Les constantes de vitesse des réactions du type



sont celles de Cohen et Westberg (1986) et de Cohen (1991).

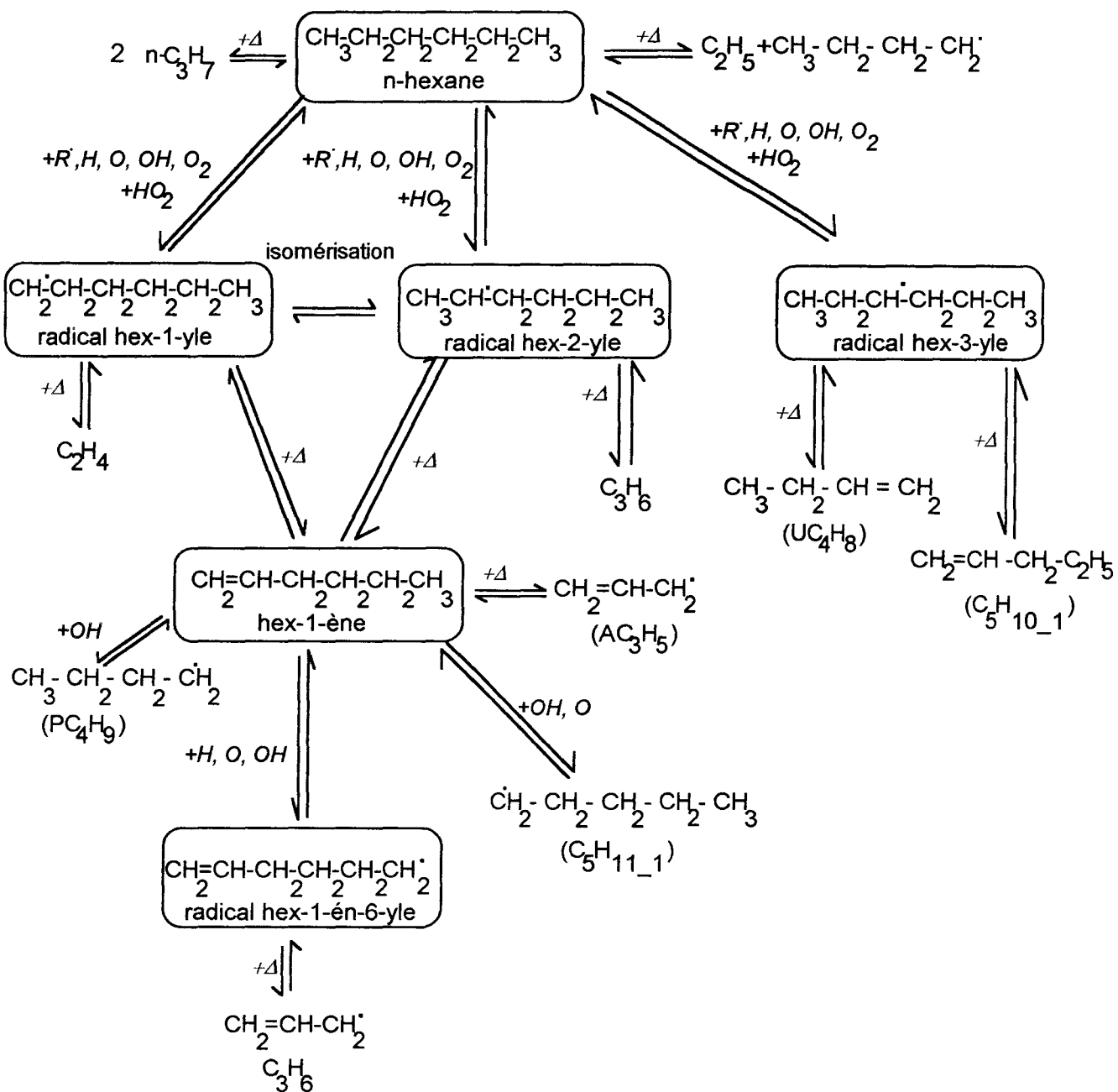
Les constantes de vitesse des réactions (621 à 623, 630 à 638) du type



sont celles proposées par Warnatz (1992).

● La décomposition thermique du n-hexane conduit aux radicaux propyle (réaction 620) et éthyle et butyle (réaction 619).

● Les trois radicaux isomères du n-hexyle peuvent se décomposer par β scission suivant les réactions 639, 642, 644 et 645 pour former une oléfine plus légère ou par rupture d'une liaison C-H (réactions 640 et 643) dans le cas des radicaux hex-1-yle et hex-2-yle pour former le hex-1-ène (noté C₆H_{12_1}). La réaction d'isomérisation entre le hex-1-yle et le hex-2-yle a également été prise en compte C₆H_{13_1} = C₆H_{13_2} (réaction 641). Les constantes de vitesse correspondantes sont tirées des travaux de Bellimam (1992), Allara et Shaw (1980) et Cowart et col. (1989).



Notations dans le mécanisme gdf.kin

n-hexane: n-C₆H₁₄

radical hex-1-yle: C₆H_{13_1}

radical hex-2-yle: C₆H_{13_2}

radical hex-3-yle: C₆H_{13_3}

hex-1-ène: C₆H_{12_1}

radical hex-1-én-6-yle: C₆H_{11_1}

Figure IV-7: Schéma du sous-mécanisme d'oxydation du n-hexane.

● L'oxydation du hex-1-ène conduit aux radicaux hex-1-én-6-yle (noté C_6H_{11-1}), pent-1-yle, but-1-yle, et allyle selon les réactions 646 à 652 dont les constantes de vitesse sont celles proposées par Cowart et col. (1989) et par Chakir et col. (1992).

Les schémas d'oxydation des radicaux hex-1-yle, hex-2-yle et du hex-1-ène sont extraits des schémas d'oxydation du n-heptane proposés par Lindstedt et Maurice (1995) et par Cowart et col. (1989). Ces auteurs considèrent que l'oxydation du hex-1-ène conduit à la formation du radical hex-1-én-6-yle uniquement.

Enfin, pour décrire l'oxydation du n-hexane, nous avons ajouté au mécanisme de Tan et col. (1994) 6 espèces (n-hexane, hex-1-yle, hex-2-yle et hex-3-yle, hex-1-ène, hex-1-én-6-yle) impliquées dans 35 réactions réversibles.

L'ensemble des sous-mécanismes d'oxydation du butane, du pentane et de l'hexane ajoutés au mécanisme de Tan et col. (1994) constitue un mécanisme comprenant 91 espèces et 653 réactions réversibles que nous avons appelé *gdf.kin*. Le mécanisme complet est représenté à la fin du chapitre.

II.3 - Comparaison des mécanismes de Tan et col. (1994) et *gdf.kin*

A titre d'exemple, nous présentons sur les Figures IV-8 à IV-10, la comparaison de résultats expérimentaux avec ceux obtenus par modélisation en utilisant le mécanisme de base (Tan et col., 1994), et le mécanisme *gdf.kin* dans le cas d'une flamme méthane-éthane stoechiométrique ($P = 40$ Torr).

Pour chaque mécanisme, un bon accord est obtenu entre l'expérience et la modélisation. Cependant on constate que globalement *gdf.kin* conduit à un meilleur accord avec l'expérience. En particulier, pour le propène, où *gdf.kin* est en très bon accord avec l'expérience, le mécanisme de Tan conduit à une différence d'un facteur 3.

D'autre part, le mécanisme de Tan ne peut pas être utilisé dans le cas d'une flamme d'alcane ou de mélanges d'alcane à plus de 3 atomes de carbone et notamment pour prédire la combustion du gaz naturel.

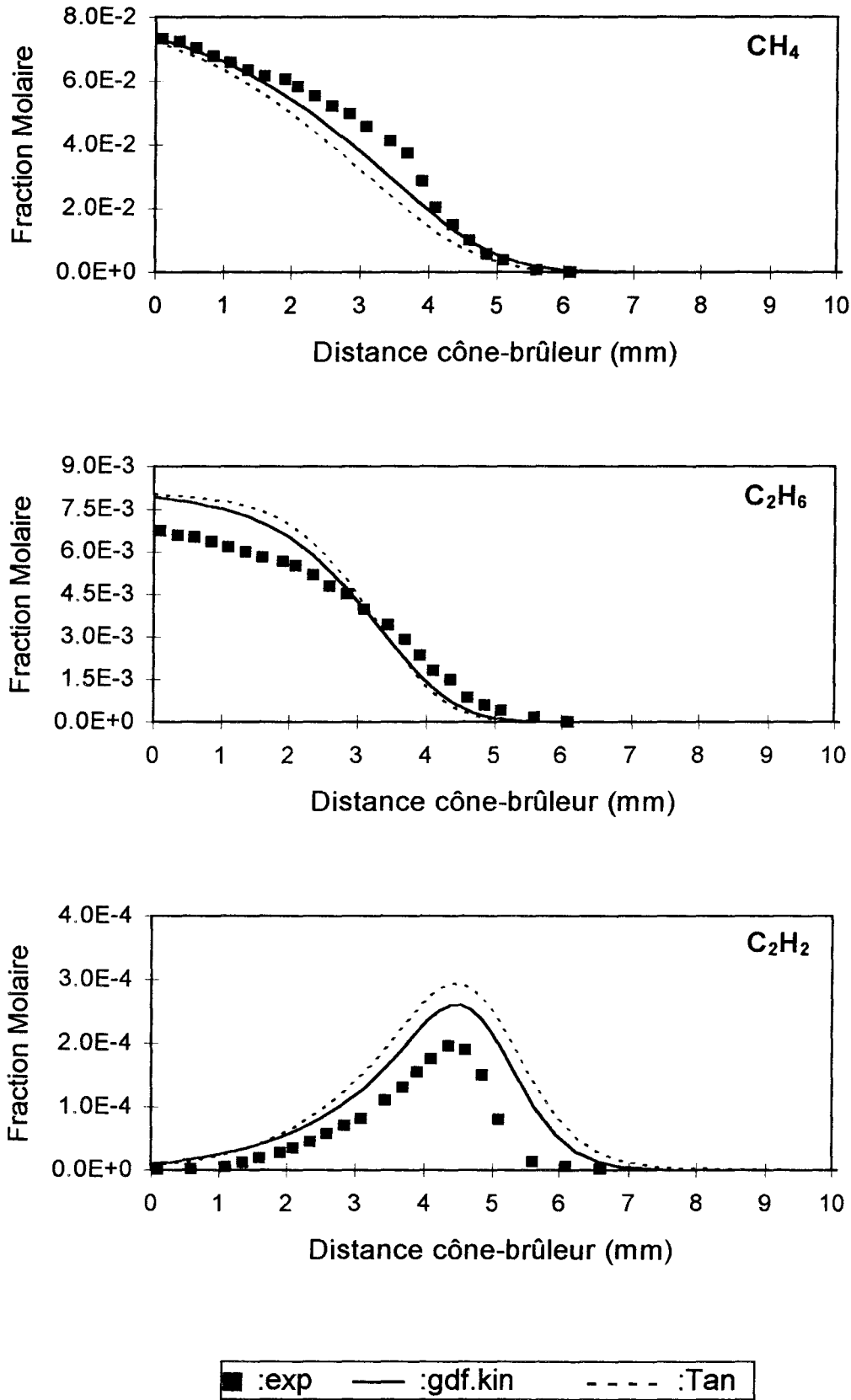


Figure IV-8: Comparaison des profils de fraction molaire de CH₄, C₂H₆ et C₂H₂ modélisés (lignes) et expérimentaux (points) obtenus dans le cas de la flamme méthane-éthane ($\phi = 1$, $P = 40$ Torr).

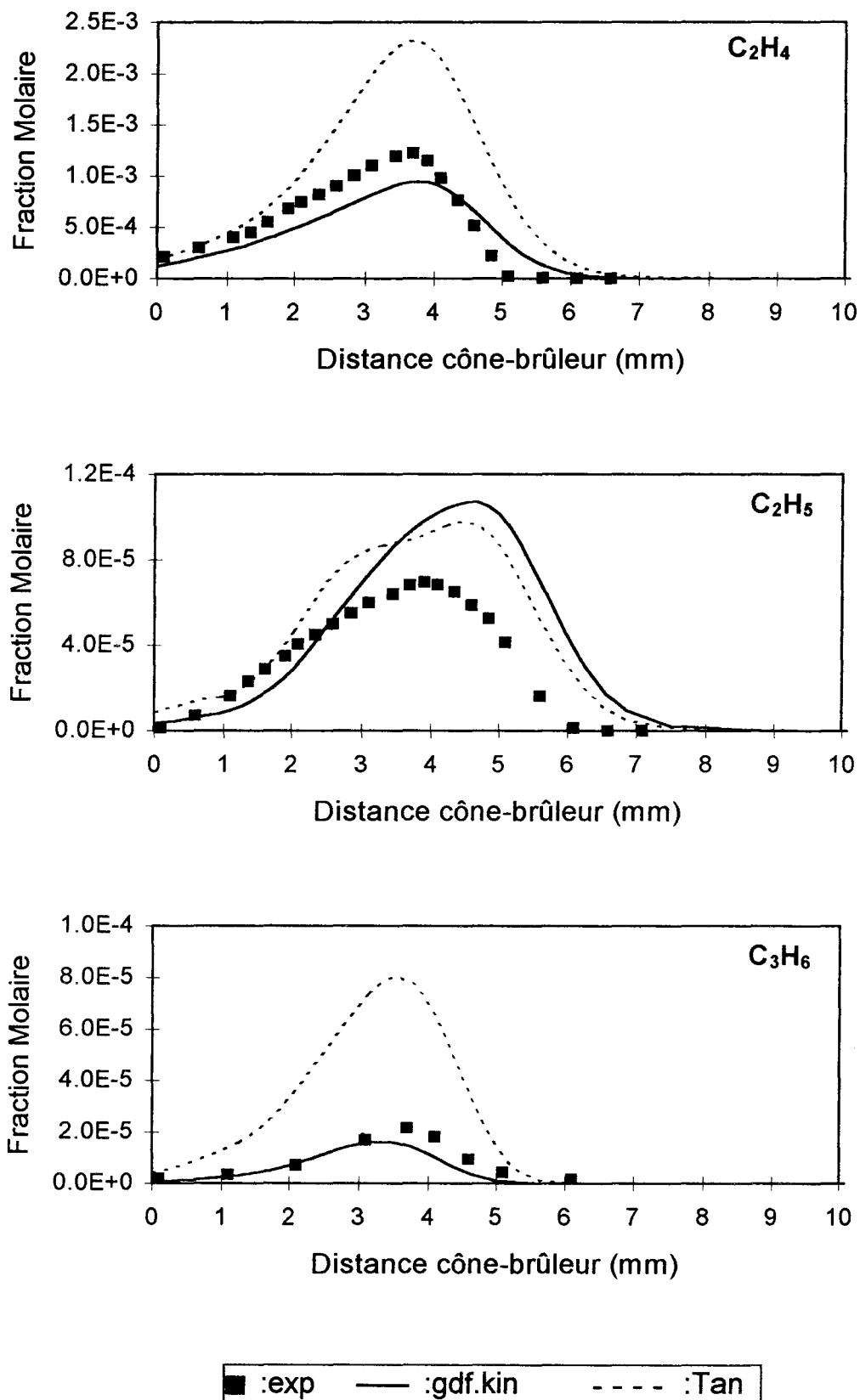


Figure IV-9: Comparaison des profils de fraction molaire de C₂H₄, C₂H₅ et C₃H₆ modélisés (lignes) et expérimentaux (points) obtenus dans le cas de la flamme méthane-éthane ($\phi = 1$, $P = 40$ Torr).

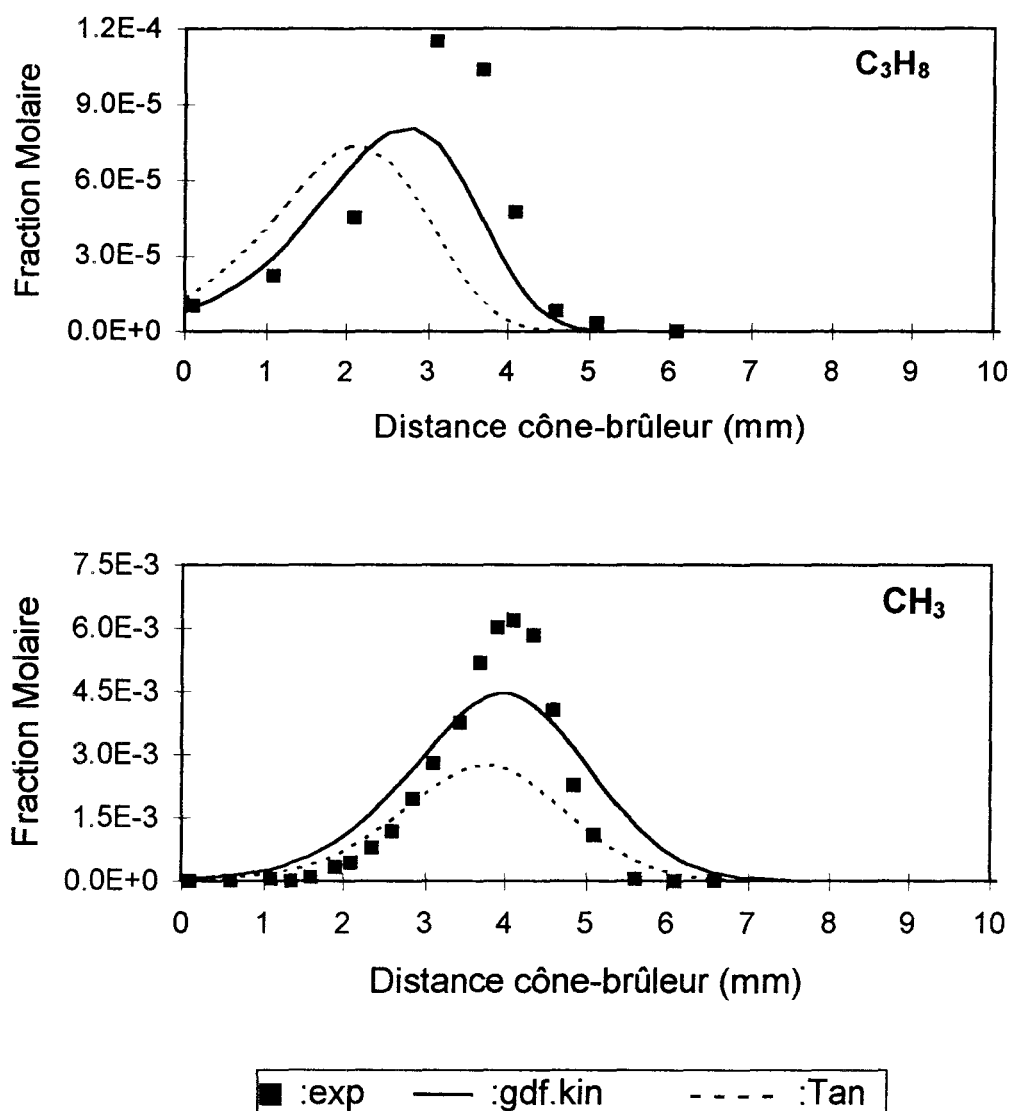


Figure IV-10: Comparaison des profils de fraction molaire modélisés (lignes) et expérimentaux (points) de C_3H_8 et CH_3 obtenus dans le cas de la flamme méthane-éthane ($\phi = 1$, $P = 40$ Torr).

CONCLUSION

Nous avons mis au point un mécanisme détaillé de combustion du gaz naturel qui prend en compte la chimie d'oxydation des alcanes en C1 jusque C6.

Ce mécanisme est basé sur le modèle cinétique détaillé de Tan et col. (1994) comprenant 65 espèces impliquées dans 453 réactions d'oxydation des alcanes en C1, C2 et C3. Ce modèle de référence a été développé sur le même type de mélanges que ceux que nous avons étudiés mais dans des conditions expérimentales différentes (réacteur parfaitement agité, températures intermédiaires, haute pression).

Nous avons d'abord mis à jour les données cinétiques du mécanisme de référence en tenant compte de nos conditions expérimentales (basse pression) et des recommandations les plus récentes de la littérature. Des schémas détaillés d'oxydation des isomères du butane et du pentane, et du n-hexane ont ensuite été ajoutés en prenant en compte nos observations expérimentales et les principales voies réactionnelles d'oxydation de haute température des alcanes supérieurs généralement considérées dans la littérature.

Le mécanisme final, appelé `gdf.kin`, comprend 91 espèces chimiques impliquées dans 653 réactions élémentaires réversibles.

Les codes de modélisation cinétique de flammes unidimensionnelles utilisées pour tester `gdf.kin` sont `CHEMKINII` et `PREMIX`.

La phase de validation du mécanisme, par comparaison expérience-modélisation et analyse cinétique, est présentée dans le chapitre V.

MECANISME GDF.KIN

Liste des espèces

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	O ₂	H ₂	CO
CO ₂	H	O	OH	HO ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	HCO	
CH ₃	CH ₂ O	C ₂ H ₅	CH ₂	CH ₃ O	CH ₂ OH	C ₃ H ₃	i-C ₃ H ₇	
n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅ O	C ₂ H ₃	CH ₃ OH	CH ₃ HCO	C ₂ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₂ H	
CH ₂ CO	HCCO	SC ₃ H ₅	PC ₃ H ₄	AC ₃ H ₅	AC ₃ H ₄	CH ₃ CO	TC ₃ H ₅	
C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₄ C	C ₃ H ₂	i-C ₄ H ₃	n-C ₄ H ₃	C ₄ H ₂	C ₄ H _{7_3}	UC ₄ H ₈	
T ₂ C ₄ H ₈	C ₂ C ₄ H ₈	i-C ₄ H ₅	n-C ₄ H ₅	C ₄ H	C ₆ H ₆	SCH ₂	C ₆ H ₅	
C ₂ O	C ₄ H ₄	H ₂ C ₄ O	C ₂	C ₂ H ₂ OH	CH	HCCOH	AR	
n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄	PC ₄ H ₉	SC ₄ H ₉		
i-C ₄ H ₉	TC ₄ H ₉	i-C ₄ H ₈	i-C ₄ H ₇	C ₅ H _{11_1}	C ₅ H _{11_2}	C ₅ H _{11_3}	C ₅ H _{10_1}	
C ₅ H _{10_2}	C ₅ H ₉	i-C ₅ H _{11_1}	i-C ₅ H _{11_2}	i-C ₅ H _{11_3}	i-C ₅ H _{11_4}			
C ₆ H _{13_1}	C ₆ H _{13_2}	C ₆ H _{13_3}	C ₆ H _{11_1}	C ₆ H _{12_1}				

Liste des réactions

$k = A \times T^n \times \exp(-E/RT)$ avec A en mol, cm³, s; E en cal/mol.

N°.Réaction	A	n	E	Références
-------------	---	---	---	------------

Réactions relatives à H, O, OH

1. H + H + M = H ₂ + M	7.31E+17	-1	0	BAULCH 76
2. O + O + M = O ₂ + M	1.14E+17	-1	0	BAULCH 76
3. O + H + M = OH + M	6.20E+16	-0.6	0	DIXON-LEWIS 81
4. H ₂ + O ₂ = OH + OH	1.70E+13	0	47780	MILLER 77
5. O + H ₂ = OH + H	3.87E+04	2.7	6260	NATARAJAN87
6. H + O ₂ = OH + O	1.90E+14	0	16812	BAULCH 72
7. H + O ₂ + M = HO ₂ + M	8.00E+17	-0.8	0	WARNATZ 84
8. H + OH + M = H ₂ O + M	8.62E+21	-2	0	BAULCH 76
9. H ₂ + OH = H ₂ O + H	2.16E+08	1.51	3430	MICHAEL 88
10. H ₂ O + O = OH + OH	1.50E+10	1.14	17260	WARNATZ 84

Réactions relatives à HO₂

11. HO ₂ + OH = H ₂ O + O ₂	2.89E+13	0	-497	KEYSER 88
12. HO ₂ + O = OH + O ₂	1.81E+13	0	-400	JPL 87
13. H + HO ₂ = H ₂ + O ₂	6.62E+13	0	2130	TSANG 86
14. H + HO ₂ = OH + OH	4.95E+13	0	143	DAGAUT 89
15. H + HO ₂ = H ₂ O + O	3.01E+13	0	1721	BAULCH 92
16. HO ₂ + HO ₂ = H ₂ O ₂ + O ₂	408	3.3	1979	HIPPLER 90

Réactions relatives à H₂O₂

17. OH + OH (+M) = H ₂ O ₂ (+M)	7.22E+13	-0.37	0	BAULCH 94
LOW / 2.21E+19 -0.76 0 /				
18. H ₂ O ₂ + OH = HO ₂ + H ₂ O	5.80E+14	0	9557	92HIP/TRO
19. H ₂ O ₂ + H = HO ₂ + H ₂	1.70E+12	0	3750	BAULCH 72
20. H ₂ O ₂ + H = H ₂ O + OH	1.00E+13	0	3590	WARNATZ 84
21. H ₂ O ₂ + O = HO ₂ + OH	2.80E+13	0	6400	ALBERS 71

Réactions relatives à CO

22. CO + HO ₂ = CO ₂ + OH	1.50E+14	0	23650	T.H. 86
23. CO + OH = CO ₂ + H	4.40E+06	1.5	-740	WARNATZ 84
24. CO + O + M = CO ₂ + M	2.83E+13	0	-4540	HARDY 78
25. CO + O ₂ = CO ₂ + O	2.53E+12	0	47700	BAULCH 76

Réactions relatives à HCO

26. HCO + M = H + CO + M	1.85E+17	-1	17000	TIMONEN 87
27. HCO + OH = CO + H ₂ O	1.00E+14	0	0	BOWMAN 70
28. HCO + O = CO + OH	3.00E+13	0	0	BROWNE 69
29. HCO + O = CO ₂ + H	3.00E+13	0	0	WARNATZ 84
30. HCO + H = CO + H ₂	7.22E+13	0	0	GUTMAN 86
31. HCO + O ₂ = CO + HO ₂	4.72E+12	0	250	FIT NIST93
32. HCO + CH ₃ = CO + CH ₄	2.65E+13	0	0	FRENK 94
33. HCO + HO ₂ = CO ₂ + OH + H	3.00E+13	0	0	T.H. 86
34. HCO + C ₂ H ₆ = CH ₂ O + C ₂ H ₅	4.70E+04	2.72	18235	T.H. 86
35. HCO + HCO = CH ₂ O + CO	1.80E+13	0	0	T.H. 86
36. HCO + HCO = H ₂ + CO + CO	3.00E+12	0	0	T.H. 86

Réactions relatives à CH₄

37. CH ₃ + H (+M) = CH ₄ (+M)	1.27E+16	-0.6	383	FRENK 94
LOW / 2.47E+33 -4.76 2440.0 /				
TROE / 0.783 74 2941 6964 /				
38. CH ₄ + HO ₂ = CH ₃ + H ₂ O ₂	1.12E+13	0	24641	BALDWIN 88
39. CH ₄ + OH = CH ₃ + H ₂ O	1.60E+06	2.1	2462	WARNATZ 84
40. CH ₄ + O = CH ₃ + OH	1.62E+06	2.3	7094	COHEN 86
41. CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	2.20E+04	3	8748	WARNATZ 84
42. CH ₄ + CH ₂ = CH ₃ + CH ₃	4.30E+12	0	10038	BOHLAND 85
43. CH ₄ + O ₂ = CH ₃ + HO ₂	4.04E+13	0	56913	T.H. 86

Réactions relatives à CH₃

44. CH ₂ + H (+M) = CH ₃ (+M)	2.50E+16	-0.8	0	FRENK 94
LOW / 2.24E+27 -3.14 1230 /				
TROE / 0.68 78 1995 5590 /				
45. CH ₃ + M = CH + H ₂ + M	6.90E+14	0	82460	ROTH 92
46. CH ₃ + HO ₂ = CH ₃ O + OH	4.00E+12	0	0	TROE 92
47. CH ₃ + OH (+M) = CH ₂ OH + H (+M)	1.99E+19	-1.68	11157	DEAN 85
LOW / 8.01E+20 -0.54 1978 /				

48. CH ₃ + OH (+M) = CH ₃ O + H (+M)	9.95E+14	-0.82	16872	DEAN 85
LOW / 1.71E+18 -0.02 13083 /				
49. CH ₃ + OH (+M) = CH ₂ + H ₂ O (+M)	6.37E+18	-1.67	11141	DEAN 85
LOW / 2.58E+20 -0.54 1965.0/				
50. CH ₃ + OH (+M) = CH ₂ O + H ₂ (+M)	7.39E+14	-1.13	14551	DEAN 85
LOW / 7.80E+16 -0.03 8786 /				
51. CH ₃ + O = CH ₂ O + H	5.60E+13	0	0	GUTMAN 87
52. CH ₃ + H = CH ₂ + H ₂	7.00E+13	0	15100	JUST 82
53. CH ₃ + O ₂ = CH ₃ O + O	1.32E+14	0	31398	BAULCH 92
54. CH ₃ + O ₂ = CH ₂ O + OH	3.10E+10	0	8747	FRANK 94
55. CH ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₅ + H	3.00E+13	0	13150	BAULCH 94
56. CH ₃ + CH ₃ (+Ma) = C ₂ H ₆ (+Ma)	1.06E+16	-1	620	FRENK 94
LOW / 8.85E+49 -9.67 6220 /				
TROE / 0.5325 151 1038 4970 /				
57. CH ₃ + CH ₃ O = CH ₄ + CH ₂ O	2.41E+13	0	0	T.H. 86
58. CH ₃ + CH ₂ OH = CH ₄ + CH ₂ O	2.41E+12	0	0	TSANG 87
59. CH ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₄ + H ₂	1.00E+15	0	32000	HIDAKA 94

Réactions relatives à CH₂

60. CH ₂ + OH = CH + H ₂ O	1.13E+07	2	3000	MB89
61. CH ₂ + OH = CH ₂ O + H	2.50E+13	0	0	MB 89
62. CH ₂ + O = CO + H + H	5.00E+13	0	0	MILLER 92
63. CH ₂ + O = CO + H ₂	6.00E+13	0	0	88FRA/JUS
64. CH ₂ + H = CH + H ₂	1.00E+18	-1.56	0	MILLER 92
65. CH ₂ + O ₂ = HCO + OH	4.30E+10	0	-500	MILLER 82
66. CH ₂ + O ₂ = CO ₂ + H ₂	3.45E+11	0	1000	MILLER 82
67. CH ₂ + O ₂ = CO ₂ + H + H	1.60E+12	0	1000	MILLER 82
68. CH ₂ + O ₂ = CO + H ₂ O	1.87E+10	0	-1000	MILLER 82
69. CH ₂ + O ₂ = CO + OH + H	8.64E+10	0	-500	MILLER 82
70. CH ₂ + O ₂ = CH ₂ O + O	5.00E+13	0	9000	MILLER 92
71. CH ₂ + CO ₂ = CH ₂ O + CO	1.10E+11	0	1000	MILLER 85
72. CH ₂ + CH ₂ = C ₂ H ₂ + H ₂	3.20E+13	0	0	BRAUN 70
73. CH ₂ + CH ₂ = C ₂ H ₂ + H + H	4.00E+13	0	0	MILLER 92
74. CH ₂ + CH ₃ = C ₂ H ₄ + H	4.00E+13	0	0	WARNATZ 84
75. CH ₂ + CH = C ₂ H ₂ + H	4.00E+13	0	0	BRAUN 70
76. CH ₂ + C ₂ H ₂ = H + C ₃ H ₃	1.20E+13	0	6620	BOHLAND 86
77. CH ₂ + C ₂ H ₄ = C ₃ H ₆	4.30E+12	0	10038	BOHLAND 86
78. CH ₂ + C ₂ H ₆ = CH ₃ + C ₂ H ₅	6.50E+12	0	7911	BOHLAND 85
79. CH ₂ + C ₃ H ₈ = CH ₃ + i-C ₃ H ₇	2.19E+12	0	6405	DOBE 85
80. CH ₂ + C ₃ H ₈ = CH ₃ + n-C ₃ H ₇	1.79E+12	0	6405	DOBE 85

Réactions relatives à SCH₂

81. SCH ₂ + M = CH ₂ + M	1.00E+13	0	0	MB89
82. SCH ₂ + O ₂ = CO + OH + H	3.00E+13	0	0	MB89
83. SCH ₂ + H ₂ = CH ₃ + H	7.00E+13	0	0	MB89
84. SCH ₂ + H = CH ₂ + H	2.00E+14	0	0	MB89
85. SCH ₂ + H = CH + H ₂	3.00E+13	0	0	T.H. 86
86. SCH ₂ + O = CO + H + H	1.50E+13	0	0	T.H. 86
87. SCH ₂ + O = CO + H ₂	1.50E+13	0	0	T.H. 86
88. SCH ₂ + OH = CH ₂ O + H	2.00E+14	0	0	MB89

89. SCH ₂ + HO ₂ = CH ₂ O + OH	3.00E+13	0	0	T.H. 86
90. SCH ₂ + H ₂ O ₂ = CH ₃ O + OH	3.00E+13	0	0	T.H. 86
91. SCH ₂ + H ₂ O = CH ₃ OH	1.80E+13	0	0	T.H. 86
92. SCH ₂ + CH ₂ O = CH ₃ + HCO	1.20E+12	0	0	T.H. 86
93. SCH ₂ + HCO = CH ₃ + CO	1.80E+13	0	0	T.H. 86
94. SCH ₂ + CH ₃ = C ₂ H ₄ + H	1.80E+13	0	0	T.H. 86
95. SCH ₂ + CH ₄ = CH ₃ + CH ₃	4.00E+13	0	0	MB 89
96. SCH ₂ + C ₂ H ₆ = CH ₃ + C ₂ H ₅	1.20E+14	0	0	MB89
97. SCH ₂ + C ₂ H ₂ = C ₃ H ₃ + H	1.80E+14	0	0	MILLER 92
98. SCH ₂ + H ₂ O = CH ₂ + H ₂ O	3.00E+13	0	0	MILLER 92
99. SCH ₂ + CO ₂ = CH ₂ O + CO	3.00E+12	0	0	MILLER 92
100. SCH ₂ + CH ₂ CO = C ₂ H ₄ + CO	1.60E+14	0	0	MILLER 92

Réactions relatives à CH

101 CH + OH = HCO + H	3.00E+13	0	0	MILLER 85
102 CH + O = CO + H	1.00E+14	0	0	FRANK 86
103 CH + O ₂ = HCO + O	3.30E+13	0	0	BERMAN 82
104 CH + O ₂ = CO + OH	2.00E+13	0	0	WARNATZ 84
105 CH + CO ₂ = HCO + CO	3.40E+12	0	690	BERMAN 82
106 CH + CH ₄ = C ₂ H ₄ + H	6.00E+13	0	0	BUTLER 80
107 CH + CH ₃ = C ₂ H ₃ + H	3.00E+13	0	0	MILLER 85

Réactions relatives à CH₃O

108. CH ₂ O + H (+M) = CH ₃ O (+M)	5.40E+11	0.45	2600	FRENK 94
LOW / 1.54E+30 -4.8 5560 /				
TROE / 0.758 94 1555 4200 /				
109. CH ₃ O + HO ₂ = CH ₂ O + H ₂ O ₂	3.00E+11	0	0	T.H. 86
110. CH ₃ O + OH = CH ₂ O + H ₂ O	1.15E+11	0	1280	KAISER 86
111. CH ₃ O + O = CH ₂ O + OH	1.30E+13	0	0	ZELLNER 87
112. CH ₃ O + H = CH ₂ O + H ₂	2.00E+13	0	0	HOYERMANN 81
113. CH ₃ O + O ₂ = CH ₂ O + HO ₂	2.35E+10	0	1788	JPL 87_41 87
114. CH ₃ O + CH ₂ O = CH ₃ OH + HCO	1.15E+11	0	1280	KAISER 86
115. CH ₃ O + CO = CH ₃ + CO ₂	1.57E+13	0	11804	T.H. 86
116. CH ₃ O + HCO = CH ₃ OH + CO	9.00E+13	0	0	T.H. 86
117. CH ₃ O + C ₂ H ₅ = CH ₂ O + C ₂ H ₆	2.41E+13	0	0	T.H. 86
118. CH ₃ O + C ₂ H ₃ = CH ₂ O + C ₂ H ₄	2.41E+13	0	0	T.H. 86
119. CH ₃ O + C ₂ H ₄ = CH ₂ O + C ₂ H ₅	1.20E+11	0	7000	T.H. 86

Réactions relatives à CH₂O

120. H + HCO (+M) = CH ₂ O (+M)	1.09E+12	0.48	-260.0	FRENK 94
LOW / 9.45E+23 -2.57 1425 /				
TROE / 0.7824 271 2755 6570 /				
121. CH ₂ O + HO ₂ = HCO + H ₂ O ₂	4.00E+12	0	11665	T.H. 86
122. CH ₂ O + OH = HCO + H ₂ O	3.44E+09	1.18	-447	T.H. 86
123. CH ₂ O + O = HCO + OH	1.81E+13	0	3088	KLEMM 80
124. CH ₂ O + H = HCO + H ₂	1.26E+08	1.62	2170	LIN 89
125. CH ₂ O + O ₂ = HCO + HO ₂	2.04E+13	0	39000	WALKER 77
126. CH ₂ O + CH ₃ = CH ₄ + HCO	3.32E+03	2.8	5860	FRENK 94

Réactions relatives à C₂H₆

127. C ₂ H ₆ (+M) = C ₂ H ₅ + H (+M)	8.85E+20	-1.228	102878	BAULCH 94
LOW / 4.16E+66 -6.431 107876 /				
TROE / 1 3371 16182 /				
128. C ₂ H ₆ + HO ₂ = C ₂ H ₅ + H ₂ O ₂	1.21E+12	0	17600	FIT NIST
129. C ₂ H ₆ + OH = C ₂ H ₅ + H ₂ O	3.54E+06	2.1	870	FRENK 94
130. C ₂ H ₆ + O = C ₂ H ₅ + OH	8.98E+07	1.9	5690	FRENK 94
131. C ₂ H ₆ + H = C ₂ H ₅ + H ₂	554	3.5	5167	TSANG 92
132. C ₂ H ₆ + O ₂ = C ₂ H ₅ + HO ₂	1.00E+13	0	51000	NOTZOLD 81
133. C ₂ H ₆ + CH ₃ O = C ₂ H ₅ + CH ₃ OH	3.02E+11	0	7000	BENSON 82
134. C ₂ H ₆ + CH ₃ = C ₂ H ₅ + CH ₄	7.54	3.7	9883	FIT 93

Réactions relatives à C₂H₅

135. C ₂ H ₅ + HO ₂ = C ₂ H ₄ + H ₂ O ₂	3.00E+11	0	0	T.H. 86
136. C ₂ H ₅ + OH = C ₂ H ₄ + H ₂ O	2.41E+13	0	0	T.H. 86
137. C ₂ H ₅ + OH => CH ₃ + CH ₂ O + H	7.22E+13	0	0	T.H. 86 *3
138. C ₂ H ₅ + O = CH ₂ O + CH ₃	1.32E+14	0	0	SLAGLE88
139. C ₂ H ₅ + O = CH ₃ HCO + H	4.02E+13	0	0	TSANG 86 /2
140. C ₂ H ₅ + O = C ₂ H ₄ + OH	5.00E+13	0	0	WARNATZ 84 k
141. C ₂ H ₅ + H = C ₂ H ₄ + H ₂	4.80E+11	0	0	TSANG 86
142. C ₂ H ₅ + O ₂ = C ₂ H ₄ + HO ₂	2.56E+19	-2.77	1977	90BOZ/DEA
143. C ₂ H ₅ + CH ₃ = C ₂ H ₄ + CH ₄	1.14E+12	0	0	BAULCH 92
144. C ₂ H ₅ + C ₂ H ₅ = C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆	1.40E+12	0	0	WARNATZ 84

Réactions relatives à C₂H₄

145. C ₂ H ₄ + M = C ₂ H ₂ + H ₂ + M	3.00E+17	0	79350	JUST,ROTH 77
146. C ₂ H ₄ + M = C ₂ H ₃ + H + M	2.97E+17	0	96560	JUST,ROTH 77
147. C ₂ H ₄ + HO ₂ => C ₂ H ₄ O + OH	2.82E+12	0	17114	BALDWIN 86
148. C ₂ H ₄ + OH = C ₂ H ₃ + H ₂ O	1.50E+13	0	2990	WARNATZ 84 /2
149. C ₂ H ₄ + O = CH ₃ + HCO	2.64E+08	1.55	430	TSANG 86 k*2
150. C ₂ H ₄ + O => CH ₂ + HCO + H	2.17E+08	1.44	530	FONTIJN 87
151. C ₂ H ₄ + H = C ₂ H ₃ + H ₂	2.70E+14	0	14900	BAULCH 94 k/2
152. C ₂ H ₅ (+M) = C ₂ H ₄ + H (+M)	8.20E+13	0	40140	BAULCH 94
LOW / 1.28E+17 0 33600.0/				
TROE / 0.25 97 1379.0/				
153. C ₂ H ₄ + O ₂ = C ₂ H ₃ + HO ₂	4.00E+13	0	61500	WALKER 77
154. C ₂ H ₄ + C ₂ H ₄ = C ₂ H ₅ + C ₂ H ₃	5.00E+14	0	64700	BENSON 67
155. C ₂ H ₄ + CH ₃ = C ₂ H ₃ + CH ₄	4.16E+12	0	11128	BAULCH 92
156. C ₂ H ₄ O => CH ₃ + HCO	3.16E+14	0	57000	BENSON 64,DAGAUT

Réactions relatives à C₂H₂

157. C ₂ H ₂ + H (+M) = C ₂ H ₃ (+M)	8.40E+12	0	2600	BAULCH94
LOW / 7.86E+17 0 1480 /				
158. C ₂ H ₂ (+M) = C ₂ H + H (+M)	2.63E+15	0	124890	TSANG 86
LOW / 1.51E+33 -3.7 127970 /				

Réactions relatives à C₂H₃

159. C ₂ H ₃ + HO ₂ => CH ₃ + CO + OH	3.00E+13	0	0	T.H. 86
160. C ₂ H ₃ + OH = C ₂ H ₂ + H ₂ O	3.00E+13	0	0	T.H. 86
161. C ₂ H ₃ + H = C ₂ H ₂ + H ₂	3.00E+13	0	0	HEINEMANN 86
162. C ₂ H ₃ + O = CH ₃ + CO	3.00E+13	0	0	HEINEMANN 86
163. C ₂ H ₃ + O ₂ = CH ₂ O + HCO	1.71E+13	0	0	BAULCH92*3.16
164. C ₂ H ₃ + CH = CH ₂ + C ₂ H ₂	5.00E+13	0	0	MILLER 92
165. C ₂ H ₃ + CH ₂ = AC ₃ H ₄ + H	3.00E+13	0	0	MILLER 92
166. C ₂ H ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₂ + CH ₄	3.91E+11	0	0	T.H. 86
167. C ₂ H ₃ + C ₂ H ₆ = C ₂ H ₄ + C ₂ H ₅	1.50E+13	0	10000	HIDAKA 85
168. C ₂ H ₃ + C ₂ H = C ₂ H ₂ + C ₂ H ₂	3.00E+13	0	0	MILLER 92
169. C ₂ H ₃ + C ₂ H ₂ = C ₄ H ₄ + H	2.00E+12	0	5000	MILLER 92
170. C ₂ H ₃ + HCO = C ₂ H ₄ + CO	9.03E+13	0	0	T.H. 86
171. C ₂ H ₃ + CH ₂ O = C ₂ H ₄ + HCO	5.42E+03	2.81	5862	T.H. 86
172. C ₂ H ₃ + C ₂ H ₃ = C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄	1.08E+13	0	0	FAHR 298K 90
173. C ₂ H ₃ + C ₂ H ₃ = C ₄ H ₆	4.94E+13	0	0	FAHR 298K 90

Réactions relatives à C₂H₂

174. C ₂ H ₂ + O ₂ = HCCO + OH	2.00E+08	1.5	30100	MILLER 92
175. C ₂ H ₂ + O ₂ = C ₂ H + HO ₂	1.21E+12	0	74520	TSANG86
176. C ₂ H ₂ + HO ₂ => CH ₂ + CO + OH	6.09E+09	0	7948	TSANG 86
177. C ₂ H ₂ + OH = C ₂ H + H ₂ O	2.71E+13	0	10500	LIU/MUL88
178. C ₂ H ₂ + OH = CH ₂ CO + H	3.20E+11	0	200	VANDOOREN76
179. C ₂ H ₂ + OH = HCCOH + H	5.06E+05	2.3	13500	MILLER 88
180. HCCOH + H = CH ₂ CO + H	1.00E+13	0	0	MILLER 88
181. C ₂ H + H ₂ = C ₂ H ₂ + H	1.51E+13	0	3100	WARNATZ 84
182. C ₂ H ₂ + O = CH ₂ + CO	1.02E+07	2	1900	FRENK 94
183. C ₂ H ₂ + O = HCCO + H	5.79E+06	2.09	1560	MICHAEL 90
184. C ₂ H ₂ + CH ₃ = C ₂ H + CH ₄	1.80E+11	0	17290	T.H. 86
185. C ₂ H ₂ + CH ₃ (+M) = SC ₃ H ₅ (+M) LOW / 2.68E+52 -10.8 20158 /	1.15E+39	-7.93	23605	DEAN 85
186. C ₂ H ₂ + CH ₃ (+M) = AC ₃ H ₅ (+M) LOW / 3.85E+53 -10.6 28634 /	6.29E+36	-6.87	36120	DEAN 85
187. C ₂ H ₂ + CH ₃ (+M) = AC ₃ H ₄ + H (+M) LOW / 1.03E+28 -2.8 25459 /	2.96E+11	-2.4	40660	DEAN 85

Réactions relatives à C₂H

188. C ₂ H + OH = HCCO + H	2.00E+13	0	0	MILLER 82
189. C ₂ H + OH = C ₂ + H ₂ O	4.00E+07	2	8000	MILLER 92
190. C ₂ H + O = CO + CH	1.00E+13	0	0	WARNATZ 84
191. C ₂ H + O ₂ = CO + HCO	2.41E+12	0	0	TSANG 86

Réactions relatives à CH₂CO

192. CH ₂ + CO (+M) = CH ₂ CO (+M) LOW / 1.88E+33 -5.11 7095 / TROE / 0.5907 275 1226 5185 /	8.10E+11	0.5	4510	FRENK 94
193. CH ₂ CO + O ₂ = CH ₂ O + CO ₂	2.00E+13	0	61500	DAGAUT 90 C ₂ H ₄ /2

194.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{OH}$	6.00E+11	0	12738	PILLING 90
195.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{CO}_2$	1.76E+12	0	1349	WASHIDA 83
196.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} = \text{HCCO} + \text{OH}$	1.00E+13	0	8000	MILLER 82
197.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$	6.70E+13	0	0	BAULCH 92
198.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	3.30E+13	0	0	BAULCH 92
199.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CO}$	3.72E+13	0	3660	FIT NIST93
200.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}$	2.00E+12	0	3000	COLKET 89
201.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{CO}$	1.00E+12	0	3000	DAGAUT 91
202.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	2.00E+12	0	3000	DAGAUT 91
203.	$\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	5.00E+15	0	28000	MILLER 82

Réactions relatives à HCCO

204.	$\text{CH} + \text{CO} (+\text{M}) = \text{HCCO} (+\text{M})$	5.00E+13	0	0	FRENK 94
	LOW / 1.88E+28 -3.74 1936.0/				
	TROE / 0.5757 237 1652 5069 /				
205.	$\text{HCCO} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{CO} + \text{H}$	1.00E+13	0	0	MILLER 82
206.	$\text{HCCO} + \text{OH} = \text{C}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3.00E+13	0	0	MILLER 92
207.	$\text{HCCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$	1.93E+14	0	590	VIn-CKIER 85
208.	$\text{HCCO} + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{CO}$	1.50E+14	0	0	FRANK 86
209.	$\text{HCCO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}$	1.40E+09	1	0	MILLER 92
210.	$\text{HCCO} + \text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{O}$	1.00E+13	0	2000	MILLER 82
211.	$\text{HCCO} + \text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	3.00E+13	0	0	MILLER 82
212.	$\text{HCCO} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_3 + \text{CO}$	1.00E+11	0	3000	MILLER 92
213.	$\text{HCCO} + \text{CH} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}$	5.00E+13	0	0	MILLER 92
214.	$\text{HCCO} + \text{HCCO} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	1.00E+13	0	0	MILLER 92

Réactions relatives à CH₃OH

215.	$\text{OH} + \text{CH}_3 (+\text{Mb}) = \text{CH}_3\text{OH} (+\text{Mb})$	6.30E+13	0	0	FRENK 94
	LOW / 2.70E+38 -6.3 3100.0/				
	TROE / 0.2105 83.5 5398 8370 /				
216.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	6.30E+12	0	19360	ARONOWITZ 79
217.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	4.53E+11	0.33	1160	TULLY89 DAGAUT
218.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3.63E+11	0.7	5868	TULLY89 DAGAUT
219.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	1.00E+13	0	690	KEIL 81
220.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	4.00E+13	0	6100	WARNATZ 84
221.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	1.55E+12	0	79570	PITZ 84
222.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	3.57E+11	0	8663	DOM/ DAG 89
223.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	4.68E+05	2.3	12764	DOM/ DAG 89

Réactions relatives à CH₂OH

224.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{OH} (+\text{M})$	5.40E+11	0.45	3600	FRENK94
	LOW / 8.89E+31 -4.82 6530 /				
	TROE / 0.7187 103 1291 4160 /				
225.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	3.00E+13	0	0	WARNATZ 84
226.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	2.17E+14	0	4690	GROTHER88

Réactions relatives à CH₃HCO

227. CH ₃ HCO = CH ₃ + HCO	2.45E+16	0	84128	DAGAUT 89
228. CH ₃ HCO + HO ₂ = CH ₃ CO + H ₂ O ₂	1.70E+12	0	10700	COLKET 77
229. CH ₃ HCO + OH = CH ₃ CO + H ₂ O	1.00E+13	0	0	WARNATZ 84
230. CH ₃ HCO + O = CH ₃ CO + OH	5.00E+12	0	1790	WARNATZ 84
231. CH ₃ HCO + H = CH ₃ CO + H ₂	4.00E+13	0	4210	WARNATZ 84
232. CH ₃ HCO + O ₂ = CH ₃ CO + HO ₂	2.00E+13	0.5	42200	COLKET 77
233. CH ₃ HCO + CH ₃ = CH ₃ CO + CH ₄	2.00E-06	5.64	2464	CEC 88

Réactions relatives à CH₃CO

234. CH ₃ CO + M = CH ₃ + CO + M	8.64E+15	0	14400	WEST. 90
--	----------	---	-------	----------

Réactions relatives à C₃H₈

235. C ₂ H ₅ + CH ₃ = C ₃ H ₈	6.00E+12	0	0	WARNATZ 84
236. C ₃ H ₈ + O ₂ = n-C ₃ H ₇ + HO ₂	4.00E+13	0	47500	WALKER 75 EST
237. C ₃ H ₈ + O ₂ = i-C ₃ H ₇ + HO ₂	4.00E+13	0	47500	WALKER 75
238. C ₃ H ₈ + HO ₂ = n-C ₃ H ₇ + H ₂ O ₂	9.52E+04	2.55	16494	TSANG 88*2
239. C ₃ H ₈ + HO ₂ = i-C ₃ H ₇ + H ₂ O ₂	1.93E+04	2.6	13910	TSANG 88*2
240. C ₃ H ₈ + OH = n-C ₃ H ₇ + H ₂ O	3.16E+07	1.8	934	COHEN 91
241. C ₃ H ₈ + OH = i-C ₃ H ₇ + H ₂ O	7.06E+06	1.9	-159	COHEN 91
242. C ₃ H ₈ + O = n-C ₃ H ₇ + OH	3.72E+06	2.4	5505	COHEN 86
243. C ₃ H ₈ + O = i-C ₃ H ₇ + OH	5.50E+05	2.5	3140	COHEN 86
244. C ₃ H ₈ + H = n-C ₃ H ₇ + H ₂	6.68E+05	2.54	6756	TSANG 88 /2
245. C ₃ H ₈ + H = i-C ₃ H ₇ + H ₂	1.30E+06	2.4	4471	TSANG 88
246. C ₃ H ₈ + CH ₃ = n-C ₃ H ₇ + CH ₄	3.00E+12	0	11710	WALKER 77
247. C ₃ H ₈ + CH ₃ = i-C ₃ H ₇ + CH ₄	8.07E+11	0	10110	WALKER 77
248. C ₃ H ₈ + C ₂ H ₅ = n-C ₃ H ₇ + C ₂ H ₆	3.16E+11	0	12300	ALLARA 80
249. C ₃ H ₈ + C ₂ H ₅ = i-C ₃ H ₇ + C ₂ H ₆	5.01E+10	0	10400	ALLARA 80
250. C ₃ H ₈ + C ₂ H ₃ = n-C ₃ H ₇ + C ₂ H ₄	6.00E+02	3.3	10502	TSANG 88
251. C ₃ H ₈ + C ₂ H ₃ = i-C ₃ H ₇ + C ₂ H ₄	1.00E+03	3.1	8829	TSANG 88
252. C ₃ H ₈ + i-C ₃ H ₇ = n-C ₃ H ₇ + C ₃ H ₈	1.00E+11	0	12900	ALLARA 80
253. C ₃ H ₈ + AC ₃ H ₅ = n-C ₃ H ₇ + C ₃ H ₆	7.94E+11	0	20500	ALLARA 80
254. C ₃ H ₈ + AC ₃ H ₅ = i-C ₃ H ₇ + C ₃ H ₆	7.94E+11	0	16200	EBERT 83
255. C ₃ H ₈ + CH ₃ O = n-C ₃ H ₇ + CH ₃ OH	3.18E+11	0	7050	WALKER 75
256. C ₃ H ₈ + CH ₃ O = i-C ₃ H ₇ + CH ₃ OH	7.20E+10	0	4470	WALKER 75

Réactions relatives à n-C₃H₇ (radical n-propyle)

257. n-C ₃ H ₇ = C ₂ H ₄ + CH ₃	1.50E+13	0	30404	TSANG 85 *1.2
258. n-C ₃ H ₇ + O ₂ = C ₃ H ₆ + HO ₂	3.58E+09	0	-3532	FIT NIST 90
259. n-C ₃ H ₇ + H = C ₃ H ₈	2.00E+13	0	0	WARNATZ CST83
260. i-C ₃ H ₇ + H = C ₃ H ₈	2.00E+13	0	0	WARNATZ CST 83
261. i-C ₃ H ₇ + H = C ₂ H ₅ + CH ₃	5.00E+13	0	0	TSANG 88
262. n-C ₃ H ₇ + H = C ₂ H ₅ + CH ₃	1.00E+14	0	0	TSANG 88

Réactions relatives à i-C₃H₇ (radical iso-propyle)

263. i-C ₃ H ₇ = C ₂ H ₄ + CH ₃	1.00E+14	0	45000	WALKER 77
264. i-C ₃ H ₇ + O ₂ = C ₃ H ₆ + HO ₂	1.54E+10	0	-2151	GULATI 88 /1.78

Réactions relatives à C₃H₆

265. C ₃ H ₆ = AC ₃ H ₅ + H	4.57E+14	0	88900	NAROZNIK 86
266. C ₃ H ₆ = SC ₃ H ₅ + H	7.59E+14	0	101300	NAROZNIK 86
267. C ₃ H ₆ = TC ₃ H ₅ + H	1.45E+15	0	98060	NAROZNIK 86
268. C ₃ H ₆ = C ₂ H ₃ + CH ₃	5.50E+20	-1.2	97200	TSANG 91 /2
269. C ₃ H ₆ + HO ₂ = C ₃ H ₆ O + OH	1.02E+12	0	14964	WALKER 90
270. C ₃ H ₆ + HO ₂ = AC ₃ H ₅ + H ₂ O ₂	1.50E+11	0	14190	BALDWIN 84,EST
271. C ₃ H ₆ + HO ₂ = SC ₃ H ₅ + H ₂ O ₂	7.50E+09	0	12570	WALKER 77,EST<
272. C ₃ H ₆ + HO ₂ = TC ₃ H ₅ + H ₂ O ₂	3.00E+09	0	9930	WALKER 77,EST<
273. C ₃ H ₆ + OH = AC ₃ H ₅ + H ₂ O	3.21E+06	2	299	TSANG 91
274. C ₃ H ₆ + OH = SC ₃ H ₅ + H ₂ O	1.11E+06	2.14	52	TSANG 91
275. C ₃ H ₆ + OH = TC ₃ H ₅ + H ₂ O	2.14E+06	2	2780.0	TSANG 91
276. C ₃ H ₆ + O = C ₂ H ₅ + HCO	6.83E+06	1.57	-628	PERRY 84 /3
277. C ₃ H ₆ + O = CH ₃ + CH ₃ CO	9.11E+06	1.57	-628	PERRY 84*4/9
278. C ₃ H ₆ + O = C ₂ H ₄ + CH ₂ O	4.56E+06	1.57	-628	PERRY 84*2/9
279. n-C ₃ H ₇ = C ₃ H ₆ + H	1.00E+14	0	37286	WARNATZ 84
280. C ₃ H ₆ + H (+Mc) = i-C ₃ H ₇ (+Mc)	5.70E+09	1.16	874.0	SEAKINS 93
LOW / 1.64E+54 -11.1 9364 /				
TROE / 1 1.00E-15 260 3000 /				
281. C ₃ H ₆ + H = AC ₃ H ₅ + H ₂	3.46E+05	2.5	2490.0	TSANG 92 *2
282. C ₃ H ₆ + H = SC ₃ H ₅ + H ₂	7.81E+05	2.5	12285	TSANG 92
283. C ₃ H ₆ + H = C ₂ H ₄ + CH ₃	7.23E+12	0	1300	TSANG 91
284. C ₃ H ₆ + O ₂ = SC ₃ H ₅ + HO ₂	1.95E+12	0	39000	WALKER 90
285. C ₃ H ₆ + O ₂ = TC ₃ H ₅ + HO ₂	1.95E+12	0	39000	WALKER 90
286. C ₃ H ₆ + O ₂ = AC ₃ H ₅ + HO ₂	1.95E+12	0	39000	WALKER 90
287. C ₃ H ₆ + CH ₃ = AC ₃ H ₅ + CH ₄	1.60E+11	0	8800	ALLARA 80
288. C ₃ H ₆ + CH ₃ = SC ₃ H ₅ + CH ₄	3.30E+11	0	10110	DAGAUT 88/2
289. C ₃ H ₆ + CH ₃ = TC ₃ H ₅ + CH ₄	5.00E+10	0	8030	DAGAUT 90
290. C ₃ H ₆ + C ₂ H ₅ = AC ₃ H ₅ + C ₂ H ₆	1.00E+11	0	9800	EDELSON 80
291. C ₃ H ₆ O => C ₂ H ₅ + HCO	1.26E+14	0	58000	BENSON 64

Réactions relatives à AC₃H₅ (radical allyle)

292. AC ₃ H ₅ + O ₂ => CH ₂ O + CH ₂ O + CH	3.16E+11	0	17210	WALKER 90/2
293. AC ₃ H ₅ + HO ₂ => C ₂ H ₃ + CH ₂ O + OH	2.25E+12	0	0	WALKER 90/2
294. AC ₃ H ₅ + H = AC ₃ H ₄ + H ₂	3.33E+12	0	0	DAGAUT 88
295. AC ₃ H ₅ + O => C ₂ H ₄ + CO + H	1.81E+14	0	0	SLAGLE 90
296. AC ₃ H ₅ + CH ₃ = AC ₃ H ₄ + CH ₄	1.00E+11	0	0	DAGAUT 88
297. AC ₃ H ₅ + C ₂ H ₅ = AC ₃ H ₄ + C ₂ H ₆	4.00E+11	0	0	SCHARFE 85
298. AC ₃ H ₅ + C ₂ H ₃ = AC ₃ H ₄ + C ₂ H ₄	1.00E+12	0	0	SCHARFE 85

Réactions relatives à SC₃H₅ (radical prop-1-én-1-yle)

299. SC ₃ H ₅ + O ₂ = CH ₃ HCO + HCO	4.34E+12	0	0	SLAGLE 88
300. SC ₃ H ₅ + HO ₂ => CH ₂ CO + CH ₃ + OH	4.50E+12	0	0	DAGAUT.90

301. SC ₃ H ₅ + H = AC ₃ H ₄ + H ₂	3.33E+12	0	0	DAGAUT 90
302. SC ₃ H ₅ + O => CH ₂ CO + CH ₃	1.81E+14	0	0	DAGAUT 90
303. SC ₃ H ₅ + CH ₃ = AC ₃ H ₄ + CH ₄	1.00E+11	0	0	DAGAUT 90
304. SC ₃ H ₅ + C ₂ H ₅ = AC ₃ H ₄ + C ₂ H ₆	1.00E+11	0	0	DAGAUT 90
305. SC ₃ H ₅ + C ₂ H ₃ = AC ₃ H ₄ + C ₂ H ₄	1.00E+11	0	0	DAGAUT 90

Réactions relatives à TC₃H₅ (radical prop-1-én-2-yle)

306. TC ₃ H ₅ + O ₂ = CH ₃ CO + CH ₂ O	4.34E+11	0	0	DAGAUT 88
307. TC ₃ H ₅ + HO ₂ => CH ₂ CO + CH ₃ + OH	4.50E+12	0	0	DAGAUT 90
308. TC ₃ H ₅ + H = AC ₃ H ₄ + H ₂	3.33E+12	0	0	DAGAUT 88
309. TC ₃ H ₅ + O => HCCO + CH ₃ + H	1.81E+14	0	0	DAGAUT 90
310. TC ₃ H ₅ + CH ₃ = AC ₃ H ₄ + CH ₄	1.00E+11	0	0	DAGAUT 90
311. TC ₃ H ₅ + C ₂ H ₅ = AC ₃ H ₄ + C ₂ H ₆	1.00E+11	0	0	DAGAUT 90
312. TC ₃ H ₅ + C ₂ H ₃ = AC ₃ H ₄ + C ₂ H ₄	1.00E+11	0	0	DAGAUT 90

Réactions relatives à AC₃H₄ (allène)

313. AC ₃ H ₄ + M = C ₃ H ₃ + H + M	2.00E+18	0	80000	HIDAKA 89
314. AC ₃ H ₄ = PC ₃ H ₄	1.20E+15	0	92400	KAKUMOTO 87
315. AC ₃ H ₄ + O ₂ = C ₃ H ₃ + HO ₂	4.00E+13	0	61500	WALKER 77DAGAUT
316. AC ₃ H ₄ + HO ₂ => CH ₂ CO + CH ₂ + OH	8.00E+12	0	19000	DAGAUT 89 *2
317. AC ₃ H ₄ + OH = CH ₂ CO + CH ₃	3.12E+12	0	-397	LIU88 DAGAUT89
318. AC ₃ H ₄ + OH = C ₃ H ₃ + H ₂ O	2.00E+07	2	1000	MILLER 92
319. AC ₃ H ₄ + O = C ₂ H ₃ + HCO	1.1E-2	4.6	-4243	DAGAUT 90
320. AC ₃ H ₄ + H = AC ₃ H ₅	2.00E+12	0	2700	WAGNER 72
321. AC ₃ H ₄ + H = TC ₃ H ₅	6.50E+12	0	2000	WAGNER 72
322. AC ₃ H ₄ + H = C ₃ H ₃ + H ₂	1.00E+12	0	1500	HIDAKA 89
323. AC ₃ H ₄ + CH ₃ = C ₃ H ₃ + CH ₄	2.00E+11	0	7700	WU 87/10

Réactions relatives à PC₃H₄ (propyne)

324. PC ₃ H ₄ + M = C ₃ H ₃ + H + M	4.70E+18	0	80000	HIDAKA 89
325. C ₃ H ₄ C = AC ₃ H ₄	1.51E+14	0	50400	KARNI 88
326. C ₃ H ₄ C = PC ₃ H ₄	7.08E+13	0	43700	KARNI 88
327. PC ₃ H ₄ + O ₂ => HCCO + OH + CH ₂	2.00E+08	1.5	30100	DAGAUT 91=C ₂ H ₂
328. PC ₃ H ₄ + O ₂ = C ₃ H ₃ + HO ₂	5.00E+12	0	51000	DAGAUT 91=C ₂ H ₆ /2
329. PC ₃ H ₄ + HO ₂ => C ₂ H ₄ + CO + OH	3.00E+12	0	19000	DAGAUT 89=C ₂ H ₄
330. PC ₃ H ₄ + OH = C ₃ H ₃ + H ₂ O	2.00E+07	2	1000	MILLER 92
331. PC ₃ H ₄ + OH = CH ₂ CO + CH ₃	5.00E-04	4.5	-1000	DAGAUT 89>C ₂ H ₂
332. PC ₃ H ₄ + O = CH ₂ CO + CH ₂	6.40E+12	0	2010	KANOFISKY 74
333. PC ₃ H ₄ + O = C ₂ H ₃ + HCO	3.20E+12	0	2010	KANOFISKY 74
334. PC ₃ H ₄ + O = HCCO + CH ₃	6.30E+12	0	2010	KANOFISKY 74
335. PC ₃ H ₄ + O => HCCO + CH ₂ + H	3.20E+11	0	2010	KANOFISKY 74/10
336. PC ₃ H ₄ + H = TC ₃ H ₅	6.50E+12	0	2000	WAGNER 72
337. PC ₃ H ₄ + H = C ₃ H ₃ + H ₂	1.00E+12	0	1500	WU 87
338. PC ₃ H ₄ + H = C ₂ H ₂ + CH ₃	1.30E+05	2.5	1000	HIDAKA 89
339. PC ₃ H ₄ + CH ₃ = C ₃ H ₃ + CH ₄	2.00E+11	0	7700	WU 87/10
340. PC ₃ H ₄ + C ₂ H ₃ = C ₃ H ₃ + C ₂ H ₄	1.00E+12	0	7700	DAGAUT 89
341. PC ₃ H ₄ + AC ₃ H ₅ = C ₃ H ₃ + C ₃ H ₆	1.00E+12	0	7700	DAGAUT 89

Réactions relatives à C₃H₃ (radical propargyle)

342. C ₃ H ₃ + H = C ₃ H ₂ + H ₂	5.00E+13	0	3000	MILLER 92
343. C ₃ H ₃ + O => C ₂ H + HCO + H	1.39E+14	0	0	SLAGLE 90 23Si-C
344. C ₃ H ₃ + O => C ₂ H ₂ + CO + H	1.40E+14	0	0	DAGAUT 90
345. C ₃ H ₃ + OH = C ₃ H ₂ + H ₂ O	1.00E+13	0	0	DAGAUT 89
346. C ₃ H ₃ + O ₂ = CH ₂ CO + HCO	3.01E+10	0	2870	GUTMAN 86
347. C ₃ H ₃ + CH = i-C ₄ H ₃ + H	7.00E+13	0	0	MILLER 92
348. C ₃ H ₃ + CH = n-C ₄ H ₃ + H	7.00E+13	0	0	MILLER 92
349. C ₃ H ₃ + CH ₂ = C ₄ H ₄ + H	4.00E+13	0	0	MILLER 92
350. C ₂ H ₂ + OH = C ₂ H ₂ OH	3.85E+23	-3.35	6596	TAN 05/94
351. C ₃ H ₃ + C ₃ H ₃ = C ₆ H ₅ + H	1.00E+12	0	0	MILLER 92/10
352. CH + C ₂ H ₂ = C ₃ H ₂ + H	1.00E+14	0	0	MILLER 89

Réactions relatives à C₃H₂ (cyclopropadiène)

353. C ₃ H ₂ + O ₂ = HCCO + CO + H	1.00E+14	0	3000	TAN 93
354. C ₃ H ₂ + OH = C ₂ H ₂ + HCO	5.00E+13	0	0	MILLER 92
355. C ₃ H ₂ + CH ₂ = i-C ₄ H ₃ + H	3.00E+13	0	0	MILLER 92

Réactions relatives à UC₄H₈ (but-1-ène)

356. UC ₄ H ₈ = C ₄ H _{7_3} + H	4.08E+18	-1	97350	PITZ 86
357. UC ₄ H ₈ = C ₂ C ₄ H ₈	4.00E+11	0	60000	DENTE 83/5.5
358. UC ₄ H ₈ = T ₂ C ₄ H ₈	4.00E+11	0	60000	DENTE 83/5.5
359. UC ₄ H ₈ = AC ₃ H ₅ + CH ₃	5.00E+15	0	73000	DEAN 85 k/2
360. UC ₄ H ₈ = C ₂ H ₃ + C ₂ H ₅	2.00E+18	-1	96770	PITZ 86/2
361. UC ₄ H ₈ + O ₂ = C ₄ H _{7_3} + HO ₂	4.00E+12	0	40000	WALKER 77EST
362. UC ₄ H ₈ + HO ₂ = C ₄ H _{7_3} + H ₂ O ₂	1.00E+11	0	17060	WALKER 77
363. UC ₄ H ₈ + OH = n-C ₃ H ₇ + CH ₂ O	6.50E+12	0	0	PITZ 86
364. UC ₄ H ₈ + OH = CH ₃ HCO + C ₂ H ₅	1.00E+11	0	0	PITZ 86
365. UC ₄ H ₈ + OH = C ₂ H ₆ + CH ₃ CO	1.00E+10	0	0	PITZ 86
366. UC ₄ H ₈ + OH = C ₄ H _{7_3} + H ₂ O	1.75E+13	0	3060	PITZ 86 *1.25
367. UC ₄ H ₈ + O = C ₃ H ₆ + CH ₂ O	2.51E+12	0	0	HERRON 78 /2
368. UC ₄ H ₈ + O = CH ₃ HCO + C ₂ H ₄	1.25E+12	0	850	PITZ 86/10
369. UC ₄ H ₈ + O = C ₂ H ₅ + CH ₃ CO	1.63E+13	0	850	PITZ 86*1.25
370. UC ₄ H ₈ + O = C ₄ H _{7_3} + OH	1.30E+13	0	4500	WALKER 77
371. UC ₄ H ₈ + H = C ₄ H _{7_3} + H ₂	1.00E+14	0	3900	ALLARA 80
372. UC ₄ H ₈ + CH ₃ = C ₄ H _{7_3} + CH ₄	1.00E+11	0	7300	ALLARA 80
373. UC ₄ H ₈ + C ₂ H ₅ = C ₄ H _{7_3} + C ₂ H ₆	1.00E+11	0	8000	ALLARA 80
374. UC ₄ H ₈ + AC ₃ H ₅ = C ₄ H _{7_3} + C ₃ H ₆	8.00E+10	0	12400	ALLARA 80
375. UC ₄ H ₈ + SC ₃ H ₅ = C ₄ H _{7_3} + C ₃ H ₆	8.00E+10	0	12400	ALLARA 80
376. UC ₄ H ₈ + TC ₃ H ₅ = C ₄ H _{7_3} + C ₃ H ₆	8.00E+10	0	12400	ALLARA 80

Réactions relatives à C₂C₄H₈ (but-2-ène cis)

377. C ₂ C ₄ H ₈ = T ₂ C ₄ H ₈	1.72E+14	0	64280	FIT NIST 91
378. C ₂ C ₄ H ₈ = C ₄ H ₆ + H ₂	1.00E+13	0	65500	MARTIN 75
379. C ₂ C ₄ H ₈ = C ₄ H _{7_3} + H	4.07E+18	-1	97350	PITZ 86
380. C ₂ C ₄ H ₈ = SC ₃ H ₅ + CH ₃	2.00E+16	0	71300	SCHARFE 85
381. C ₂ C ₄ H ₈ + OH = C ₄ H _{7_3} + H ₂ O	1.25E+14	0	3060	PITZ 86/2

382. C ₂ C ₄ H ₈ + OH = CH ₃ HCO + C ₂ H ₅	1.40E+13	0	0	PITZ 86 *5
383. C ₂ C ₄ H ₈ + O = i-C ₃ H ₇ + HCO	6.03E+12	0	0	HERRON 78
384. C ₂ C ₄ H ₈ + O = CH ₃ HCO + C ₂ H ₄	1.00E+12	0	0	PITZ 86
385. C ₂ C ₄ H ₈ + H = C ₄ H _{7_3} + H ₂	1.00E+13	0	3500	SUNDARAM 78
386. C ₂ C ₄ H ₈ + CH ₃ = C ₄ H _{7_3} + CH ₄	1.00E+11	0	8200	SUNDARAM 78

Réactions relatives à T₂C₄H₈ (but-2-ène trans)

387. T ₂ C ₄ H ₈ = C ₄ H _{7_3} + H	4.07E+18	-1	97350	PITZ 86
388. T ₂ C ₄ H ₈ = SC ₃ H ₅ + CH ₃	2.00E+16	0	71300	SCHARFE 85
389. T ₂ C ₄ H ₈ + OH = C ₄ H _{7_3} + H ₂ O	1.00E+14	0	3060	PITZ 86/2
390. T ₂ C ₄ H ₈ + OH = CH ₃ HCO + C ₂ H ₅	1.50E+13	0	0	PITZ 86 *5
391. T ₂ C ₄ H ₈ + O = i-C ₃ H ₇ + HCO	6.03E+12	0	0	HERRON 78
392. T ₂ C ₄ H ₈ + O = CH ₃ HCO + C ₂ H ₄	1.00E+12	0	0	PITZ 86
393. T ₂ C ₄ H ₈ + H = C ₄ H _{7_3} + H ₂	5.00E+12	0	3500	ALLARA 80
394. T ₂ C ₄ H ₈ + CH ₃ = C ₄ H _{7_3} + CH ₄	1.00E+11	0	8200	SUNDARAM 78

Réactions relatives à C₄H_{7_3} (radical but-1-én-3-yle)

395. C ₄ H _{7_3} = C ₄ H ₆ + H	1.20E+14	0	49300	ALLARA 80
396. C ₄ H _{7_3} = C ₂ H ₄ + C ₂ H ₃	1.00E+11	0	37000	PITZ 86
397. C ₄ H _{7_3} + H = C ₄ H ₆ + H ₂	3.16E+12	0	0	PITZ 86
398. C ₄ H _{7_3} + O ₂ = C ₄ H ₆ + HO ₂	1.00E+11	0	0	PITZ 86
399. C ₄ H _{7_3} + CH ₃ = C ₄ H ₆ + CH ₄	1.00E+13	0	0	SCHARFE 85
400. C ₄ H _{7_3} + C ₂ H ₃ = C ₄ H ₆ + C ₂ H ₄	4.00E+12	0	0	PITZ 86
401. C ₄ H _{7_3} + C ₂ H ₅ = C ₄ H ₆ + C ₂ H ₆	4.00E+12	0	0	PITZ 86
402. C ₄ H _{7_3} + C ₂ H ₅ = UC ₄ H ₈ + C ₂ H ₄	5.00E+11	0	0	PITZ 86
403. C ₄ H _{7_3} + C ₂ H ₅ = T ₂ C ₄ H ₈ + C ₂ H ₄	5.00E+11	0	0	PITZ 86
404. C ₄ H _{7_3} + C ₂ H ₅ = C ₂ C ₄ H ₈ + C ₂ H ₄	5.00E+11	0	0	PITZ 86
405. C ₄ H _{7_3} + AC ₃ H ₅ = C ₄ H ₆ + C ₃ H ₆	4.00E+13	0	0	ALLARA 80
406. C ₄ H _{7_3} + C ₄ H _{7_3} = C ₄ H ₆ + UC ₄ H ₈	3.16E+12	0	0	SCHARFE 85
407. C ₂ H ₃ + C ₂ H ₄ = C ₄ H ₆ + H	3.00E+12	0	1000	MILLER 92

Réactions relatives à C₄H₆ (1,3-butadiène)

408. C ₄ H ₆ + H = n-C ₄ H ₅ + H ₂	3.00E+07	2	13000	MILLER 92
409. C ₄ H ₆ + H = i-C ₄ H ₅ + H ₂	3.00E+07	2	6000	MILLER 92
410. C ₄ H ₆ + OH = n-C ₄ H ₅ + H ₂ O	2.00E+07	2	5000	MILLER 92
411. C ₄ H ₆ + OH = i-C ₄ H ₅ + H ₂ O	2.00E+07	2	2000	MILLER 92
412. C ₄ H ₆ + O = C ₂ H ₄ + CH ₂ CO	1.00E+12	0	0	PITZ 86
413. C ₄ H ₆ + O = PC ₃ H ₄ + CH ₂ O	1.00E+12	0	0	PITZ 86

Réactions relatives à n-C₄H₅ (radical but-1,3-dién-1-yle)
et i-C₄H₅ (radical but-1,3-dién-2-yle)

414. C ₂ H ₂ + n-C ₄ H ₅ = C ₆ H ₆ + H	2.80E+03	2.9	1400	MILLER 92
415. n-C ₄ H ₅ + OH = C ₄ H ₄ + H ₂ O	2.00E+07	2	1000	MILLER 92
416. n-C ₄ H ₅ + H = C ₄ H ₄ + H ₂	3.00E+07	2	1000	MILLER 92
417. n-C ₄ H ₅ + H = i-C ₄ H ₅ + H	1.00E+14	0	0	MILLER 92
418. i-C ₄ H ₅ + M = C ₄ H ₄ + H + M	2.00E+15	0	45000	TAN 93
419. n-C ₄ H ₅ + M = C ₄ H ₄ + H + M	1.00E+14	0	30000	MILLER 92

Réactions relatives à C₄H₄ (but-1-én-3-yne)

420. C ₄ H ₄ + OH = i-C ₄ H ₃ + H ₂ O	1.00E+07	2	2000	MILLER 92
421. C ₄ H ₄ + OH = n-C ₄ H ₃ + H ₂ O	7.50E+06	2	5000	MILLER 92
422. C ₄ H ₄ + H = n-C ₄ H ₃ + H ₂	2.00E+07	2	15000	MILLER 92

Réactions relatives à i-C₄H₃ (radical but-1-én-3-yn-2-yle)

423. n-C ₄ H ₃ + H = i-C ₄ H ₃ + H	1.00E+14	0	0	MILLER 92
424. i-C ₄ H ₃ + CH ₂ = AC ₃ H ₄ + C ₂ H	2.00E+13	0	0	MILLER 92
425. i-C ₄ H ₃ + O ₂ = CH ₂ CO + HCCO	1.00E+12	0	0	MILLER 92
426. i-C ₄ H ₃ + OH = C ₄ H ₂ + H ₂ O	3.00E+13	0	0	MILLER 92
427. i-C ₄ H ₃ + O = CH ₂ CO + C ₂ H	2.00E+13	0	0	MILLER 92
428. i-C ₄ H ₃ + H = C ₄ H ₂ + H ₂	5.00E+13	0	0	MILLER 92
429. n-C ₄ H ₃ + C ₂ H ₂ = C ₆ H ₅	2.80E+03	2.9	1400	MILLER 92
430. n-C ₄ H ₃ + M = C ₄ H ₂ + H + M	1.00E+16	0	59700	TANZAWA 79
431. i-C ₄ H ₃ + M = C ₄ H ₂ + H + M	4.46E+15	0	46516	88 DUR/AMO
432. i-C ₄ H ₃ + O = H ₂ C ₄ O + H	2.00E+13	0	0	MILLER 92

Réactions relatives à H₂C₄O

433. H ₂ C ₄ O + H = C ₂ H ₂ + HCCO	5.00E+13	0	3000	MILLER 92
434. H ₂ C ₄ O + OH = CH ₂ CO + HCCO	1.00E+07	2	2000	MILLER 92
435. C ₄ H ₂ + OH = H ₂ C ₄ O + H	6.66E+12	0	-410	MILLER 92
436. C ₂ H ₂ + C ₂ H ₂ = i-C ₄ H ₃ + H	6.31E+13	0	41600	88DUR/AMO

Réactions relatives à C₄H₂ (buta-1,3-diyne)

437. C ₄ H ₂ + M = C ₄ H + H + M	3.50E+17	0	80065	FRENK 87
438. C ₄ H ₂ + O = C ₃ H ₂ + CO	1.20E+12	0	0	MILLER 89
439. C ₂ H ₂ + C ₂ H = C ₄ H ₂ + H	1.82E+15	0	467	91SHI/Mi-C

Réactions relatives à C₄H (radical buta-1,3-diy-1-yle)

440. C ₄ H + O ₂ = C ₂ H + CO + CO	1.00E+14	0	0	FRENK 87
---	----------	---	---	----------

Réactions relatives à C₂O

441. C ₂ O + H = CH + CO	5.00E+13	0	0	MILLER 92
442. C ₂ O + O = CO + CO	5.00E+13	0	0	MILLER 92
443. C ₂ O + OH = CO + CO + H	2.00E+13	0	0	MILLER 92
444. C ₂ O + O ₂ = CO + CO + O	2.00E+13	0	0	MILLER 92

Réactions relatives à C₂

445. C ₂ + H ₂ = C ₂ H + H	4.00E+05	2.4	1000	MILLER 92
446. C ₂ + O ₂ = CO + CO	5.00E+13	0	0	MILLER 92
447. C ₂ + OH = C ₂ O + H	5.00E+13	0	0	MILLER 92

Réactions relatives à C₆H₅ (radical phényle)

448. C ₆ H ₅ + OH = C ₆ H ₅ O + H	5.00E+13	0	0	MILLER 92
449. C ₆ H ₅ + O ₂ = C ₆ H ₅ O + O	2.10E+12	0	7470	LIN 86
450. C ₆ H ₅ + HO ₂ = C ₆ H ₅ O + OH	5.00E+13	0	1000	BITTKER 91 EST.

Réactions relatives à C₆H₆ (benzène)

451. C ₆ H ₆ + H = C ₆ H ₅ + H ₂	1.74E+14	0	10360	FIT NIST
452. C ₆ H ₆ + OH = C ₆ H ₅ + H ₂ O	1.45E+13	0	4491	TULLY 85
453. C ₆ H ₆ + O = C ₆ H ₅ O + H	2.78E+13	0	4910	Ni-COVi-CH 82
454. C ₆ H ₆ + O ₂ = C ₆ H ₅ O + OH	4.00E+13	0	34000	BITTKER 91
455. H + C ₆ H ₅ = C ₆ H ₆	7.10E+13	0	670	FIT NIST 93

Réactions relatives à C₂H₂OH

456. C ₂ H ₂ OH + H = CH ₂ CO + H ₂	2.00E+13	0	4000	MILLER 82
457. C ₂ H ₂ OH + O = CH ₂ CO + OH	2.00E+13	0	4000	MILLER 82
458. C ₂ H ₂ OH + OH = CH ₂ CO + H ₂ O	1.00E+13	0	2000	MILLER 82
459. C ₂ H ₂ OH + O ₂ => HCO + CO ₂ + H ₂	4.00E+12	0	-250	GUTMAN C ₂ H ₃ +O ₂

Réactions relatives au n-butane (n-C₄H₁₀)

460. n-C ₄ H ₁₀ = C ₂ H ₅ + C ₂ H ₅	6.33E+15	0	81300	WARNATZ 84
461. n-C ₄ H ₁₀ + H = PC ₄ H ₉ + H ₂	2.80E+07	2	7700	PITZ 84 K/2
462. n-C ₄ H ₁₀ + H = SC ₄ H ₉ + H ₂	9.00E+06	2	5000	WARNATZ 92 /2
463. n-C ₄ H ₁₀ + O = PC ₄ H ₉ + OH	1.00E+14	0	7870	WARNATZ 92
464. n-C ₄ H ₁₀ + O = SC ₄ H ₉ + OH	5.20E+13	0	5215	WARNATZ 92
465. n-C ₄ H ₁₀ + OH = PC ₄ H ₉ + H ₂ O	4.29E+09	1.05	1810	WARNATZ 92 /2
466. n-C ₄ H ₁₀ + OH = SC ₄ H ₉ + H ₂ O	1.30E+09	1.25	700	WARNATZ 92 /2
467. n-C ₄ H ₁₀ + HO ₂ = PC ₄ H ₉ + H ₂ O ₂	2.24E+13	0	19400	PITZ 84
468. n-C ₄ H ₁₀ + HO ₂ = SC ₄ H ₉ + H ₂ O ₂	1.35E+13	0	17000	PITZ 84
469. n-C ₄ H ₁₀ + CH ₃ = PC ₄ H ₉ + CH ₄	2.60E+12	0	11600	PITZ 84
470. n-C ₄ H ₁₀ + CH ₃ = SC ₄ H ₉ + CH ₄	4.80E+11	0	9600	PITZ 84
471. n-C ₄ H ₁₀ + O ₂ = PC ₄ H ₉ + HO ₂	2.51E+13	0	49000	WALKER75
472. n-C ₄ H ₁₀ + O ₂ = SC ₄ H ₉ + HO ₂	3.98E+13	0	47600	WALKER75
473. n-C ₄ H ₁₀ + CH ₃ O = PC ₄ H ₉ + CH ₃ OH	3.02E+11	0	7000	PITZ 84
474. n-C ₄ H ₁₀ + CH ₃ O = SC ₄ H ₉ + CH ₃ OH	6.03E+11	0	7000	PITZ 84
475. n-C ₄ H ₁₀ + C ₂ H ₃ = PC ₄ H ₉ + C ₂ H ₄	1.00E+12	0	18000	PITZ 84
476. n-C ₄ H ₁₀ + C ₂ H ₃ = SC ₄ H ₉ + C ₂ H ₄	7.94E+11	0	16800	PITZ 84
477. n-C ₄ H ₁₀ + C ₂ H ₅ = PC ₄ H ₉ + C ₂ H ₆	1.00E+11	0	13400	PITZ 84
478. n-C ₄ H ₁₀ + C ₂ H ₅ = SC ₄ H ₉ + C ₂ H ₆	1.00E+11	0	10400	PITZ 84
479. n-C ₄ H ₁₀ + AC ₃ H ₅ = PC ₄ H ₉ + C ₃ H ₆	7.94E+11	0	20500	PITZ 84
480. n-C ₄ H ₁₀ + SC ₃ H ₅ = SC ₄ H ₉ + C ₃ H ₆	3.16E+11	0	16400	PITZ 84

Réactions relatives au radical but-1-yle (PC₄H₉)

481. PC ₄ H ₉ = C ₂ H ₅ + C ₂ H ₄	2.51E+13	0	28800	ALLARA80
482. PC ₄ H ₉ = UC ₄ H ₈ + H	1.30E+13	0	39000	PITZ 84
483. PC ₄ H ₉ + O ₂ = UC ₄ H ₈ + HO ₂	1.00E+12	0	2000	PITZ 84

Réactions relatives au radical but-2-yle (SC₄H₉)

484. SC ₄ H ₉ = UC ₄ H ₈ + H	2.00E+13	0	40400	PITZ 84
485. SC ₄ H ₉ = C2C ₄ H ₈ + H	2.00E+14	0	37900	PITZ 84
486. SC ₄ H ₉ = T2C ₄ H ₈ + H	2.00E+13	0	37900	PITZ 84
487. SC ₄ H ₉ = C ₃ H ₆ + CH ₃	4.00E+14	0	33200	PITZ 84
488. SC ₄ H ₉ + O ₂ = UC ₄ H ₈ + HO ₂	2.00E+12	0	4500	PITZ 84
489. SC ₄ H ₉ + O ₂ = C2C ₄ H ₈ + HO ₂	2.00E+13	0	4250	CHAKIR89
490. SC ₄ H ₉ + O ₂ = T2C ₄ H ₈ + HO ₂	2.00E+13	0	4250	CHAKIR 89

Réactions relatives à l'iso-butane (i-C₄H₁₀)

491. i-C ₄ H ₁₀ + H = i-C ₄ H ₉ + H ₂	9.00E+05	2.54	6756	TSANG 90 /2
492. i-C ₄ H ₁₀ + H = TC ₄ H ₉ + H ₂	3.01E+05	2.4	2583	TSANG 90/2
493. i-C ₄ H ₁₀ + O = i-C ₄ H ₉ + OH	4.27E+05	2.5	3645	TSANG 90
494. i-C ₄ H ₁₀ + O = TC ₄ H ₉ + OH	1.56E+05	2.5	1113	TSANG 90
495. i-C ₄ H ₁₀ + OH = i-C ₄ H ₉ + H ₂ O	1.15E+08	1.53	775	TSANG 90 /2
496. i-C ₄ H ₁₀ + OH = TC ₄ H ₉ + H ₂ O	5.73E+10	0.51	64	TSANG 90
497. i-C ₄ H ₁₀ + CH ₃ = i-C ₄ H ₉ + CH ₄	1.35	3.65	9200	TSANG 90
498. i-C ₄ H ₁₀ + CH ₃ = TC ₄ H ₉ + CH ₄	0.903	3.46	6000	TSANG 90
499. i-C ₄ H ₁₀ + HO ₂ = i-C ₄ H ₉ + H ₂ O ₂	3.01E+04	2.55	15600	TSANG 90
500. i-C ₄ H ₁₀ + HO ₂ = TC ₄ H ₉ + H ₂ O ₂	3.61E+03	2.55	10600	TSANG 90
501. i-C ₄ H ₁₀ + C ₂ H ₅ = i-C ₄ H ₉ + C ₂ H ₆	1.38	3.65	9200	TSANG 90
502. i-C ₄ H ₁₀ + C ₂ H ₅ = TC ₄ H ₉ + C ₂ H ₆	0.54	3.46	6000	TSANG 90
503. i-C ₄ H ₁₀ + C ₂ H ₃ = i-C ₄ H ₉ + C ₂ H ₄	1.35	3.65	5200	TSANG 90
504. i-C ₄ H ₁₀ + C ₂ H ₃ = TC ₄ H ₉ + C ₂ H ₄	0.903	3.46	2628	TSANG 90
505. i-C ₄ H ₁₀ + HCO = i-C ₄ H ₉ + CH ₂ O	3.07E+05	2.5	18550	TSANG 90
506. i-C ₄ H ₁₀ + HCO = TC ₄ H ₉ + CH ₂ O	3.43E+04	2.5	13600	TSANG 90
507. i-C ₄ H ₁₀ + O ₂ = i-C ₄ H ₉ + HO ₂	4.03E+13	0 51	260	TSANG 90
508. i-C ₄ H ₁₀ + O ₂ = TC ₄ H ₉ + HO ₂	3.97E+13	0	44280	TSANG 90

Réactions relatives au radical iso-butyle (i-C₄H₉)

509. i-C ₄ H ₉ = C ₃ H ₆ + CH ₃	2.00E+13	0	29957	TSANG 90
510. i-C ₄ H ₉ = i-C ₄ H ₈ + H	1.00E+14	0	36300	WEISSMAN 84
511. i-C ₄ H ₉ + O ₂ = i-C ₄ H ₈ + HO ₂	2.41E+10	0	0	TSANG 90

Réactions relatives au radical tertio-butyle (TC₄H₉)

512. TC ₄ H ₉ = i-C ₄ H ₈ + H	1.80E+11	0	35810	DEAN 85
513. TC ₄ H ₉ + O ₂ = i-C ₄ H ₈ + HO ₂	1.60E+11	0	0	TSANG 90 /3

Réactions relatives à l'iso-butène (i-C₄H₈)

514. i-C ₄ H ₈ + H = H ₂ + i-C ₄ H ₇	3.40E+14	0	8000	TSANG 89*2
515. i-C ₄ H ₈ + H = CH ₃ + C ₃ H ₆	3.40E+13	0	3600	TSANG 89*2
516. i-C ₄ H ₈ = H + i-C ₄ H ₇	4.08E+18	-1	97350	PITZ 86 UC4H8
517. i-C ₄ H ₈ + OH = i-C ₄ H ₇ + H ₂ O	7.80E+12	0	1230	COWART 89
518. i-C ₄ H ₈ + O = i-C ₄ H ₇ + OH	2.52E+05	2.56	-1130	COWART 89
519. i-C ₄ H ₈ + O = i-C ₃ H ₇ + HCO	7.25E+05	2.3	-1100	COWART 89

520. $i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{OH} = i\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_2\text{O}$	1.50E+12	0	0	WEST. 89
521. $i\text{-C}_4\text{H}_8 = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3$	2.00E+13	0	84270	estim dean 85
522. $i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{OH} = \text{TC}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{OH}$	1.00E+11	0	0	WEST. 86
523. $i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_3 = i\text{-C}_4\text{H}_7 + \text{CH}_4$	6.81E+13	0	19590	BRADLEY 76

Réactions relatives au radical iso-butényle ($i\text{-C}_4\text{H}_7$)

524. $\text{AC}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3 = i\text{-C}_4\text{H}_7$	1.58E+11	0	4970	TSANG 73
---	----------	---	------	----------

Réactions relatives au n-pentane ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$)

525. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} = \text{C}_2\text{H}_5 + n\text{-C}_3\text{H}_7$	1.00E+17	0	90940	estimee dean 85
526. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{H} = \text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{H}_2$	6.60E+13	0	9370	BALDWIN 79 k/2
527. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{H} = \text{C}_5\text{H}_{11_2} + \text{H}_2$	9.10E+06	2	5000	TAMURA 87 k/2
528. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{H} = \text{C}_5\text{H}_{11_3} + \text{H}_2$	4.57E+06	2	5000	TAMURA 87 k/2
529. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{O} = \text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{OH}$	4.37E+06	2.4	5505	COHEN86
530. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{O} = \text{C}_5\text{H}_{11_2} + \text{OH}$	6.16E+05	2.5	2230	COHEN 86
531. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{O} = \text{C}_5\text{H}_{11_3} + \text{OH}$	3.09E+05	2.5	2230	COHEN 86
532. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{OH} = \text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{H}_2\text{O}$	2.57E+07	1.8	970	COHEN 91
533. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{OH} = \text{C}_5\text{H}_{11_2} + \text{H}_2\text{O}$	9.33E+07	1.61	40	WEST. 88
534. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{OH} = \text{C}_5\text{H}_{11_3} + \text{H}_2\text{O}$	4.68E+07	1.61	40	WEST. 88
535. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{CH}_3 = \text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{CH}_4$	1.28E+12	0	11600	WEST. 88
536. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{CH}_3 = \text{C}_5\text{H}_{11_2} + \text{CH}_4$	1.60E+12	0	9600	ALLARA 80*3
537. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{CH}_3 = \text{C}_5\text{H}_{11_3} + \text{CH}_4$	8.00E+11	0	9600	ALLARA 80*3
538. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{C}_2\text{H}_6$	1.00E+11	0	13400	WEST. 88
539. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_5\text{H}_{11_2} + \text{C}_2\text{H}_6$	1.00E+11	0	10400	TAMURA 87
540. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_5\text{H}_{11_3} + \text{C}_2\text{H}_6$	5.01E+10	0	10400	TAMURA 87
541. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{C}_2\text{H}_4$	1.00E+12	0	18800	WEST. 88
542. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_5\text{H}_{11_2} + \text{C}_2\text{H}_4$	7.94E+11	0	16800	WEST. 88
543. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_5\text{H}_{11_3} + \text{C}_2\text{H}_4$	4.00E+11	0	16800	WEST. 88
544. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + n\text{-C}_3\text{H}_7 = \text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{C}_3\text{H}_8$	3.28E+11	0	12300	WEST. 88
545. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + n\text{-C}_3\text{H}_7 = \text{C}_5\text{H}_{11_2} + \text{C}_3\text{H}_8$	1.00E+11	0	10400	WEST. 88
546. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + n\text{-C}_3\text{H}_7 = \text{C}_5\text{H}_{11_3} + \text{C}_3\text{H}_8$	5.01E+10	0	10400	WEST. 88
547. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + i\text{-C}_3\text{H}_7 = \text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{C}_3\text{H}_8$	1.00E+11	0	12900	WEST. 88
548. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + i\text{-C}_3\text{H}_7 = \text{C}_5\text{H}_{11_2} + \text{C}_3\text{H}_8$	1.00E+11	0	12300	WEST. 88
549. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + i\text{-C}_3\text{H}_7 = \text{C}_5\text{H}_{11_3} + \text{C}_3\text{H}_8$	5.01E+10	0	12300	WEST. 88
550. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{AC}_3\text{H}_5 = \text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{C}_3\text{H}_6$	3.98E+11	0	18800	WEST. 88
551. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{HO}_2$	2.51E+13	0	49000	TAMURA 87
552. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_{11_2} + \text{HO}_2$	3.98E+13	0	47600	TAMURA 87
553. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_{11_3} + \text{HO}_2$	2.00E+13	0	47600	TAMURA 87
554. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{HO}_2 = \text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{H}_2\text{O}_2$	1.22E+13	0	19400	WEST. 88
555. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{HO}_2 = \text{C}_5\text{H}_{11_2} + \text{H}_2\text{O}_2$	6.76E+12	0	17000	WEST. 88
556. $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{HO}_2 = \text{C}_5\text{H}_{11_3} + \text{H}_2\text{O}_2$	3.38E+12	0	17000	WEST. 88

Réactions relatives au radical pent-1-yle ($\text{C}_5\text{H}_{11_1}$)

557. $\text{C}_2\text{H}_4 + n\text{-C}_3\text{H}_7 = \text{C}_5\text{H}_{11_1}$	6.30E+10	0	7400	ALLARA 80
558. $\text{C}_5\text{H}_{11_1} = \text{C}_5\text{H}_{10_1} + \text{H}$	1.30E+13	0	38636	FOELSCHE 93
559. $\text{C}_5\text{H}_{11_1} + \text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_{10_1} + \text{HO}_2$	1.00E+12	0	2000	WEST. 88
560. $\text{C}_5\text{H}_{11_1} = \text{C}_5\text{H}_{11_2}$	1.00E+11	0	20000	ALLARA 80

Réactions relatives au radical pent-2-yle (C₅H_{11_2})

561. C ₃ H ₆ + C ₂ H ₅ = C ₅ H _{11_2}	4.00E+10	0	7500	ALLARA 80
562. C ₅ H _{11_2} = C ₅ H _{10_1} + H	1.80E+13	0	34260	estimee Dean 85
563. C ₅ H _{11_2} = C ₅ H _{10_2} + H	1.80E+13	0	31320	estime Dean 85
564. C ₅ H _{11_2} + O ₂ = C ₅ H _{10_2} + HO ₂	1.00E+12	0	4250	WEST. 88

Réactions relatives au radical pent-3-yle (C₅H_{11_3})

565. UC ₄ H ₈ + CH ₃ = C ₅ H _{11_3}	2.02E+11	0	7200	ALLARA 80
566. C ₅ H _{10_2} + HO ₂ = C ₅ H _{11_3} + O ₂	5.01E+11	0	12070	WALKER 89
567. C ₅ H _{11_3} = C ₅ H _{10_2} + H	1.30E+13	0	38636	ALLARA80

Réactions relatives au pent-1-ène (C₅H_{10_1})

568. C ₅ H _{10_1} = C ₂ H ₅ + AC ₃ H ₅	1.00E+16	0	71531	WARNATZ
569. C ₃ H ₆ + C ₂ H ₅ = C ₅ H _{10_1} + H	5.00E+10	0	7204	TSANG 91
570. C ₅ H _{10_1} = C ₃ H ₆ + C ₂ H ₄	3.16E+12	0	57430	TSANG 78
571. C ₅ H _{10_1} + H = C ₅ H ₉ + H ₂	2.80E+10	0	4004	WEST. 88
572. C ₅ H _{10_1} + O = C ₅ H ₉ + OH	2.54E+02	2.56	-1132	FOEISCHE 93
573. C ₅ H _{10_1} + O = PC ₄ H ₉ + HCO	1.00E+08	0	0	FOELSCHE 93
574. C ₅ H _{10_1} + O = n-C ₃ H ₇ + CH ₃ CO	1.00E+08	0	0	FLOELSCHE 93
575. C ₅ H _{10_1} + O = UC ₄ H ₈ + CH ₂ O	8.51E+09	0	0	FOELSCHE 93
576. C ₅ H _{10_1} + O = C ₃ H ₆ + C ₂ H ₄ O	8.51E+09	0	0	FOELSCHE93
577. C ₅ H _{10_1} + OH = PC ₄ H ₉ + CH ₂ O	1.00E+08	0	0	FOELSCHE 93
578. C ₅ H _{10_1} + OH = n-C ₃ H ₇ + C ₂ H ₄ O	1.00E+08	0	0	FOELSCHE 93
579. C ₅ H _{10_1} + OH = C ₅ H ₉ + H ₂ O	6.80E+10	0	3062	WEST. 88
580. C ₅ H _{10_1} + O ₂ = C ₅ H ₉ + HO ₂	4.00E+09	0	40038	FOELSCHE 93
581. C ₅ H _{10_1} + CH ₃ = C ₅ H ₉ + CH ₄	1.00E+08	0	7306	FOELSCHE 93

Réactions relatives au pent-2-ène (C₅H_{10_2})

582. C ₅ H _{10_2} = C ₄ H _{7_3} + CH ₃	8.00E+15	0	77030	Estim DEAN 85
583. C ₅ H _{10_2} + O ₂ = C ₅ H ₉ + HO ₂	4.00E+12	0	40000	WALKER77
584. C ₅ H _{10_2} + O = C ₅ H ₉ + OH	1.00E+13	0	0	CVETANOVIC 87
585. C ₅ H _{10_2} + O = CH ₃ HCO + C ₃ H ₆	8.51E+12	0	0	WEST. 88
586. C ₅ H _{10_2} + OH = C ₅ H ₉ + H ₂ O	6.76E+13	0	3060	PITZ 88
587. C ₅ H _{10_2} + OH = n-C ₃ H ₇ + CH ₃ HCO	1.00E+12	0	0	PITZ 88
588. C ₅ H _{10_2} + H = C ₅ H ₉ + H ₂	1.60E+14	0	3400	TAMURA 87
589. C ₅ H _{10_2} + CH ₃ = C ₅ H ₉ + CH ₄	4.00E+11	0	6800	TAMURA 87
590. C ₅ H _{10_2} + C ₂ H ₅ = C ₅ H ₉ + C ₂ H ₆	4.00E+11	0	6800	BELLIMAM 92

Réactions relatives aux radicaux pentényle (C₅H₉)

591. C ₅ H ₉ = AC ₃ H ₅ + C ₂ H ₄	2.51E+13	0	30000	WEST. 88
592. C ₅ H ₉ = n-C ₃ H ₇ + C ₂ H ₂	2.00E+13	0	52150	estimee dean 85
593. C ₅ H ₉ = C ₃ H ₆ + C ₂ H ₃	2.50E+13	0	30029	WEST. 88

Réactions relatives à l'isopentane (i-C₅H₁₂)

594. i-C ₅ H ₁₂ + H = i-C ₅ H _{11_1} + H ₂	6.60E+13	0	9370	BALDWIN 79 k/2
595. i-C ₅ H ₁₂ + H = i-C ₅ H _{11_2} + H ₂	1.70E+13	0	6021	BALDWIN 79 /3
596. i-C ₅ H ₁₂ + H = i-C ₅ H _{11_3} + H ₂	4.90E+13	0	7959	BALDWIN 79 /2
597. i-C ₅ H ₁₂ + H = i-C ₅ H _{11_4} + H ₂	6.61E+13	0	9370	BALDWIN 79
598. i-C ₅ H ₁₂ + O = i-C ₅ H _{11_1} + OH	8.00E+10	0	0	HERRON 88
599. i-C ₅ H ₁₂ + O = i-C ₅ H _{11_2} + OH	8.00E+10	0	0	HERRON 88
600. i-C ₅ H ₁₂ + O = i-C ₅ H _{11_3} + OH	8.00E+10	0	0	HERRON 88
601. i-C ₅ H ₁₂ + O = i-C ₅ H _{11_4} + OH	8.00E+10	0	0	HERRON 88
602. i-C ₅ H ₁₂ + OH = i-C ₅ H _{11_1} + H ₂ O	1.38E+08	1.51	1300	BALDWIN 79 /2
603. i-C ₅ H ₁₂ + OH = i-C ₅ H _{11_2} + H ₂ O	1.28E+09	1	-32	WALKER 85 /2
604. i-C ₅ H ₁₂ + OH = i-C ₅ H _{11_3} + H ₂ O	2.90E+09	1	-20	WALKER 85
605. i-C ₅ H ₁₂ + OH = i-C ₅ H _{11_4} + H ₂ O	1.39E+08	1.51	1300	WALKER 85
606. i-C ₅ H ₁₂ + O ₂ = i-C ₅ H _{11_1} + HO ₂	2.51E+13	0	49000	TAMURA 87
607. i-C ₅ H ₁₂ + O ₂ = i-C ₅ H _{11_2} + HO ₂	2.00E+13	0	47600	TAMURA 87
608. i-C ₅ H ₁₂ + O ₂ = i-C ₅ H _{11_3} + HO ₂	2.00E+13	0	47600	TAMURA 87
609. i-C ₅ H ₁₂ + O ₂ = i-C ₅ H _{11_4} + HO ₂	2.51E+13	0	49000	TAMURA 87
610. i-C ₅ H ₁₂ = i-C ₃ H ₇ + C ₂ H ₅	1.00E+17	0	90940	idem nC ₅ H ₁₂
611. i-C ₅ H ₁₂ + HO ₂ = i-C ₅ H _{11_1} + H ₂ O ₂	5.61E+12	0	19425	WARNATZ 92
612. i-C ₅ H ₁₂ + HO ₂ = i-C ₅ H _{11_2} + H ₂ O ₂	1.00E+12	0	14425	WARNATZ 92
613. i-C ₅ H ₁₂ + HO ₂ = i-C ₅ H _{11_3} + H ₂ O ₂	3.36E+12	0	17033	WARNATZ 92
614. i-C ₅ H ₁₂ + HO ₂ = i-C ₅ H _{11_4} + H ₂ O ₂	5.61E+12	0	19425	WARNATZ 92

Réactions relatives au radical 2-méthylbut-1-yle (i-C₅H_{11_1})

615. i-C ₅ H _{11_1} = UC ₄ H ₈ + CH ₃	5.00E+13	0	32800	ALLARA 80
--	----------	---	-------	-----------

Réactions relatives au radical 2-méthylbut-2-yle (i-C₅H_{11_2})

616. i-C ₅ H _{11_2} = i-C ₄ H ₈ + CH ₃	5.00E+13	0	32800	ALLARA 80
---	----------	---	-------	-----------

Réactions relatives au radical 3-méthyl-but-2-yle (i-C₅H_{11_3})

617. CH ₃ + C ₂ C ₄ H ₈ = i-C ₅ H _{11_3}	4.47E+10	0	7300	KERR 72
--	----------	---	------	---------

Réactions relatives au radical 3-méthyl-but-1-yle (i-C₅H_{11_4})

618. i-C ₃ H ₇ + C ₂ H ₄ = i-C ₅ H _{11_4}	6.92E+10	0	6900	KERR72
---	----------	---	------	--------

Réactions relatives au n-hexane (n-C₆H₁₄)

619. n-C ₆ H ₁₄ = PC ₄ H ₉ + C ₂ H ₅	6.30E+16	0	81900	ALLARA 80
620. n-C ₃ H ₇ + n-C ₃ H ₇ = n-C ₆ H ₁₄	1.00E+13	0	0	WARNATZ 84
621. n-C ₆ H ₁₄ + H = C ₆ H _{13_1} + H ₂	2.80E+07	2	7703	WARNATZ 92/2
622. n-C ₆ H ₁₄ + H = C ₆ H _{13_2} + H ₂	9.00E+06	2	5000	WARNATZ 92/2

623. n-C ₆ H ₁₄ + H = C ₆ H _{13_3} + H ₂	9.00E+06	2	5000	WARNATZ 92/2
624. n-C ₆ H ₁₄ + O = C ₆ H _{13_1} + OH	4.37E+06	2.4	5500	COHEN 86
625. n-C ₆ H ₁₄ + O = C ₆ H _{13_2} + OH	4.70E+05	2.5	2230	COHEN 86 /2
626. n-C ₆ H ₁₄ + O = C ₆ H _{13_3} + OH	4.70E+05	2.5	2230	COHEN 86 /2
627. n-C ₆ H ₁₄ + OH = C ₆ H _{13_1} + H ₂ O	1.91E+07	1.8	974	COHEN 91
628. n-C ₆ H ₁₄ + OH = C ₆ H _{13_2} + H ₂ O	3.98E+06	2	596	COHEN 91
629. n-C ₆ H ₁₄ + OH = C ₆ H _{13_3} + H ₂ O	2.88E+06	2	1331	COHEN 91
630. n-C ₆ H ₁₄ + HO ₂ = C ₆ H _{13_1} + H ₂ O ₂	1.12E+13	0	19425	WARNATZ 92
631. n-C ₆ H ₁₄ + HO ₂ = C ₆ H _{13_2} + H ₂ O ₂	6.70E+12	0	17033	WARNATZ 92
632. n-C ₆ H ₁₄ + HO ₂ = C ₆ H _{13_3} + H ₂ O ₂	6.70E+12	0	17033	WARNATZ 92
633. n-C ₆ H ₁₄ + CH ₃ = C ₆ H _{13_1} + CH ₄	1.30E+12	0	11627	WARNATZ 92
634. n-C ₆ H ₁₄ + CH ₃ = C ₆ H _{13_2} + CH ₄	8.00E+11	0	9521	WARNATZ 92
635. n-C ₆ H ₁₄ + CH ₃ = C ₆ H _{13_3} + CH ₄	8.00E+11	0	9521	WARNATZ 92
636. n-C ₆ H ₁₄ + O ₂ = C ₆ H _{13_1} + HO ₂	2.50E+13	0	49091	WARNATZ 92
637. n-C ₆ H ₁₄ + O ₂ = C ₆ H _{13_2} + HO ₂	4.00E+13	0	47679	WARNATZ 92
638. n-C ₆ H ₁₄ + O ₂ = C ₆ H _{13_3} + HO ₂	4.00E+13	0	47679	WARNATZ 92

Réactions relatives au radical hex-1-yle (C₆H_{13_1})

639. C ₆ H _{13_1} = C ₂ H ₄ + PC ₄ H ₉	1.25E+13	0	28828	ALLARA 80 /2
640. C ₆ H _{13_1} = C ₆ H _{12_1} + H	1.30E+13	0	39000	BELLIMAM 92
641. C ₆ H _{13_1} = C ₆ H _{13_2}	2.00E+11	0	18117	COWART 89

Réactions relatives au radical hex-2-yle (C₆H_{13_2})

642. C ₆ H _{13_2} = C ₃ H ₆ + n-C ₃ H ₇	1.60E+13	0	28325	ALLARA 80
643. C ₆ H _{13_2} = C ₆ H _{12_1} + H	2.00E+13	0	40478	COWART 89

Réactions relatives au radical hex-3-yle (C₆H_{13_3})

644. C ₆ H _{13_3} = CH ₃ + C ₅ H _{10_1}	8.00E+13	0	33000	ALLARA 80
645. C ₆ H _{13_3} = C ₂ H ₅ + UC ₄ H ₈	5.00E+12	0	29100	ALLARA 80

Réactions relatives au hex-1-ène (C₆H_{12_1})

646. C ₆ H _{12_1} = n-C ₃ H ₇ + AC ₃ H ₅	2.50E+16	0	71220	COWART 89
647. C ₆ H _{12_1} + O = C ₆ H _{11_1} + OH	2.54E+05	2.6	-1154	COWART 89
648. C ₆ H _{12_1} + O = C ₅ H _{11_1} + HCO	1.00E+11	0	0	COWART 89
649. C ₆ H _{12_1} + OH = C ₆ H _{11_1} + H ₂ O	5.00E+12	0	0	COWART 89
650. C ₆ H _{12_1} + OH = C ₅ H _{11_1} + CH ₂ O	1.00E+11	0	0	COWART 89
651. C ₆ H _{12_1} + OH = PC ₄ H ₉ + CH ₃ HCO	1.00E+11	0	0	COWART 89
652. C ₆ H _{12_1} + H = C ₆ H _{11_1} + H ₂	8.00E+10	0	3404	CHAKIR 92

Réactions relatives au radical hex-1-én-6-yle (C₆H_{11_1})

653. C ₆ H _{11_1} = AC ₃ H ₅ + C ₃ H ₆	2.50E+13	0	30047	COWART 89
--	----------	---	-------	-----------

M : H₂O/16.0/ CO₂/3.75/ CO/1.875/ H₂/2.5/ CH₄ /16.0/ C₂H₆/16.0/ C₂H₄/16.0/ C₂H₂/16.0/

Ma : H₂/ 2.0/ H₂O/ 6.0/ CH₄ / 2.0/ CO/ 1.5/ CO₂/ 2.0/ C₂H₆/3.0/ AR/ 0.7/

Mb : H₂/2.0/ H₂O/6.0/ CH₄ /2.0/ CO/1.5/ CO₂/2.0/ C₂H₆/3.0/

Mc : H₂O/ 5.0/ H₂/ 2.0/ CO₂/ 3.0/ CO/2.0/



Abréviations

T. H. : Tsang Hampson
DOM/ DAG : Dombrowsky - Dagaut
FRENK : Frenklach

M. B. : Miller Bowman
WEST. : Westbrook

Noms des espèces

Espèces en C1

SCH₂ singulet CH₂

Espèces en C3

i-C₃H₇ : radical iso-propyle
n-C₃H₇ : radical n-propyle
SC₃H₅ : CH₃-CH=CH(.) radical prop-1-én-1-yle
PC₃H₄ : propyne
AC₃H₅ : CH₂(.)-CH=CH₂ radical allyle
AC₃H₄ : allene
TC₃H₅ : CH₃-C(.)=CH₂ radical prop-1-én-2-yle
C₃H₆O : propene oxide
C₃H₄C : cyclopropène

Espèce en C4

n-C₄H₁₀ : n-butane
i-C₄H₁₀ : iso-butane
PC₄H₉ : radical but-1-yle
SC₄H₉ : radical but-2-yle
i-C₄H₉ : radical iso-butyle
TC₄H₉ : radical tertio-butyle
i-C₄H₈ : iso-butène
UC₄H₈ 1-but-1-ène
T2C₄H₈ : but-2-ène (trans)
C₂C₄H₈ : but-2-ène (cis)
i-C₄H₇ : iso-butényle
C₄H_{7_3} : radical but-1-én-3-yle
CH₂=CH-CH(.)-CH₃ <-> (.)CH₂-CH=CH-CH₃

C₄H₆ : 1,3-butadiene
i-C₄H₅ : radical buta-1,3-dién-2-yle
n-C₄H₅ : radical buta-1,3-dién-1-yle
i-C₄H₃ : radical but-1-én-3-yn-2-yle
n-C₄H₃ : radical but-1-én-3-yn-1-yle

Espèces en C5

n-C₅H₁₂ : n-pentane
i-C₅H₁₂ : iso-pentane
C₅H_{11_1} : radical pent-1-yle
C₅H_{11_2} : radical pent-2-yle
C₅H_{11_3} : radical pent-3-yle
i-C₅H_{11_1} : radical 2-méthylbut-1-yle
i-C₅H_{11_2} : radical 2-méthylbut-2-yle
i-C₅H_{11_3} : radical 3-méthylbut-3-yle
i-C₅H_{11_4} : radical 3-méthylbut-1-yle
C₅H_{10_1} : pent-1-ène
C₅H_{10_2} : pent-2-ène
C₅H₉ : radical pentényle

Espèces en C6

n-C₆H₁₄ : n-hexane
C₆H_{13_1} : radical hex-1-yle
C₆H_{13_2} : radical hex-2-yle
C₆H_{13_3} : radical hex-3-yle
C₆H_{12_1} : hex-1-ène
C₆H_{11_1} : radical hex-1-én-6-yle
C₆H₆ : benzène
C₆H₅ : radical phényle
C₆H₅O : phenoxy

CHAPITRE V

VALIDATION DU MECANISME:

COMPARAISON EXPERIENCE - MODELISATION ET

ANALYSE CINETIQUE

CHAPITRE V
Validation du mécanisme:
Comparaison expérience - modélisation et Analyse cinétique

I. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU COMBUSTIBLE : ROLE DE L'ETHANE, DU PROPANE ET DES ALCANES PLUS LOURDS PRESENTS DANS LA COMPOSITION DU GAZ NATUREL

I.1 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés	p.207
I.1.1 - Les réactifs	p.207
I.1.2 - Les produits CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O	p.213
I.1.3 - Les radicaux H, O et OH	p.214
I.1.4 - Les intermédiaires hydrocarbonés en C1, C2 et C3	p.218
I.2 - Analyse des voies réactionnelles	p.224
I.2.1 - La voie d'oxydation en C1	p.224
I.2.2 - La voie d'oxydation en C2	p.226
<i>I.2.2.1 - Réactions de l'éthane</i>	p.226
<i>I.2.2.2 - Réactions du radical éthyle</i>	p.228
<i>I.2.2.3 - Réactions de l'éthylène</i>	p.229
<i>I.2.2.4 - Réactions de l'acétylène</i>	p.230
I.2.3 - La voie d'oxydation en C3	p.232
<i>I.2.3.1 - Réactions du propane</i>	p.232
<i>I.2.3.2 - Réactions du propène</i>	p.234

II. FLAMMES DE GAZ NATUREL : INFLUENCE DE LA RICHESSE

II.1 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés	p.237
II.1.1 - Les réactifs	p.237
II.1.2 - Les produits CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O	p.241
II.1.3 - Les radicaux H, O et OH	p.243
II.1.4 - Les intermédiaires hydrocarbonés en C1 à C4	p.245

II.2 - Analyse des voies réactionnelles	p.248
II.2.1 - La voie d'oxydation en C1	p.248
II.2.1.1 - Réactions du méthane	p.248
II.2.1.2 - Réactions du radical méthyle	p.249
II.2.2 - La voie d'oxydation en C2	p.250
II.2.2.1 - Réactions de l'éthane	p.250
II.2.2.2 - Réactions du radical éthyle	p.251
II.2.2.3 - Réactions de l'éthylène	p.252
II.2.2.4 - Réactions de l'acétylène	p.254
II.2.3 - La voie d'oxydation en C3	p.255
II.2.3.1 - Réactions du propane	p.255
II.2.3.2 - Réactions du propène	p.256
II.2.4 - La voie d'oxydation des hydrocarbures en C4, C5 et C6	p.258
II.2.4.1 - Réactions du n-butane et de l'iso-butane	p.258
II.2.4.2 - Réactions du n-pentane et de l'iso-pentane	p.260
II.2.4.3 - Réactions du n-hexane	p.262

III. FLAMME DE GAZ NATUREL STOECHIOMETRIQUE: COMPARAISON DES ETUDES A DIFFERENTES PRESSIONS

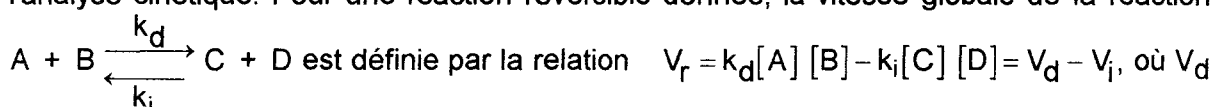
CONCLUSION

p.275

Les profils de fraction molaire expérimentaux obtenus dans les différentes flammes sont comparés avec deux types de profils modélisés d'une part à partir du mécanisme *gdf.kin* que nous avons mis au point et comprenant 653 réactions et 91 espèces chimiques et d'autre part avec le mécanisme développé par le Gas Research Institute (*gri.mech* version 2.11), qui comprend 175 réactions et 31 espèces chimiques. Ce second mécanisme prend en compte la chimie du méthane et de l'éthane. Il a été validé dans différentes conditions expérimentales sur des vitesses de flamme, sur des structures de flammes et des délais d'auto-inflammation. C'est à l'heure actuelle, le mécanisme qui sert de référence pour représenter la combustion du gaz naturel. Dans notre cas, il n'a pu être utilisé que dans les flammes de méthane (c1) et de méthane-éthane (c1c2).

Pour chaque flamme, le profil de température expérimental lissé est imposé dans le code de calcul.

Après avoir validé le mécanisme chimique postulé a priori, il est possible d'effectuer l'analyse cinétique. Pour une réaction réversible donnée, la vitesse globale de la réaction



et V_i sont respectivement les vitesses des deux réactions élémentaires (directe et inverse)



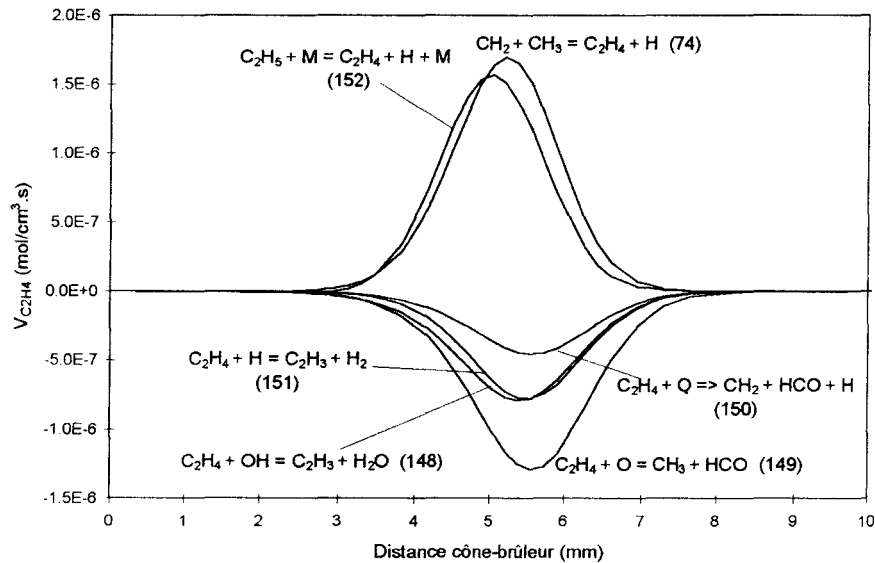
Si $V_r > 0$ alors $V_d > V_i$, les espèces C et D sont formées alors que les espèces A et B sont consommées.

Si $V_r < 0$ alors $V_d < V_i$ et les espèces C et D sont consommées alors que les espèces A et B sont formées.

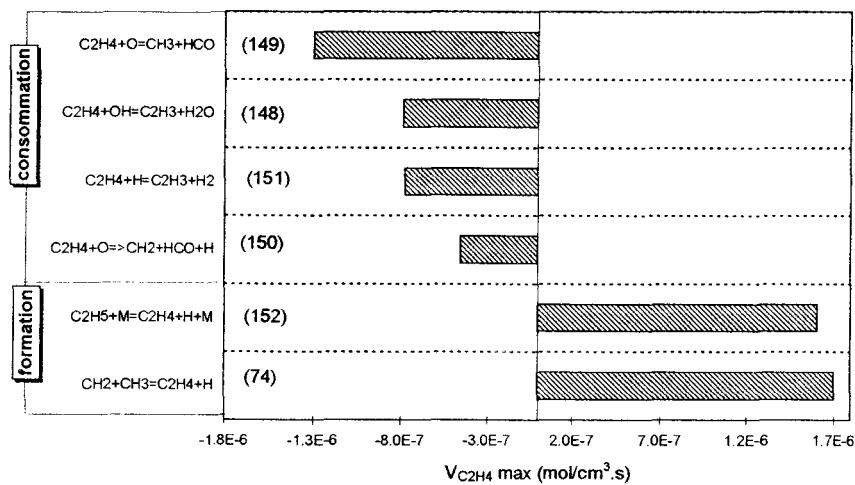
V_r est donc la vitesse globale de la réaction réversible contribuant à l'évolution d'une espèce donnée.

A titre d'exemple, nous présentons sur la Figure V-1 les différentes méthodes que nous avons utilisées pour effectuer l'analyse cinétique de la structure des flammes étudiées. Pour chaque espèce mesurée expérimentalement (C_2H_4 dans le cas de la Figure V-1) et pour chaque flamme étudiée, nous avons calculé les vitesses des réactions contribuant à son évolution. Les profils de vitesses globales des réactions principales relatives à une espèce (Figure V-1a) sont représentés afin de faire apparaître des vitesses positives ou négatives pour mettre en évidence, respectivement, les réactions qui forment l'espèce (réactions 74 et 152 dans le cas de C_2H_4) et celles qui la consomment (réactions 148 à 151 dans le cas de C_2H_4).

(a) : Profils des vitesses globales des réactions principales relatives à C₂H₄



(b) : Contribution des réactions à l'évolution de C₂H₄



(c) : Voies réactionnelles principales relatives à C₂H₄

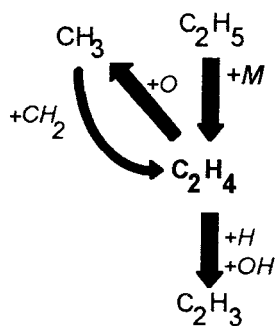


Figure V-1: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives à l'éthylène dans la flamme de méthane ($\phi = 1, P = 40$ Torr).

Dans ce chapitre, afin de faciliter la lecture et l'interprétation des profils, nous représentons les histogrammes comparatifs des vitesses maximales (Figure V-1b) qui nous permettent de schématiser les voies réactionnelles principales relatives à l'espèce par des flèches (Figure V-1c) dont la taille met en évidence l'importance des voies.

L'analyse des voies réactionnelles n'est présentée que dans le cas des espèces hydrocarbonées, les systèmes H_2/O_2 et CO/CO_2 étant relativement bien connus.

I. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU COMBUSTIBLE : ROLE DE L'ETHANE, DU PROPANE ET DES ALCANES PLUS LOURDS PRESENTS DANS LA COMPOSITION DU GAZ NATUREL

I.1- Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés

I.1.1- Les réactifs

Les profils de fraction molaire expérimentaux (lissés) et modélisés sont présentés sur les Figures V-2 à V-6 dans le cas du méthane CH_4 , de l'éthane C_2H_6 , du propane C_3H_8 , des isomères du butane ($n-C_4H_{10}$ et $i-C_4H_{10}$), du pentane ($n-C_5H_{12}$, $i-C_5H_{12}$), du n-hexane $n-C_6H_{14}$ et du dioxygène O_2 . Les profils de C_2H_6 et C_3H_8 obtenus dans la flamme de méthane sont également représentés bien qu'ils soient des espèces intermédiaires.

On constate que les prédictions des deux mécanismes sont en bon accord avec les résultats expérimentaux sauf dans le cas de l'éthane C_2H_6 dans les 4 flammes, et dans le cas du propane C_3H_8 dans la flamme de méthane/éthane/propane.

Dans le cas de l'éthane, les deux modèles cinétiques surestiment sa fraction molaire jusque environ 3 mm du brûleur, puis ils la sous-estiment en prédisant une consommation plus rapide. Ce type de comportement a également été observé dans le cas de flammes $C_2H_6/O_2/Ar$ par Crunelle (1995) et par Hennessy et col. (1986).

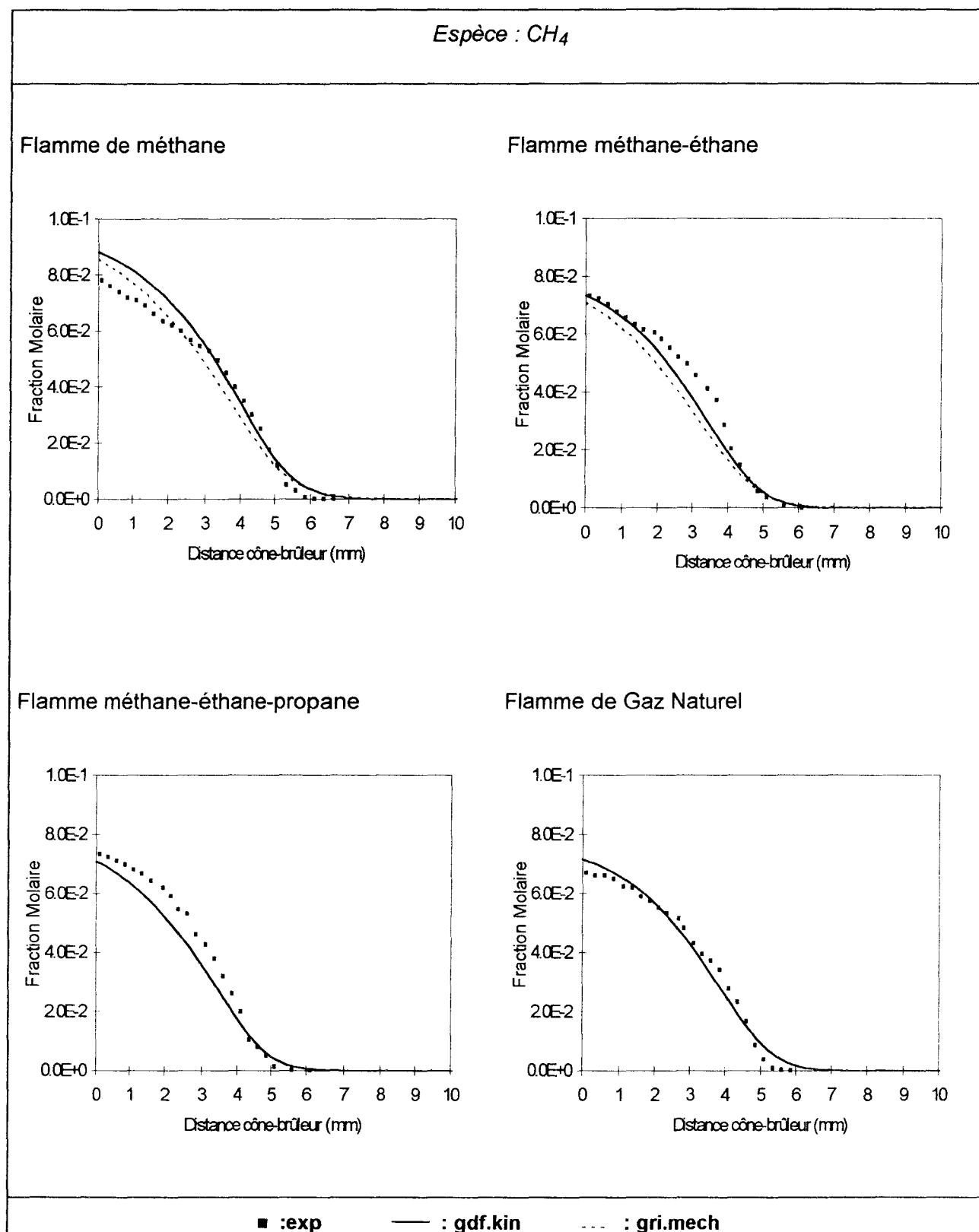


Figure V-2 : Comparaison des profils de fraction molaire de CH₄ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn (P = 40 Torr).

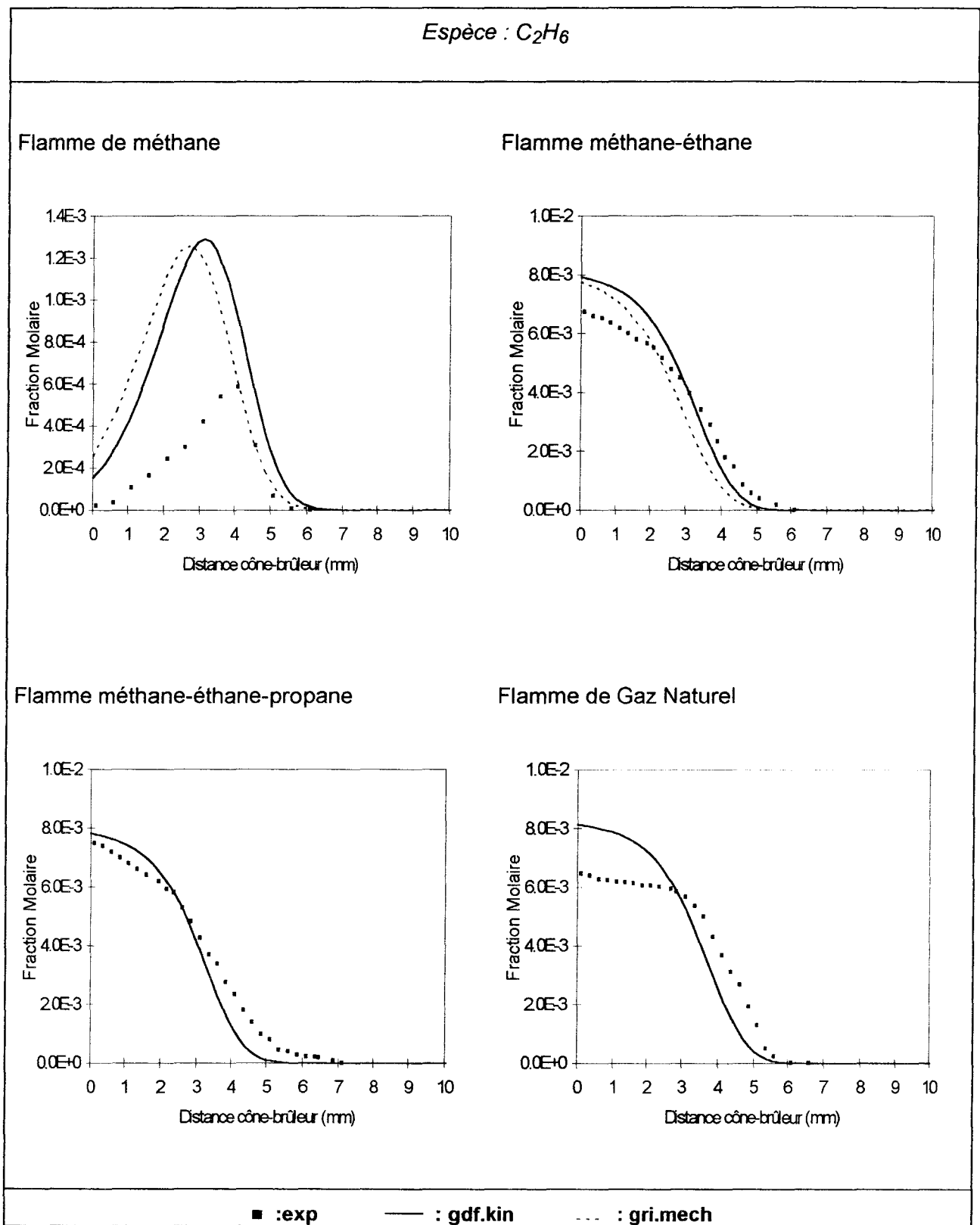


Figure V-3 : Comparaison des profils de fraction molaire de C_2H_6 expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques *c1*, *c1c2*, *c1c2c3* et *gn* ($P = 40$ Torr).

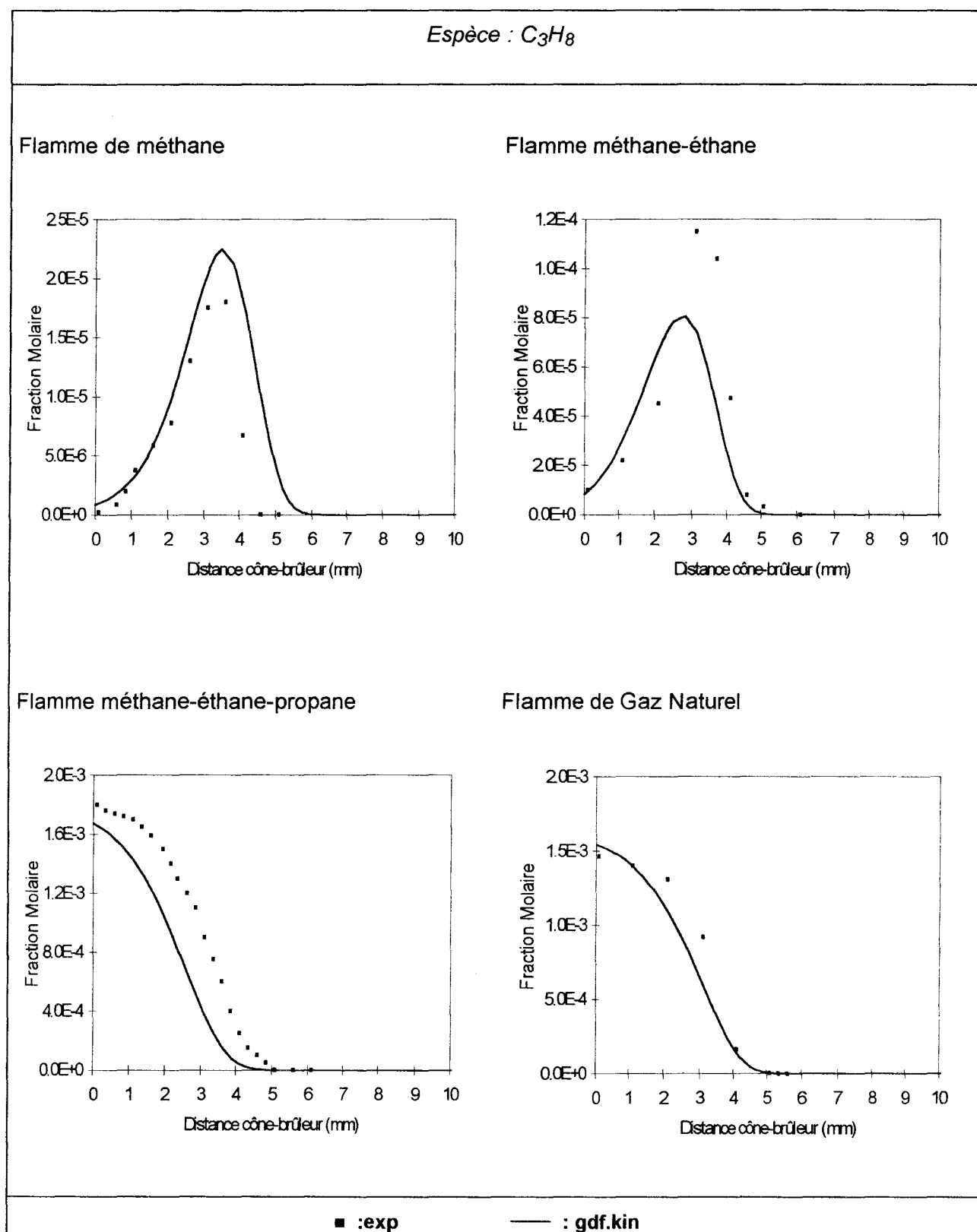
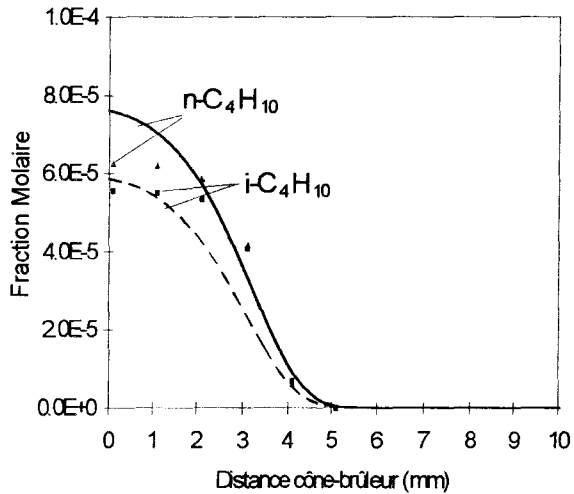


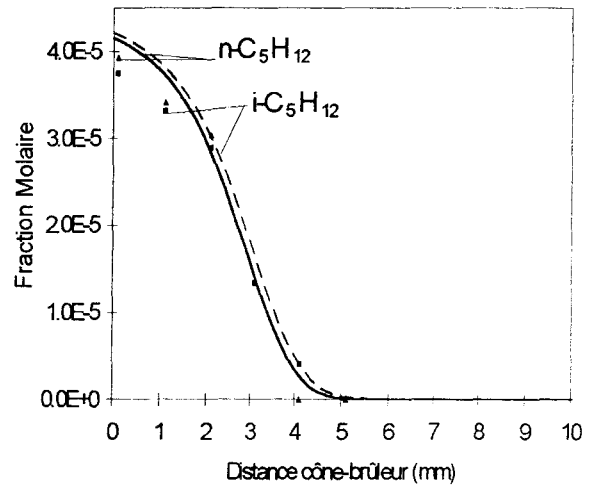
Figure V-4: Comparaison des profils de fraction molaire de C_3H_8 expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn ($P = 40$ Torr).

Espèces : $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$

Flamme de Gaz Naturel



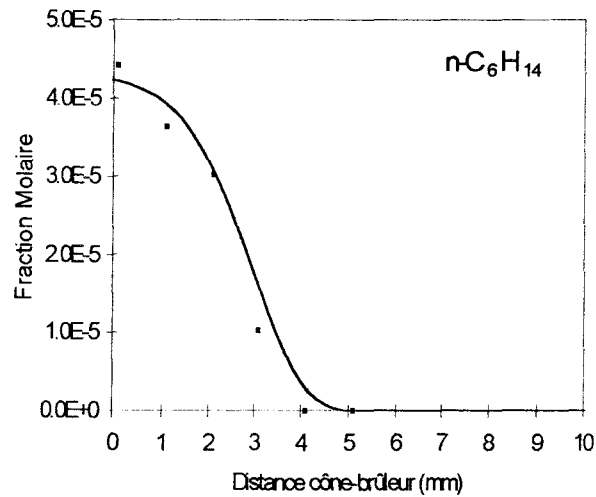
Flamme de Gaz Naturel



$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$: \blacktriangle exp; — gdf.kin

$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$: \blacksquare exp; --- gdf.kin

Flamme de Gaz Naturel



\blacksquare : exp

— : gdf.kin

Figure V-5: Comparaison des profils de fraction molaire des alcanes lourds expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn ($P = 40$ Torr).

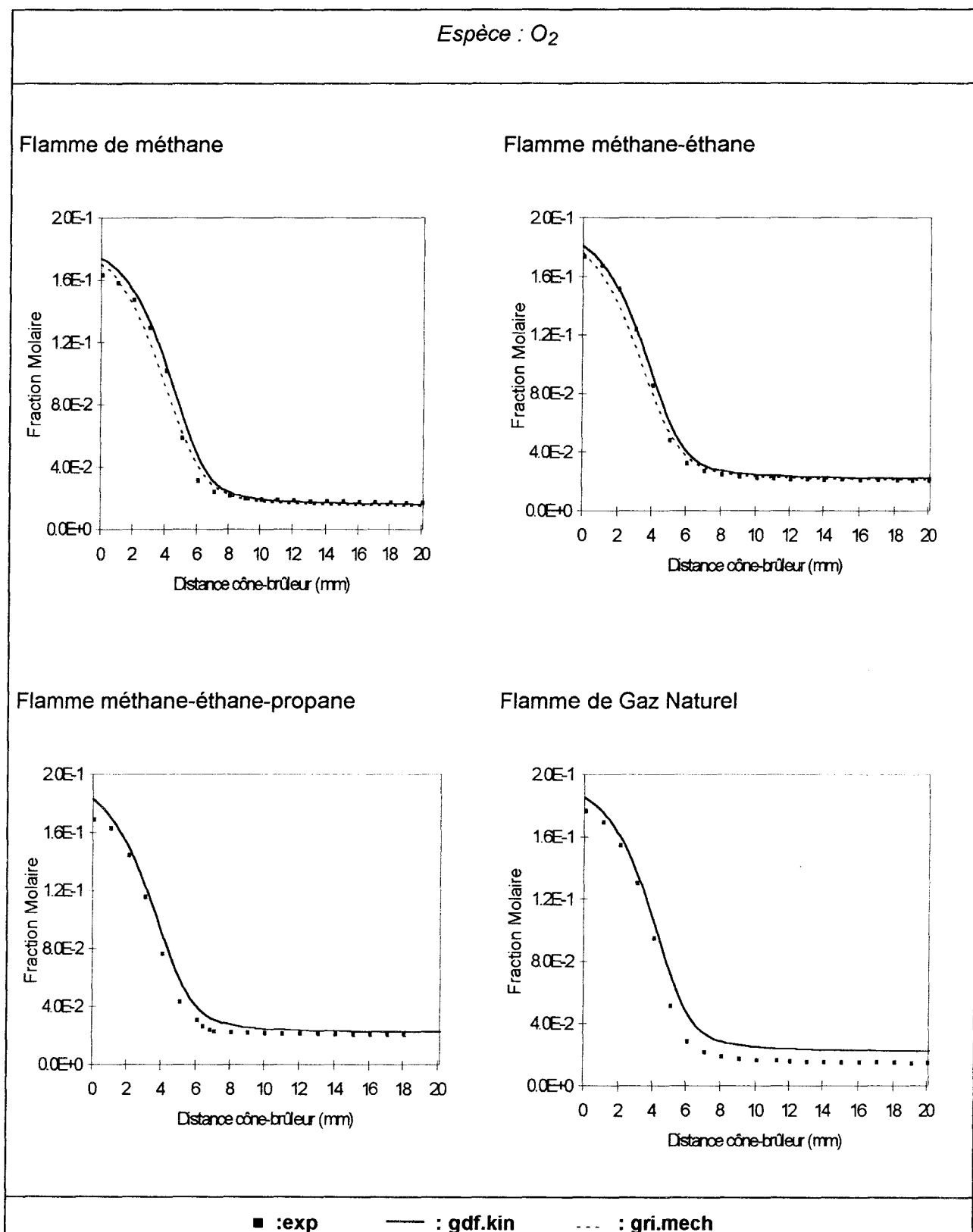


Figure V-6: Comparaison des profils de fraction molaire de O₂ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn (P = 40 Torr).

Le profil du propane C_3H_8 n'a pas été modélisé avec le modèle gri.mech car ce mécanisme ne prend pas en compte la chimie des alcanes en C3. L'augmentation du propane, observée lorsqu'on substitue du méthane par de l'éthane, est relativement bien reproduite par le modèle: $\left[\frac{X_{C_3H_8}(c1c2)}{X_{C_3H_8}(c1)} \right]_{exp} = 6,6$ et $\left[\frac{X_{C_3H_8}(c1c2)}{X_{C_3H_8}(c1)} \right]_{modélisé} = 3,6$.

La seule différence est observée dans le cas de la flamme en c1c2c3 où le modèle prévoit une consommation plus rapide du propane (Figure V-4). Ce désaccord pourrait être dû à un problème d'étalonnage ou de mesure de la température au brûleur, car dans la flamme de gaz naturel cette différence n'est pas observée.

Dans le cas des alcanes supérieurs (Figure V-5), les profils expérimentaux sont bien reproduits sauf au brûleur où le modèle surestime la fraction molaire du n-butane d'environ 15%.

Dans le cas de l'oxygène moléculaire (Figure V-6), l'accord expérience - modélisation est très satisfaisant dans chaque flamme.

1.1.2 - Les produits CO, CO₂, H₂, H₂O

Les fractions molaires expérimentales et modélisées des espèces CO, CO₂, H₂, H₂O obtenues dans les gaz brûlés (distance cône-brûleur = 18 mm) des différentes flammes sont comparées dans le Tableau V-1. Les profils de fraction molaire correspondants sont présentés dans l'annexe C.

	Flamme méthane			Flamme méthane-éthane			Flamme méthane-éthane-propane		Flamme gaz naturel	
	exp	gri.mech	gdf.kin	exp	gri.mech	gdf.kin	exp	gdf.kin	exp	gdf.kin
CO	2,2 10 ⁻²	3,0 10 ⁻²	2,9 10 ⁻²	2,4 10 ⁻²	3,0 10 ⁻²	3,0 10 ⁻²	2,4 10 ⁻²	3,0 10 ⁻²	2,4 10 ⁻²	3,0 10 ⁻²
CO ₂	6,3 10 ⁻²	6,2 10 ⁻²	6,1 10 ⁻²	6,5 10 ⁻²	6,3 10 ⁻²	6,3 10 ⁻²	6,9 10 ⁻²	6,5 10 ⁻²	6,6 10 ⁻²	6,6 10 ⁻²
H ₂	1,8 10 ⁻²	2,0 10 ⁻²	1,9 10 ⁻²	1,6 10 ⁻²	1,8 10 ⁻²	1,8 10 ⁻²	1,5 10 ⁻²	1,8 10 ⁻²	1,8 10 ⁻²	1,8 10 ⁻²
H ₂ O	1,7 10 ⁻¹	1,5 10 ⁻¹	1,5 10 ⁻¹	1,5 10 ⁻¹	1,5 10 ⁻¹	1,5 10 ⁻¹	1,5 10 ⁻¹	1,5 10 ⁻¹	1,6 10 ⁻¹	1,5 10 ⁻¹

Tableau V-1 : Comparaison des fractions molaires expérimentales et modélisées de CO, CO₂, H₂ et H₂O obtenues dans chaque flamme stoechiométrique dans les gaz brûlés.

On constate en général un accord satisfaisant entre les fractions molaires expérimentales et modélisées sauf dans le cas de CO où une différence de l'ordre de 20% est observée dans toutes les flammes. Aucune différence importante n'apparaît entre les prédictions des deux mécanismes.

1.1.3 - Les radicaux H, O et OH

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de H, O et OH obtenus dans les différentes flammes sont comparés sur les Figures V-7 à V-9.

L'augmentation de H (Figure V-7) et O (Figure V-8) dans le front de flamme est très bien reproduite par le modèle, ce qui prouve que la perturbation thermique liée à la présence du cône de prélèvement, qui joue un rôle non négligeable sur une espèce légère telle que H, est bien prise en compte par le profil de température.

● L'atome d'hydrogène H (Figure V-7)

Alors que dans les gaz brûlés des flammes de méthane, méthane-éthane et de gaz naturel, les fractions molaires de H expérimentales et modélisées sont en bon accord (différence d'environ 10%), on constate une surestimation du modèle d'environ 20% dans la flamme méthane/éthane/propane. Toutefois ces différences se situent encore dans le domaine d'incertitude des mesures de H qui est de l'ordre de 20%.

Dans les flammes de méthane et de méthane/éthane, le mécanisme gri.mech prévoit des concentrations légèrement inférieures à celles de gdf.kin.

● L'atome d'oxygène (Figure V-8)

Dans le cas de l'atome d'oxygène, les modèles et l'expérience sont en bon accord et prévoient une légère augmentation dans les gaz brûlés (environ 10%) lorsqu'on substitue du méthane par de l'éthane, par de l'éthane et du propane, les autres constituants du gaz naturel ne jouant plus aucun rôle sur O dans les gaz brûlés.

● Le radical hydroxyle OH (Figure V-9)

On observe un très bon accord expérience-modélisation dans le cas de OH. Les prédictions de gdf.kin et de gri.mech sont pratiquement identiques dans les flammes concernées.

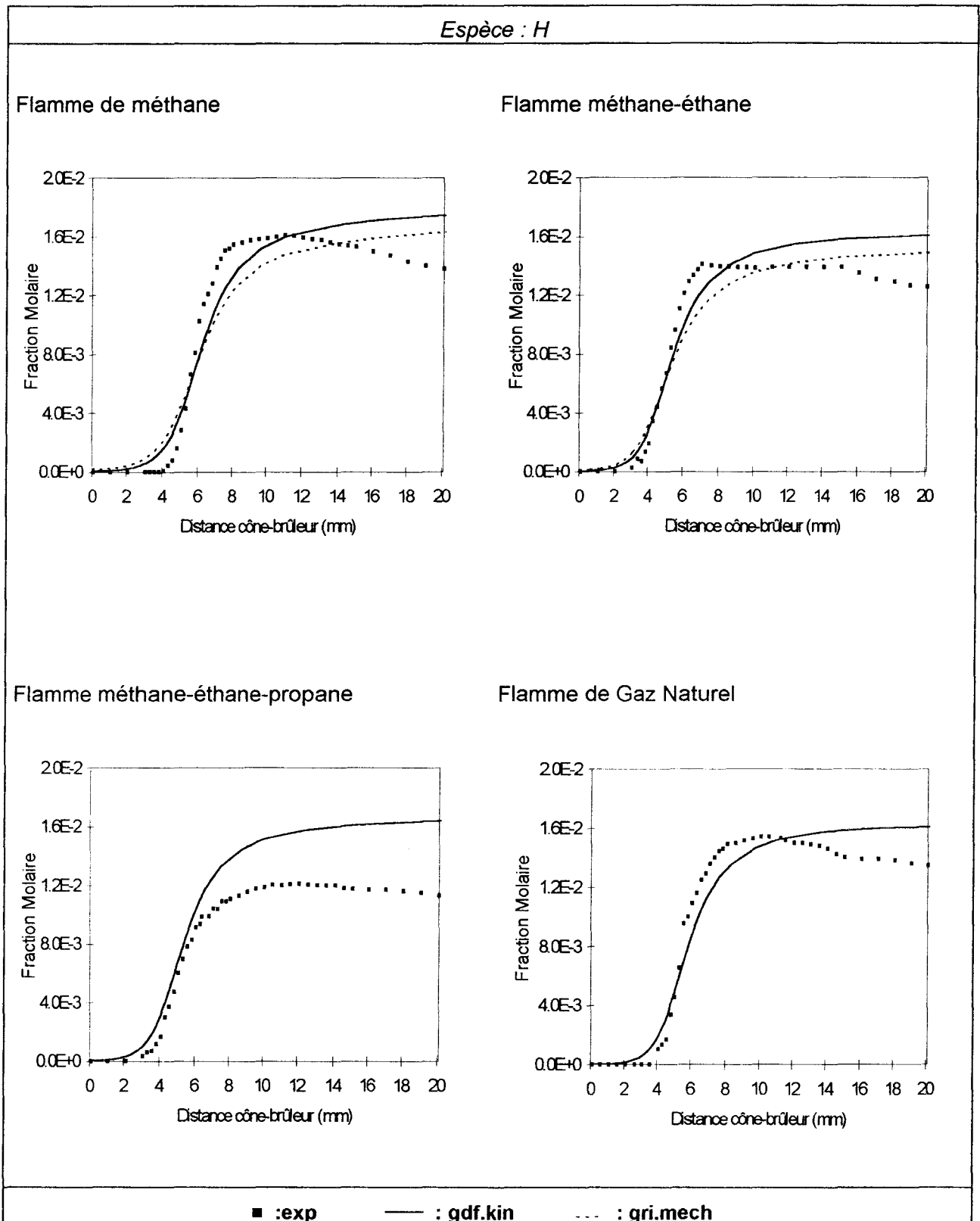


Figure V-7: Comparaison des profils de fraction molaire de H expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn ($P = 40$ Torr).

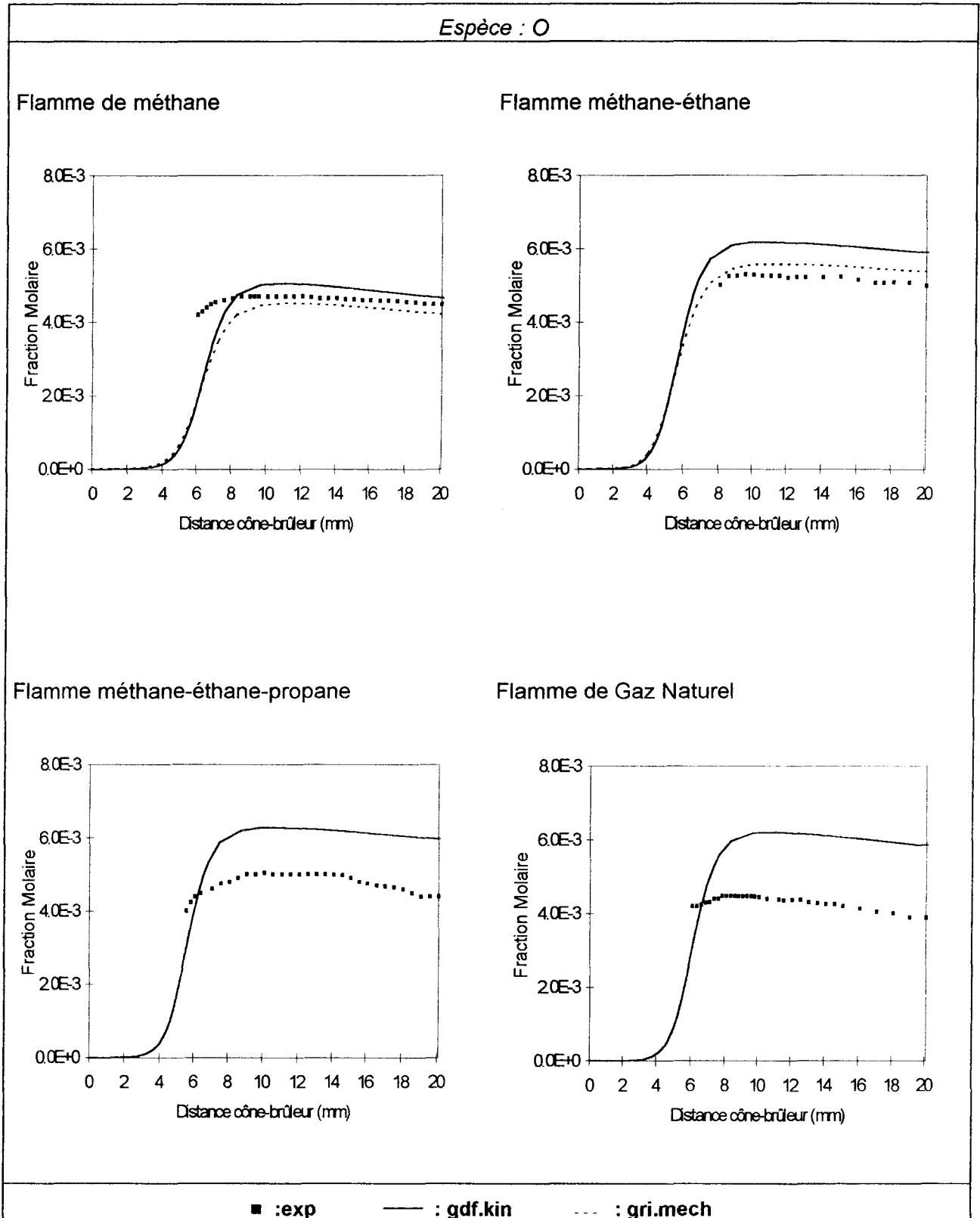


Figure V-8: Profils de fraction molaire de O expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques $c1$, $c1c2$, $c1c2c3$ et gn ($P = 40$ Torr).

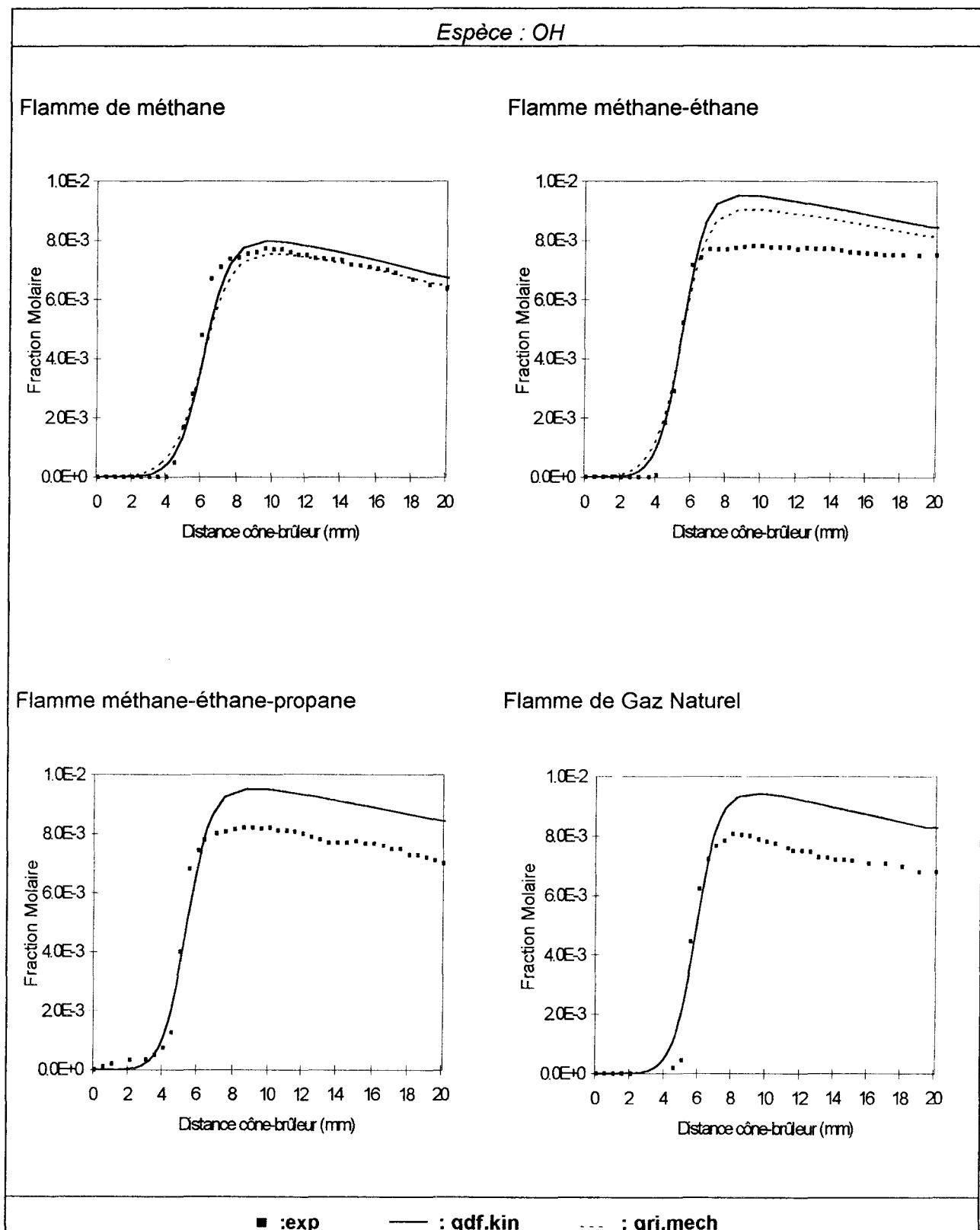


Figure V-9: Profils de fraction molaire de OH expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn ($P = 40$ Torr).

I.1.4 - Les intermédiaires hydrocarbonés en C1, C2 et C3

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de CH₃, C₂H₅, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₆ et CH₂O sont comparés sur les Figures V-10 à V-15.

On constate que, expérimentalement et dans le cas du modèle, les alcanes (C₂H₆, C₃H₈, n et i-C₄H₁₀, n et i-C₅H₁₂, n-C₆H₁₄) autres que le méthane présents dans le combustible jouent un rôle important sur les intermédiaires hydrocarbonés en C1, C2 et C3. Nous avons vu que c'est l'effet le plus important, créé par les alcanes, présents dans la composition du gaz naturel, sur la combustion du méthane. On peut en conclure que le méthane, à lui tout seul, ne peut plus être considéré comme le modèle représentatif du gaz naturel: la présence des alcanes en C2, C3, C4, C5 et C6 crée une augmentation importante de CH₃, C₂H₅, C₂H₄, C₂H₂ et C₃H₆ qui sont des espèces clés dans les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures.

Globalement, on observe un très bon accord entre l'expérience et la modélisation, quel que soit le mécanisme utilisé, tout en sachant que le mécanisme gri.mech est incapable de prédire les flammes de méthane/éthane/propane et de gaz naturel. Les observations expérimentales sont bien reproduites par le modèle gdf.kin.

L'effet le plus important est joué par l'éthane et le propane lorsqu'ils se substituent à une partie du méthane. On peut également considérer que la flamme de gaz naturel a des caractéristiques peu différentes de la flamme constituée de méthane, d'éthane et de propane comme combustible. Dans la flamme de méthane, un décalage des profils simulés par les 2 modèles vers le brûleur est observé.

Les seules différences observées entre modèles et expérience concernent l'éthylène dans la flamme de méthane (différence d'un facteur 2 environ) et les radicaux méthyle (flamme de gaz naturel) et éthyle (flamme méthane-éthane).

Dans le cas de l'éthylène (Figure V-12), Crunelle (1995) a observé le même type de comportement, le modèle surestimant la fraction molaire expérimentale maximale. On peut penser que cette différence est liée à la faible quantité de C₂H₄ mesurée dans la flamme de méthane ($X_{C_2H_4}^{maxi} \approx 3 \cdot 10^{-4}$) et à l'incertitude sur sa mesure (interférences possibles avec CO). Dans le cas du radical méthyle, on peut penser que cette différence est due au modèle qui ne reproduit pas l'augmentation de CH₃ observée expérimentalement lorsqu'on substitue le méthane par d'autres alcanes (Figure V-10). Dans le cas du radical éthyle (Figure V-11), le profil expérimental présente un épaulement dans la zone du front de flamme où il se forme; cet épaulement pourrait être dû à une interférence avec HCO. On constate aussi que le mécanisme gri.mech est en moins bon accord que le mécanisme gdf.kin dans ce cas.

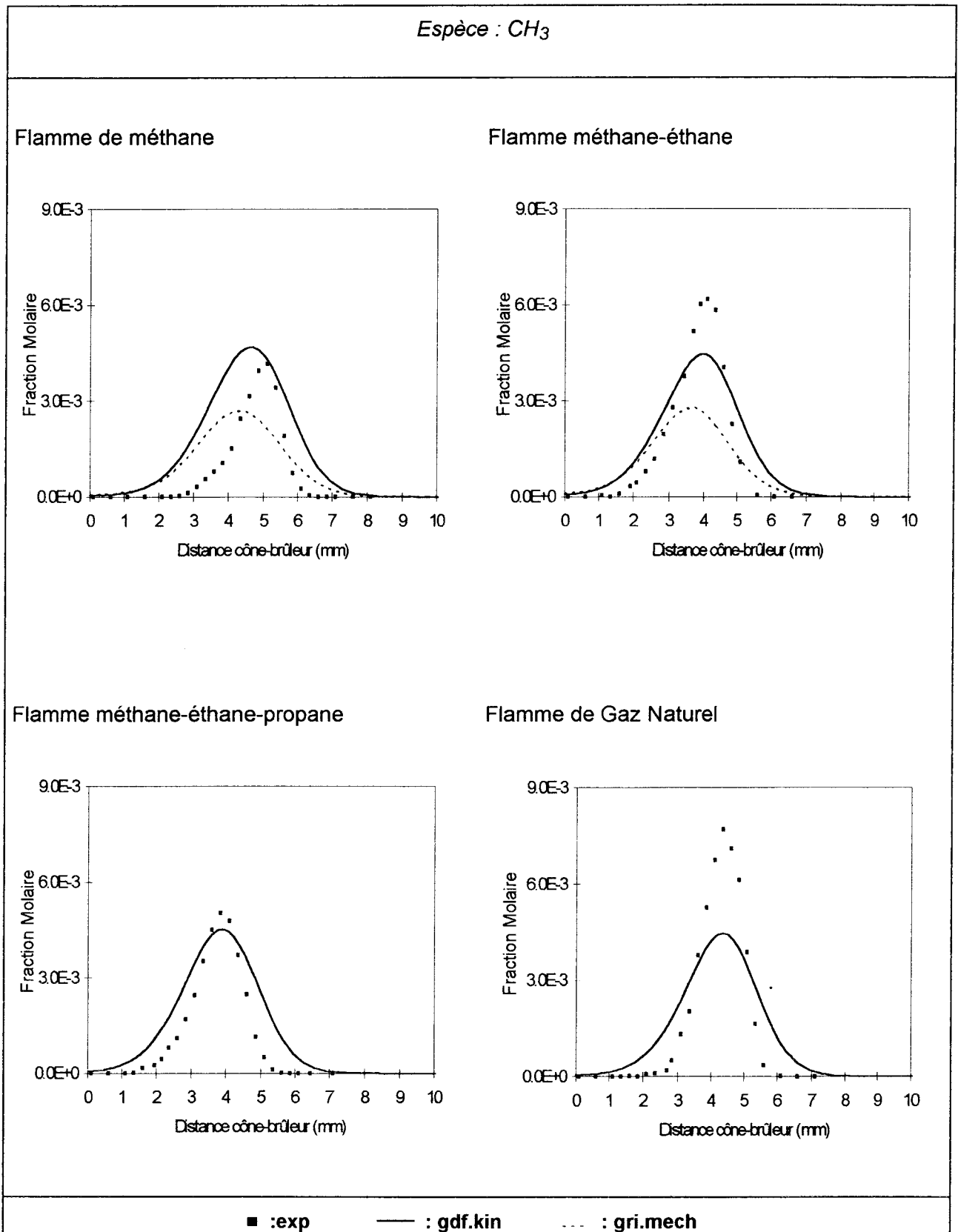
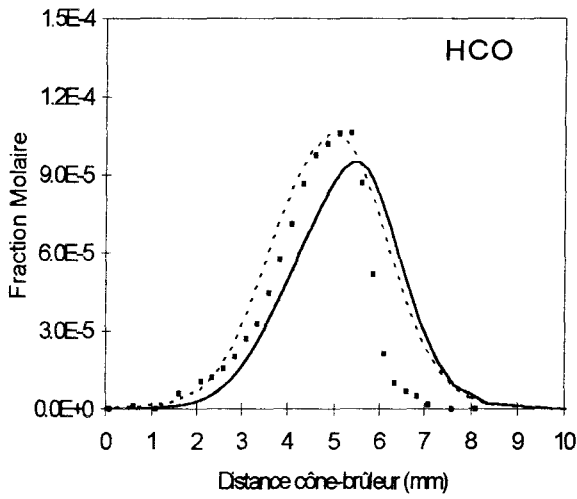


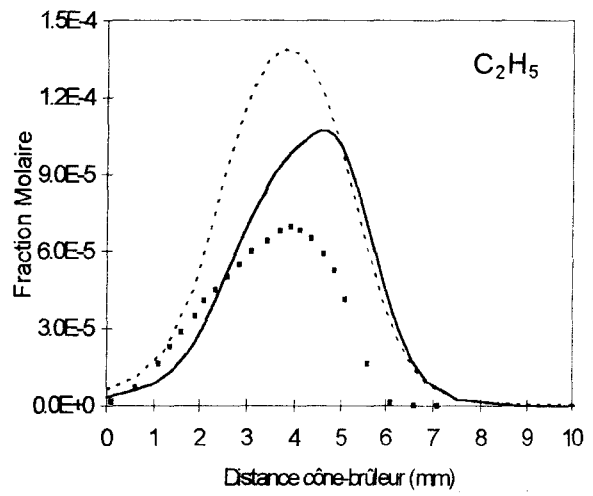
Figure V-10: Comparaison des profils de fraction molaire de CH_3 expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn ($P = 40$ Torr).

Espèce : Masse 29

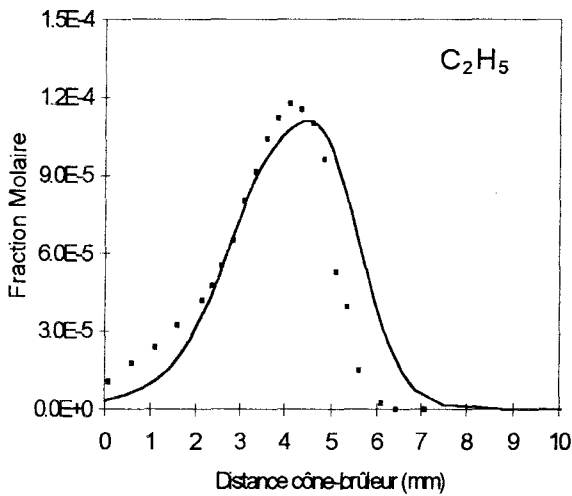
Flamme de méthane



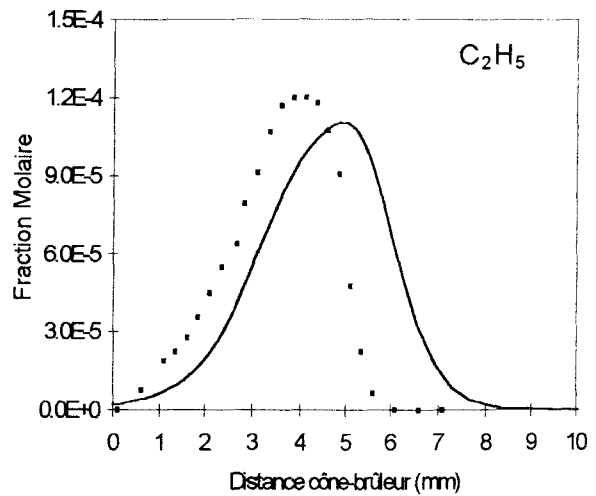
Flamme méthane-éthane



Flamme méthane-éthane-propane



Flamme de Gaz Naturel



■ :exp — :gdf.kin - - - :gri.mech

Figure V-11: Comparaison des profils de fraction molaire de HCO et C₂H₅ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn (P = 40 Torr).

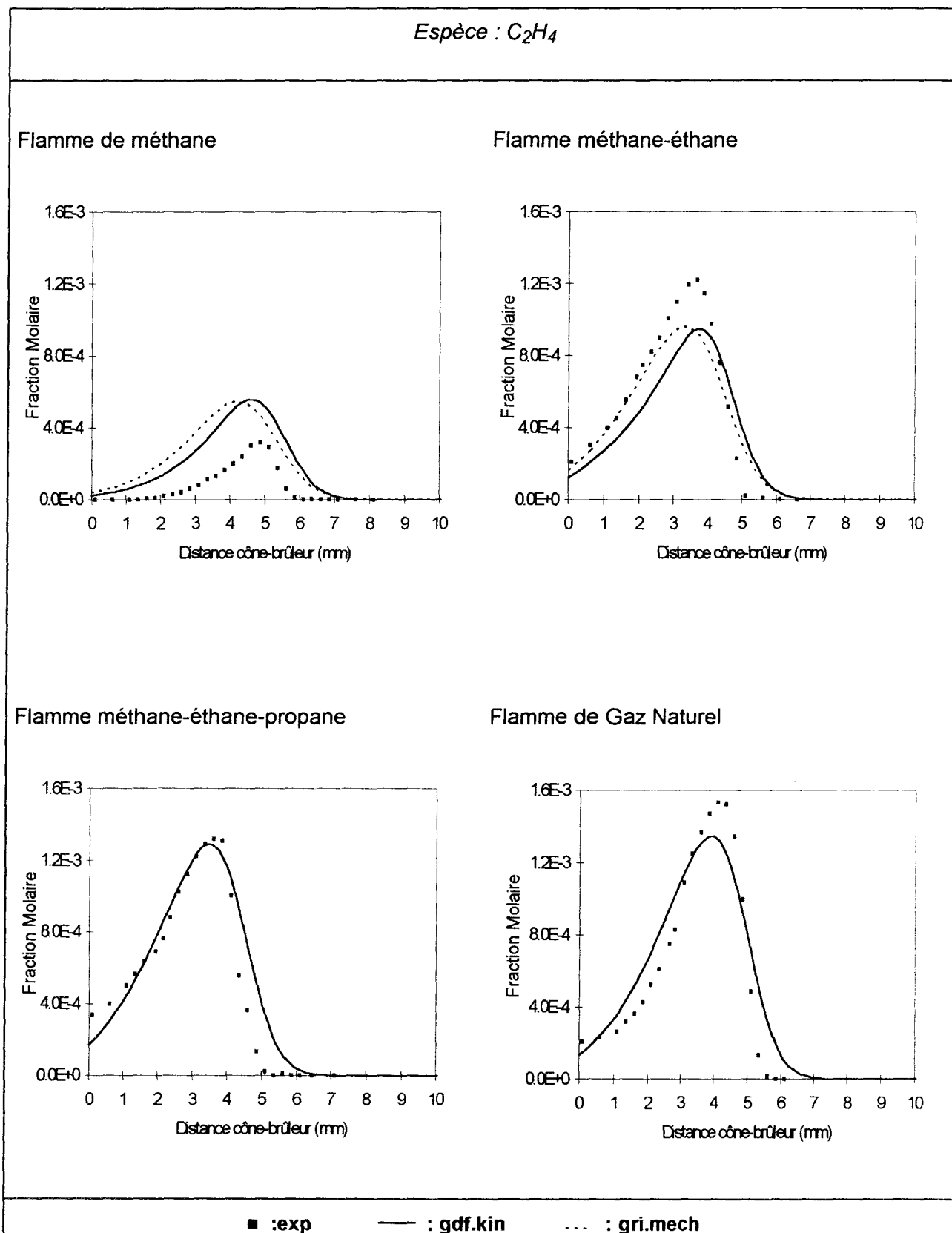


Figure V-12: Profils de fraction molaire de C_2H_4 expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn ($P = 40$ Torr).

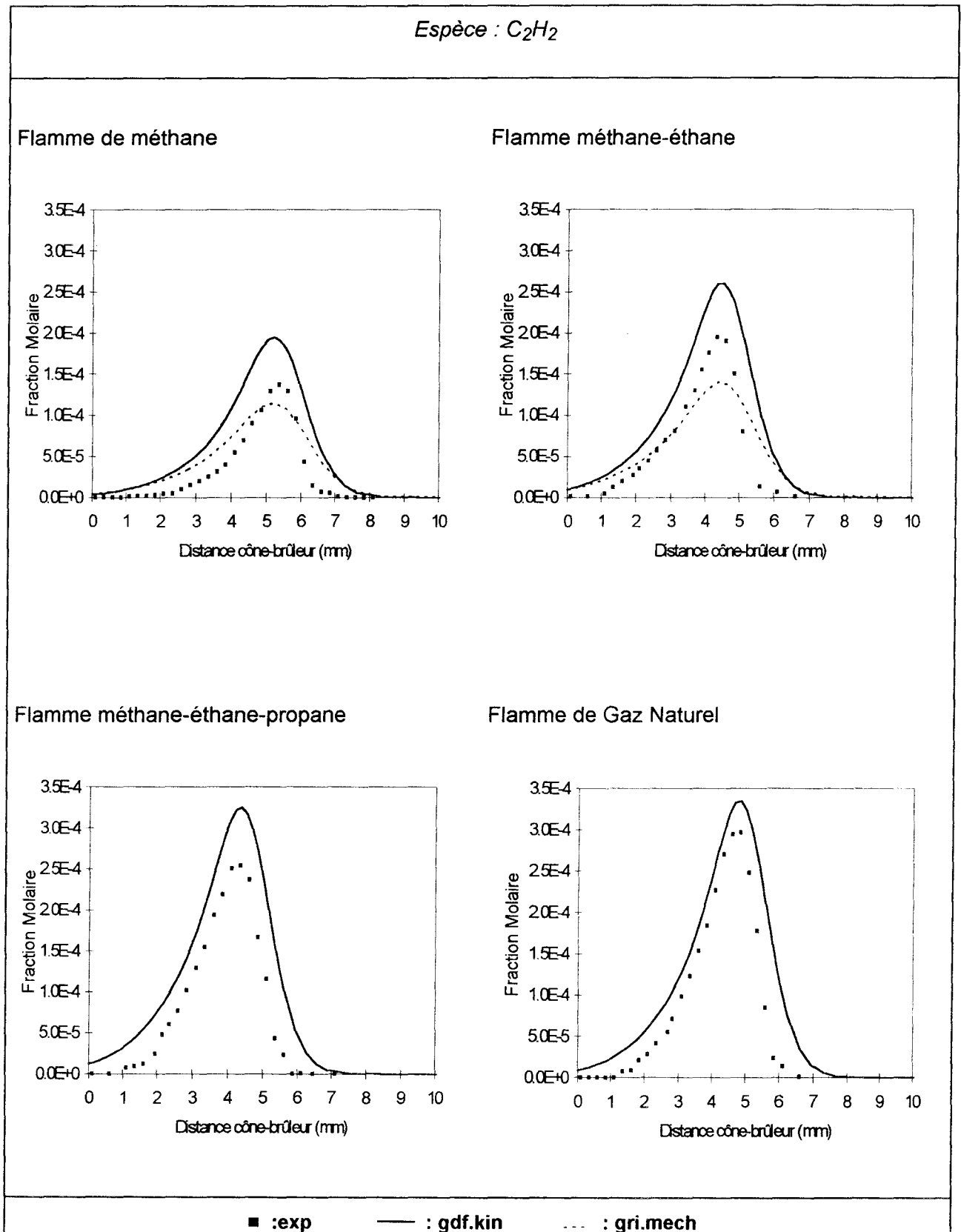


Figure V-13: Profils de fraction molaire de C₂H₂ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn (P = 40 Torr).

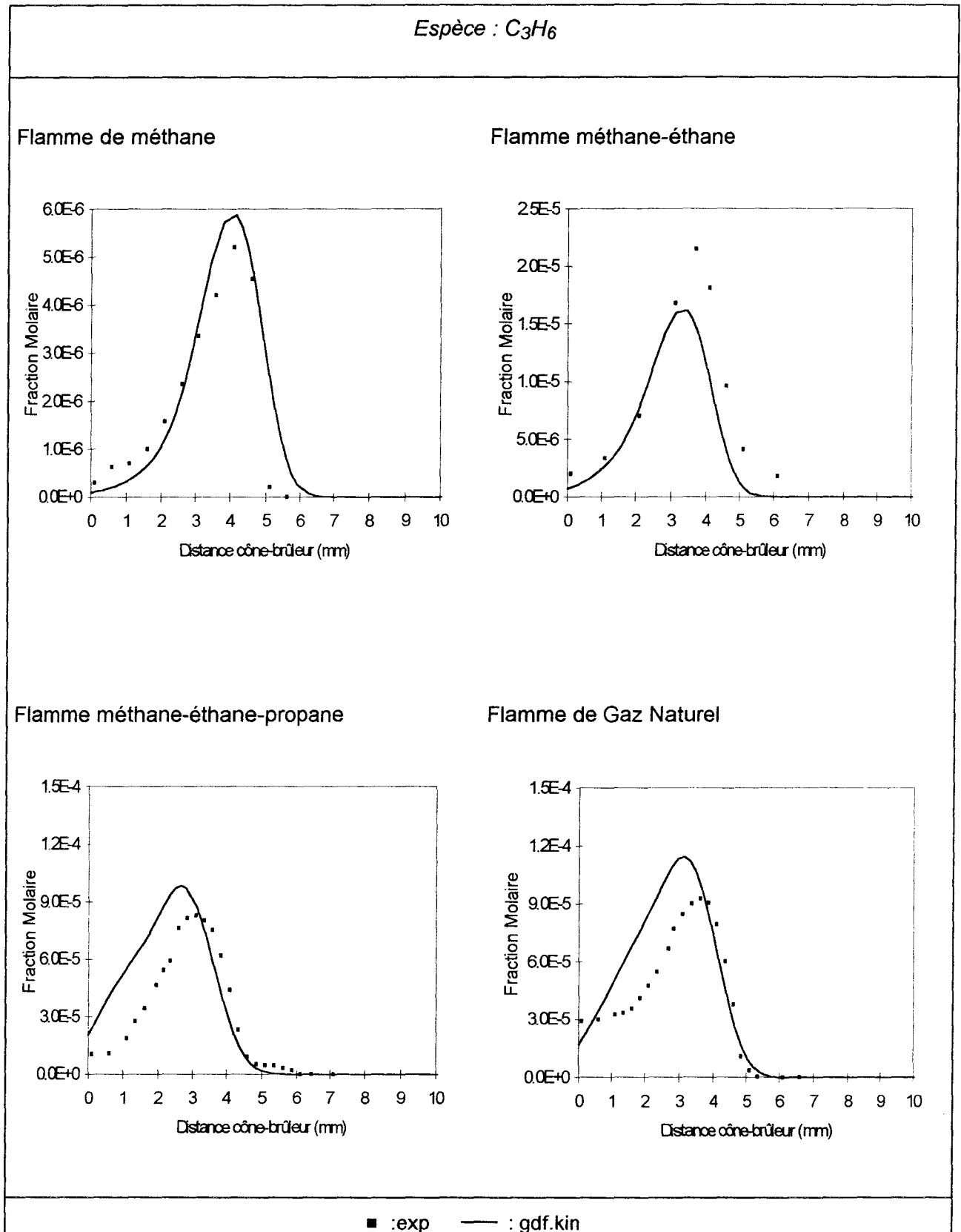


Figure V-14: Comparaison des profils de fraction molaire de C_3H_6 expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn ($P = 40$ Torr).

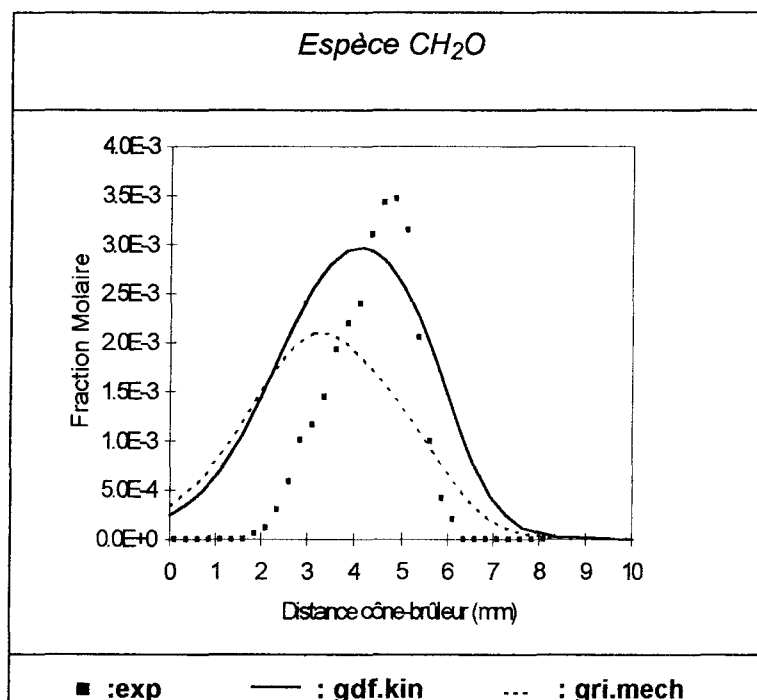


Figure V-15: Comparaison des profils de fraction molaire de CH_2O expérimental (points) et modélisés (lignes) dans la flamme de méthane stoechiométrique ($P = 40$ Torr).

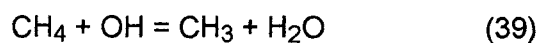
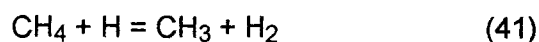
I.2 - Analyse des voies réactionnelles

Les chiffres indiqués entre parenthèses correspondent aux numéros des réactions du mécanisme *gdf.kin* présenté à la fin du chapitre IV.

I.2.1 - La voie d'oxydation en C1

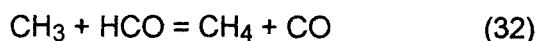
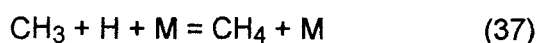
La Figure V-16 montre la contribution des réactions principales relatives au méthane et au radical méthyle.

Le méthane est consommé principalement par attaques radicalaires de H, O et OH.



La réaction 41 prédomine quelle que soit la flamme.

Le méthane peut se reformer ensuite à partir du radical méthyle suivant les réactions :



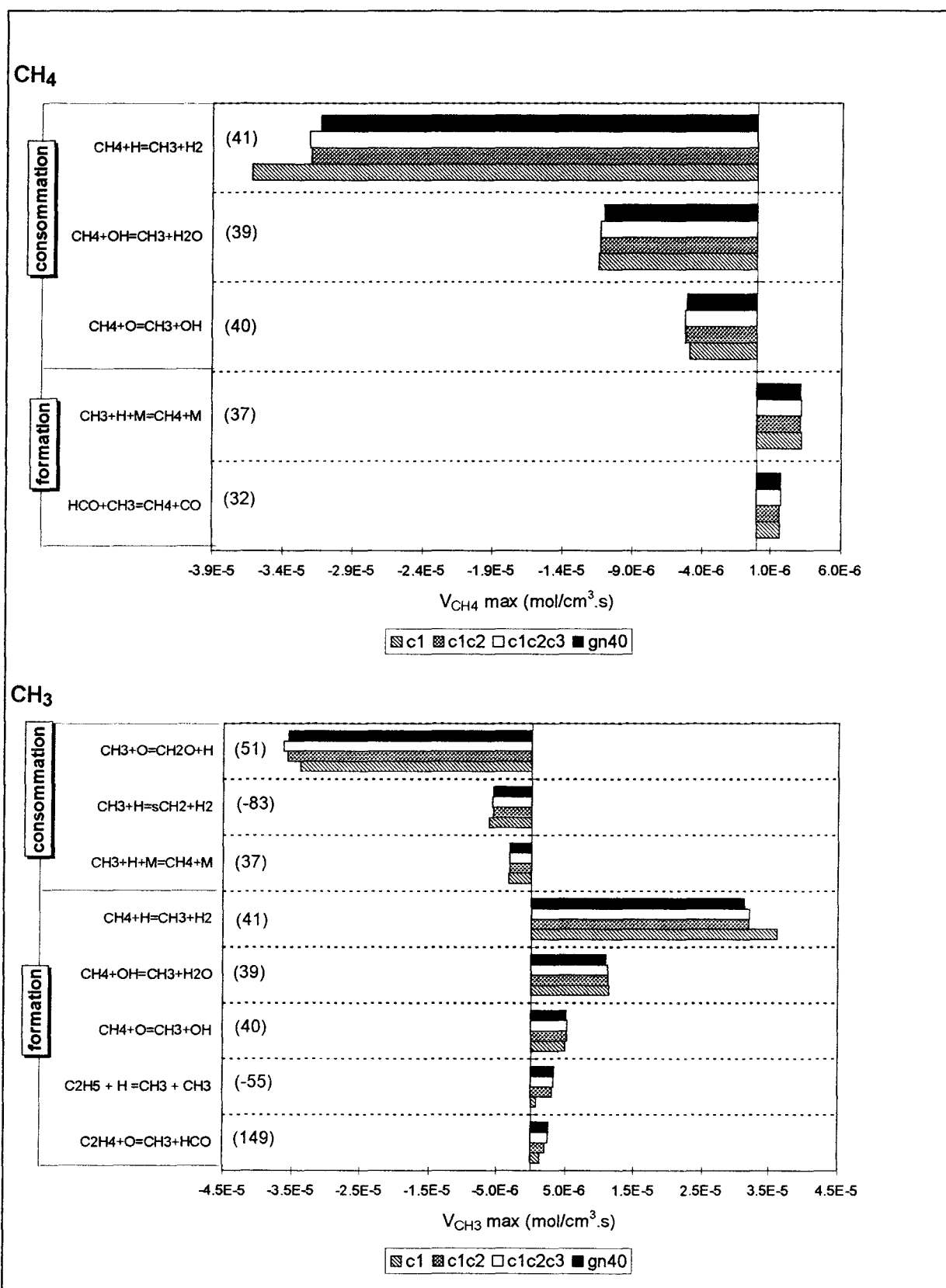


Figure V-16: Contribution des réactions principales relatives au méthane et au radical méthyle dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn (P = 40 Torr).

On constate que la nature du combustible a peu d'influence sur ces réactions; on observe cependant une légère diminution de la vitesse maximale de la réaction $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ (41) lorsqu'on substitue le méthane par d'autres alcanes, cette différence étant liée à la quantité initiale de CH_4 légèrement inférieure ($\approx 10\%$) dans les flammes c1c2, c1c2c3 et de gn.

Les réactions de consommation de CH_4 sont également les réactions principales de formation du radical méthyle CH_3 . Les radicaux méthyle sont également créés par les réactions $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ (-55) et $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{HCO}$ (149). On constate de plus que la substitution du méthane par d'autres alcanes plus lourds donne plus d'importance à la réaction de recombinaison $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ (-55) à cause surtout de la présence de C_2H_6 comme réactif. La voie principale de consommation de CH_3 a lieu par recombinaison avec l'atome d'oxygène selon la réaction $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ (51); elle est peu affectée par la composition du combustible de la flamme.

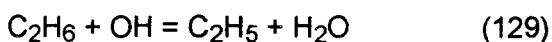
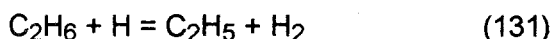
La voie d'oxydation en C1 se poursuit grâce au radical méthylène singulet qui, par désexcitation thermique par collisions $\text{sCH}_2 + \text{M} = \text{CH}_2 + \text{M}$ (81), conduit au radical méthylène. Ce dernier réagit principalement avec O_2 selon la réaction $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$ (60) pour former le formaldéhyde CH_2O . Le formaldéhyde, formé par les réactions (51) et (60), est consommé par les réactions d'abstraction du type $\text{CH}_2\text{O} + (\text{H}, \text{O}, \text{OH}) = \text{HCO} + (\text{H}_2, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ (réactions 122 à 124) et conduit au radical formyle HCO . La décomposition thermique du radical formyle $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ (26) conduit alors à la formation du monoxyde de carbone.

1.2.2 - La voie d'oxydation en C2

Les contributions des réactions et les voies réactionnelles principales relatives à l'éthane, au radical éthyle, à l'éthylène et à l'acétylène sont présentées sur les Figures V-17 à V-20.

1.2.2.1 - Réactions de l'éthane C_2H_6 (Figure V-17)

Dans les flammes c1c2, c1c2c3 et gn, l'éthane est un réactif. Il est principalement consommé par les réactions



La réaction avec H (réaction 131) est toujours la plus importante.

Il est reformé par recombinaisons des radicaux méthyle $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$ (56) et des radicaux éthyle et hydrogène $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$ (-127). Quelle que soit la flamme, le schéma réactionnel de consommation et de reformation de l'éthane est le même.

Par rapport à la flamme de méthane c1, il y a une augmentation importante des vitesses de consommation de C_2H_6 par H, O et OH et de reformation par recombinaison de C_2H_5 et H à cause de la présence de C_2H_6 comme combustible.

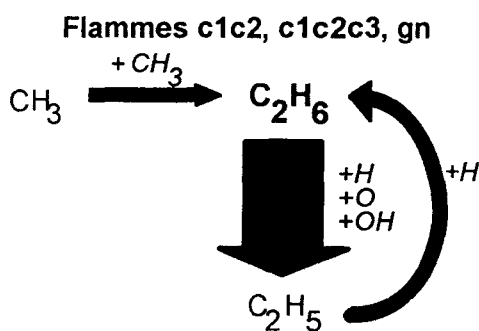
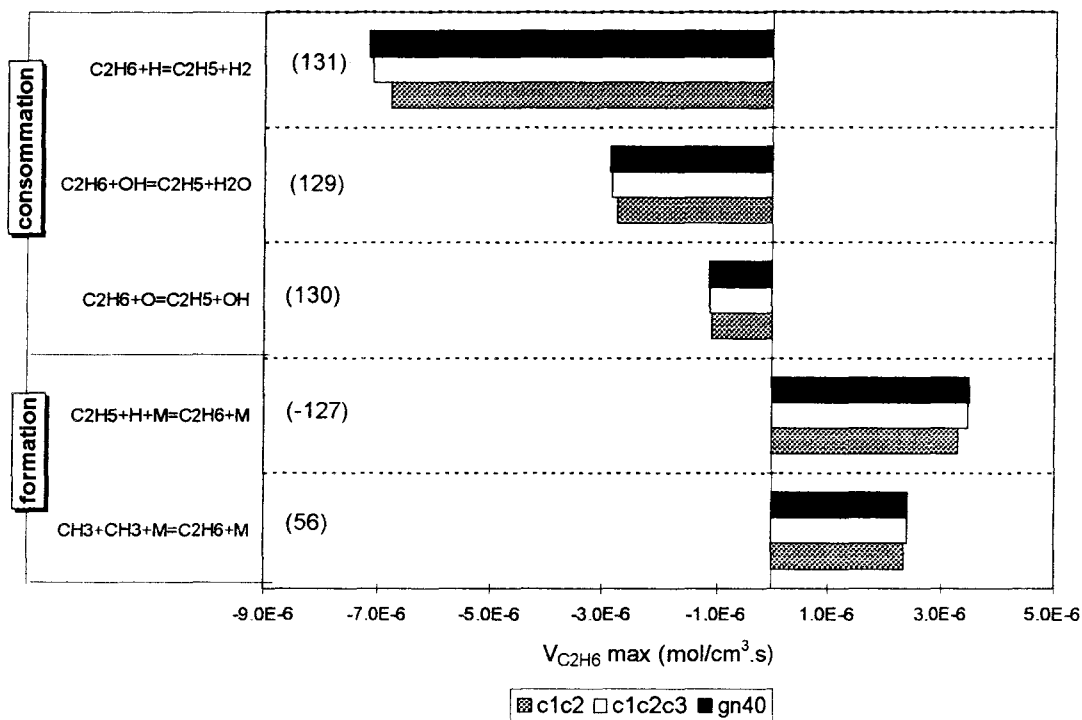
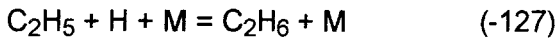
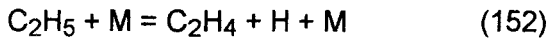


Figure V-17: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives à l'éthane dans les flammes stoechiométriques c1c2, c1c2c3 et gn (P = 40 Torr).

1.2.2.2 - Réactions du radical éthyle C_2H_5 (Figure V-18)

Dans les différentes flammes, le radical éthyle, créé par oxydation de C_2H_6 , est consommé principalement en C_2H_4 , CH_3 et C_2H_6 selon les réactions:



Les voies de consommation secondaires $C_2H_5 + OH \Rightarrow CH_3 + CH_2O + H$ (136), $C_2H_5 + O = CH_3 + CH_2O$ (138) et $C_2H_5 + CH_3 = C_3H_8$ (235) sont peu significatives.

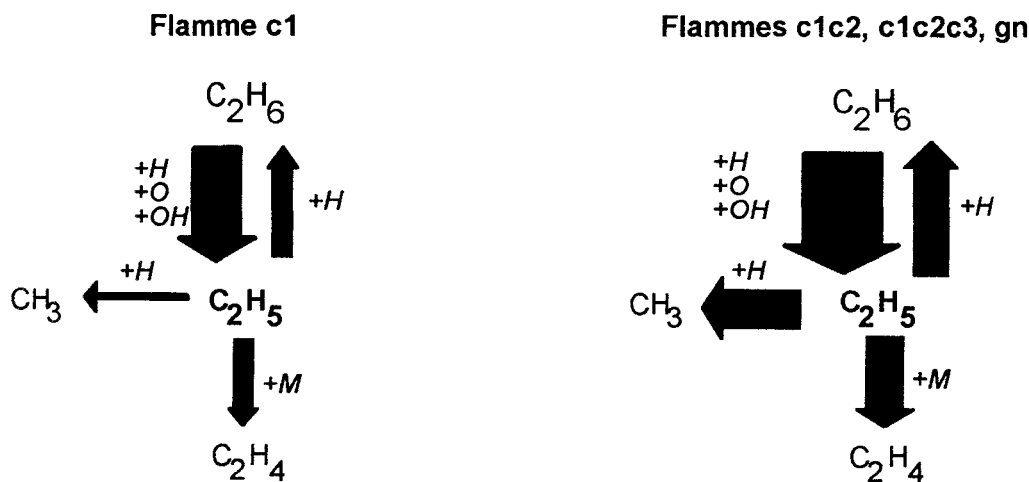
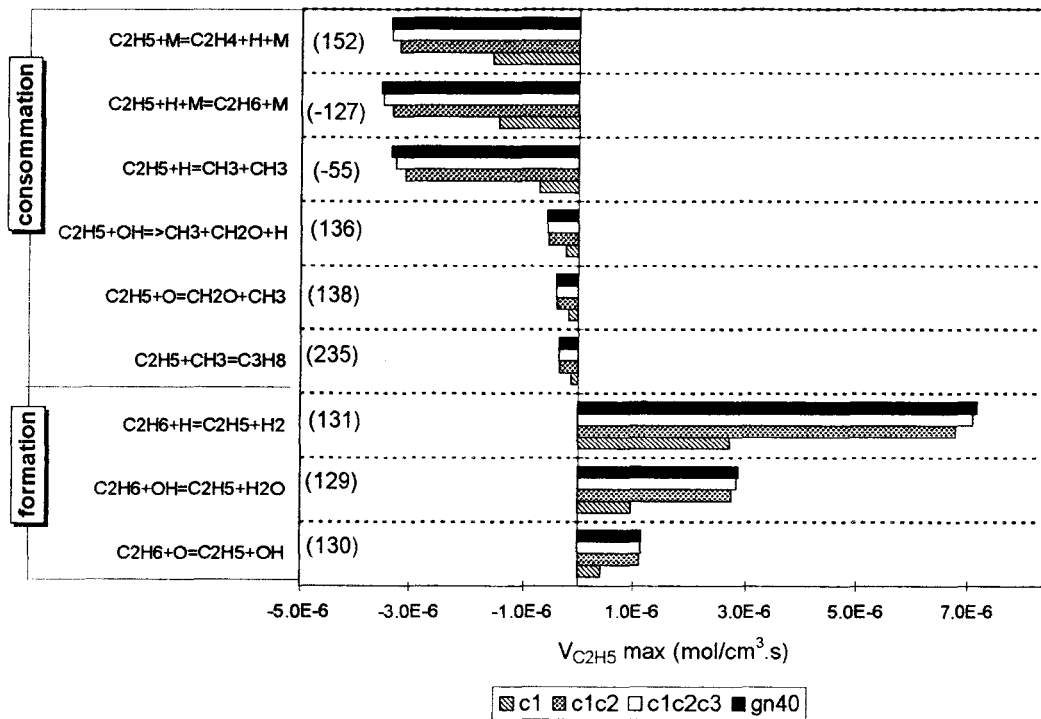


Figure V-18: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives au radical éthyle dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn ($P = 40$ Torr).

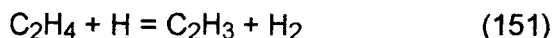
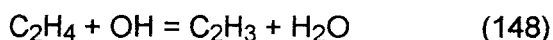
On constate que les vitesses de formation et de consommation du radical éthyle augmentent toutes lorsque le méthane est substitué par de l'éthane. Ainsi entre les flammes c1 et c1c2, on observe une augmentation d'un facteur 3 environ pour toutes les vitesses de formation (réaction 129, 130, 131) du radical éthyle ainsi que pour la consommation $C_2H_5 + CH_3 = C_3H_8$ (235). Les autres vitesses de consommation augmentent d'environ un facteur 2,5 sauf la réaction $C_2H_5 + H = CH_3 + CH_3$ (-55) (facteur 4,5). Cette dernière réaction est la plus affectée par la substitution du méthane par de l'éthane ou par un mélange d'alcane, ce qui conduit à une augmentation du radical méthyle et de l'éthylène.

1.2.2.3 - Réactions de l'éthylène C_2H_4 (Figure V-20)

Dans les différentes flammes, l'éthylène est formé principalement à partir des réactions $C_2H_5 + M = C_2H_4 + H + M$ (152) et $CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$ (74). Dans la flamme c1, les deux réactions ont la même importance. Lorsque l'éthane est un réactif, la vitesse de la réaction de décomposition thermique des radicaux éthyle augmente (facteur 2), cette réaction devient prépondérante.

Dans les flammes c1c2c3 et gn, les réactions de décomposition thermique avec rupture d'une liaison C-C du n-propyle $n-C_3H_7 = C_2H_4 + CH_3$ (257) et de l'iso-propyle $i-C_3H_7 = C_2H_4 + CH_3$ (263) deviennent importantes et participent à la formation de l'éthylène.

Dans les différentes flammes, l'éthylène est consommé par les réactions, écrites par ordre d'importance décroissante



Les vitesses des réactions de consommation de l'éthylène augmentent toutes d'un facteur 2 lorsque le méthane est substitué par de l'éthane ou par un mélange d'alcane. Ces réactions conduisent à la formation des radicaux C_2H_3 , ces derniers étant alors responsables de l'augmentation de C_2H_2 .

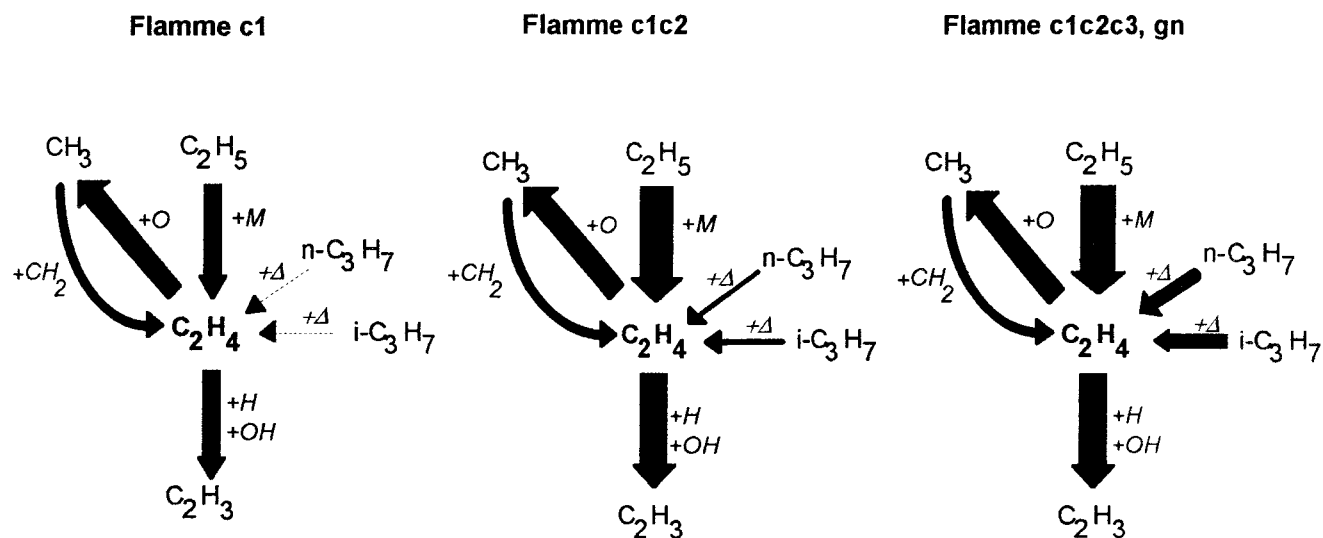
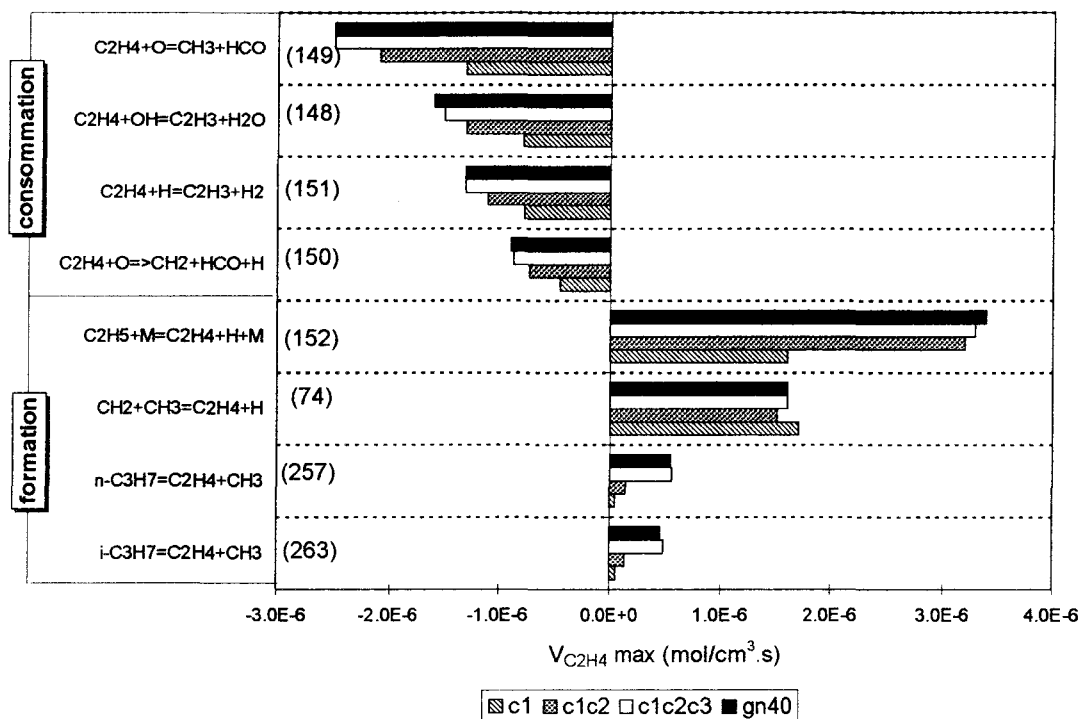


Figure V-19: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives à l'éthylène dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn ($P = 40$ Torr).

1.2.2.4 - Réactions de l'acétylène C_2H_2 (Figure V-20)

Dans les flammes c1, c1c2, c1c2c3 et gn, l'acétylène est formé par la réaction de décomposition thermique du radical vinyle $C_2H_3 + M = C_2H_2 + H + M$ (157)

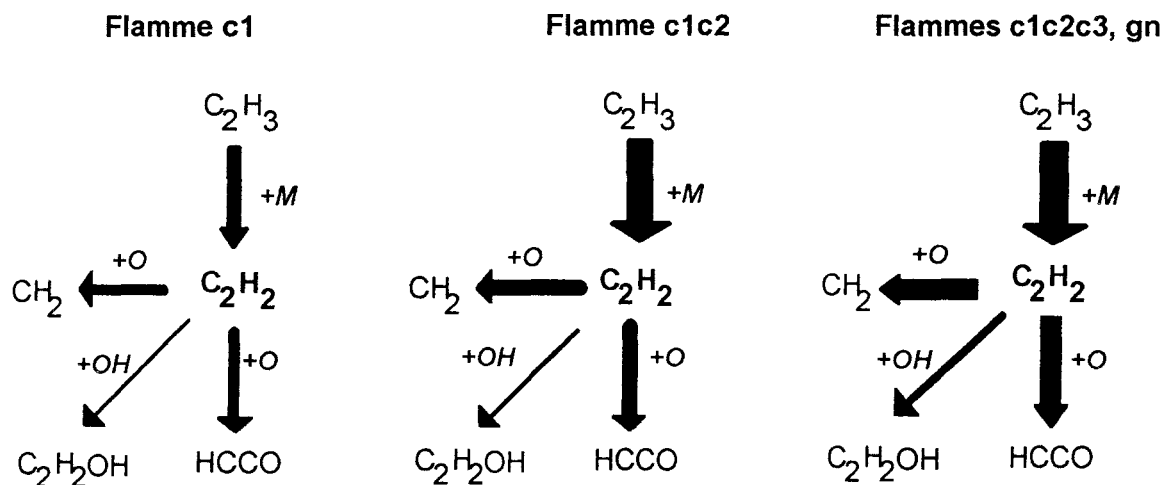
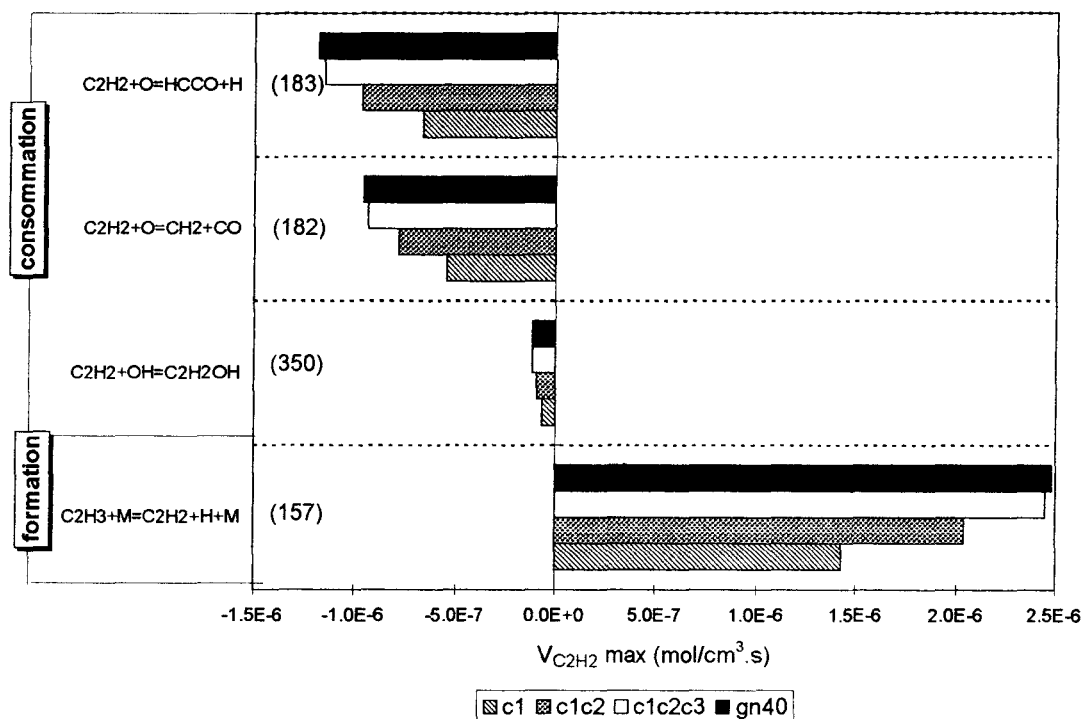


Figure V-20: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives à l'acétylène dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3, et gn stoechiométriques (P = 40 Torr).

Il est consommé principalement par les deux réactions de propagation de chaîne avec l'atome d'oxygène $C_2H_2 + O = HCCO + H$ (183) et $C_2H_2 + O = CH_2 + CO$ (182). La réaction de consommation de l'acétylène $C_2H_2 + OH = C_2H_2OH$ (350) moins importante joue également un rôle.

Les vitesses des réactions de formation et de consommation de l'acétylène augmentent toutes d'environ un facteur 2 entre la flamme de méthane et la flamme de gaz naturel.

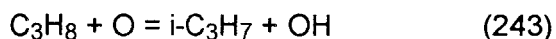
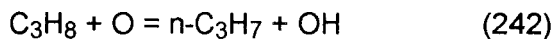
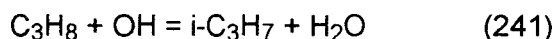
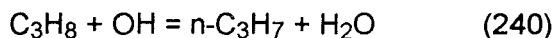
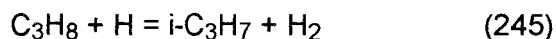
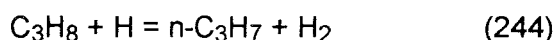
HCCO, créé par oxydation de l'acétylène, est consommé par attaques radicalaires de O et H pour former le monoxyde de carbone suivant les réactions $\text{HCCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$ (207) et $\text{HCCO} + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{CO}$ (208). Quant à $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$, il est consommé par oxydation de O_2 et forme le dioxyde de carbone et le radical formyle HCO suivant la réaction $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (459).

1.2.3 - La voie d'oxydation en C3

Les contributions des réactions et des voies réactionnelles principales relatives au propane et au propène dans les différentes flammes sont présentés sur les Figures V-21 à V-23.

1.2.3.1 - Réactions du propane C_3H_8

Dans les flammes c1 et c1c2, le propane est une espèce intermédiaire (Figure V-21). Son schéma réactionnel est le même dans les deux flammes. Il est formé principalement par recombinaison des radicaux méthyle et éthyle suivant la réaction $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_8$ (235) et il est consommé par attaques radicalaires de H, O et OH (réactions 240 à 245) pour créer les radicaux iso-propyle et n-propyle.



Entre les flammes c1 et c1c2, on observe une augmentation d'environ 2,5 de la vitesse de formation du propane par recombinaison des radicaux méthyle et éthyle, qui s'explique par une augmentation de ces radicaux dans la flamme c1c2 à cause de la présence de l'éthane comme réactif.

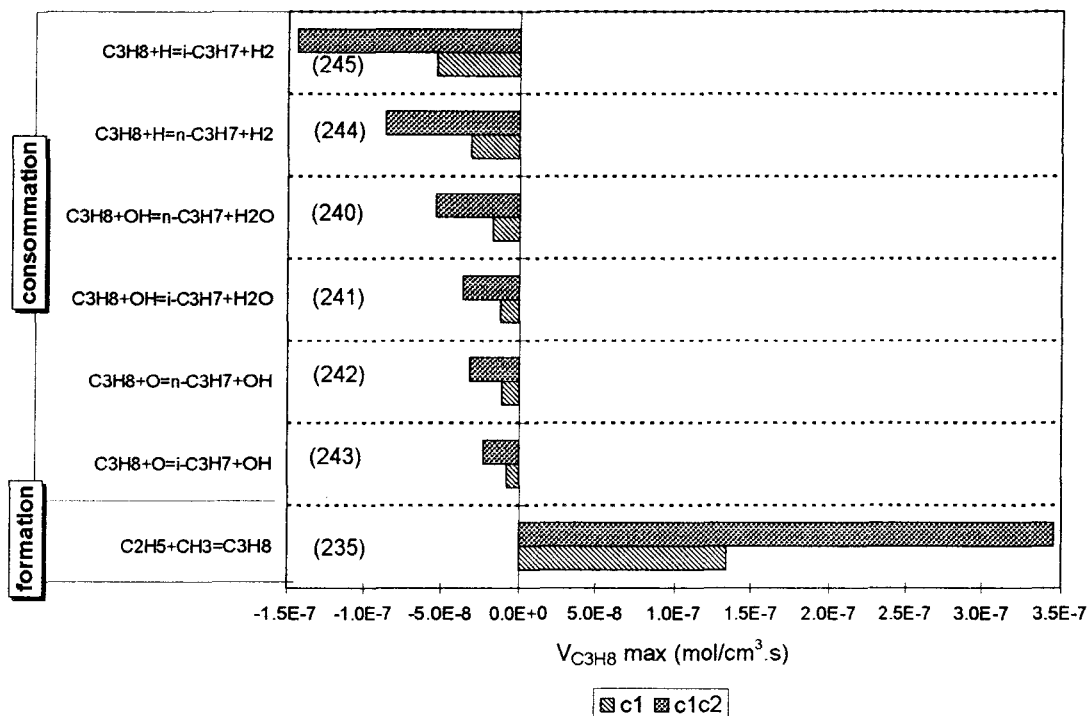
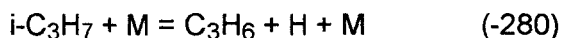
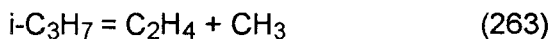
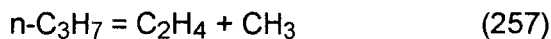


Figure V-21: Contribution des réactions principales relatives à l'intermédiaire propane dans les flammes stoechiométriques c1 et c1c2 (P = 40 Torr).

Dans les flammes c1c2c3 et gn (Figure V-22), le propane est un combustible et il est consommé par attaques radicalaires de H, O et OH suivant les mêmes réactions que précédemment (réactions 240 à 245). Le propane est surtout reformé par recombinaison des radicaux méthyle et éthyle $C_2H_5 + CH_3 = C_3H_8$ (235).

On observe peu de différences entre les flammes c1c2c3 et gn, sauf une légère diminution des vitesses de consommation du propane liée à une diminution de la fraction molaire initiale du propane.

Les radicaux n-propyle et iso-propyle, formés par les réactions 240 à 245, se décomposent pour former le propène et l'éthylène suivant les réactions



L'importance de ces réactions augmente dans les flammes c1c2c3 et gn.

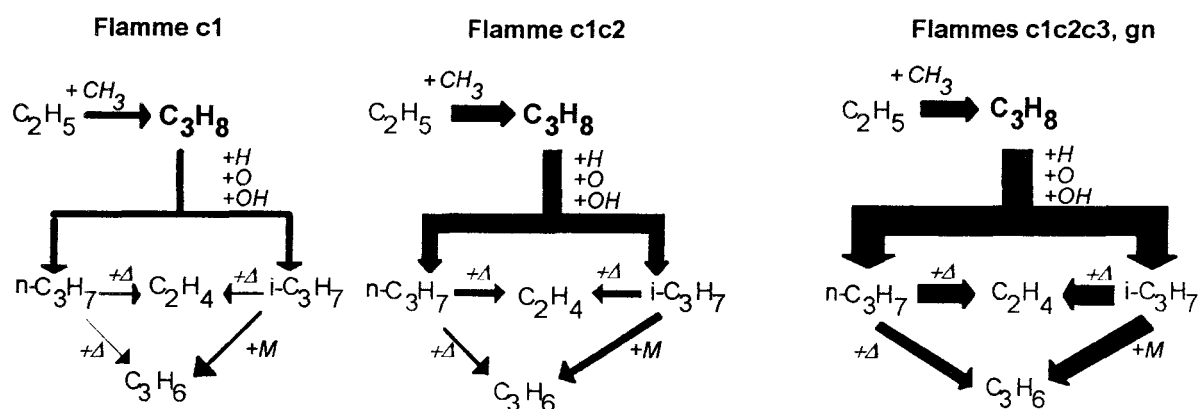
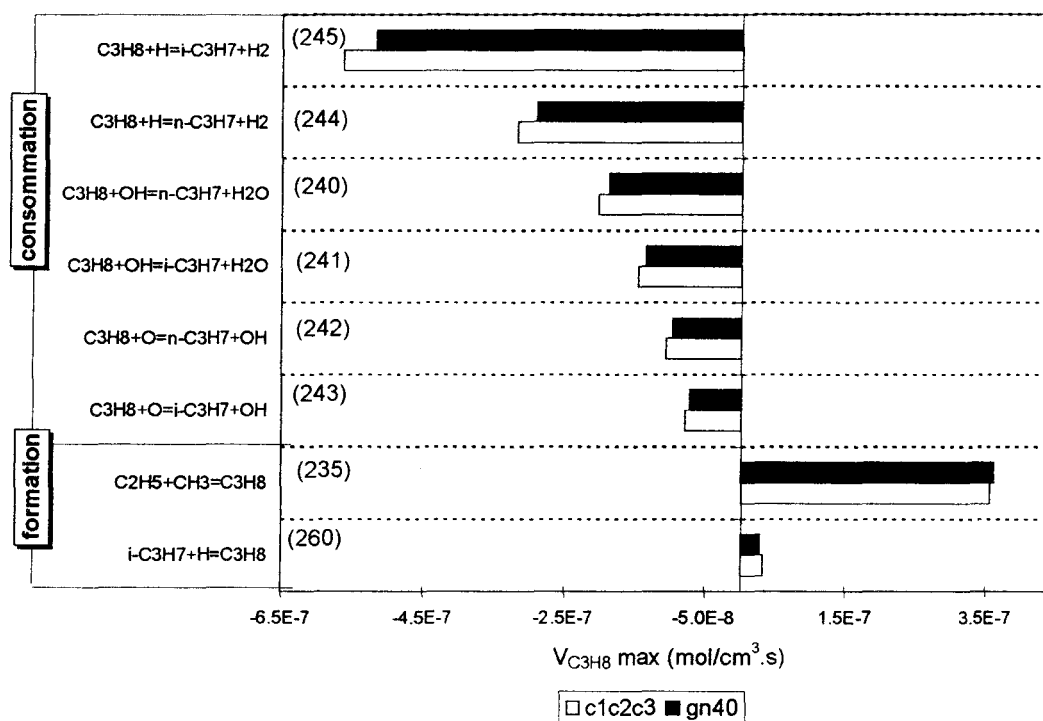
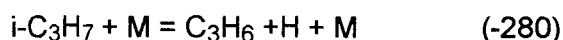


Figure V-22: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives au propane dans les flammes stoechiométriques c1c2c3, et gn (P = 40 Torr).

1.2.3.2 - Réactions du propène C₃H₆ (Figures V-23)

Dans les quatre flammes étudiées, le schéma réactionnel de formation et d'oxydation du propène est le même.

Le propène est formé principalement par décomposition du radical iso-propyle



et par recombinaison des radicaux vinyle et méthyle



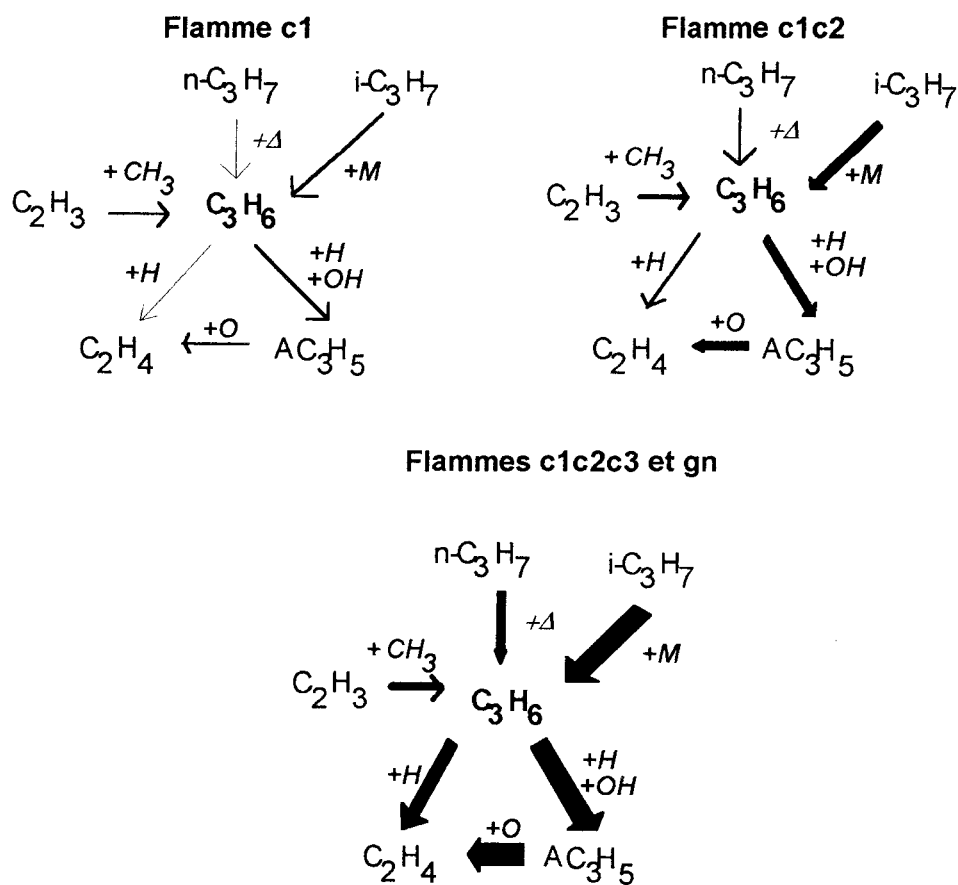
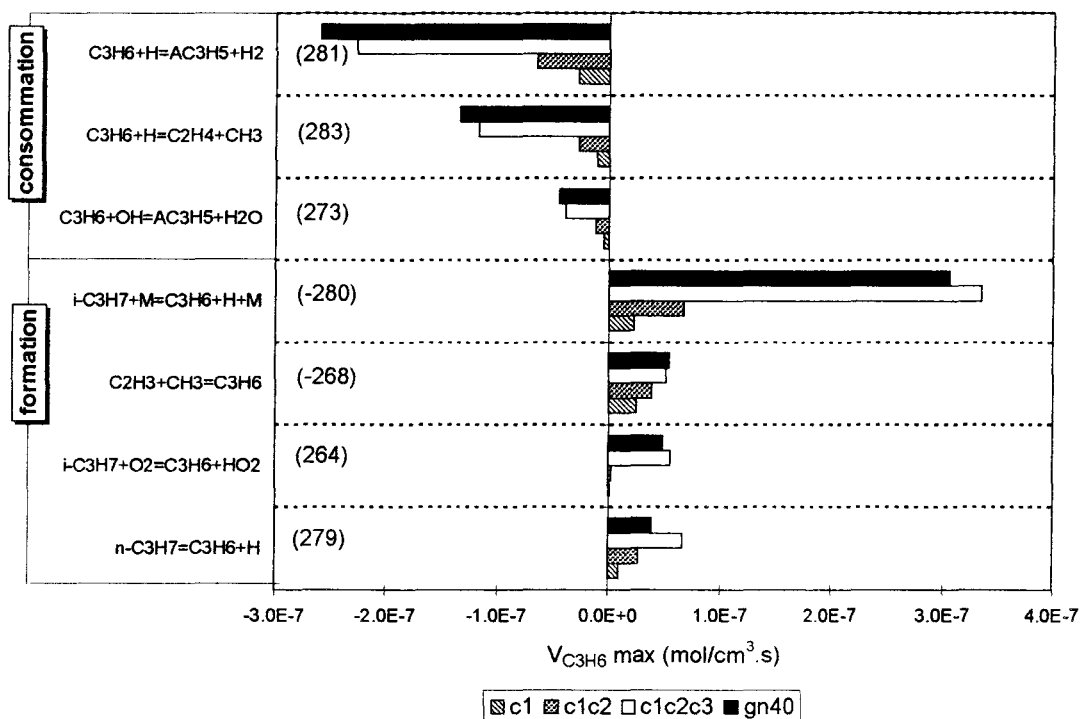
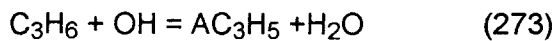
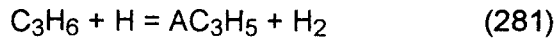


Figure V-23: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives au propène dans les flammes stoechiométriques c1, c1c2, c1c2c3 et gn ($P = 40$ Torr).

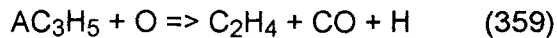
Dans la flamme de méthane c1, ces deux voies de formation sont équivalentes alors que dans les autres flammes, la décomposition de i-C₃H₇ devient largement prépondérante surtout dans les flammes c1c2c3 et gn.

Les voies de consommation du propène se font principalement par abstraction d'hydrogène ou rupture d'une liaison C-C selon les réactions, par ordre d'importance décroissante,



Les vitesses de ces réactions augmentent de façon importante lorsque le combustible contient des alcanes en C3 et plus.

Le radical allyle, formé par les réactions 281 et 273, réagit avec l'atome d'oxygène pour constituer une voie de formation du monoxyde de carbone et de l'éthylène.



Les voies d'oxydation des alcanes supérieurs en C4, C5 et C6 seront discutées dans le paragraphe suivant relatif à l'influence de la richesse de la flamme de gaz naturel.

II. FLAMMES DE GAZ NATUREL: INFLUENCE DE LA RICHESSE

L'influence de la richesse a été étudiée à 80 Torr dans le cas de flammes de gaz naturel pauvre ($\phi=0,5$), stoechiométrique ($\phi=1$) et riche ($\phi=1,3$). La modélisation a été effectuée en utilisant uniquement le mécanisme gdf.kin.

II.1 - Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés

II.1.1- Les réactifs

Les profils de fraction molaire expérimentaux lissés (points) sont comparés aux profils modélisés (lignes) sur les Figures V-24 à V-26.

Les profils de fraction molaire modélisés reproduisent de façon satisfaisante les résultats expérimentaux. Des différences sont néanmoins observées à la surface du brûleur et elles sont les plus significatives dans le cas de CH_4 et C_2H_6 (Figure V-24).

Expérimentalement et par modélisation, en ce qui concerne la consommation des réactifs on constate que

- le mélange stoechiométrique est plus réactif, la consommation des combustibles étant complète à une distance plus petite (d'environ 1 mm) du brûleur que dans les mélanges pauvre et riche.

- le butane (Figure V-25), le pentane et l'hexane (Figure V-26) sont consommés plus rapidement que le méthane et l'éthane quelle que soit la richesse de la flamme.

Dans le cas de l'oxygène moléculaire (Figure V-25), un très bon accord est obtenu entre l'expérience et la modélisation.

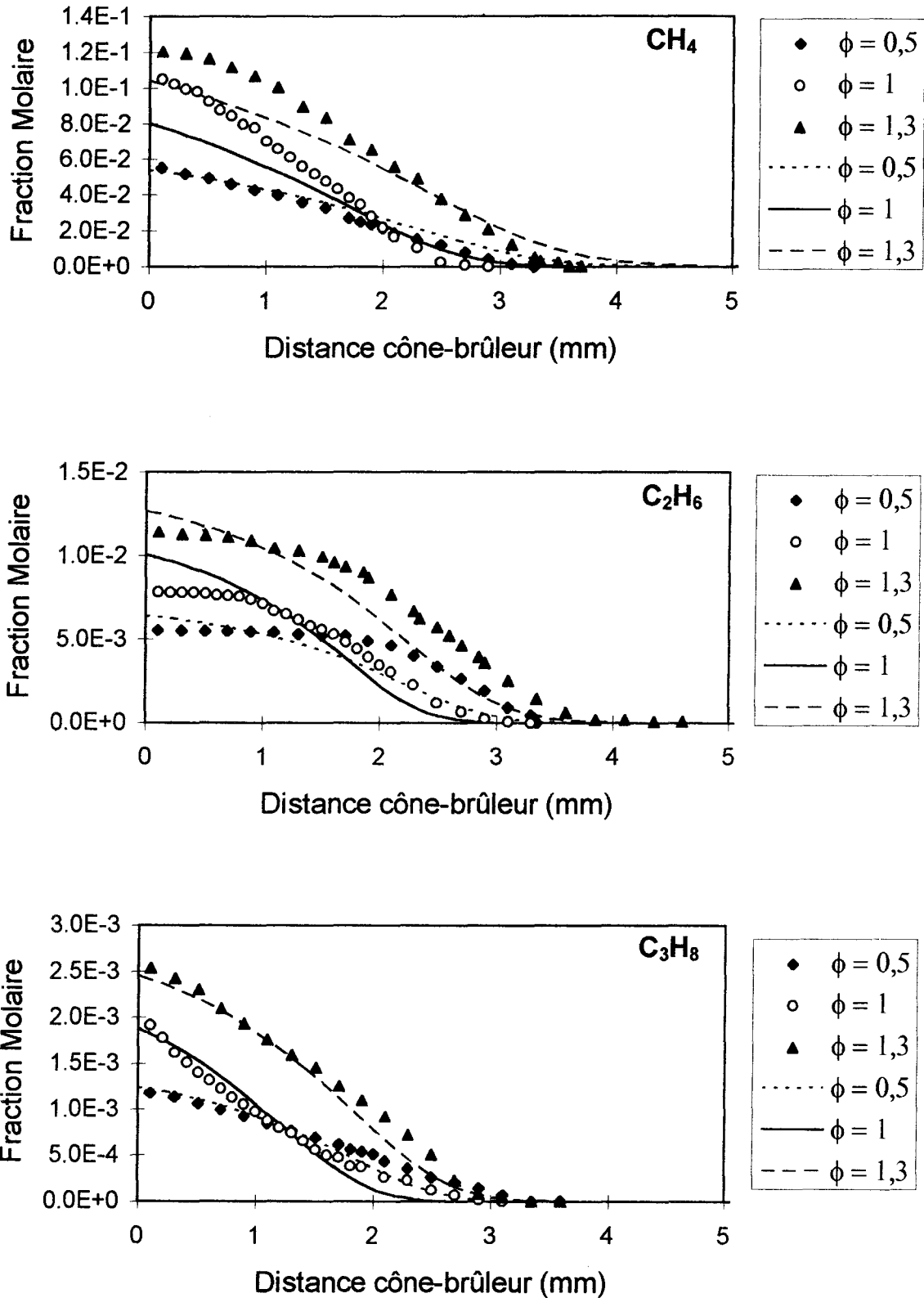


Figure V-24: Comparaison des profils de fraction molaire de CH₄, C₂H₆, C₃H₈ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5$; 1 ; $1,3$; $P = 80$ Torr).

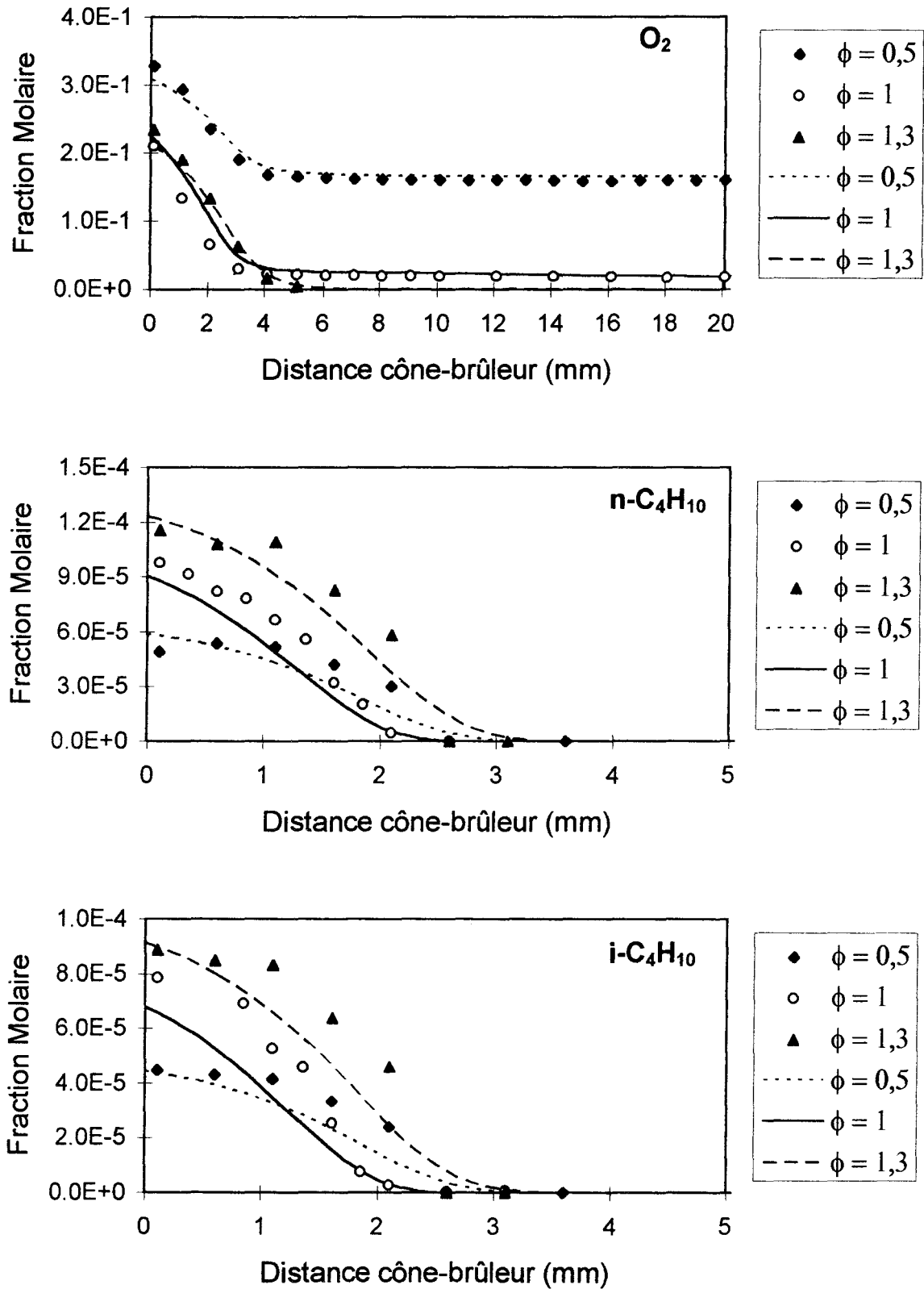


Figure V-25: Comparaison des profils de fraction molaire de O₂, n-C₄H₁₀ et i-C₄H₁₀ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr).

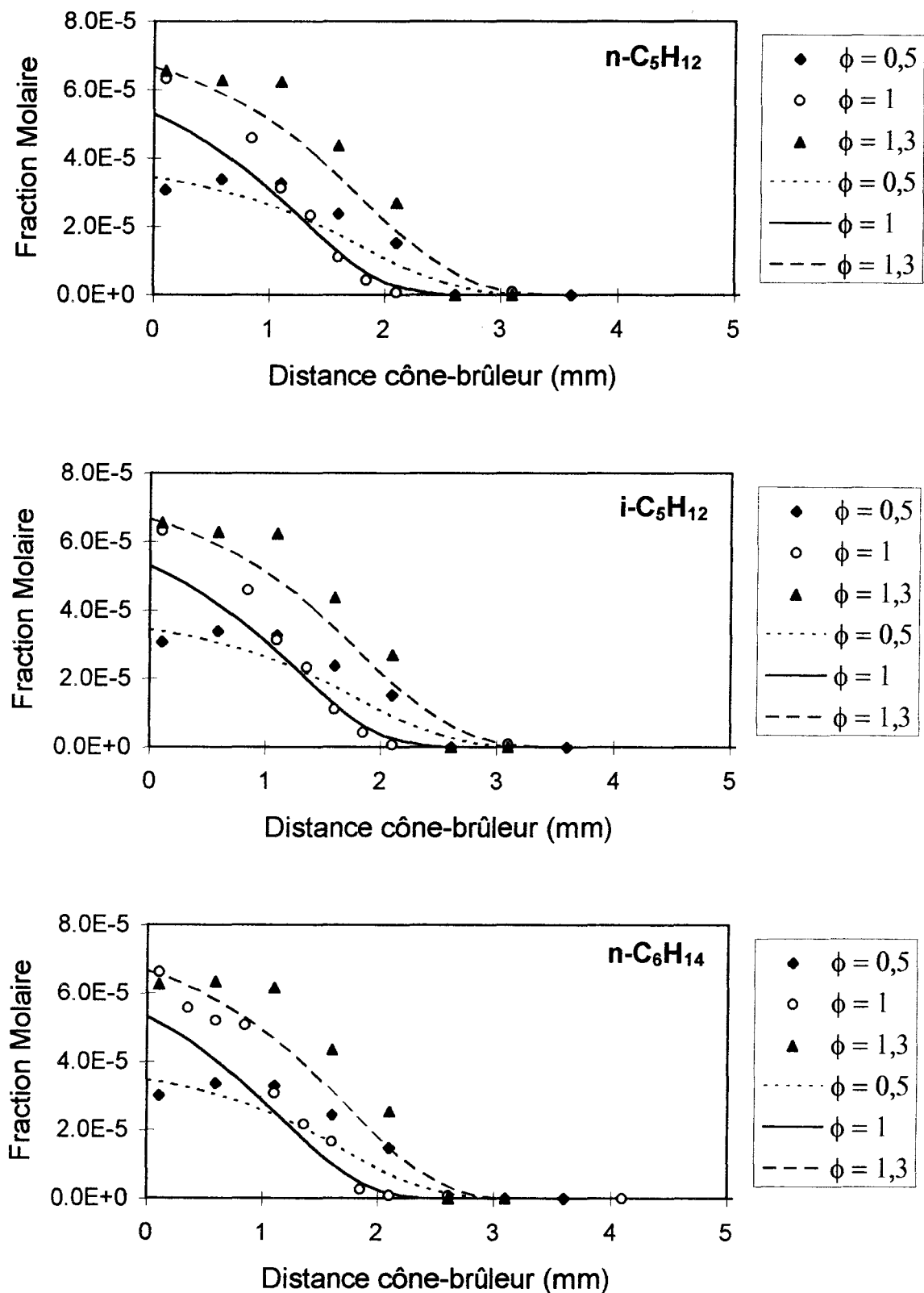


Figure V-26: Comparaison des profils de fraction molaire de $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ et $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80 \text{ Torr}$).

II.1.2 - Les produits CO, CO₂, H₂, H₂O

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés sont comparés sur les Figures V-27a et V-27b.

Expérimentalement et par modélisation, on constate que dans les gaz brûlés H₂O et CO₂ sont maximums dans le cas de la flamme stoechiométrique alors que CO et H₂ augmentent lorsque la richesse de la flamme augmente.

Un accord très satisfaisant est obtenu dans le cas de l'eau, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène dans chaque flamme.

Par contre, le modèle sous-estime la fraction molaire maximale du monoxyde de carbone dans le cas de la flamme pauvre, alors qu'il la surestime dans la flamme stoechiométrique et qu'un bon accord est obtenu dans la flamme riche. On observe également un décalage entre les maximums expérimentaux et modélisés dans chaque flamme.

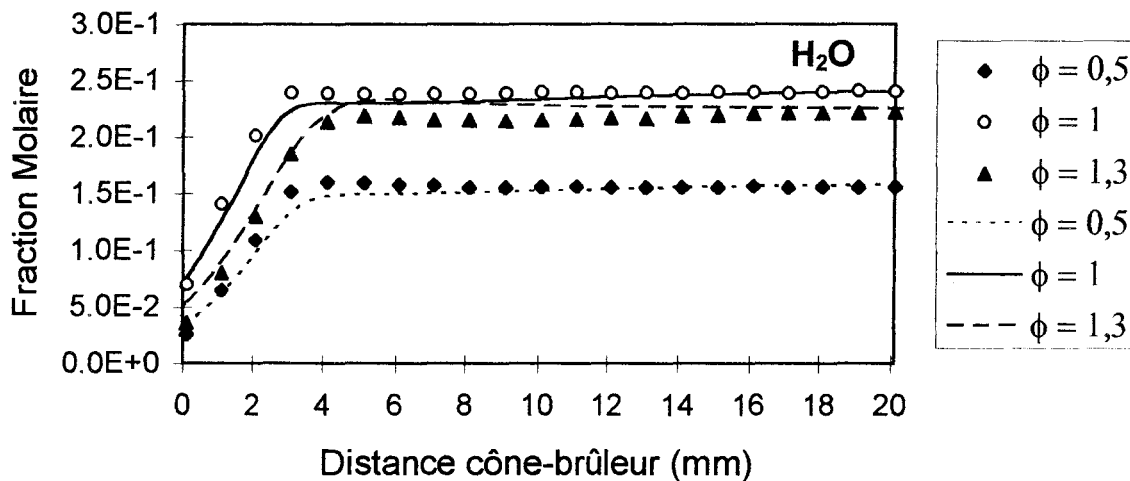


Figure V-27a: Comparaison des profils de fraction molaire de H₂O expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr).

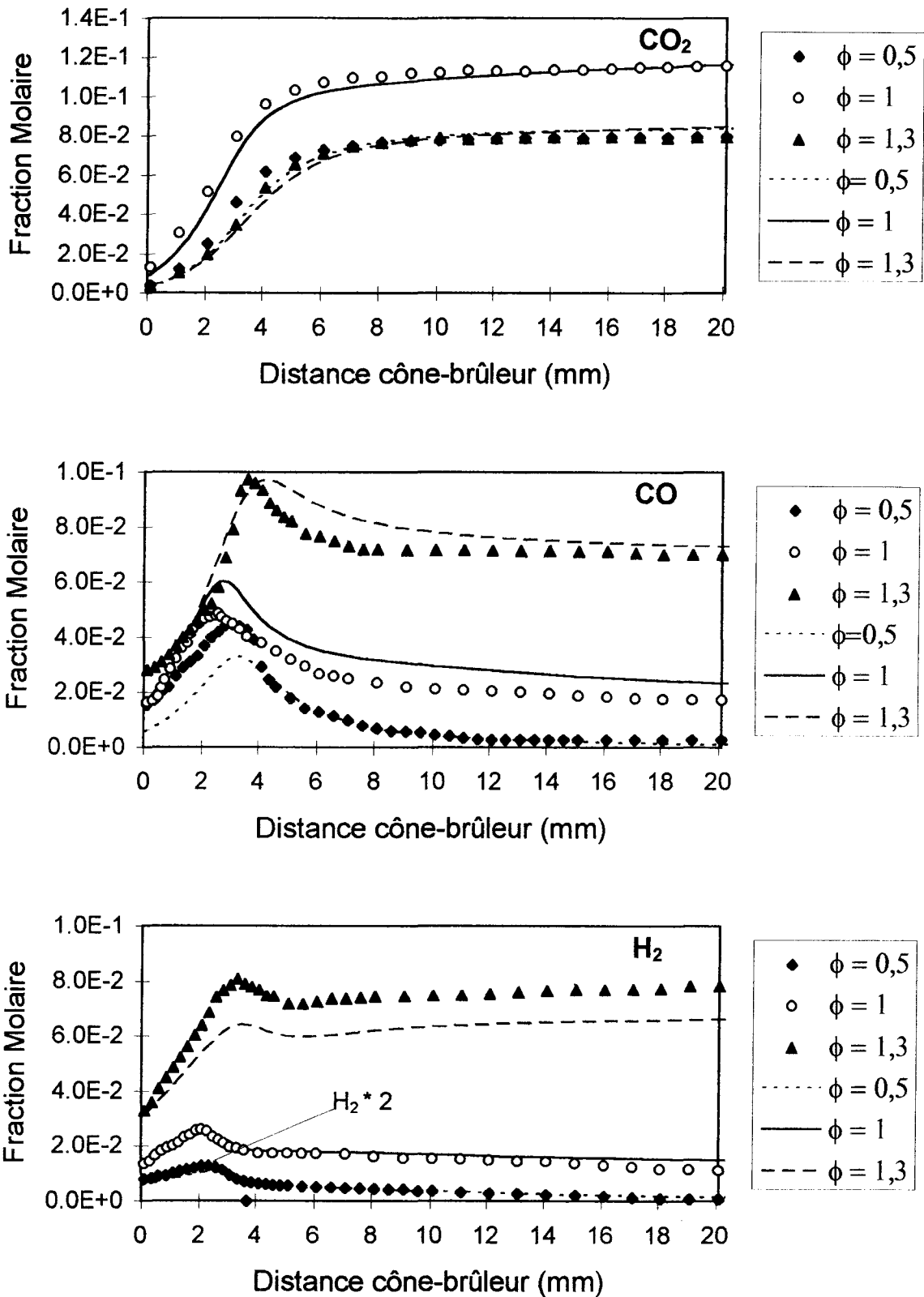


Figure V-27b: Comparaison des profils de fraction molaire de CO_2 , CO et H_2 expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5$; 1 ; $1,3$; $P = 80$ Torr).

II.1.3 - Les radicaux H, O et OH

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés sont comparés sur la Figure V-28.

Expérimentalement et dans le cas du modèle on constate, dans les gaz brûlés, lorsque la richesse augmente,

- une augmentation de la fraction molaire de H
- des fractions molaires maximales de O et OH pour la flamme stoechiométrique.

Dans les gaz brûlés, le modèle reproduit bien l'expérience dans les trois flammes et pour les trois espèces; l'accord étant le moins satisfaisant dans les conditions stoechiométriques (différence de l'ordre de 30% dans le cas de H).

Dans le front de flamme, excepté dans le cas de H ($\phi = 0,5$) et de OH ($\phi = 1,3$), la forme des profils (maximum) n'est pas bien modélisée. On peut penser dans ce cas que cette différence s'explique par les limites de la technique de prélèvement par cône à des pressions élevées et où l'épaisseur du front de flamme devient plus faible.

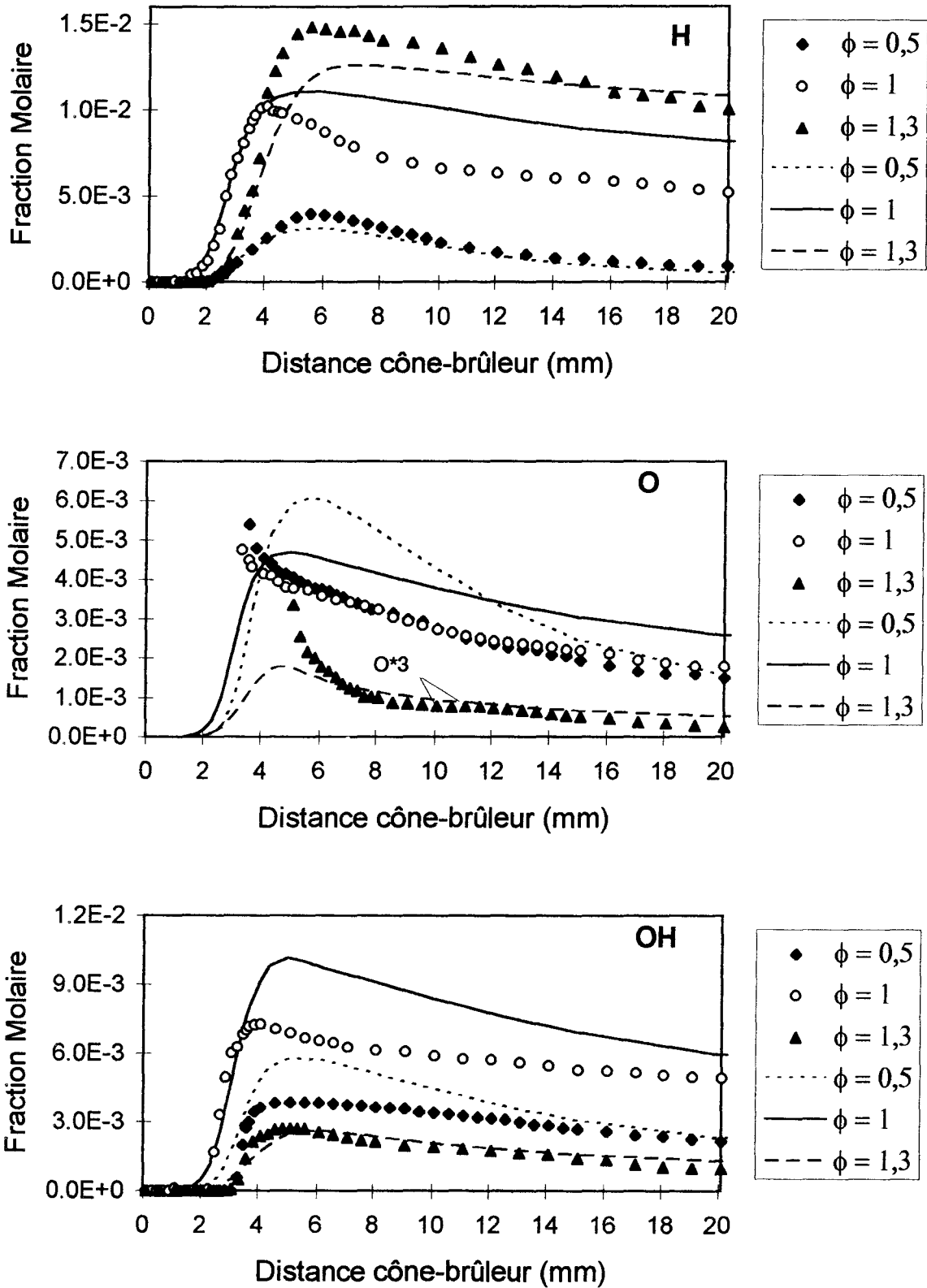


Figure V-28: Comparaison des profils de fraction molaire de H, O et OH expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5$; 1; 1,3; $P = 80$ Torr).

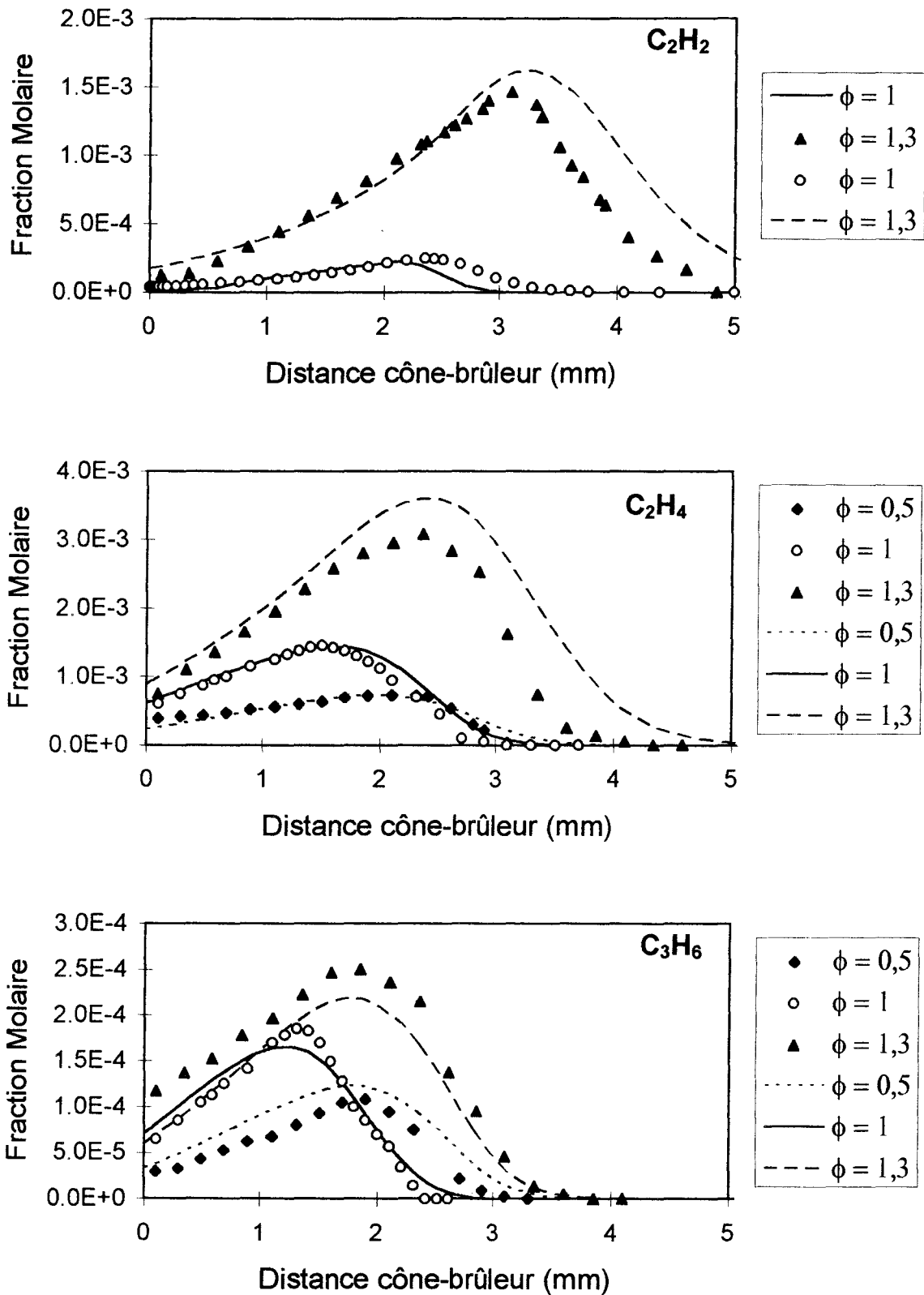


Figure V-29: Comparaison des profils de fraction molaire de C₂H₂, C₂H₄ et C₃H₆ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr).

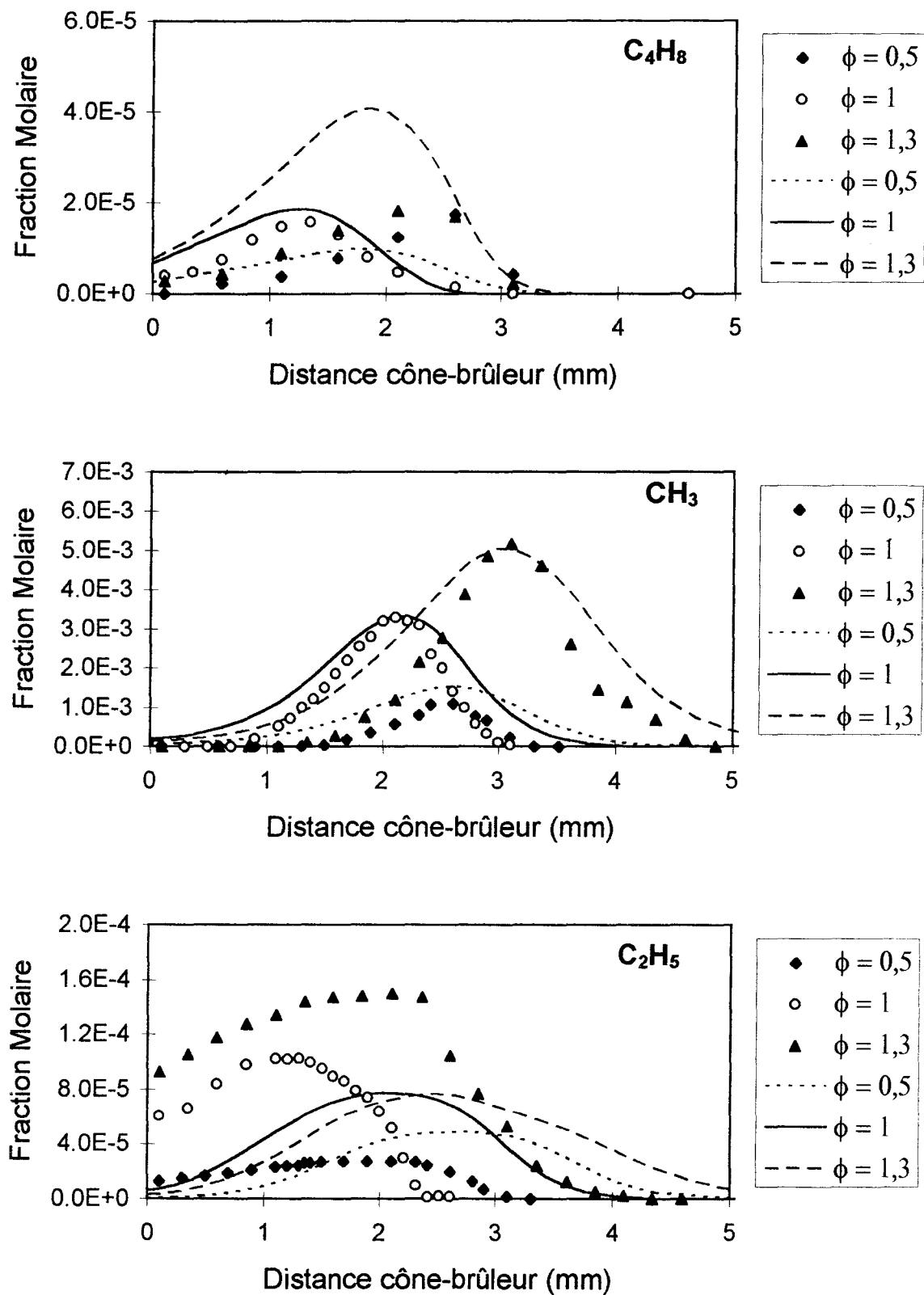


Figure V-30: Comparaison des profils de fraction molaire de C₄H₈, CH₃ et C₂H₅ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr).

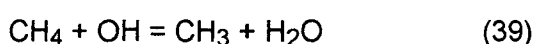
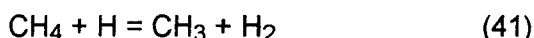
II.2 - Analyse des voies réactionnelles

II.2.1 - La voie d'oxydation en C1

Les contributions des réactions principales relatives au méthane et au radical méthyle sont présentées sur les Figures V-31 et V-32.

II.2.1.1 - Réactions du méthane CH_4 (Figure V-31)

Le méthane est consommé par attaques radicalaires de H, O et OH.



Dans le cas des flammes de gaz naturel stoechiométrique et riche, la réaction (41) est la réaction principale de consommation de CH_4 , alors que dans le cas de la flamme pauvre c'est la réaction (39) qui prédomine.

Dans les 3 flammes, le méthane est reformé par les réactions $CH_3 + H + M = CH_4 + M$ (37) et $CH_3 + HCO = CH_4 + CO$ (32) et lorsque la richesse augmente, leurs vitesses respectives augmentent.

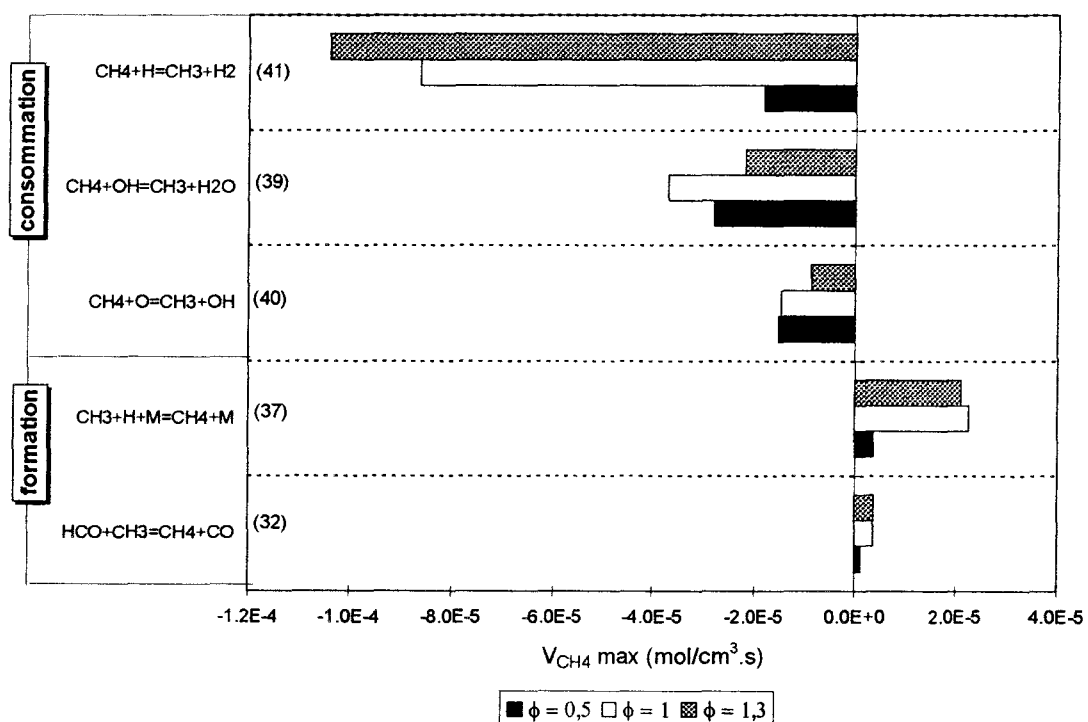


Figure V-31: Contribution des réactions principales relatives au méthane dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr).

II.2.1.2 - Réactions du radical méthyle CH_3 (Figure V-32)

Dans les flammes riche et stoechiométrique, la principale source de radical méthyle est l'attaque du méthane par les atomes d'hydrogène $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ (41). Dans la flamme pauvre, la principale réaction de formation de CH_3 est la réaction du méthane avec le radical hydroxyle $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (39).

Dans les différentes flammes, la voie principale de consommation des radicaux méthyle $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ (51) conduit à la formation du formaldéhyde.

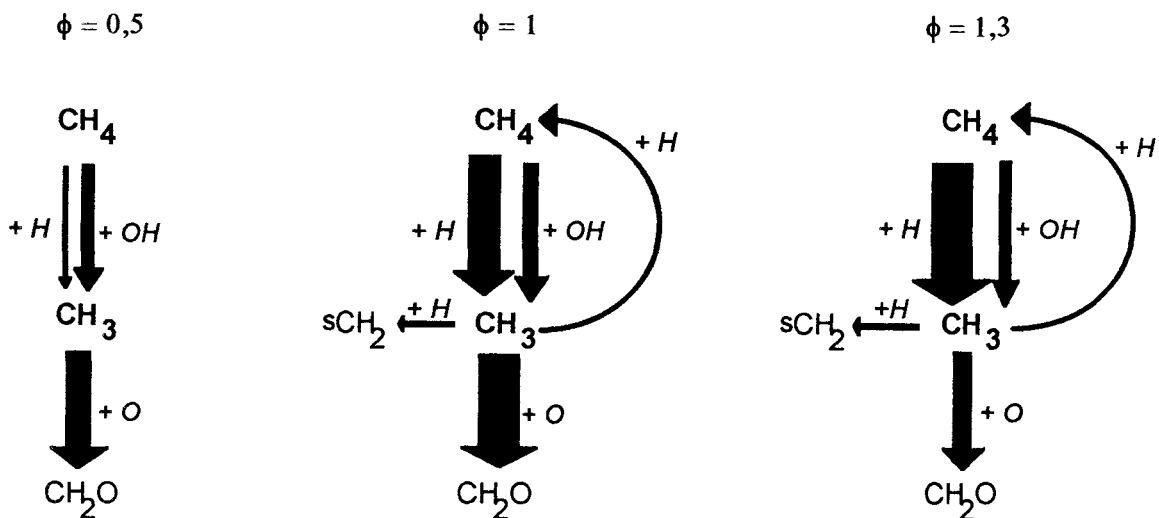
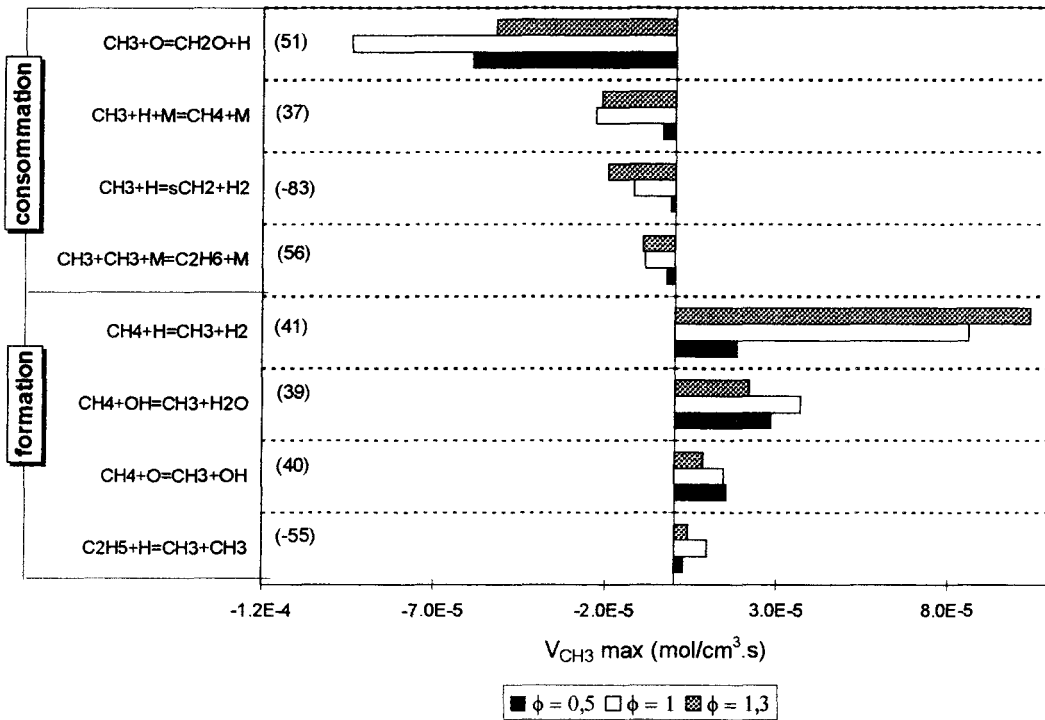


Figure V-32: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives au radical méthyle dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80 \text{ Torr}$).

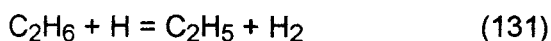
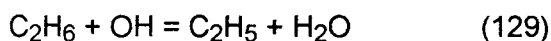
II.2.2 - La voie d'oxydation en C2

La voie d'oxydation en C2, initiée par l'oxydation de C₂H₆, conduit à la formation de C₂H₅, C₂H₄, C₂H₃ et C₂H₂. Elle est liée à la voie d'oxydation en C1 par la réaction de recombinaison des radicaux méthyle CH₃ + CH₃ + M = C₂H₆ + M (56).

Les contributions des réactions principales relatives à l'éthane, au radical éthyle, à l'éthylène et à l'acétylène sont présentées sur les Figures V-33 à V-36.

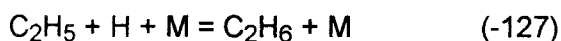
II.2.2.1 - Réactions de l'éthane C₂H₆ (Figure V-33)

L'éthane est oxydé par abstraction d'hydrogène suivant les réactions :



La réaction (131) prédomine dans les flammes stoechiométrique et riche alors que dans la flamme pauvre c'est la réaction (129).

L'éthane est reformé par recombinaisons des radicaux méthyle, et des radicaux éthyle et hydrogène selon les réactions:



Dans les flammes pauvre et stoechiométrique, la recombinaison de C₂H₅ et H est prépondérante alors que dans la flamme riche c'est la recombinaison des radicaux méthyle.

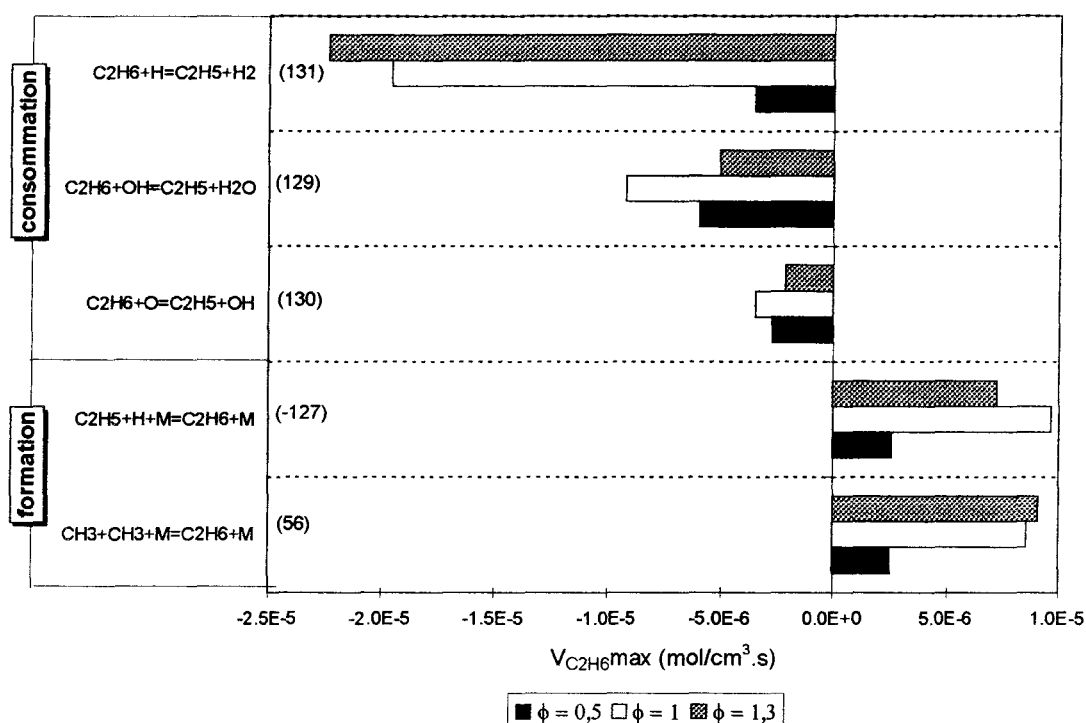
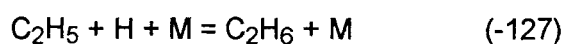
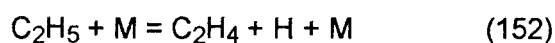


Figure V-33: Contribution des réactions principales relatives à l'éthane dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80 \text{ Torr}$).

II.2.2.2 - Réactions du radical éthyle C_2H_5 (Figures V-34)

Dans les flammes stoechiométrique et riche, C_2H_5 est principalement formé par abstraction d'un atome d'hydrogène par H sur l'éthane selon la réaction $C_2H_6 + H = C_2H_5 + H_2$ (131) alors que dans la flamme pauvre, c'est l'abstraction par OH: $C_2H_6 + OH = C_2H_5 + H_2O$ (129) qui prédomine.

Dans les flammes pauvre et stoechiométrique, les trois voies prépondérantes de consommation de C_2H_5 , par décomposition thermique et par recombinaison avec H, sont équivalentes, la consommation étant plus rapide en milieu stoechiométrique:



Dans la flamme riche, C_2H_5 est principalement consommé par décomposition thermique (152). Cette voie est d'ailleurs la principale voie de formation de l'éthylène C_2H_4 quelle que soit la richesse.

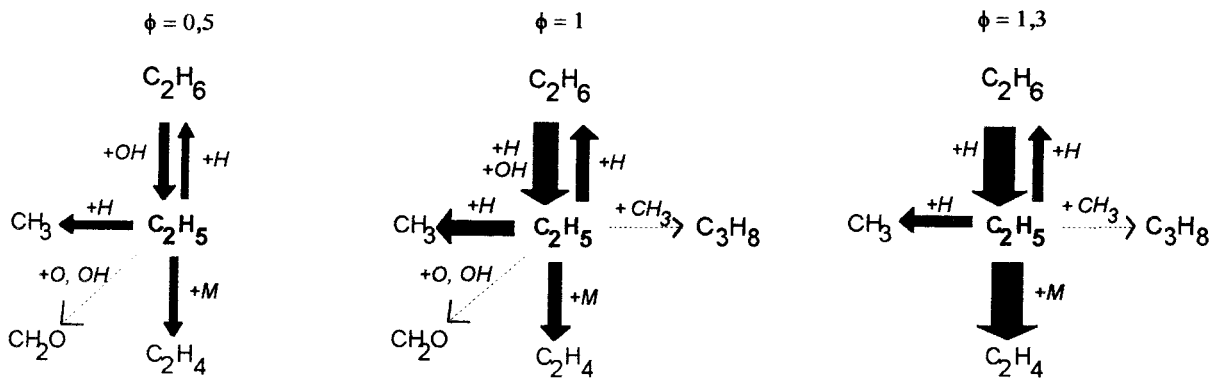
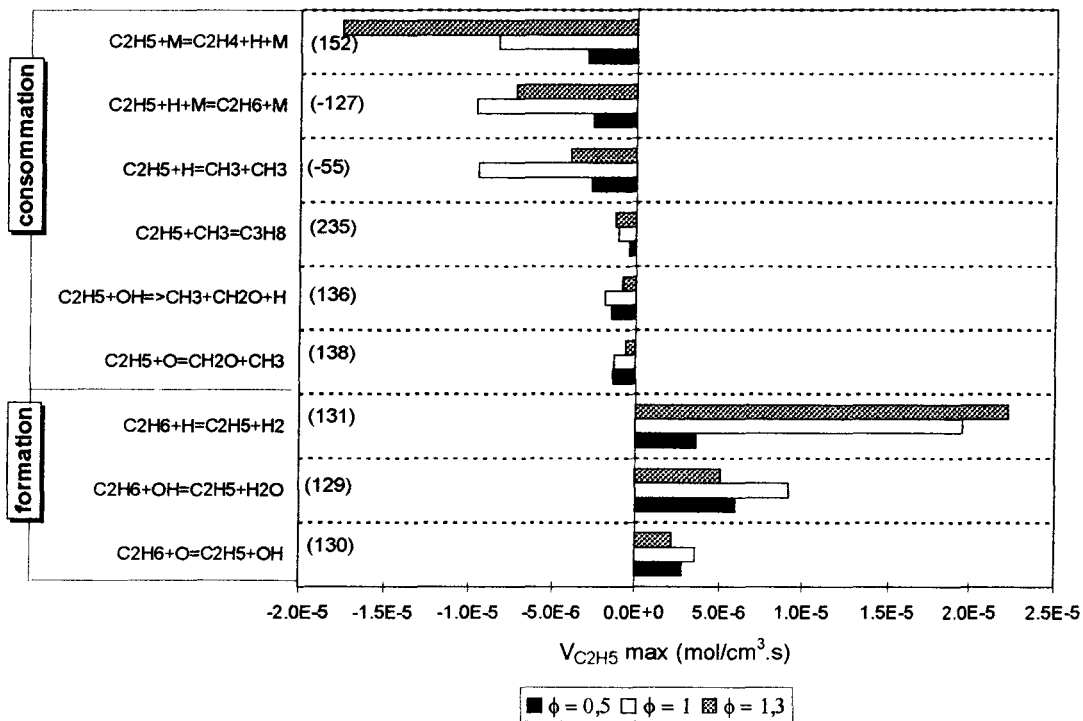
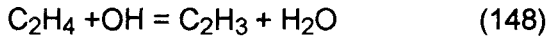


Figure V-34: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives au radical éthyle dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr).

II.2.2.3 - Réactions de l'éthylène C_2H_4 (Figure V- 35)

Dans les trois flammes, l'éthylène est principalement formé par décomposition thermique avec rupture d'une liaison C-H de C_2H_5 selon la réaction $C_2H_5 + M = C_2H_4 + H + M$ (152). Lorsque la richesse augmente, la réaction de recombinaison des radicaux méthyle et méthylène $CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$ (74) ainsi que les décompositions des radicaux n-propyle et iso-propyle avec rupture d'une liaison C-C par β scission $n-C_3H_7 = C_2H_4 + CH_3$ (257) et $i-C_3H_7 = C_2H_4 + CH_3$ (263) jouent également un rôle sur la formation de C_2H_4 .

Dans les flammes pauvre et stoechiométrique, C₂H₄ est principalement consommé par réactions avec O et OH



La voie de formation de CH₃ (réaction 149) est prédominante en milieu stoechiométrique. Dans la flamme riche, les vitesses des réactions augmentent et ce sont les voies de formation du radical vinyle C₂H₄ + (H, OH) = C₂H₃ + (H₂, H₂O) (réactions 148 et 151) qui deviennent majoritaires, ce qui explique ensuite la formation (par décomposition thermique de C₂H₃) et l'évolution de C₂H₂ avec la richesse.

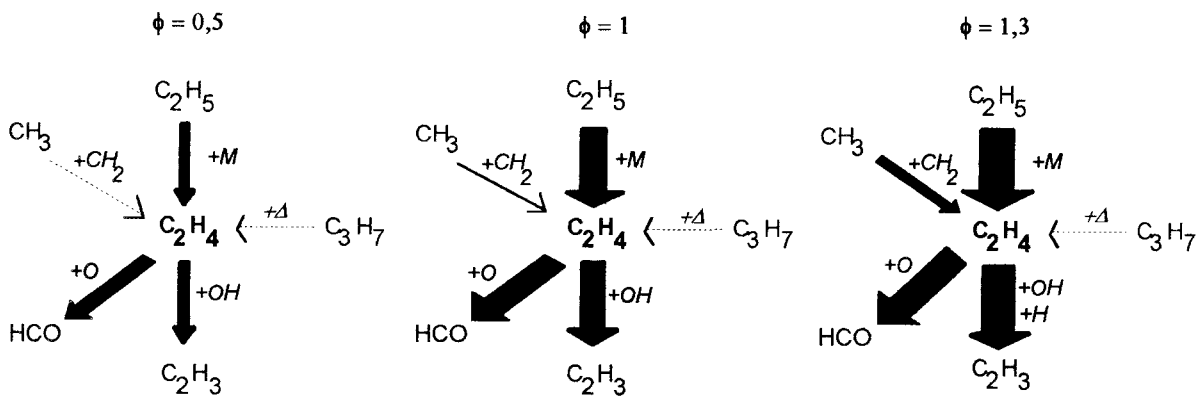
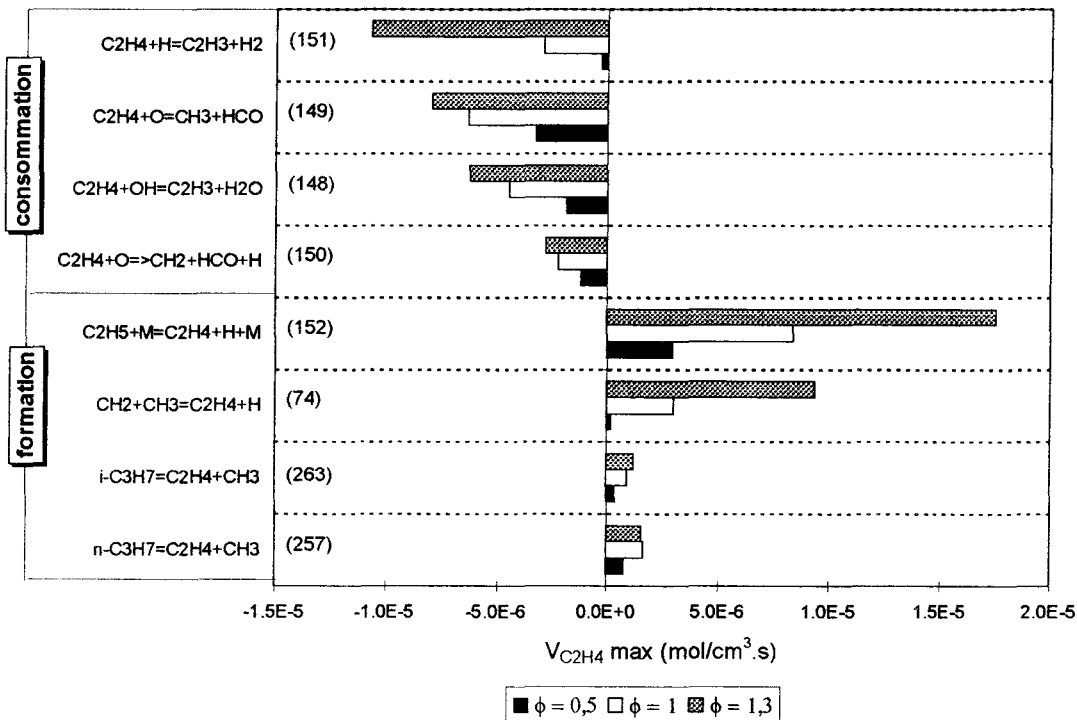


Figure V-35: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives à l'éthylène dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr).

II.2.2.4 - Réactions de l'acétylène C_2H_2 (Figure V-36)

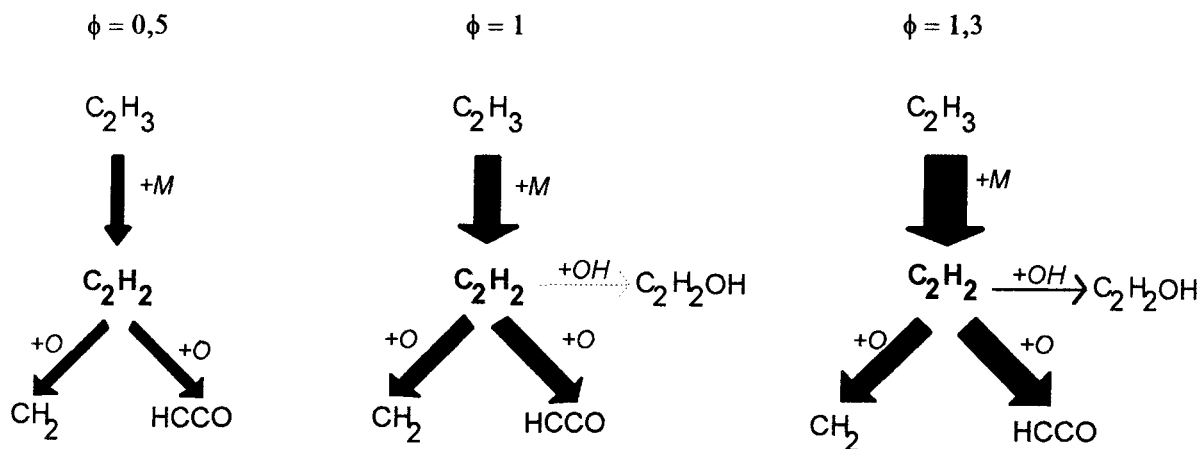
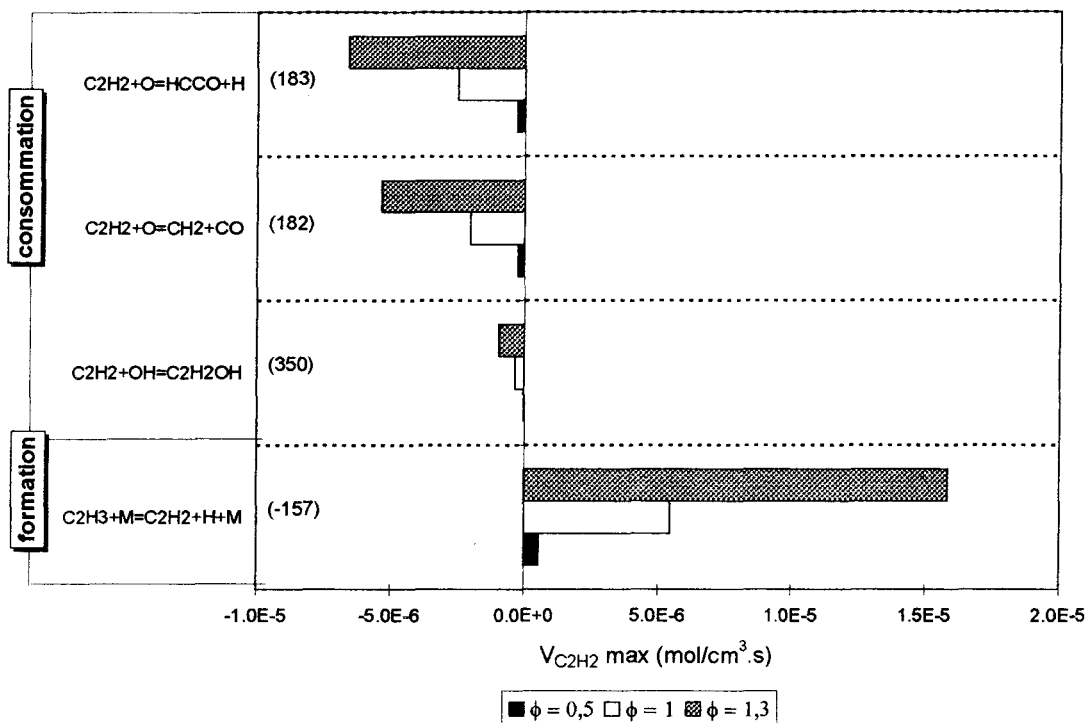


Figure V-36: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives à l'acétylène dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr).

Dans les trois flammes, quelle que soit la richesse, la réaction de décomposition thermique du radical vinyle $C_2H_3 + M = C_2H_2 + H + M$ (-157) est la voie principale de formation de C_2H_2 .

Sa consommation se fait principalement par attaque radicalaire de l'atome d'oxygène selon deux voies $C_2H_2 + O = HCCO + H$ (183) et $C_2H_2 + O = CH_2 + CO$ (182) qui, dans chacune des flammes, sont d'importances équivalentes.

Lorsque la richesse augmente, les vitesses de formation et de consommation de l'acétylène augmentent de façon significative.

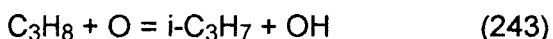
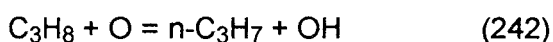
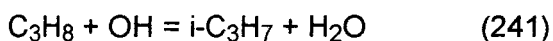
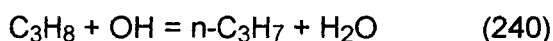
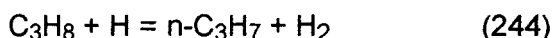
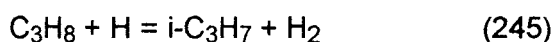
II.2.3 - La voie d'oxydation en C3

La voie d'oxydation en C3, initiée par l'oxydation du propane conduit principalement à la formation du propène. Elle est directement reliée aux voies d'oxydation en C1 et C2 par la réaction de recombinaison $C_2H_5 + CH_3 = C_3H_8$ (235).

Les contributions des réactions principales relatives au propane et au propène sont présentées sur les Figures V-37 et V-38.

II.2.3.1 - Réactions du propane C_3H_8 (Figure V-37)

Les voies principales d'oxydation du propane sont, par ordre d'importance décroissante:



Dans les flammes stoechiométrique et riche, la réaction $C_3H_8 + H = i-C_3H_7 + H_2$ (245) est prédominante et favorise la formation du radical iso-propyle, alors que dans la flamme pauvre la réaction $C_3H_8 + OH = n-C_3H_7 + H_2O$ (240) est prépondérante et conduit à la formation du radical n-propyle.

Le propane peut être reformé, dans les trois flammes, par la réaction de recombinaison des radicaux méthyle et éthyle $C_2H_5 + CH_3 = C_3H_8$ (235), l'importance de cette réaction augmentant avec la richesse.

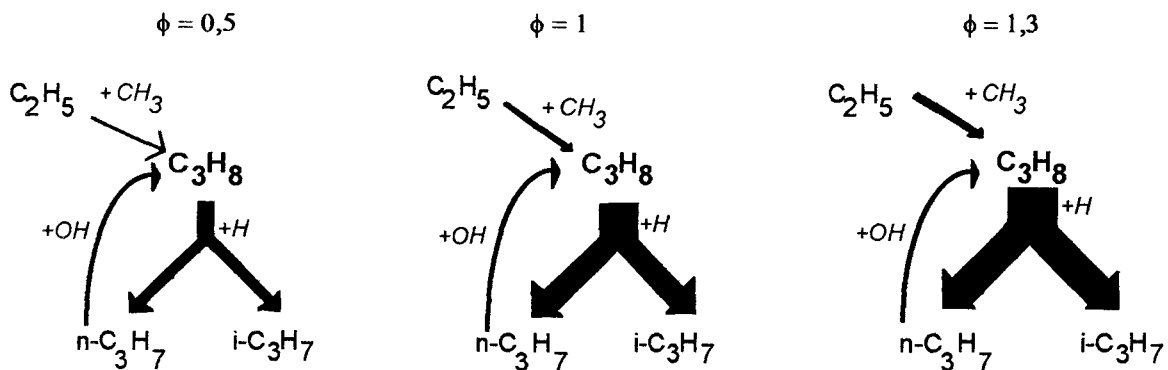
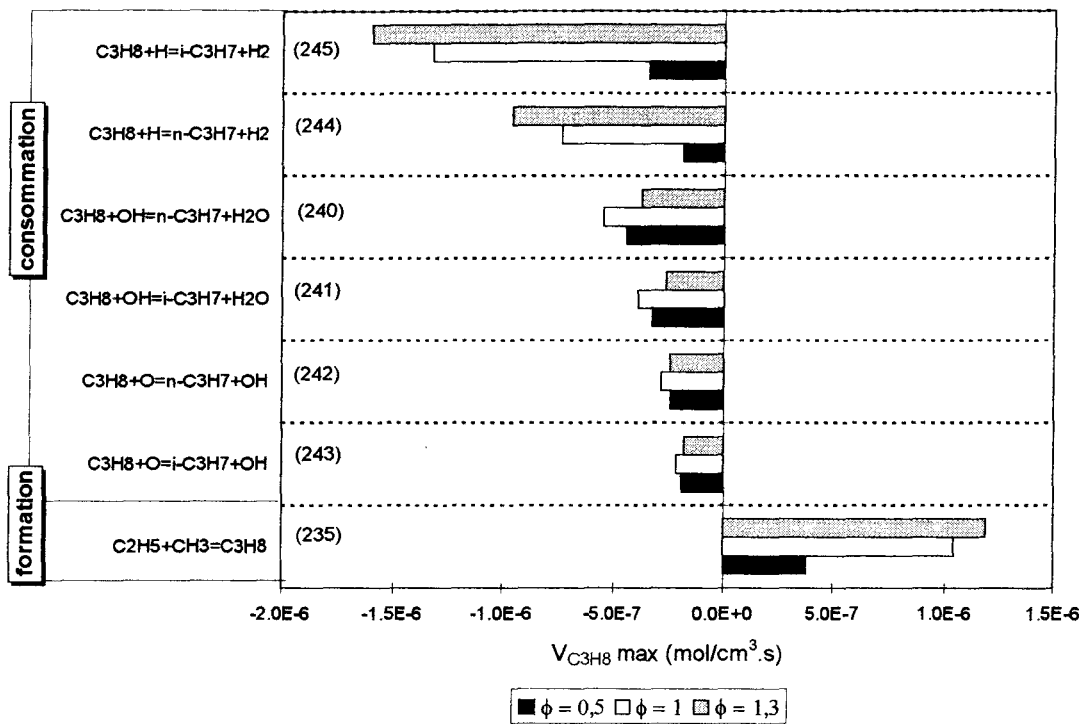


Figure V-37: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives au propane dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80 \text{ Torr}$).

II.2.3.2 - Réactions du propène C_3H_6 (Figure V-38)

Dans les trois flammes, le propène est formé principalement par décomposition thermique du radical iso-propyle par la réaction $i-C_3H_7 + M = C_3H_6 + H + M$ (-280) et par recombinaison des radicaux méthyle CH_3 et vinyle C_2H_3 : $C_2H_3 + CH_3 = C_3H_6$ (268), ces deux voies de dégradation étant nettement prépondérantes en milieux pauvre et stoechiométrique.

Sa consommation par attaque radicalaire de l'atome d'hydrogène forme le radical allyle selon la réaction $C_3H_6 + H = AC_3H_5 + H_2$ (281). Le radical allyle réagit alors avec les atomes d'oxygène pour former C_2H_4 .

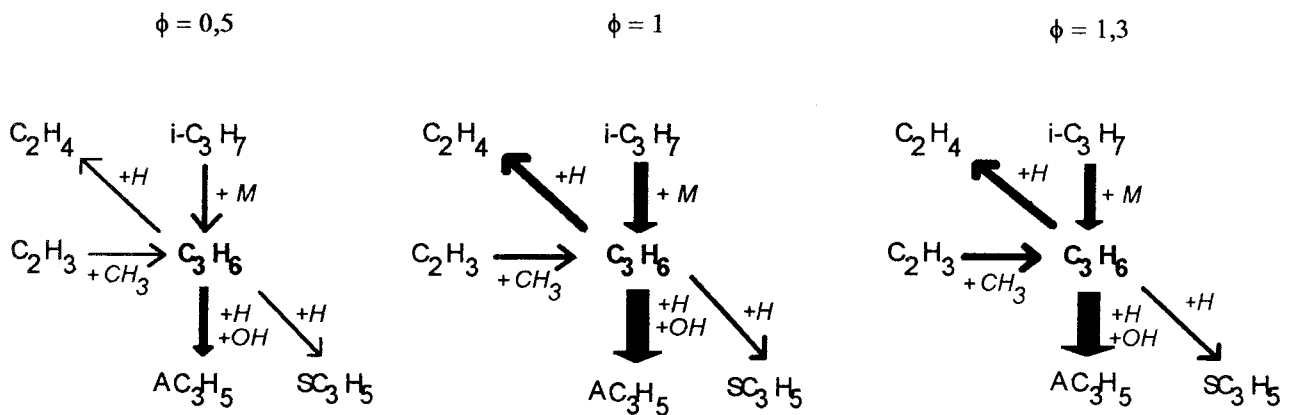
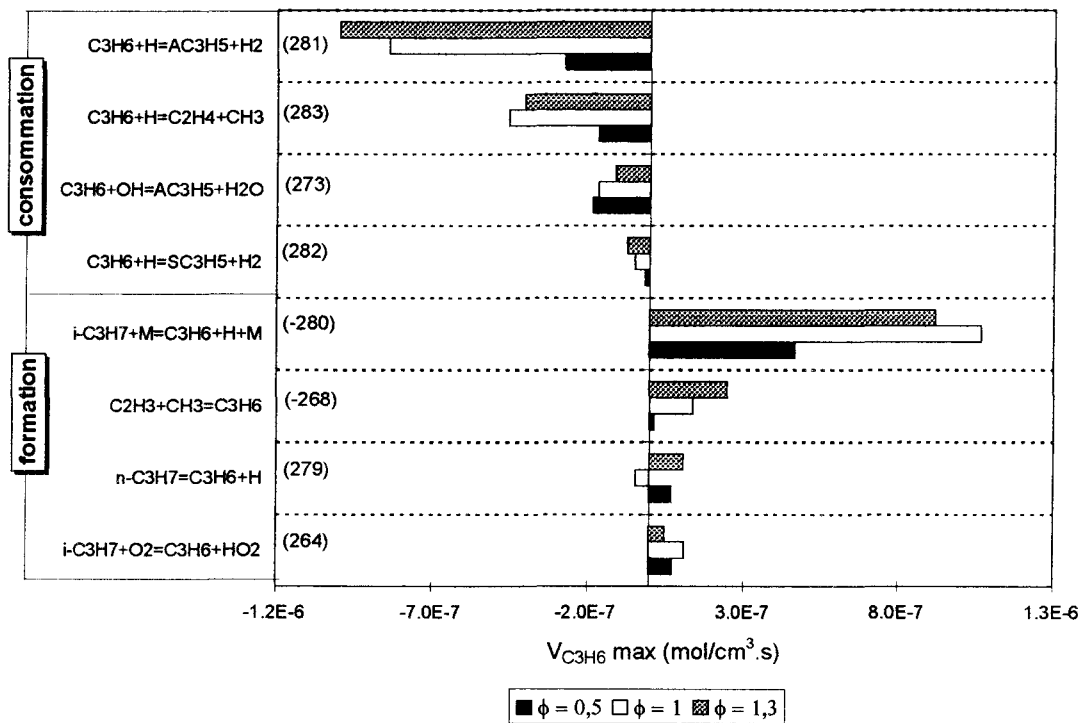


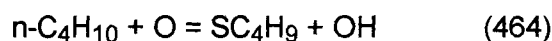
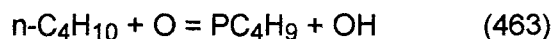
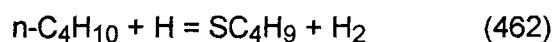
Figure V-38: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives au propène dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr).

II.2.4 - Les voies d'oxydation des alcanes en C4, C5 et C6

Les contributions des réactions et les voies réactionnelles principales relatives au n-butane, à l'iso-butane, au pentane, à l'iso-pentane et au n-hexane sont présentées sur les Figures V-39 à V-42.

II.2.4.1 - Réactions du n-butane $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ et de l'iso-butane $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (Figure V-39)

Le n-butane est principalement consommé par abstraction d'un atome d'hydrogène par attaques radicalaires de H, O et OH avec formation des deux radicaux le but-1-yle (PC_4H_9) et le but-2-yle (SC_4H_9) selon les réactions:

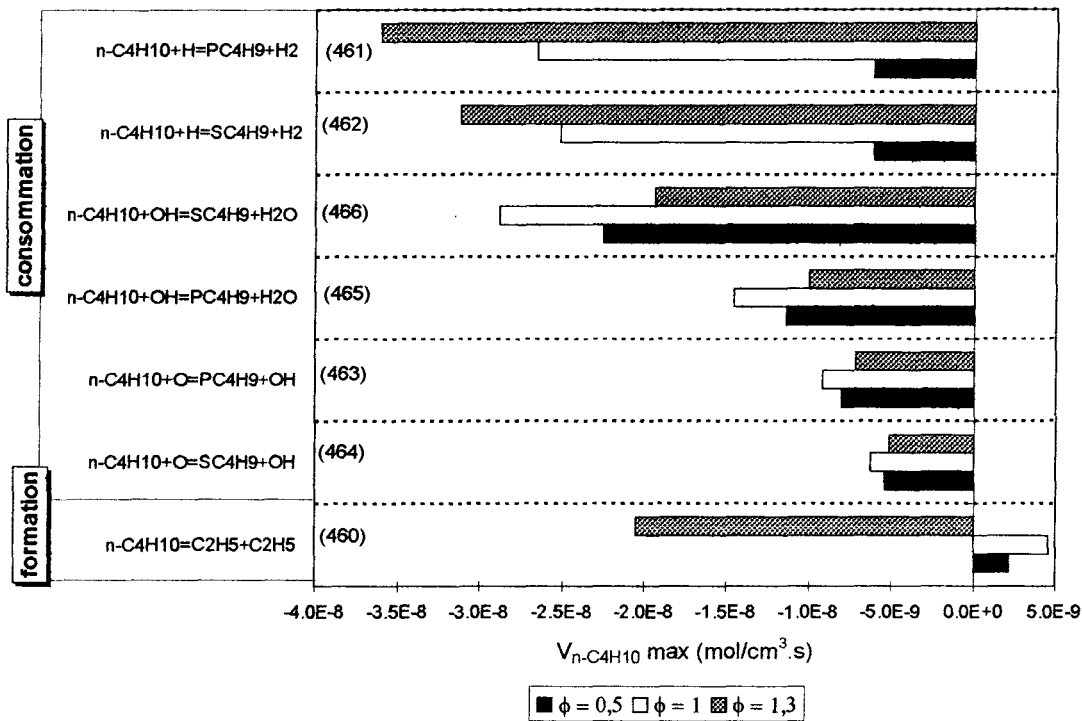


Dans les gaz frais, la réaction $n\text{-C}_4\text{H}_{10} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5$ (460) forme le n-butane par recombinaison des radicaux éthyle alors qu'elle le consomme par décomposition thermique dans le front de flamme.

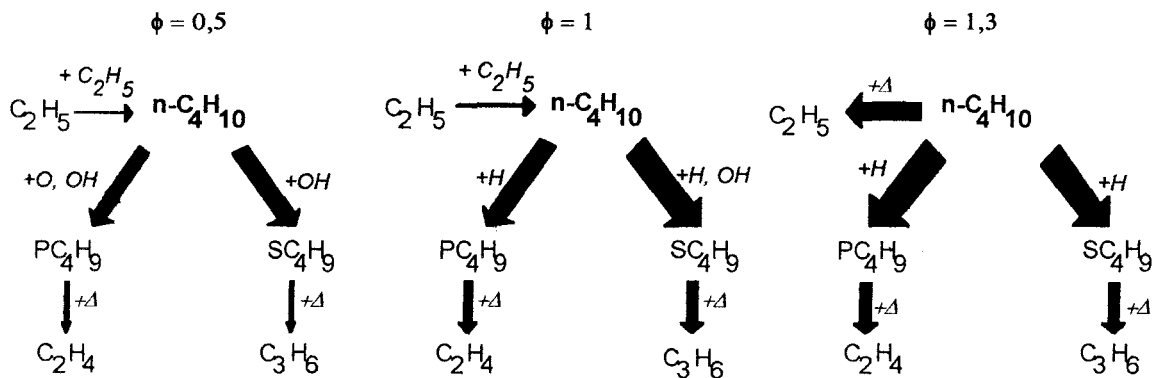
Dans les flammes pauvre et stoechiométrique, la réaction avec OH qui forme le radical but-2-yle (réaction 466) est prépondérante. Les radicaux but-2-yle et but-1-yle sont alors consommés par décomposition thermique par β scission pour former le propène et le radical méthyle dans le cas du but-2-yle (réaction 487) et l'éthylène et le radical éthyle dans le cas du but-1-yle (réaction 481).

Dans la flamme riche, ce sont les réactions avec l'atome d'hydrogène (réactions 461 et 462), qui conduisent aux radicaux but-1-yle et but-2-yle, qui sont prépondérantes et d'égale importance.

Le schéma cinétique global de consommation de l'iso-butane est pratiquement identique. L'iso-butane est consommé par attaques des radicaux H, O et OH (réactions 491 à 496) qui conduisent à la formation des radicaux iso-butyle ($i\text{-C}_4\text{H}_9$) et tertio-butyle (TC_4H_9).



Cas de n-C₄H₁₀



Cas de i-C₄H₁₀

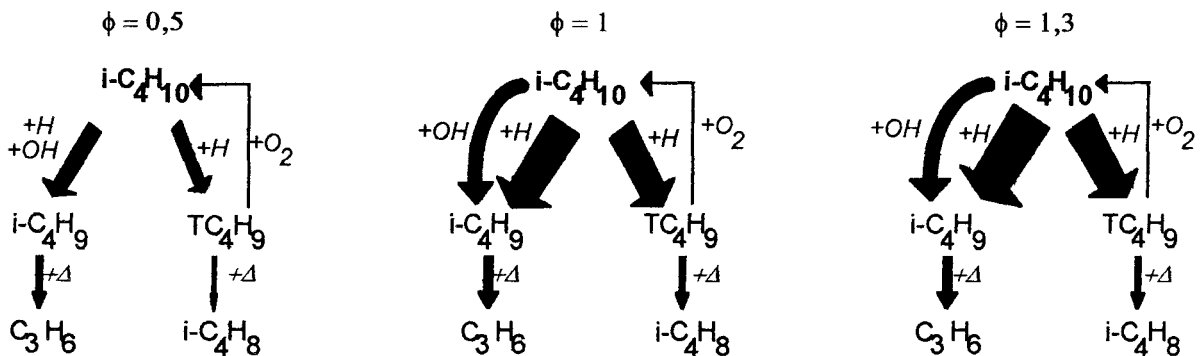
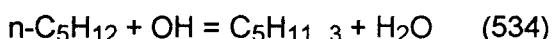
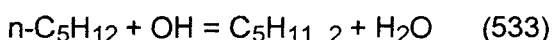
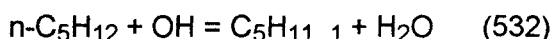
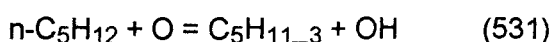
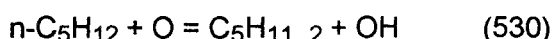
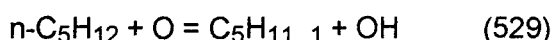
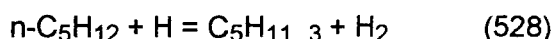
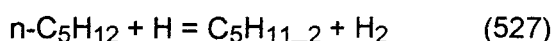
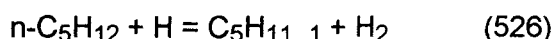


Figure V-39: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives au n-butane et à l'iso-butane dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr).

Dans la flamme pauvre, l'iso-butane est consommé principalement par réaction avec H et OH: $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{OH} = i\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$ (495), $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H} = i\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{H}_2$ (491) alors que dans les flammes stoechiométrique et riche, il est consommé par réactions avec H: $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H} = i\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{H}_2$ (491) et $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H} = \text{TC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2$ (492). Les radicaux iso-butyle formés conduisent, par décomposition thermique par β scission, à la formation du propène (réaction 509) et les radicaux tertio-butyle conduisent à la formation de l'iso-butène (réaction 512).

II.2.4.2 - Réactions du n-pentane $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ et de l'iso-pentane $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (Figures V-40 et V-41)

Le n-pentane est consommé par attaque des radicaux H, O et OH :



qui conduisent à la formation des différents isomères du radical pentyle C_5H_{11} .

Dans les flammes pauvre et stoechiométrique, la réaction principale de consommation du n-pentane est la réaction avec OH (réaction 533) qui forme le radical pent-2-yle. Dans la flamme riche, c'est la réaction avec H (réaction 527) qui est prépondérante. Par décomposition thermique par β scission, le radical pent-2-yle conduit à la formation du propène (réaction -558).

En ce qui concerne l'importance des voies de formation des différents isomères, on constate la répartition suivante pour la formation des radicaux pentyle: 50% de pent-2-yle, 25% de pent-1-yle, 25% de pent-3-yle environ. Baldwin et col. (1977) ont observé les mêmes effets dans le cas de l'oxydation du pentane mais à plus basse température ($T=753\text{ K}$) et à la pression atmosphérique.

La consommation de l'iso-pentane $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, principalement par réactions avec H et OH (réactions 594 à 597 et 602 à 605), conduit aux radicaux 2-méthylbut-1-yle (noté $i\text{-C}_5\text{H}_{11_1}$), 2-méthylbut-2-yle (noté $i\text{-C}_5\text{H}_{11_2}$), 3-méthylbut-3-yle (noté $i\text{-C}_5\text{H}_{11_3}$), 3-méthylbut-1-yle (noté $i\text{-C}_5\text{H}_{11_4}$).

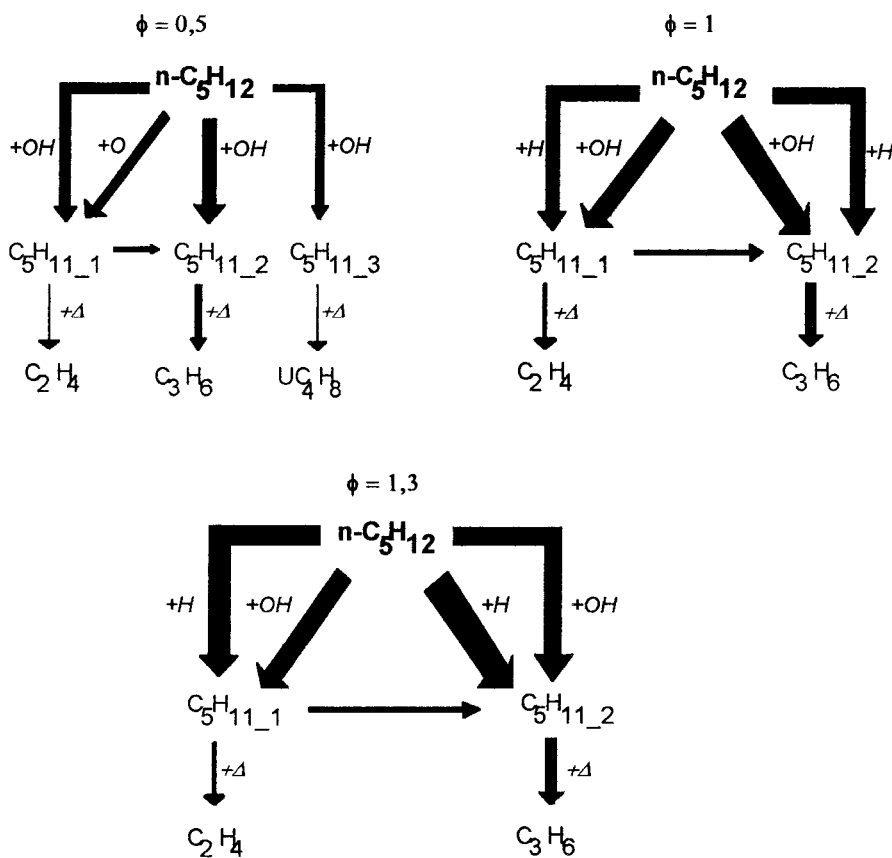
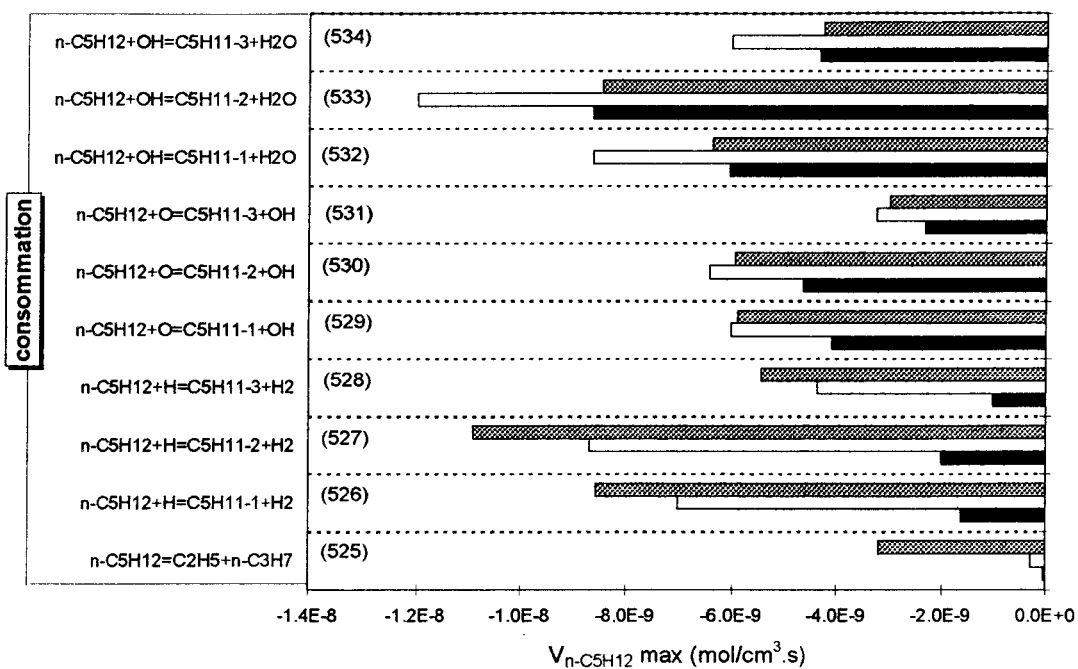


Figure V-40 : Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives au n-pentane dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80 \text{ Torr}$).

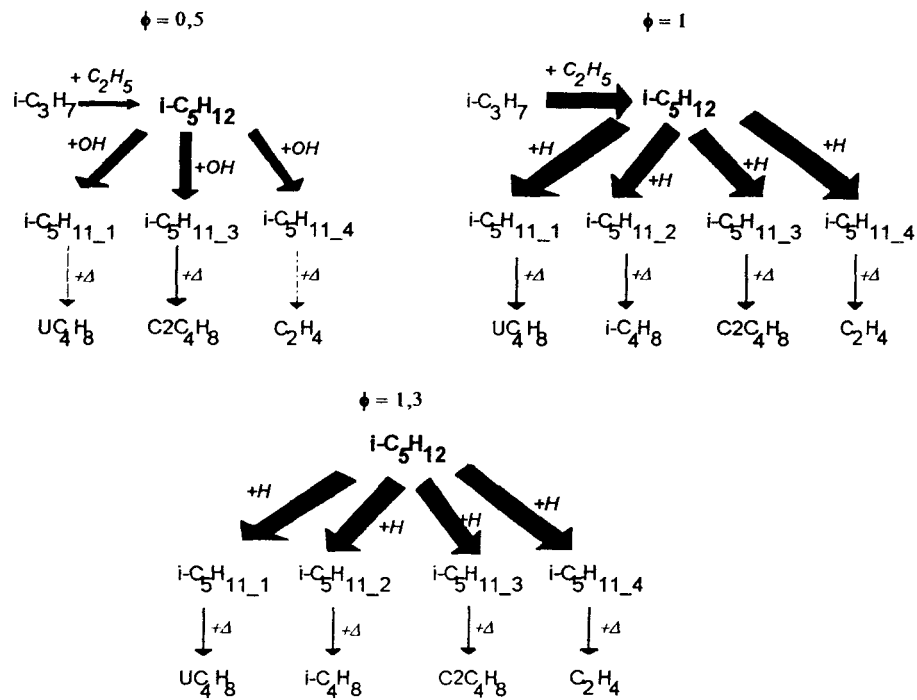
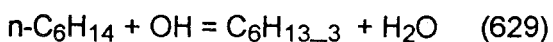
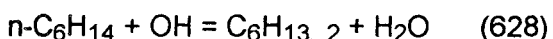
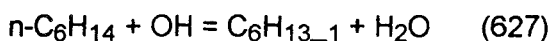
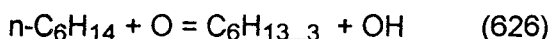
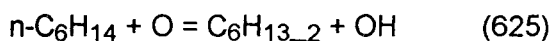
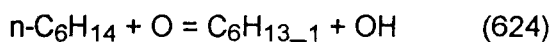
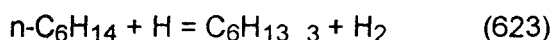
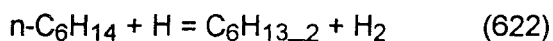
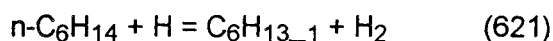
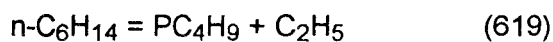


Figure V-41: Voies réactionnelles principales relatives à l'iso-pentane dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1,3; P = 80$ Torr).

Dans la flamme pauvre, l'iso-pentane est principalement consommé par réaction avec OH (réactions 602 à 605) alors que dans les flammes stoechiométrique et riche, les réactions avec l'atome d'hydrogène prédominent (réactions 594 à 597).

II.2.4.3 - Réactions du n-hexane $n-C_6H_{14}$ (Figure V-42)

Le schéma général d'oxydation du n-hexane est représenté par les réactions suivantes:



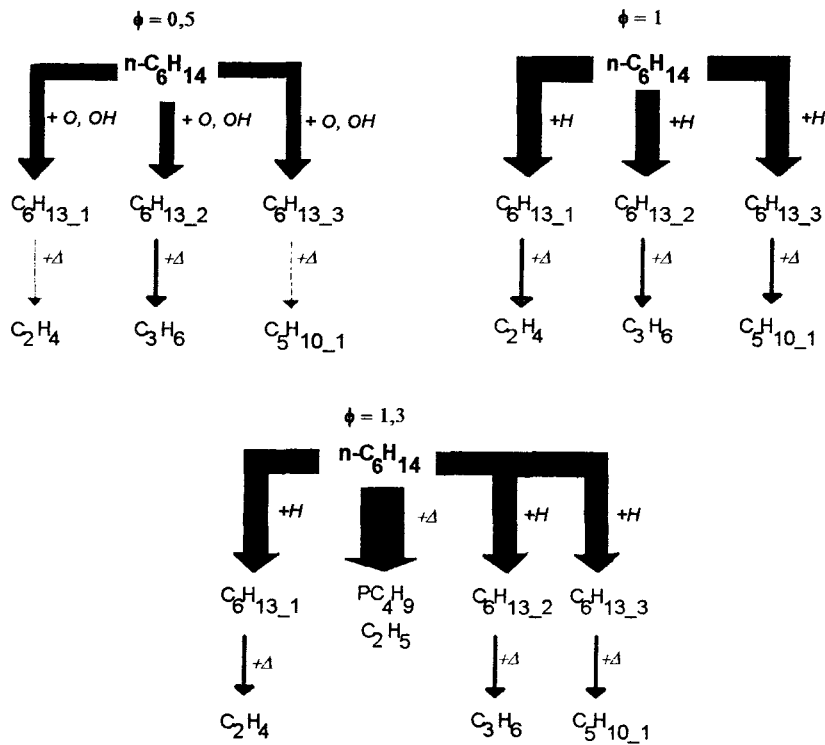
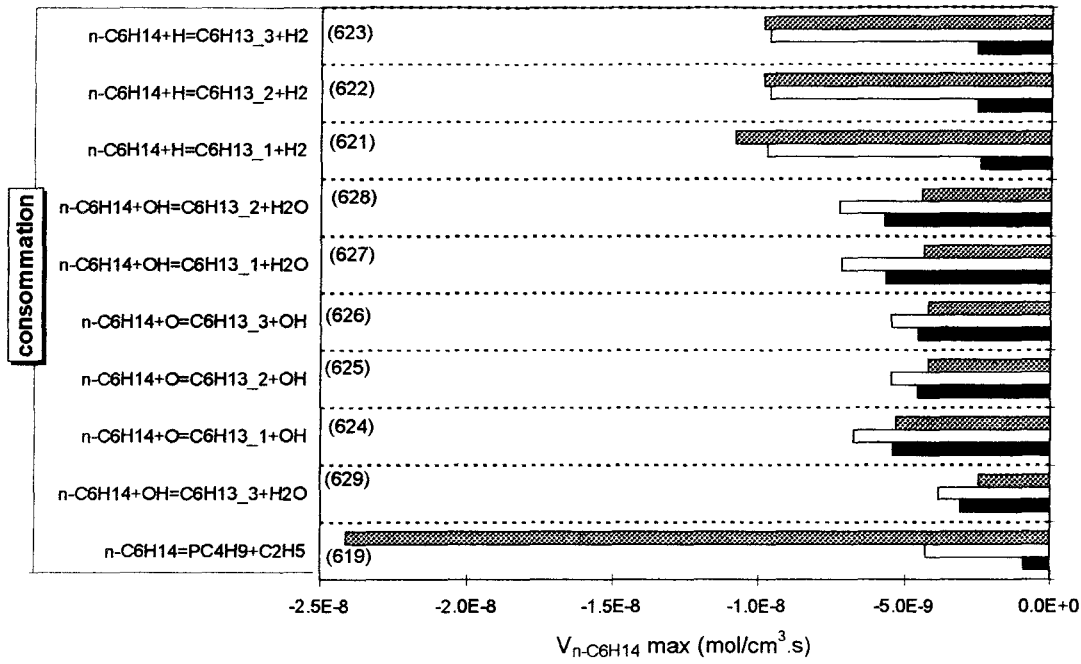


Figure V-42: Contribution des réactions et voies réactionnelles principales relatives au n-hexane dans les flammes de gaz naturel ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 80$ Torr).

Ces réactions conduisent à la formation des radicaux hex-1-yle (noté $C_6H_{13_1}$), hex-2-yle (noté $C_6H_{13_2}$) et hex-3-yle (noté $C_6H_{13_3}$).

En milieu pauvre, ce sont les réactions d'abstraction d'hydrogène par O et OH qui sont prépondérantes (réactions 624 à 629) alors que dans les flammes stoechiométrique et riche, l'oxydation se fait principalement avec les atomes d'hydrogène (réactions 621 à 623). En milieu riche c'est la β scission qui est cependant prépondérante (réaction 619). La dégradation par β scission des radicaux isomères de l'hexyle, conduit alors à la formation d'alcènes (éthylène, propène et pent-1-ène) et de radicaux alkyles plus légers (but-1-yle et n-propyle).

III. FLAMME DE GAZ NATUREL STOECHIMETRIQUE: COMPARAISON DES ETUDES A DIFFERENTES PRESSIONS

Les études de la flamme de gaz naturel synthétique stoechiométrique à plus haute pression (150 Torr et 300 Torr) nous ont permis d'étendre la validité de notre mécanisme de combustion du gaz naturel initialement mis au point à basse pression (40 Torr et 80 Torr).

Les fractions molaires expérimentales et modélisées (avec gdf.kin) des différentes espèces sont comparées sur les Figures V-44 à V-49 et dans le Tableau V-2 dans le cas des réactifs, des produits, des radicaux H, O et OH et des intermédiaires stables et réactifs en C1, C2, C3 et C4. Les radicaux n'ont pas pu être mesurés à 300 Torr à cause de la moins bonne qualité du faisceau moléculaire. Les résultats obtenus à 40 Torr et à 80 Torr ont été présentés dans les paragraphes précédents.

Dans le cas des réactifs (Figures V-43 à V-45) on observe:

- au brûleur un bon accord expérience - modélisation sauf dans le cas du dioxygène.
- peu de différences entre les profils expérimentaux obtenus à 150 et à 300 Torr.
- une différence de réactivité entre 150 et 300 Torr dans le cas de la modélisation.
- une différence entre expérience et modélisation : la vitesse de consommation des réactifs est plus élevée par modélisation (décalage d'environ 1mm).

Flamme gaz naturel ($\phi=1$)								
Pression	P = 40 Torr		P=80 Torr		P=150 Torr		P=300 Torr	
	exp	gdf.kin	exp	gdf.kin	exp	gdf.kin	exp	gdf.kin
C ₂ H ₂	3 10 ⁻⁴	3,3 10 ⁻⁴	2.3 10 ⁻⁴	2.3 10 ⁻⁴	1.6 10 ⁻⁴	1.7 10 ⁻⁴	1.8 10 ⁻⁴	2.4 10 ⁻⁴
C ₂ H ₄	1,5 10 ⁻³	1,3 10 ⁻³	1.5 10 ⁻³	1.4 10 ⁻³	1.4 10 ⁻³	1.5 10 ⁻³	1.2 10 ⁻³	1.9 10 ⁻³
C ₂ H ₆	1,2 10 ⁻⁴	6 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁴	7.8 10 ⁻⁵	8.5 10 ⁻⁵	4.6 10 ⁻⁵	/	1.9 10 ⁻⁵
C ₃ H ₈	9,3 10 ⁻⁵	1,1 10 ⁻⁴	1.9 10 ⁻⁴	1.7 10 ⁻⁴	1.5 10 ⁻⁴	1.6 10 ⁻⁴	1.0 10 ⁻⁴	1.5 10 ⁻⁴
CH ₃	7,7 10 ⁻³	4,5 10 ⁻³	3.3 10 ⁻³	3.3 10 ⁻³	2.8 10 ⁻³	2.0 10 ⁻³	/	1.2 10 ⁻³
C ₄ H ₈	/	1,2 10 ⁻⁵	1.6 10 ⁻⁵	1.9 10 ⁻⁵	9.9 10 ⁻⁶	2.2 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁵	2.9 10 ⁻⁵
H #	1,5 10 ⁻²	1,6 10 ⁻²	5.5 10 ⁻³	8.5 10 ⁻³	1.2 10 ⁻³	1.8 10 ⁻³	/	1.0 10 ⁻⁴
O#	4,5 10 ⁻³	5,9 10 ⁻³	1.9 10 ⁻³	2.8 10 ⁻³	5.4 10 ⁻⁴	4.8 10 ⁻⁴	/	2.0 10 ⁻⁵
OH#	8,1 10 ⁻³	8,5 10 ⁻³	5.0 10 ⁻³	6.4 10 ⁻³	1.8 10 ⁻³	2.1 10 ⁻³	/	2.9 10 ⁻⁴
O ₂ #	1,8 10 ⁻²	2,3 10 ⁻²	1.7 10 ⁻²	2.0 10 ⁻²	9.3 10 ⁻³	8.8 10 ⁻³	8.6 10 ⁻³	2.5 10 ⁻³
CO#	5,5 10 ⁻²	3 10 ⁻²	1.8 10 ⁻²	2.5 10 ⁻²	9.4 10 ⁻³	9.4 10 ⁻³	2.3 10 ⁻³	1.4 10 ⁻³
CO ₂ #	6,7 10 ⁻²	6,5 10 ⁻²	1.2 10 ⁻¹	1.1 10 ⁻¹	1.4 10 ⁻¹	1.3 10 ⁻¹	1.6 10 ⁻¹	1.4 10 ⁻¹
H ₂ #	3,1 10 ⁻²	1,7 10 ⁻²	1.2 10 ⁻²	1.5 10 ⁻²	4.6 10 ⁻³	6.6 10 ⁻³	2.3 10 ⁻³	1.3 10 ⁻³
H ₂ O#	1,7 10 ⁻¹	1,5 10 ⁻¹	2.4 10 ⁻¹	2.4 10 ⁻¹	2.8 10 ⁻¹	2.6 10 ⁻¹	3.0 10 ⁻¹	2.7 10 ⁻¹

Tableau V-2 : Comparaison des fractions molaires expérimentales et modélisées maximales (hydrocarbures) et dans les gaz brûlés (#) obtenues les flammes de gaz naturel stoechiométriques (P = 40, 80, 150, 300 Torr).

Dans le cas des produits CO, CO₂, H₂ et H₂O (Figures V-46a et V-46b) on constate:

- une augmentation de CO₂ et H₂O et une diminution de CO et H₂ lorsque la pression augmente; ces effets expérimentaux sont bien reproduits par le modèle

- l'évolution de CO₂, H₂O, H₂ et CO est bien prédite par le modèle avec une différence d'environ 10 à 20 % dans les gaz brûlés dans le cas de CO₂ et H₂O.

- le profil de H₂, parfaitement modélisé à 300 Torr, est surestimé (20%) par le modèle à 150 Torr.

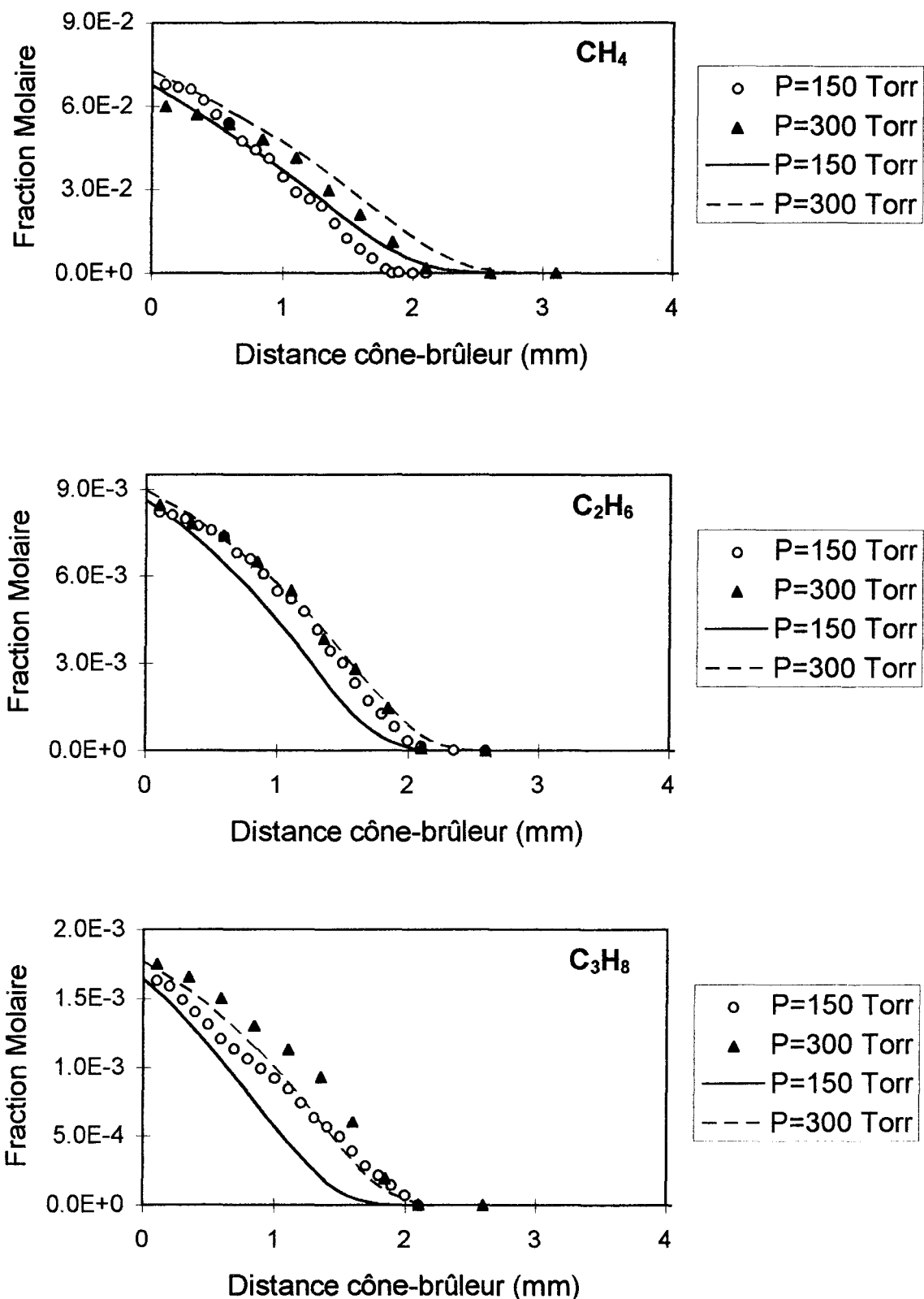


Figure V-43: Comparaison des profils de fraction molaire de CH₄, C₂H₆ et C₃H₈ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 150 et 300 Torr.

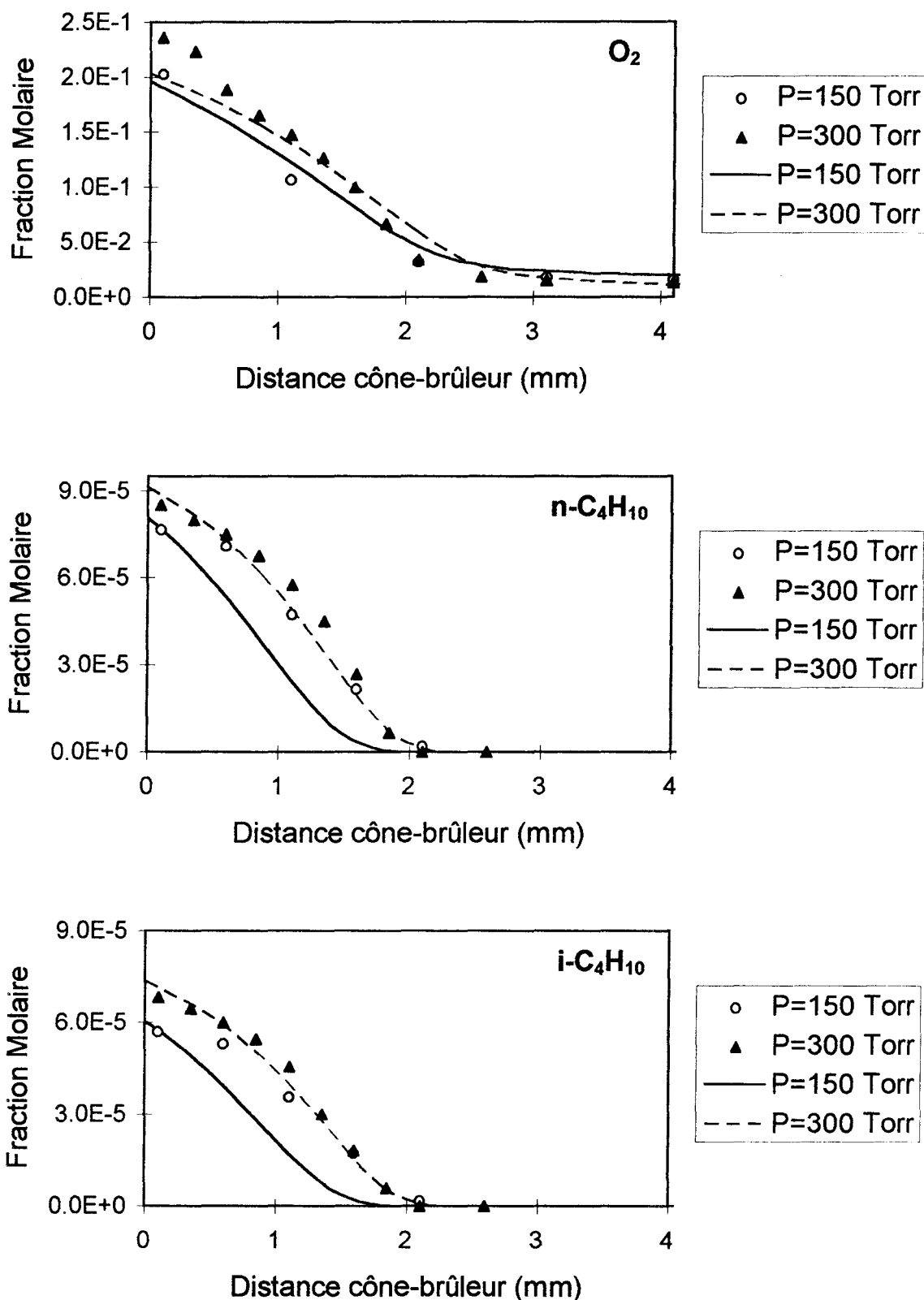


Figure V-44: Comparaison des profils de fraction molaire de O₂, n-C₄H₁₀ et i-C₄H₁₀ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 150 et 300 Torr.

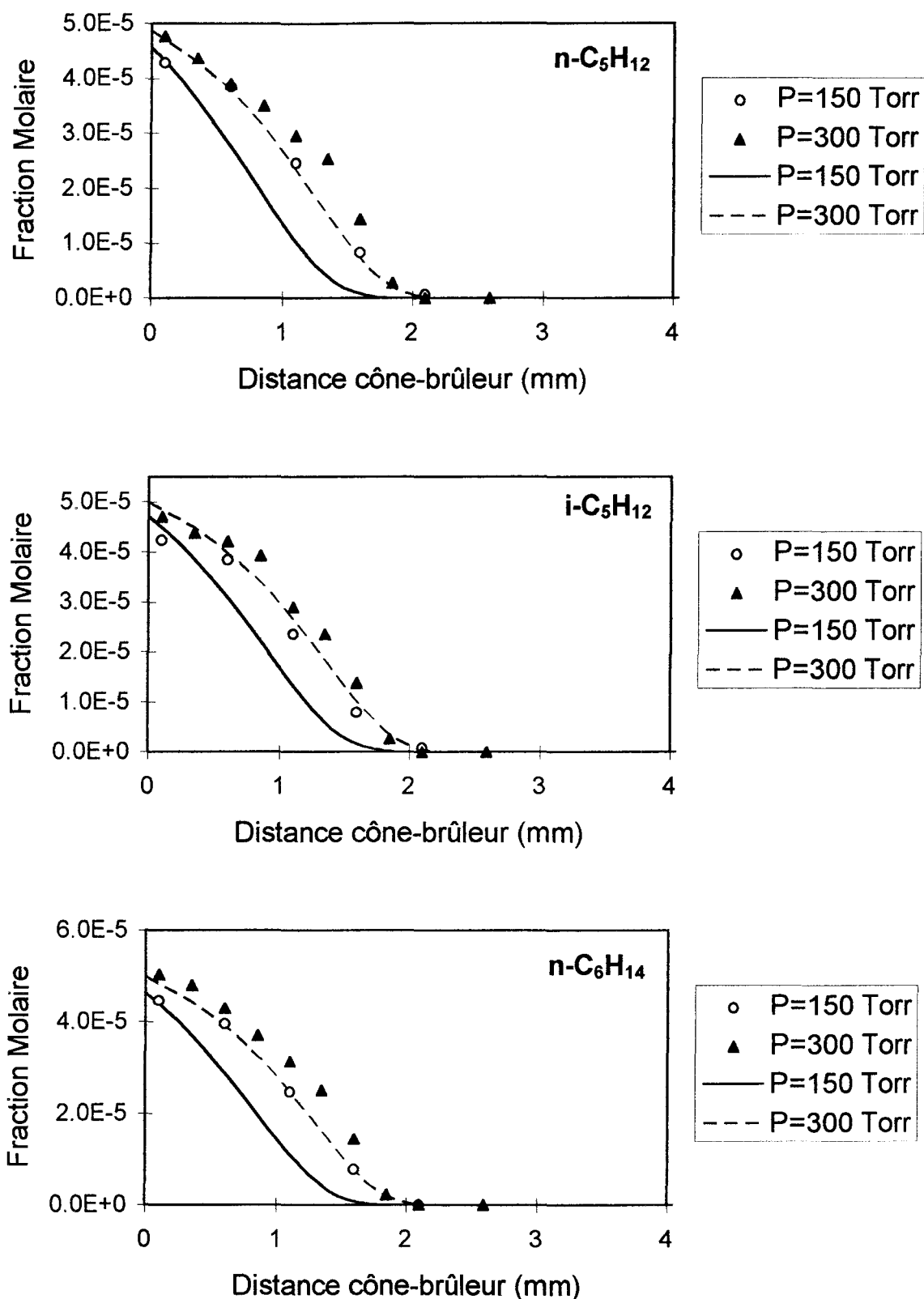


Figure V-45: Comparaison des profils de fraction molaire de $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ et $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 150 et 300 Torr.

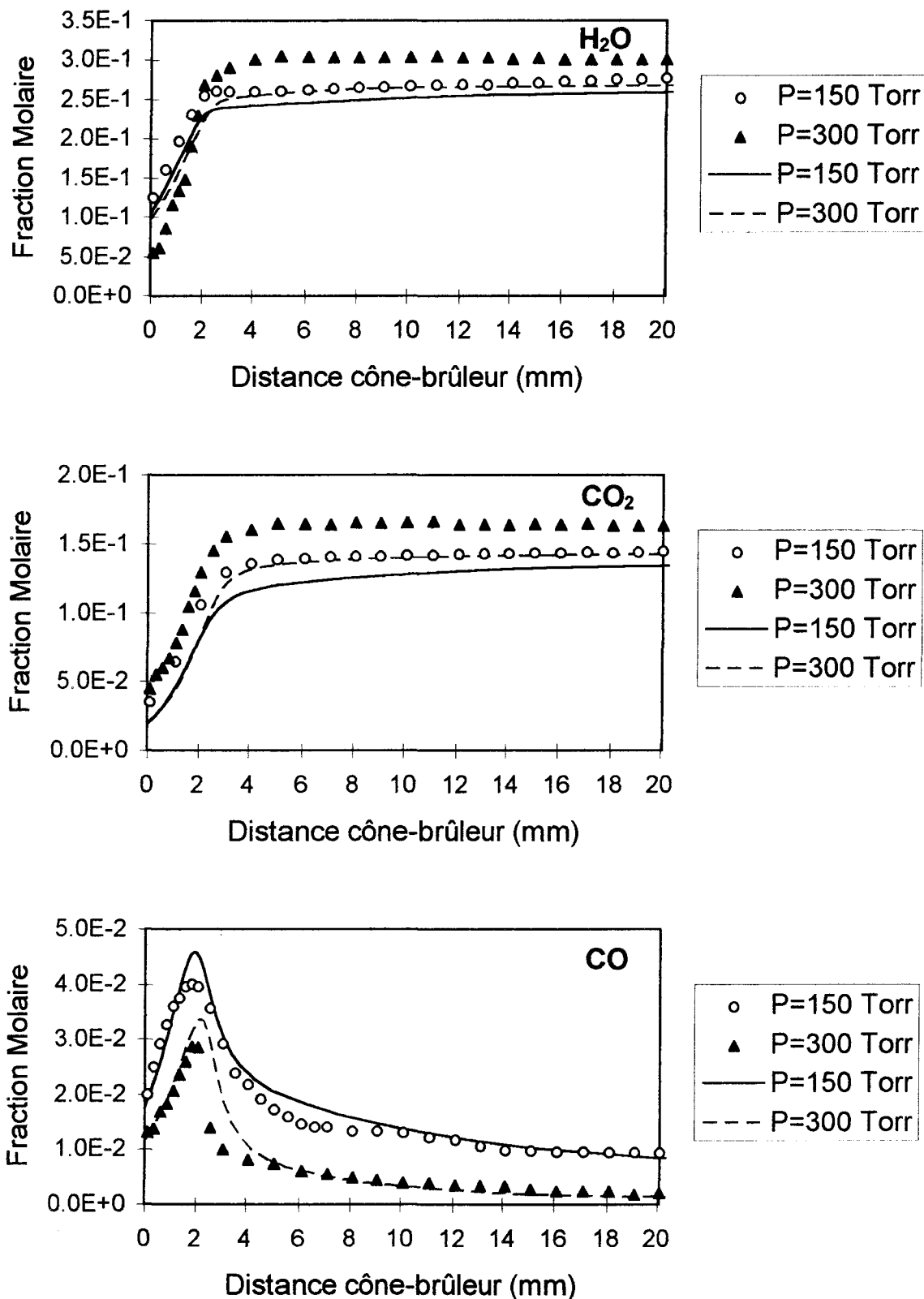


Figure V-46a: Comparaison des profils de fraction molaire de H₂O, CO₂, CO expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 150 et 300 Torr.

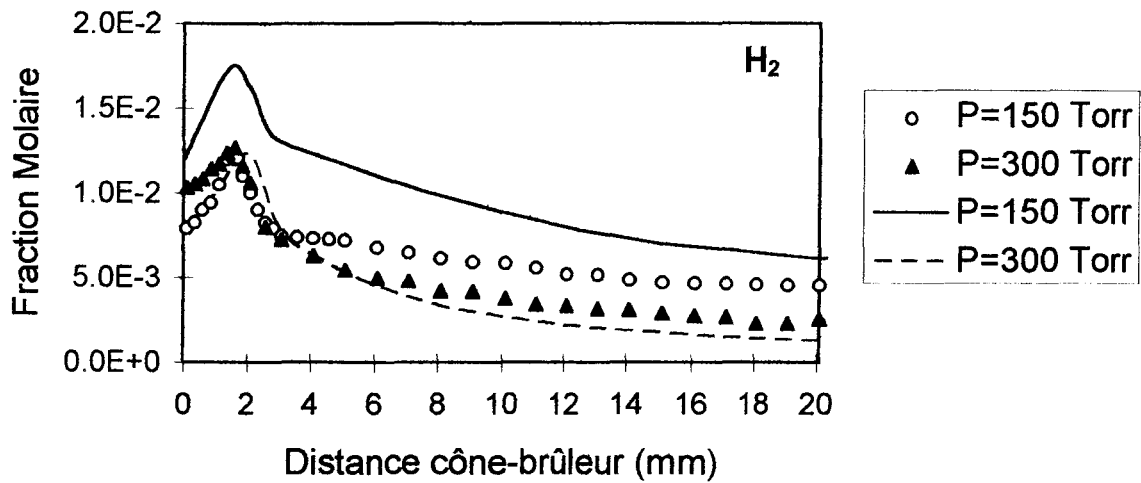


Figure V-46b: Comparaison des profils de fraction molaire de H_2 expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 150 et 300 Torr.

Dans le cas des radicaux (Figure V-47), à 150 Torr, on observe un très bon accord entre l'expérience et la modélisation dans le cas de H et O. Dans le cas de OH la diminution importante, prédite par modélisation, lorsqu'on passe du front de flamme aux gaz brûlés, n'est pas observée expérimentalement (surestimation d'environ un facteur 2 dans le front de flamme); cette différence a également été observée à 80 Torr.

Lorsque la pression augmente entre 40 Torr et 150 Torr (Tableau V-2) on observe une diminution significative des fractions molaires expérimentales de H et O (facteur 10) et OH (facteur 3,5) dans les gaz brûlés.

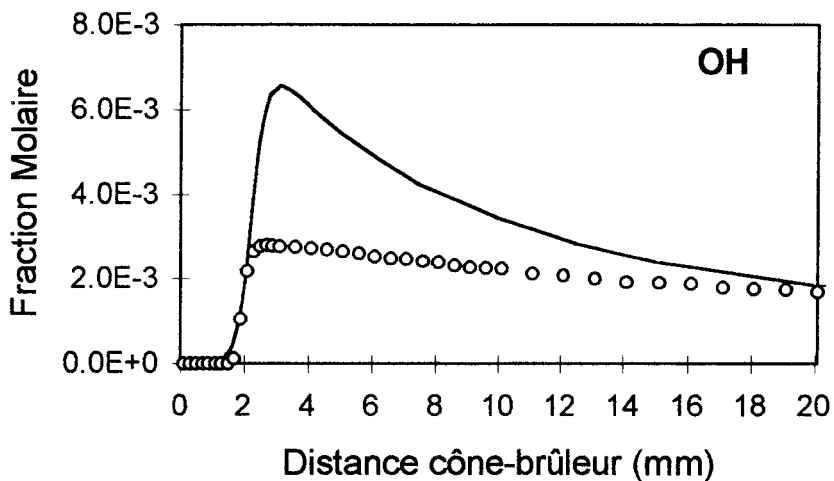
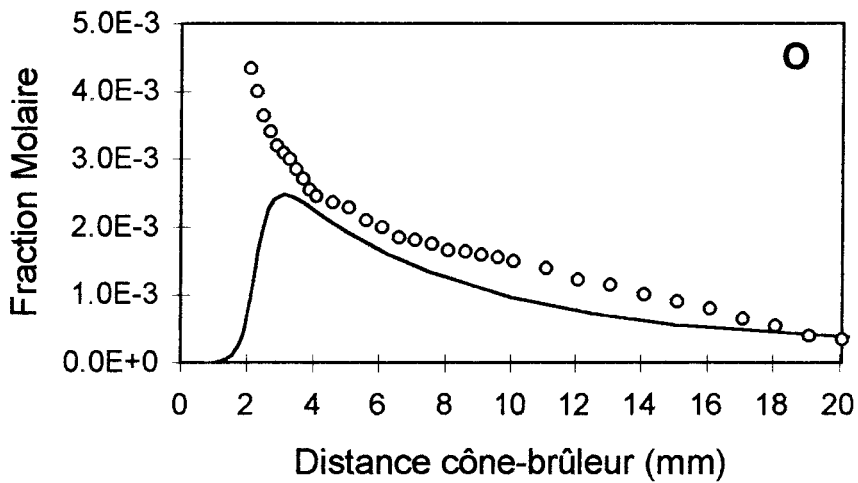
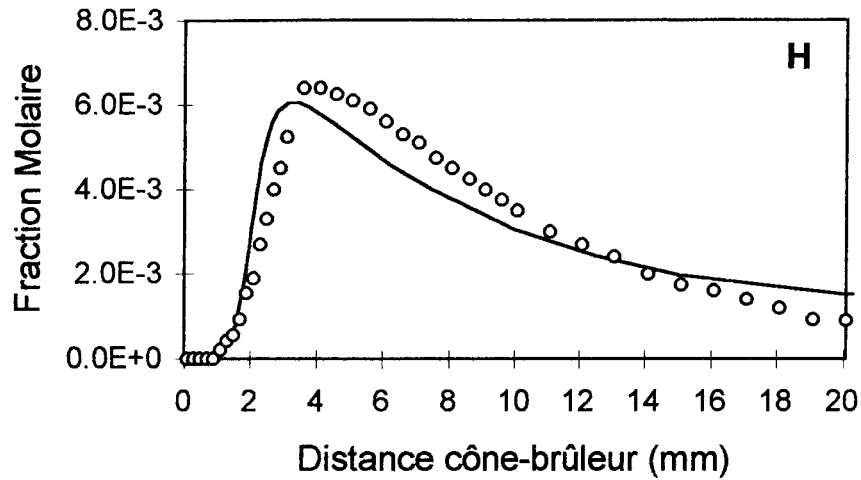


Figure V-47: Comparaison des profils de fraction molaire de H, O et OH expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans la flamme de gaz naturel stoechiométrique stabilisée à 150 Torr.

Dans le cas des radicaux CH_3 et C_2H_5 (Figure V-48), on observe expérimentalement et par modélisation, une diminution des quantités formées dans le front de flamme lorsque la pression augmente (Tableau V-2). Dans le cas de CH_3 expérience et modélisation sont en bon accord (diminution d'un facteur 2,5 lorsque la pression augmente entre 40 Torr et 150 Torr). La diminution expérimentale de C_2H_5 (facteur 1,5) n'est pas bien reproduite par le modèle (facteur 2,5).

Dans les cas des intermédiaires hydrocarbonés stables en C2, C3 et C4 (Figures V-48 et V-49) on peut faire les constatations suivantes:

- désaccord entre l'expérience et la modélisation
- expérimentalement, la pression a peu d'effet sur les fractions molaires maximales de C_2H_2 , C_2H_4 , et C_4H_8 alors qu'on observe une diminution importante (facteur 2 environ) de C_3H_6 lorsque la pression augmente.
- la modélisation prédit une augmentation (20 à 30 %) des intermédiaires en C2 et C4 avec la pression alors que C_3H_6 est peu affecté par la pression hormis un décalage du profil vers les gaz brûlés à plus haute pression.

Les analyses des vitesses des réactions ont montré que les voies réactionnelles principales mises en évidence à 40 Torr et à 80 Torr n'étaient pas ou peu modifiées à plus haute pression. Lorsque la pression augmente on constate une augmentation de toutes les vitesses des réactions mises en jeu dans le mécanisme (Annexe D). Seules quelques voies secondaires de formation ou de consommation peuvent jouer un rôle plus ou moins important mais qui n'influent pas sur la cinétique globale.

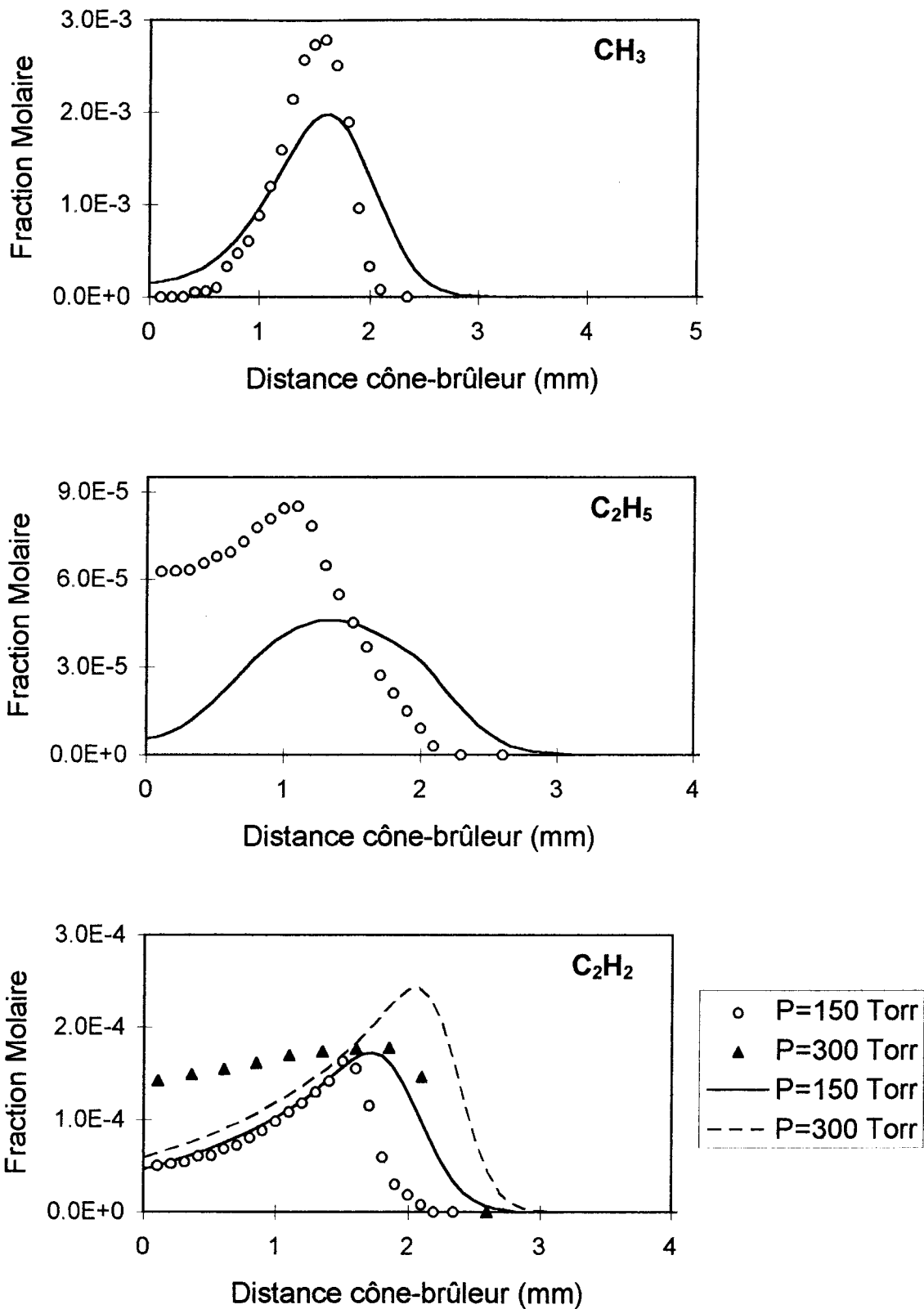


Figure V-48: Comparaison des profils de fraction molaire de CH_3 , C_2H_5 et C_2H_2 , expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 150 Torr et 300 Torr.

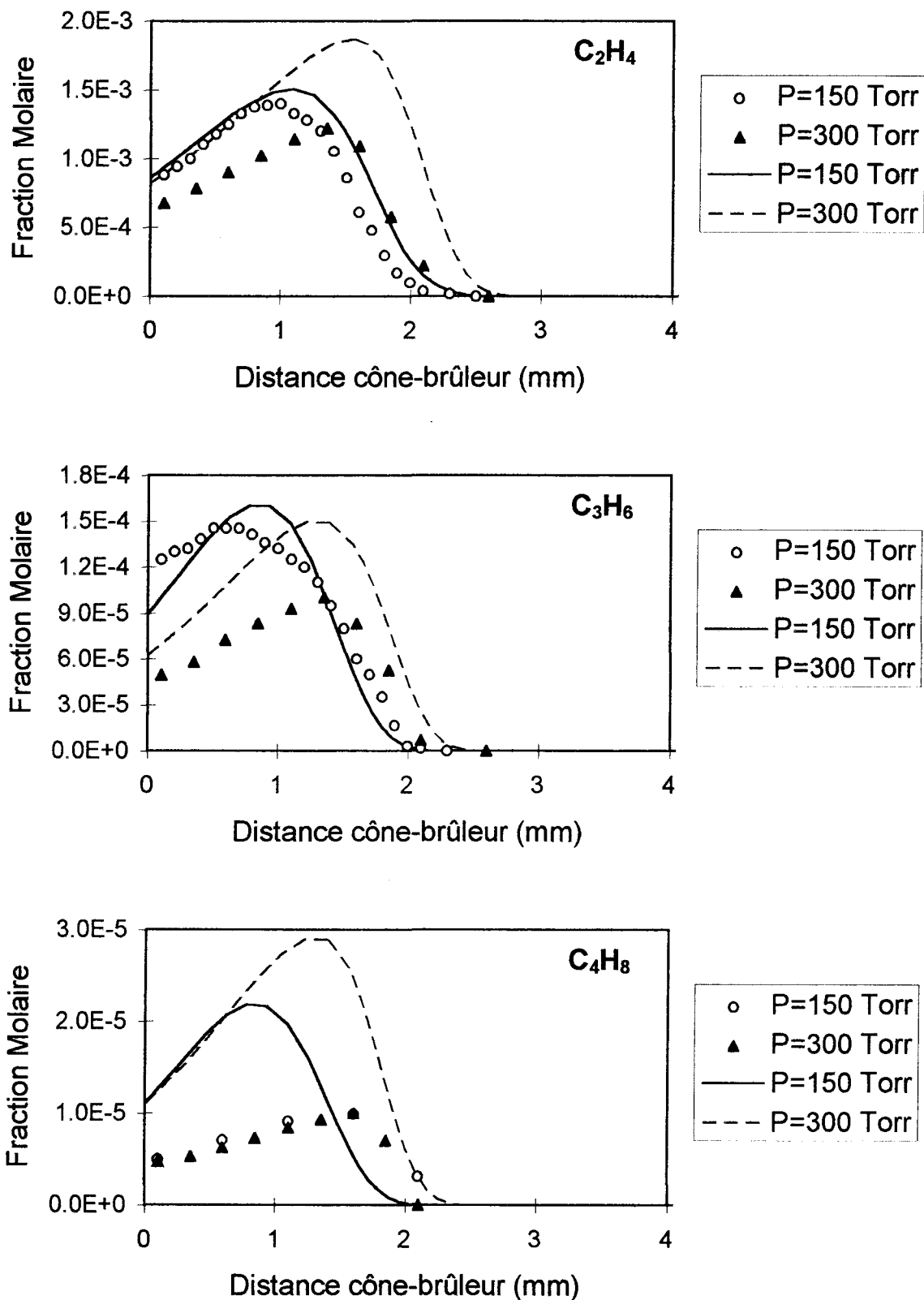


Figure V-49: Comparaison des profils de fraction molaire de C₂H₄, C₃H₆ et C₄H₈ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 150 et 300 Torr.

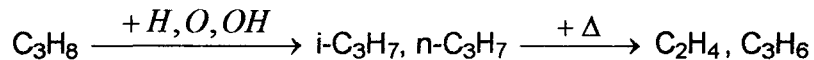
CONCLUSION

La validation et l'analyse du mécanisme chimique détaillé *gdf.kin* ont été faites par comparaison entre l'expérience et la modélisation dans le cas des profils de fraction molaire des espèces stables et réactives détectées. Les observations expérimentales sont bien reproduites par le modèle pour la majorité des espèces analysées dans nos conditions de flamme. En particulier on constate que, expérimentalement et dans le cas du modèle, les alcanes (C_2H_6 , C_3H_8 , *n* et *i*- C_4H_{10} , *n* et *i*- C_5H_{12} , *n*- C_6H_{14}) autres que le méthane présents dans le combustible jouent un rôle important sur les intermédiaires hydrocarbonés en C1, C2 et C3 : c'est l'effet le plus important créé par les alcanes, présents dans la composition du gaz naturel, sur la combustion du méthane. On peut en conclure que le méthane, à lui tout seul, ne peut plus être considéré comme le modèle représentatif du gaz naturel : la présence dans sa composition des alcanes en C2 jusque C6 crée une augmentation importante des intermédiaires CH_3 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_2 et C_3H_6 qui sont des espèces clés dans les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures.

L'analyse des voies réactionnelles principales du mécanisme *gdf.kin* a permis de dégager les schémas de combustion du méthane et des mélanges stoechiométriques complexes CH_4/C_2H_6 , $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ et $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/C_4H_{10}/C_5H_{12}/C_6H_{14}$ (gaz naturel). Dans le cas d'une flamme de gaz naturel l'analyse a également été effectuée en fonction de la richesse et de la pression d'étude de la flamme.

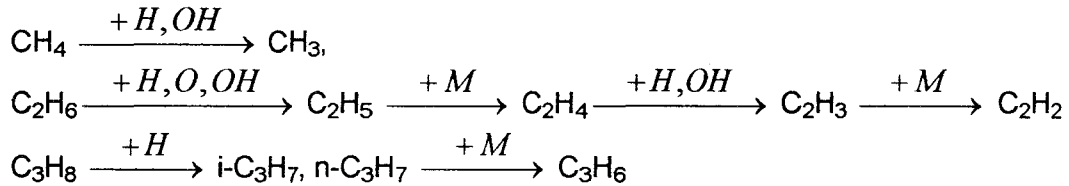
L'éthane joue le rôle principal sur la combustion du méthane, d'une part parce qu'il est présent en quantité plus importante que les autres alcanes, mais aussi grâce à une augmentation importante des vitesses de consommation de C_2H_6 par H, O et OH qui conduisent à la formation de C_2H_5 . La combustion du méthane est alors initiée par le radical éthyle C_2H_5 , issu de l'oxydation préalable de C_2H_6 . Dans ces conditions les voies d'oxydation en C1 et C2 sont renforcées par les réactions principales de consommation de C_2H_5 , $C_2H_5 + M = C_2H_4 + H + M$ et $C_2H_5 + H = CH_3 + CH_3$, qui conduisent à la formation des radicaux méthyle et à l'éthylène C_2H_4 . L'éthylène formé en quantité plus importante est alors principalement consommé par O et OH selon les réactions $C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$ et $C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$; cette dernière voie réactionnelle crée des radicaux vinyle C_2H_3 qui sont responsables de l'augmentation de l'acétylène C_2H_2 observée.

La voie d'oxydation des hydrocarbures en C3 qui conduit au propène C₃H₆ est renforcée par l'augmentation du propane C₃H₈ dans les flammes. Dans le cas de la flamme de méthane/éthane, où le propane est un intermédiaire, la voie en C3 est renforcée par la recombinaison des radicaux méthyle et éthyle CH₃ + C₂H₅ → C₃H₈. Dans les flammes de méthane/éthane/propane et de gaz naturel c'est la présence du propane comme combustible qui a pour effet de promouvoir la voie en C3. Dans tous les cas le schéma cinétique



explique l'augmentation importante du propène lorsque le méthane est substitué.

L'étude en fonction de la richesse de la flamme de gaz naturel montre que la réactivité est maximale dans les conditions stoechiométriques et que les voies réactionnelles principales sont celles généralement rencontrées dans les mécanismes de combustion des hydrocarbures. L'augmentation des fractions molaires des intermédiaires hydrocarbonés stables (C₂H₄, C₂H₂, C₃H₆) et réactifs (CH₃, C₂H₅) avec la richesse s'explique par l'importance relative des voies réactionnelles suivantes



En milieu pauvre et stoechiométrique les voies d'oxydation par O et OH sont prépondérantes alors qu'en flamme riche c'est l'attaque par H qui est la plus importante.

L'analyse de la flamme de gaz naturel stoechiométrique à plus hautes pressions a permis de conforter la validation du modèle cinétique mis au point.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail de thèse était d'élargir le domaine de validité d'un mécanisme chimique de combustion du gaz naturel, disponible dans la littérature, à des conditions de flammes prémélangées laminaires plates à des températures comprises entre 500 et 1800 K mais à des pressions plus faibles ($0,053 \text{ atm} \leq P \leq 0,4 \text{ atm}$) et de développer ce mécanisme en prenant en compte la chimie d'oxydation des alcanes en C4, C5 et C6. Ce mécanisme de référence mis au point au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR, Orléans) rend compte de l'oxydation de mélanges synthétiques d'alcanes type gaz naturel en réacteur parfaitement agité entre 850 et 1300 K et à 1 et 10 atm : il comprend 65 espèces impliquées dans 453 réactions relatives à l'oxydation des alcanes en C1, C2 et C3.

Notre travail a consisté en une étude expérimentale détaillée suivie de la modélisation cinétique des flammes étudiées.

Nous avons d'abord étudié expérimentalement l'influence des alcanes supérieurs en C2 jusque C6 présents dans la composition du gaz naturel dans des flammes laminaires de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$, gaz naturel synthétique/ O_2/Ar stoechiométriques stabilisées à 0,053 atm. Nous avons ensuite étudié l'influence de la richesse de flammes de gaz naturel/ O_2/Ar ($\phi = 0,5; 1; 1,3; P = 0,106 \text{ atm}$) et l'influence de la pression ($0,053 \text{ atm} \leq P \leq 0,4 \text{ atm}$) dans une flamme de gaz naturel stoechiométrique. Les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces stables et réactives ont été obtenus en utilisant les techniques d'analyse de structure de flammes par couplage prélèvement par cône - faisceau moléculaire - spectrométrie de masse. Dans le cas de la flamme de gaz naturel stoechiométrique stabilisée à la plus haute pression, les profils des espèces stables ont été mesurés en utilisant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée au même dispositif expérimental de prélèvement. Les profils de température des différentes flammes ont été obtenus grâce à la technique du thermocouple recouvert en présence du cône de prélèvement.

Nous avons ensuite adapté et testé le mécanisme mis au point au LCSR dans nos conditions expérimentales en comparant la modélisation cinétique et l'expérience. Nous avons d'abord mis à jour les données cinétiques du mécanisme de référence en tenant compte de nos conditions expérimentales (basse pression) et des recommandations les plus récentes de la littérature. Ce mécanisme comprenant uniquement la chimie de combustion des alcanes en C1, C2 et C3, nous l'avons développé en considérant aussi la chimie des alcanes en C4, C5 et C6 présents dans la composition du gaz naturel: des schémas détaillés d'oxydation des isomères du butane et du pentane, et du n-hexane ont ensuite été ajoutés en prenant en compte nos observations expérimentales et les principales voies réactionnelles d'oxydation de haute température des alcanes supérieurs généralement considérées dans la littérature. Le mécanisme mis au point, appelé *gdf.kin*®, comprend 91 espèces chimiques impliquées dans 653 réactions élémentaires réversibles.

La validation et l'analyse du mécanisme chimique détaillé *gdf.kin* ont été faites par comparaison entre l'expérience et la modélisation dans le cas des profils de fraction molaire des espèces stables et réactives détectées. Les observations expérimentales sont bien reproduites par le modèle pour la majorité des espèces analysées dans nos conditions de flamme. En particulier on constate que, expérimentalement et dans le cas du modèle, les alcanes (C_2H_6 , C_3H_8 , n et i- C_4H_{10} , n et i- C_5H_{12} , n- C_6H_{14}) autres que le méthane présents dans le combustible jouent un rôle important sur les intermédiaires hydrocarbonés en C1, C2 et C3 : c'est l'effet le plus important créé par les alcanes, présents dans la composition du gaz naturel, sur la combustion du méthane. Le méthane, à lui seul, ou des mélanges méthane/éthane et méthane/éthane/propane ne peuvent donc plus être considérés comme les modèles représentatifs du gaz naturel : la présence dans sa composition des alcanes en C2 jusque C6 crée une augmentation importante des intermédiaires CH_3 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_2 et C_3H_6 qui sont des espèces clés dans les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures.

L'analyse des voies réactionnelles principales du mécanisme *gdf.kin* a permis de dégager les schémas de combustion du méthane et des mélanges stoechiométriques complexes CH_4/C_2H_6 , $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ et $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/C_4H_{10}/C_5H_{12}/C_6H_{14}$ (gaz naturel). On constate que c'est l'éthane qui joue le rôle principal, d'une part parce qu'il est présent en quantité plus importante que les autres alcanes, mais aussi par l'initiation de la combustion du méthane par le radical éthyle C_2H_5 issu de l'oxydation préalable de C_2H_6 .

Cependant des études complémentaires sont à envisager afin de vérifier la validité du mécanisme gdf.kin dans d'autres conditions expérimentales telles que des délais d'auto-inflammation, des vitesses de flammes ou des profils d'évolution d'espèces dans des conditions d'oxydation différentes en réacteur parfaitement agité (températures intermédiaires, haute pression) telles que celles étudiées initialement au LCSR.

D'autre part une réduction du mécanisme gdf.kin pourrait être envisagée afin de pouvoir introduire le modèle cinétique dans code de modélisation multidimensionnel de brûleur ou de chaudière domestique par exemple.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Allara D. L., Shaw R. (1980). "A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules". *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, vol. 9, N° 3.

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

Andrews G.E., Bradley D. (1973). "Determination of burning velocity by double ignition in a closed vessel". *Combustion and Flame*, vol. 20, pp. 77-89.

Baldwin R.R., Bennett J.P., Walker R.W. (1977). "Rate constants for elementary steps in hydrocarbon oxidation". Sixteenth (International) Symposium on Combustion, The Combustion Institute, pp. 1041-1051.

Baldwin R.R., Walker R.W. (1979). "Rate constants for hydrogen and oxygen atoms and OH radicals + alkanes". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, vol. 75, p. 140.

Baldwin R.R., Walker R.W. (1981). "Elementary reactions in the oxidation of alkenes". Eighteenth (International) Symposium on Combustion, The Combustion Institute, pp. 819-829.

Bastin E. (1989). "Etude du mécanisme de formation des particules de suie dans des flammes $C_2H_2/O_2/Ar$ ". Thèse de doctorat de l'Université de Paris IV.

Bechtel J.H., Blint R.J., Dasch C.J., Weinberger D.A.(1981)."Atmospheric pressure and premixed hydrocarbon-air flames. Theory and experiment". *Combustion and Flame*, vol. 42, pp. 197-213.

Bellimam M.A (1992). "Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation des hydrocarbures supérieurs: le n-pentane, le néo-pentane et l'iso-octane". Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.

Bernstein J.S., Fein A., Choi J.B., Cool T.A., Sausa R.C., Howard S.L., Locke R.J., Miziolek A.W. (1993). "Laser-based flame species profile measurements: a comparison with flame model predictions". *Combustion and Flame*, vol. 92, pp. 85-105.

Bier K., Schmidt B. (1961).; *Z. Angew. Physical*, 13, p. 493.

Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F. (1974). "Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetic of reactions in flames. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes". *Combustion and Flame*, vol. 23, pp. 73-82.

Biordi J.C. (1977). "Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames". *Progress in Energy Combustion Science*, vol. 3, p. 151.

Bittner J.D. (1981). "A molecular beam mass spectrometry study of fuel-rich and sooting benzene-oxygen flames". Thèse de Doctorat de l'Institut de Technologies du Massachusset.

Bradley J.N., West K.O. (1976). "Single-pulse shock tube studies of hydrocarbon pyrolysis. Part 6. The pyrolysis of isobutene". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol.72, p.558.

Brion L. (1997). "Modélisation en chimie détaillée des flammes laminaires de brûleurs domestiques". Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Paris.

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

Burcat A., Crossley R.W., Scheller K., Skinner G.B. (1972). "Shock tube investigation of ignition in ethane-oxygen-argon mixtures". *Combustion and Fame*, vol. 18, pp. 115-123 .

Chakir A., Cathonnet M., Boettner J.C., Gaillard F. (1988)." Kinetic study of 1-butene oxidation in a jet stirred flow reactor". *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 873-881.

Chakir A., Cathonnet M., Boettner J.C. et Gaillard F. (1989). "Kinetic study of n-butane oxidation". *Combustion Science and Technology*, vol. 65, pp. 207-230.

Chakir A., Bellimam M., Boettner J.C. et Cathonnet M. (1992). "Kinetics Study of n-heptane oxidation". *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 24, pp. 385-410.

Cohen N., Westberg K.R. (1986). "The use of transition-state theory to extrapolate rate coefficients for reactions of O atoms with alkanes". *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 18, p. 99.

Cohen N. (1991). "Are rate coefficients additive? Revised transition state theory calculations for OH + alkane reactions". *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 23, pp. 397-417.

Cowart J.S., Keck J.C., Heywood J.B., Westbrook C.K et Pitz W.J. (1989). "Comparison of engine knock predictions using a fully-detailed and a reduced chemical kinetic mechanism". Report Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-102147.

Crosley R. W., Dorko E.A., Sheller K., Burcat A. (1972). "The effect of higher alkanes on the ignition of methane-oxygen-argon mixtures in shock waves". *Combustion and Flame*, vol. 19, p. 373-378.

Crunelle B. (1995). "Etude de flammes basse pression de méthane et d'éthane par couplage faisceau moléculaire - spectrométrie de masse avec ionisation par impact électronique ou multiphotonique, et par modélisation". Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Crunelle B. (1996). " Kinetics of low pressure premixed CH₄/O₂/Ar and C₂H₆/O₂/Ar flames". *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, vol. 105, n°9, pp. 491-499.

Crunelle B., Surdyk D., Pauwels J.F., Sochet L.R. (1997). "Experimental study of low-pressure premixed methane and ethane flames by molecular beam sampling and mass spectrometry analysis". *Journal de Chimie Physique*, vol. 94, pp. 433-459.

Dagaut P., Boettner J.C., Cathonnet M., Gaillard F. (1987). "Kinetic modeling of propane oxidation". *Combustion Science and Technology*, vol. 56, pp. 23-63.

Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C., (1990). Propyne oxidation: A kinetic modeling study". *Combustion Science and Technology*, vol. 71, p. 111.

Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C., (1991). "Kinetic of ethane oxidation". International Journal of Chemical Kinetics, vol. 23, p. 437.

Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C., (1992). "Kinetic modeling of propane oxidation and pyrolysis". International Journal of Chemical Kinetics, vol. 24, pp. 813-837.

Dean A.M. (1985). "Predictions of pressure and temperature effects upon radical addition and recombination reactions". Journal of Physical Chemistry, vol. 89, pp. 4600-4608.

De Soete G. G. (1989). "Effets des oxydes d'azote sur la santé humaine et sur le milieu naturel". Revue Générale de Thermique.

Douté C. (1995). "Cinétique de combustion d'hydrocarbures lourds. Etude expérimentale et modélisation de la structure de flammes de n-heptane et d'iso-octane". Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.

Dushman S. (1962). Scientific Foundations of Vacuum Technique, 2^{ème} édition. Lafferty, J.M., Ed., p. 80.

Egolfopoulos F.N., Cho P., Law C.K. (1989). "Laminar flame speeds of methane-air mixtures under reduced and elevated pressures." Combustion and Flame, vol. 76, pp. 375-391.

Egolfopoulos F.N., Zhu D.L., Law C.K. (1990). "Experimental and numerical determination of laminar flame speeds : mixtures of C2-hydrocarbons with oxygen and nitrogen". Twenty-Third (International) Symposium on Combustion, The Combustion Institute, pp. 471-478.

Eubank C.S., Rabinowitz M.J., Gardiner Jr W.C., Zellner R.E. (1981). "Shock-initiated ignition of natural gas-air mixtures". Eighteenth (international) Symposium on combustion, The Combustion Institute, pp. 1767-1773.

Foelsche R.O, Keen J.M. et Solomon W.C. (1993). "Reaction Kinetics and Computational Results", University of Illinois Report No AAE9307, UIL93-0507.

Frenklach M. et Bornside D.E. (1984). "Shock initiated ignition in methane - propane mixtures". Combustion and Flame, vol. 56, pp. 1-27.

Frenklach M., Wang Hai, Rabinowitz M. J. (1992). "Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method. Combustion of methane". *Progress Energy Combustion Science*, vol. 18, pp. 47-73.

Fristrom R.M., Prescott R., Grunfelder C. (1957). *Combustion and Flame*, vol. 1, p. 102.

Gilbert M. (1956). "The influence of pressure on flame speed". Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 75.

GRI-Mech 2.11: Bowman C.T., Hanson R.K., Davidson D.F., Gardiner W.C. Jr., Lissianski V., Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Goldenberg M., http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.

Günther R., Janisch G. (1971). *Chemie Ing. Techn.*, vol. 43, p. 975.

Günther R., Janisch G. (1972). "Measurements of burning velocity in a flat flame front" *Combustion and Flame*, vol. 19, pp. 49-53.

Hennessy R.J., Robinson C., Smith D.B. (1986). "A comparative study of methane and ethane flame chemistry by experiment and detailed modelling". Twenty-First (International) Symposium on Combustion, The Combustion Institute, pp. 761-772.

Herron J.T. (1988). "Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen O (3P) with saturated organics compounds in the gas phase". *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, vol. 17, p. 967.

Higgin R.M.R., Williams A. (1969). "A shock tube investigation of the ignition of lean methane and n-butane mixtures with argon". Twelfth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 579-587.

Hill P.G., Hung J. (1988). "Laminar burning velocities of stoichiometric mixtures of methane with propane and ethane additives". *Combustion Science and Technology*, vol. 60, pp. 7-30.

Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., (1954). *Molecular Theory of gases and liquids.* John Wiley and Sons, Inc., New York.

Hoyermann K. (1979). "Primary products of elementary reactions in hydrocarbon oxidation". Habilitationsschrift, Göttingen.

Huie R.E., Herron J.T. (1975). "Reactions of atomic oxygen (O 3P) with organic compounds". Progress in Reaction Kinetics, vol. 8, Part1, p. 1.

Jachimowski C.J., (1984). "Chemical kinetic reaction mechanism for the combustion of propane". Combustion and Flame, vol. 55, pp. 213-224.

Janaf Thermochemical Tables (1971). 2nd Edition Stull D.R., Prophet H., National Bureau of standards, Washington, D.C.

Jost W. (1946). Explosion and Combustion Processes in Gases, p. 45. Mc Graw-Hill: New York.

Kassel L.S. (1928). Journal of Physical Chemistry, vol. 32, p. 225 et 1065.

Kee R.J., Dixon-Lewis G., Warnatz J., Coltrin M.E., Miller J.A. (1986). A fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas Phase Multicomponent Transport Properties, Sand86-8246B UC-32 report.

Kent J.H. (1970). "A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples". Combustion and Flame, vol. 14, p. 279.

Kerr J.A. (1972). "Evaluated kinetic data on gas phase addition reactions: reactions of atoms and radicals with alkanes, alkynes and aromatic compounds". Butterworths, London.

Knuth E. L. (1995). "Composition distortion in MBMS sampling". Combustion and Flame, 103, p. 171.

Lamoureux N. (1995). "Propriétés explosives des mélanges à base d'hydrocarbures légers et de gaz naturel. Analyse de la propagation des flammes de ces mélanges en présence d'obstacles répétés". Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.

Lazzara C.P, Biordi J.C., Papp J.F. (1973). "Concentration profiles for radical species in a methane-oxygen-argon flame". Combustion and Flame, vol. 21, pp. 371-382.

Leung K.M., Lindstedt R.P. (1995). "Detailed kinetic modeling of C1-C3 alkane diffusion flames". *Combustion and Flame*, vol. 102, pp. 129-160.

Lindemann F.A. (1922). *Trans Faraday Soc.*, vol. 17, p. 598.

Lindon R. (1968). *Brennstoff Wärme Kraft*, vol. 20, p. 8.

Lindstedt R.P., Maurice L.Q. (1995). "Detailed kinetic modelling of n-heptane combustion". *Combustion Science and Technology*, vol. 107, pp. 317-353.

Lifshitz A., Scheller K., Burcat A. (1971). "Shock-Tube investigation of ignition in methane-oxygen-argon mixtures". *Combustion and Flame*, vol. 16, pp. 311-321.

Mahnen G. (1973). "Contribution à l'étude du mécanisme de déflagrations: flammes éthylène-oxygène." Thèse de doctorat de l'Université Catholique de Louvain.

Marcus R.A. (1922). *Journal of Chemical Physics*, vol. 20, p. 359.

Miller J.A., Mitchell R.E., Smooke M.D., Kee R.J. (1982). "Toward a comprehensive chemical kinetic mechanism for the oxidation of acetylene: comparison of model predictions with results from flame and shock tube experiments". *Nineteenth Symposium (International) on Combustion*, The combustion Institute, pp. 181-196.

Miller J.A., Volponi J.V., Durant J.L. Jr, Goldsmith J.E.M, Fisk G.A., Kee R.J. (1990). "The structure and reaction mechanism of rich, non-sooting C₂H₂/O₂/Ar flames" *Twenty-Third (International) Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 187-194.

NIST Standard Chemical Kinetic Reference Data, Version 6, Gaithersburg, MD (1994).

Pauwels J.F. (1990). "Etude expérimentale et modélisation de flammes de prémélange CH₃OH-air. Influence de H₂S". Thèse d'état de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Peeters J., Mahnen G. (1973). *First European Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p. 53.

Pitz W.J., Westbrook C.K., Proscia W.M., Dryer F.L. (1984). "Comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of n-butane". Twentieth (International) Symposium on Combustion, The Combustion Institute, pp. 831-843.

Pitz W.J., Westbrook C.K. (1986). "Chemical kinetics of the high pressure oxidation of n-butane and its relation to engine knock". Combustion and Flame, vol. 63, pp. 113-133.

Reed S.B., Mineur J., McNaughton J.P. (1971). J. Inst. Fuel, vol. 44, p. 149.

Refael S., Sher E. (1989). "Reaction kinetics of hydrogen-enriched methane-air and propane-air flames". Combustion and Flame, vol. 78, pp. 326-338.

Rice O.K., Ramsperger H.C. (1927 a). Journal of American Chemical Society, vol. 49, p. 1617.

Rice O.K., Ramsperger H.C. (1927 b). Journal of American Chemical Society, vol. 50, p. 1927

Ritter E.R., Bozzelli J.W. (1994). "Therm: Thermo Estimation for Radical and Molecules". revision 4.5.

Rojey A., Durand B., Jaffret C. "Le Gaz Naturel - Production - Traitement - Transport" Publications de l'Institut Français du pétrole.

Scholte T.G., Vaags P.B. (1959). Combustion and Flame, vol. 3, p. 495.

Sloane T.M., (1992). "Ignition and flame propagation modeling with an improved propane oxidation mechanism". Combustion Science and Technology, vol. 83, pp. 77-96.

Smith F.A. (1937). Chemical Review, vol. 21, p. 389.

Spadaccini L.J., Colket M.B. (1994). "Ignition delay characteristics of methane fuels". Progress in Energy and Combustion Science, vol. 20, pp. 431-460.

Tan Y. (1994). "Cinétique de combustion du gaz naturel : Etude expérimentale et modélisation". Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris VI.

Tan Y., Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C., (1994). "Acetylene oxidation in a JSR from 1 to 10 Atm and comprehensive kinetic modeling". *Combustion Science and Technology*, vol. 102, pp. 21-55.

Troe J. (1974). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 78, p. 478.

Tsang W. (1973). "Pyrolysis of 2,4-Dimethylhexene-1 and stability of isobutenyl radicals". *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 5, p. 29.

Tsang W. (1978a). "Thermal decomposition of cyclopentane and related compounds". *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 10, p. 599.

Tsang W. (1978b). "Thermal stability of cyclohexane and 1-hexene". *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 10, p. 1119.

Tsang W., Walker J.A. (1989). "Mechanism and rate constants for the reactions of hydrogen atoms with isobutene at high temperatures". *Twenty-second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, p. 1015.

Tsang W. (1990). "Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 4: Isobutane". *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, vol. 19, N° 1, pp. 1-68.

Tsang W. (1991). "Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part V: Propene". *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, vol. 20, N° 2, pp. 221-273.

Tsuboi T., Wagner H.G. (1974). "Homogeneous thermal oxidation of methane in reflected shock waves". *Fifteenth (International) Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p. 883.

Vandooren J., Balakhin V.P., Van Tiggelen P.J. (1981). *Archivum Combustionis.*, vol. 1, N° 3/4, p. 239.

Vandooren J., Branch M.C., Van Tiggelen P.J. (1992). "Comparisons of the structure of stoichiometric CH₄-N₂O-Ar and CH₄-O₂-Ar flames by molecular beam sampling and mass spectrometry analysis". *Combustion and Flame*, vol.90, pp.247-258.

Volponi J.V., Branch M.C. (1992). "Flame structure of C₂H₂/O₂-argon and C₂H₂-NO₂-argon laminar premixed flames". Twenty-Fourth (International) Symposium on Combustion, The Combustion Institute, pp 823-831.

Wagner H.W., Bonne U., Grever T. (1960). Zeitschrift für Physicalische Chemie, Frankfurt/Main, 26, p. 93.

Walker R.W. (1975). "A critical survey of rate constants for reactions in gas-phase hydrocarbon oxidation. Reaction kinetics, Specialist Periodical Report, (The Chemical Society, Ed.), London, vol. 1, p. 161.

Walker R.W. (1985). "Temperature coefficients for reactions of OH radicals with alkanes between 300 and 1000K". International Journal of Chemical Kinetics, vol. 17, p. 573.

Walravens B. (1993). "Etude cinétique comparative de la combustion du n-butane et de l'iso-butane dans les flammes". Thèse de Doctorat de l'Université Catholique de Louvain.

Warnatz J. (1981). "The structure of laminar alkane, alkene, and acetylene flames". Eighteenth (International) Symposium on Combustion, p369.

Warnatz J., Bockorn H., Möser A., Wenz H. W. (1982). "Experimental investigations and computational simulation of acetylene-oxygen flames from near stoichiometric to sooting conditions". Nineteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 197-209.

Warnatz J. (1983). "The mechanism of high temperature combustion of propane and butane". Combustion Science and Technology, vol. 34, pp. 177-200.

Warnatz J. (1984). "Chemistry of high temperature combustion of alkanes up to octane". Twentieth (International) Symposium on Combustion, The Combustion Institute, pp. 845-856.

Warnatz J. (1992). "Resolution of gas phase and surface combustion chemistry into elementary reactions". Twenty-fourth (international) Symposium on Combustion, The Combustion Institute, pp. 553-579.

Weissman M., Benson S.W. (1984). "Pyrolysis of methyl chloride, a pathway in the chlorine-catalyzed polymerization of methane". *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 16, p. 307.

Westbrook C.K., Dryer F. L. (1980). "Prediction of laminar flame properties of methanol-air mixtures". *Combustion and Flame*, vol.37, pp.171-192.

Westbrook C.K., Dryer F. L. (1981). "Chemical kinetics and modeling of combustion processes" Eighteenth Symposium on Combustion, p. 749.

Westbrook C.K., Dryer F.L., Schug K.P., (1983). *Combustion and Flame*, vol. 52, p.299.

Westbrook C.K., Pitz W.J., Brezinsky K., Dryer F.L., Axelsson E.I., (1986). Lawrence Livermore, Nat. Lab. Res. Rep., UCRL-94449.

Westbrook C.K., Pitz W.J., Thornton M.M., Malte P.C. (1988 a). "A kinetic modeling study of n-pentane oxidation in a well-stirred reactor". *Combustion and Flame*, vol. 72, pp. 45-62.

Westbrook C.K., Pitz W.J., Warnatz J. (1988 b). "A detailed chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of iso-octane and n-heptane over an extended temperature range". Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 893.

Westmoreland P.R. (1986). Thèse, Chemical Engineering Department, M.I.T..

Zellner R., Niemitz K.J., Warnatz J., Gardiner W.C. Jr, Eubank C.S., Simmie J.M. (1981). *Prog. in Astro. and Aero.* vol. 88, p. 252.

ANNEXE A

*GENERALITES SUR LES BRULEURS
DOMESTIQUES*

ANNEXE A

Généralités sur les brûleurs domestiques

I. CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT D'UN BRULEUR

- | | |
|---|-------|
| I.1 - Limites d'inflammabilité du mélange combustible/air | p.300 |
| I.2 - Limites de stabilité de la flamme | p.301 |

II. DIFFERENTS TYPES DE BRULEUR

- | | |
|--|-------|
| II.1 - Brûleur à induction d'air atmosphérique | p.305 |
| II.2 - Brûleur à air soufflé | p.306 |



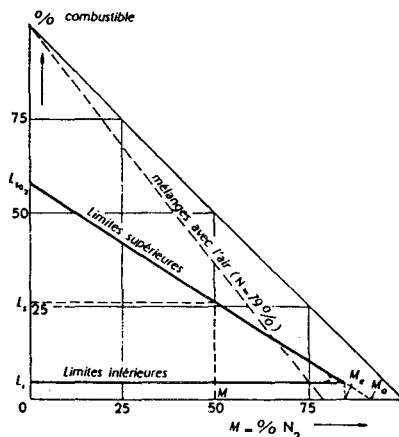
Près de la moitié du gaz naturel utilisé en France est consommé par voie thermique dans des équipements domestiques de chauffage ou de production d'eau chaude sanitaire. L'élément clé d'un tel appareil est avant tout le brûleur qui présente la particularité de développer des flammes laminaires partiellement prémélangées dans le cas des applications domestiques, et des flammes turbulentes prémélangées dans le cas des applications industrielles.

Un concepteur de brûleurs est principalement confronté à des combustibles gazeux brûlant dans l'air à pression atmosphérique. Les règles minimales à vérifier lors de la conception des brûleurs ont pour but d'assurer que le mélange air-gaz est correct, que l'allumage est contrôlé et fiable, que l'appareil fonctionne dans les meilleures conditions possibles de sécurité, que la plage de stabilité de la flamme réponde aux exigences de modulation de puissance recherchée et que les polluants (CO, NOx) soient émis en assez faible quantité (Brion, 1997).

I. CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT D'UN BRULEUR

I.1. - Limites d'inflammabilité du mélange combustible/air

Pour enflammer un mélange combustible-air, il faut porter un point du mélange à une température suffisante, appelée température d'inflammation du mélange, à l'aide d'un apport d'énergie (décharge électrique, flamme, étincelle) et réaliser ce mélange dans certaines proportions comprises entre des limites appelées limites d'inflammabilité du mélange (Figure A.1).



- L_{SO_2} : limite supérieure dans O_2 pur
- L_S : limite supérieure dans O_2 dilué
- L_i : limite inférieure dans O_2 dilué
- M : % en gaz inerte

Figure A.1: Représentation schématique du domaine d'inflammabilité

I.2 - Limites de stabilité de la flamme

Le brûleur permet de mettre en présence le gaz et le comburant (air ou oxygène) pour assurer la combustion qui se manifeste sous forme d'une flamme.

Lors du fonctionnement du brûleur, deux vitesses s'opposent :

- la **vitesse de propagation de la flamme**, ou **vitesse de combustion**, qui est la vitesse avec laquelle brûle le mélange réactif combustible-comburant.
- la **vitesse d'écoulement** ou vitesse de déplacement du mélange initial combustible-comburant à l'intérieur du brûleur.

Pour que le brûleur fonctionne normalement il faut que ces deux vitesses opposées s'annulent à la surface du brûleur.

On identifie principalement trois régimes de combustion pour lesquels le fonctionnement d'un brûleur n'est pas satisfaisant. Ces régimes sont représentés sur la Figure A.2, dans le diagramme de fonctionnement (qualitatif) d'un brûleur, en fonction du taux d'aération primaire (n) et du débit calorifique surfacique (P).

Le taux d'aération primaire n correspond à l'inverse de la richesse et il est défini par la relation : $n = \frac{\text{Débit volumique d'air réel}}{\text{Débit volumique d'air à la stoechiométrie}} = \frac{(D_v)_{\text{réel}}}{(D_v)_{\text{sto.}}}$ ramené au même volume de gaz combustible.

Le **débit calorifique surfacique Q** est le produit du pouvoir calorifique inférieur du gaz combustible par son débit volumique rapporté, sur la section de passage de sortie du mélange réactif :

$$Q = \frac{(D_v)_{\text{gaz}} \times \text{PCI}}{S}$$

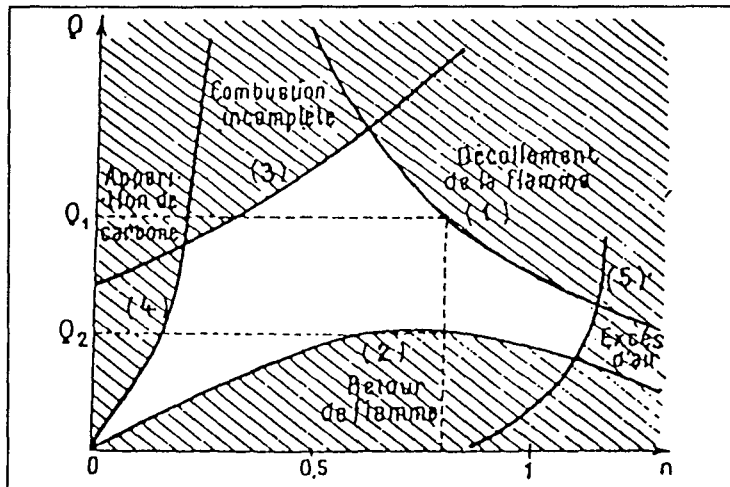


Figure A.2: Diagramme de fonctionnement d'un brûleur

Ces régimes de fonctionnement sont :

- le **décollement de flamme** (au-dessus de la courbe 1): lorsque le débit d'air primaire est élevé, lorsqu'on augmente le débit des gaz frais, la progression de l'écoulement n'est plus compensée par la vitesse de combustion.

- le **retour de flamme** (au-dessus de la courbe 2) apparaît lorsque le débit calorifique est trop faible; dans ce cas la vitesse de combustion est plus élevée que la vitesse d'écoulement.

- la **combustion incomplète** (au-dessus de la courbe 3) est obtenue pour des taux d'aération primaire trop faibles. Lorsque n est très faible (au-dessus de la courbe 4) il y a apparition de pointes jaunes (suies) dans la flamme.

La taille et la position des zones hachurées dépendent de la configuration du brûleur. Seule la zone blanche (non hachurée) correspond au bon fonctionnement du brûleur et en général le point de fonctionnement nominal du brûleur se situe à peu près au centre de cette zone (Brion, 1997).

La zone de bon fonctionnement du brûleur peut cependant être étendue en utilisant certains artifices de conception afin d'éviter le décollement de la flamme. Par exemple des petites flammes, appelées flammes pilotes, peuvent se trouver à proximité des flammes principales et évitent ainsi, par apport calorifique, le soufflage de la flamme (Figure A.3).

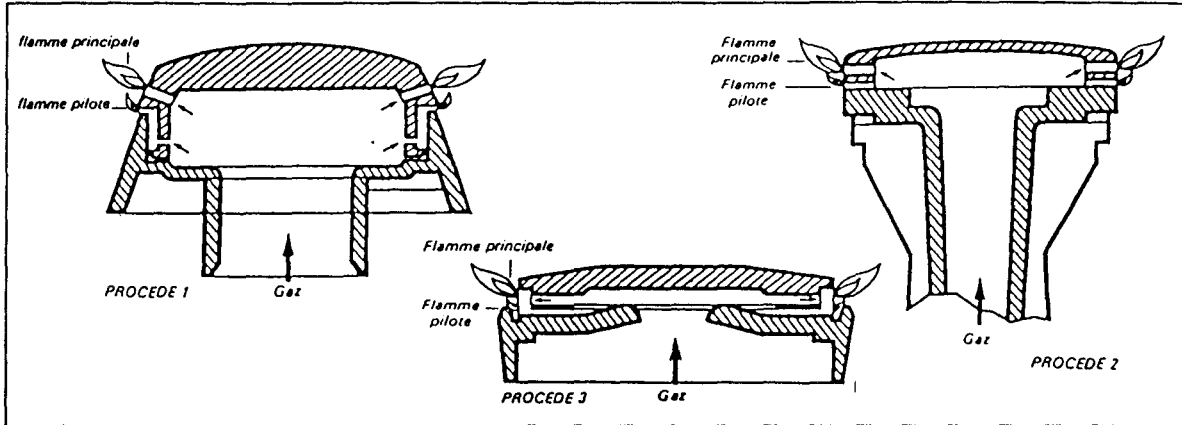


Figure A.3: Brûleur avec des flammes pilotes

D'autres procédés tels que le choix du matériau du brûleur, la taille des orifices de sortie ou l'absence d'air secondaire à la sortie du brûleur permettent également d'éviter le soufflage de la flamme. On peut aussi stabiliser la flamme par protection de la base de la flamme en ajoutant un déflecteur (Figure A.4) qui empêche la brusque arrivée de l'air secondaire et la formation de zones tourbillonnaires à la base de la flamme.

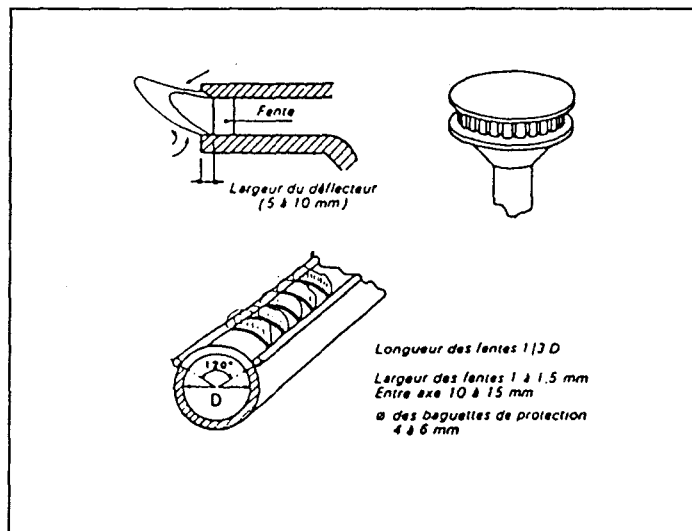


Figure A.4: Procédés évitant le retour de flamme

Pour éviter le retour de flamme, on peut par exemple diviser ou cloisonner la section de sortie du brûleur en plaçant une grille ou des lamelles de métal ondulé ou changer la taille des orifices de sortie (Figure A.5). En dessous d'un certain diamètre critique, la flamme est incapable de se propager en retour dans un orifice

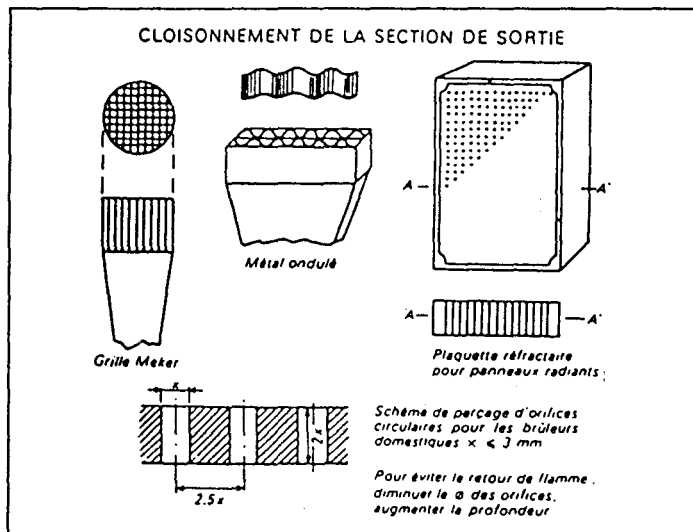


Figure A.5: Procédés évitant le soufflage de la flamme.

II. DIFFERENTS TYPES DE BRULEURS

Un brûleur domestique ou industriel est une enceinte contenant :

- un injecteur (tuyère) amenant le gaz sous pression,
- une arrivée d'air comburant,
- une tête de brûleur, percée d'orifices en nombre variable disposés de différentes façons selon l'emploi (rampes rectilignes, couronnes, ...)

Le mélange combustible-comburant peut se faire à l'intérieur du brûleur (brûleur à prémélange) ou à la sortie (brûleur à diffusion). L'air peut être soufflé sous pression ou simplement admis à la pression atmosphérique.

Les dispositifs les plus utilisés sur le plan industriel sont les mélangeurs à induction (Figure A.6). Ils comportent une chambre de mélange en forme de venturi (convergent suivi d'un divergent). Dans la zone de convergence, des orifices permettent à l'air atmosphérique de s'introduire. Le flux gazeux sous la pression du réseau, entraîne cet air grâce à la dépression du col du venturi. Le mélange se réalise dans le convergent. Le divergent diminue la vitesse d'écoulement, homogénéise le mélange gaz-air et amène la pression à la sortie à une valeur légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

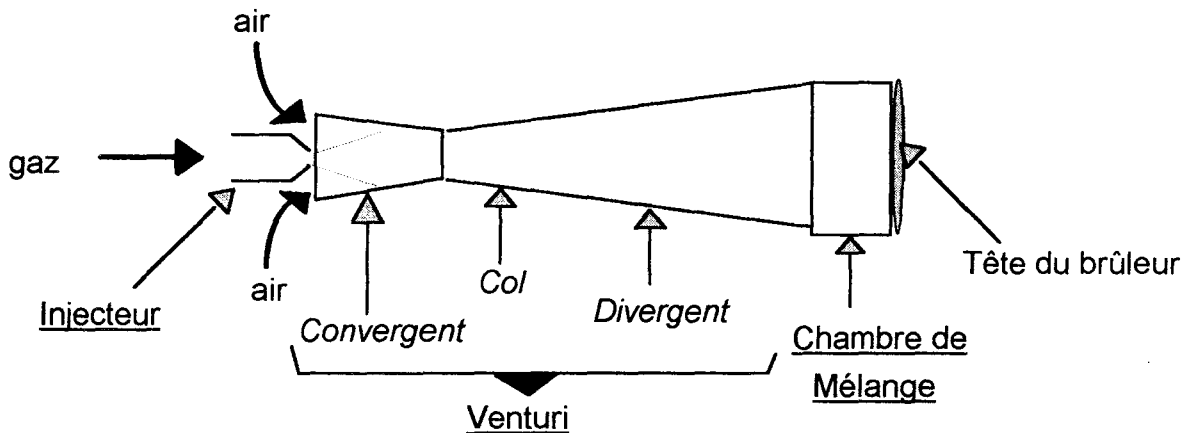


Figure A.6: Schéma d'un mélangeur à induction

II.1 - Brûleur à induction d'air atmosphérique

C'est généralement le cas des brûleurs de chaudières domestiques. Dans un brûleur à induction d'air atmosphérique, un jet de gaz prélève par induction de l'air à pression atmosphérique. Cet air participant au mélange avant combustion s'appelle air primaire. Le brûleur développe une flamme laminaire de prémélange partiel avec une aération dite secondaire qui arrive par diffusion pour participer à la combustion du mélange primaire. Ces brûleurs se présentent sous forme de rampes en forme de pipes, de rampes cylindriques perforées ou d'un cylindre monocorps à grille perforée (Figure A.7).

Le brûleur à induction d'air atmosphérique présente l'avantage d'un faible coût de fabrication et de maintenance, et d'une robustesse dans le temps.

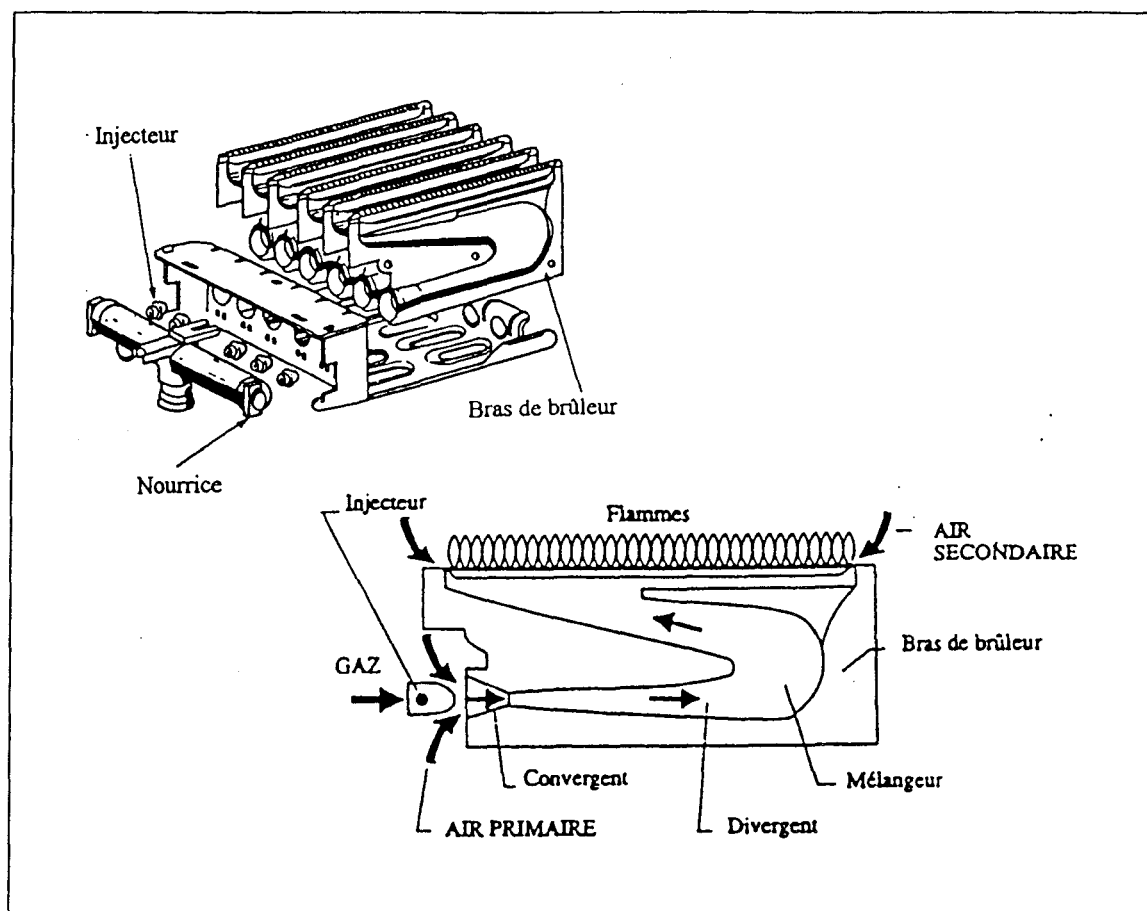


Figure A.7: Brûleur de chaudière domestique à induction atmosphérique.

II.2 - Brûleurs à air soufflé

Dans les brûleurs à air soufflé, l'air comburant est introduit sous pression grâce à un ventilateur. Cet air, contrôlé en débit et en pression, est associé au gaz à une pression voisine dans une chambre de mélange. Cette compression entraîne la combustion, dans un même volume, d'une grande masse de gaz et donne des flammes à très haute température (1700°C - 1800°C).

Le brûleur à air soufflé avec prémélange (Figure A.8) est très intéressant dans l'industrie car il présente une grande souplesse de fonctionnement et permet, contrairement aux équipements à induction atmosphérique, d'utiliser des taux d'aération supérieurs à un. En faisant varier les proportions du mélange (qui sont fonction des pressions d'alimentation), ce brûleur donne à volonté une flamme oxydante avec excès d'air, réductrice par manque d'air, ou neutre (Belakhowsky).

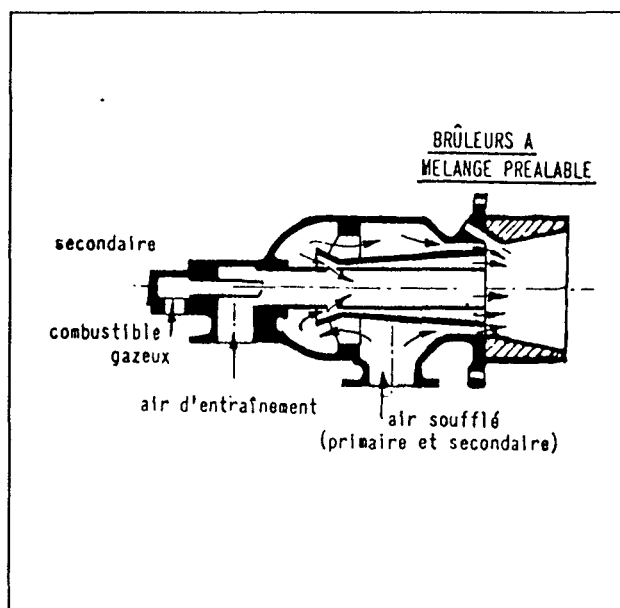


Figure A.8: Brûleur à air soufflé avec prémélange

Pour la mise au point des mécanismes liés à la cinétique chimique le processus est simplifié en travaillant avec des flammes prémélangées laminaires (non turbulente) et plates (monodimensionnelles). Dans ce cas nous utilisons un brûleur de laboratoire très simple dont un schéma est donné sur la Figure A.9.

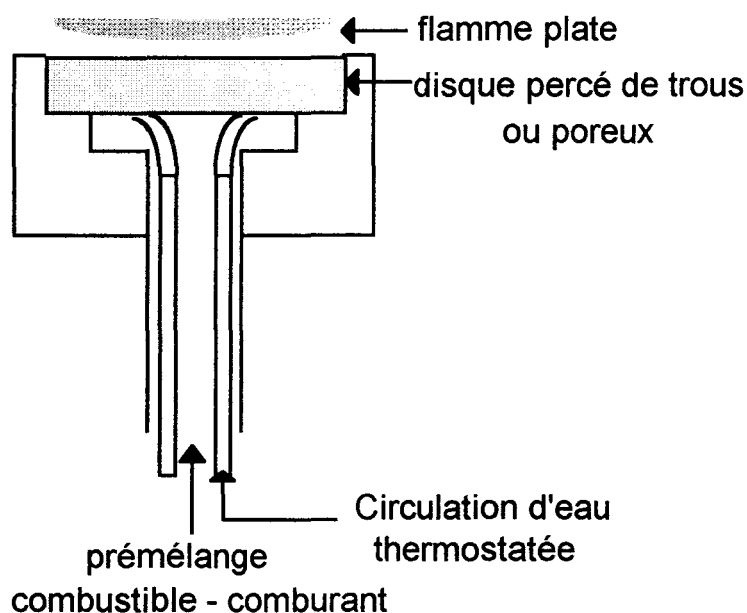


Figure A.9: Coupe d'un brûleur de prémélange à flamme plate de laboratoire

Liste des ouvrages consultés

- * **Borghi B., Destriau M.** "La combustion et les flammes". Editions Technip.
- * **Brion L. (1997).** "Modélisation en chimie détaillée des flammes laminaires de brûleurs domestiques". Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Paris.
- * "Guide de l'énergie dans l'industrie". Centre d'études et de recherche économiques sur l'énergie (1984).
- * **Belakhowsky S.** "Introduction aux combustibles et à la combustion".
- * **Perthuis E.** "La combustion industrielle". (Institut Français du Pétrole).
- * "Technologies des appareils d'utilisation du gaz". Document Gaz de France
- * **Rojey A., Durand B., Jaffret C.** "Le Gaz Naturel - Production - Traitement - Transport" Publications de l'Institut Français du Pétrole.
- * **Van Tiggelen A., Balaceanu J.C., Burger J., De Soete G., Sajus L., Salé B., Van Tiggelen P.J.** "Oxydations et Combustions". Tome 1 (1968). Publications de l'Institut Français du Pétrole.

ANNEXE B

FLAMME CH₄/C₂H₆/O₂/Ar

($\phi = 0,77$; $P = 40$ Torr).

Flamme Méthane-Ethane Richesse = 0,77	
CH ₄	6,81 10 ⁻²
C ₂ H ₆	6,86 10 ⁻³
O ₂	20,8 10 ⁻²
Ar	71,71 10 ⁻²

Fractions molaires initiales de la flamme méthane-éthane pauvre

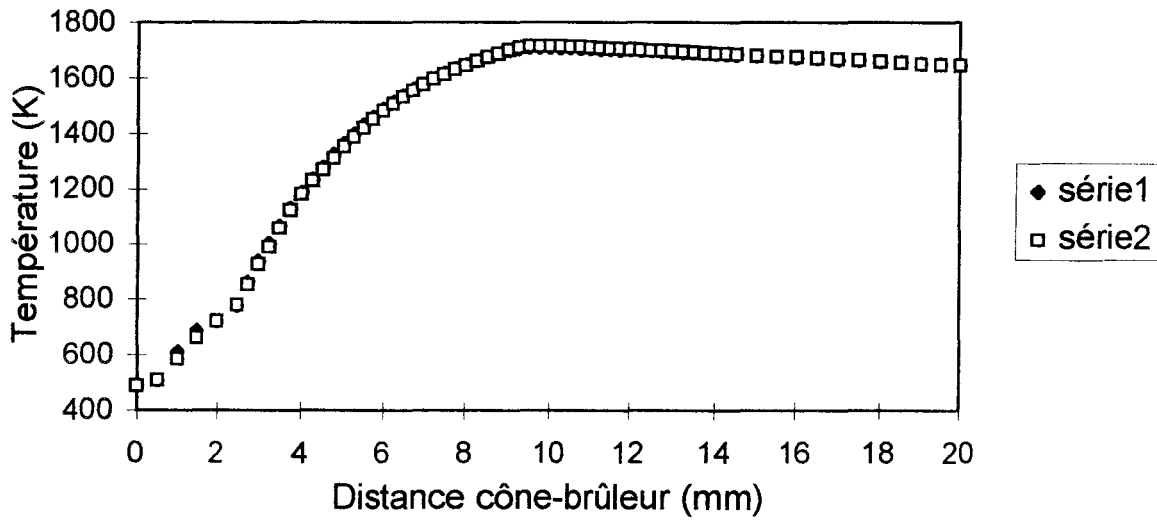


Figure B.1: Profils de température obtenus dans la flamme méthane/éthane pauvre.

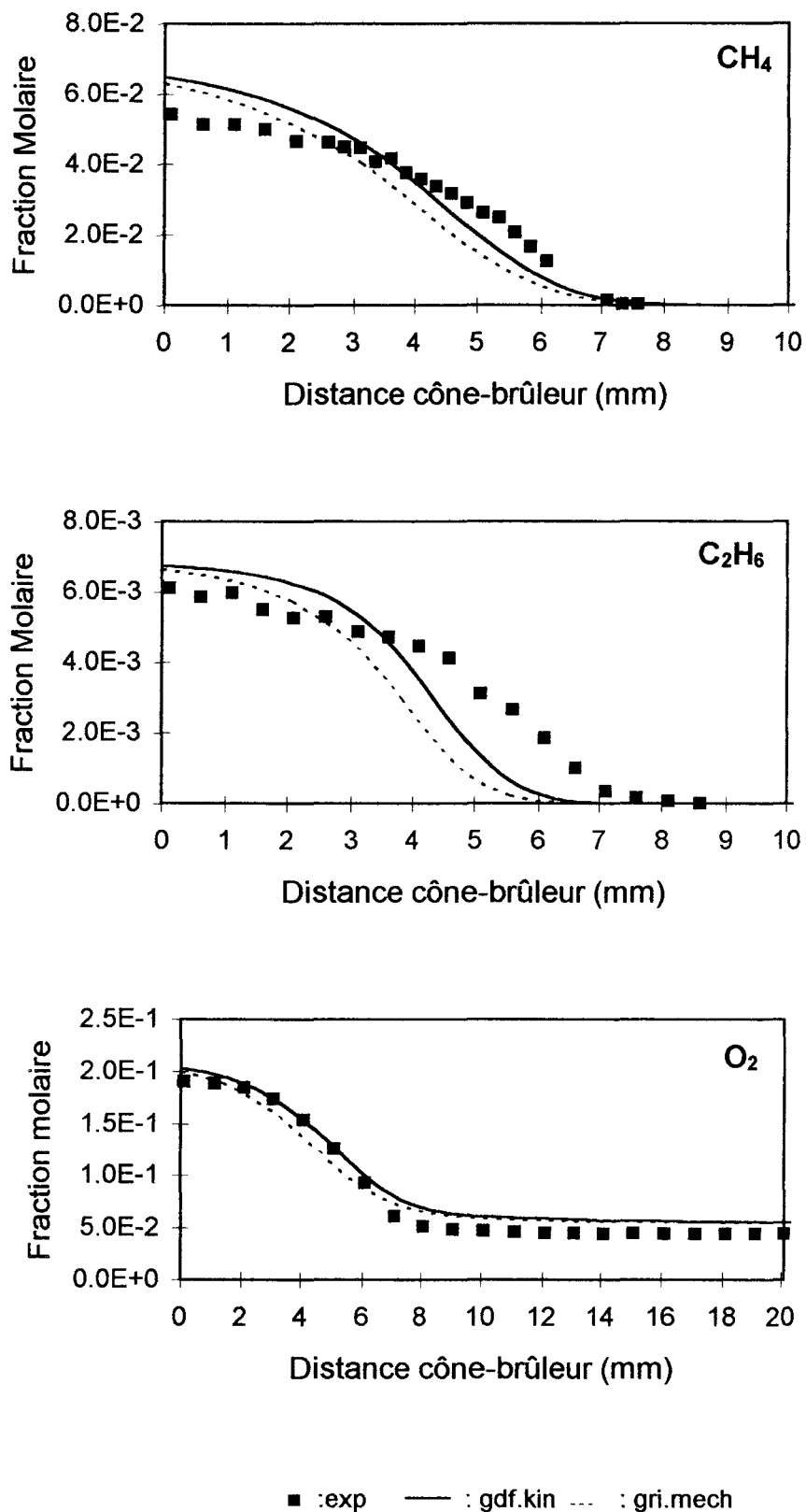


Figure B.2: Profils de fraction molaire de CH_4 , C_2H_6 et O_2 expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans la flamme méthane - éthane pauvre ($\phi = 0,77$, $P = 40$ Torr).

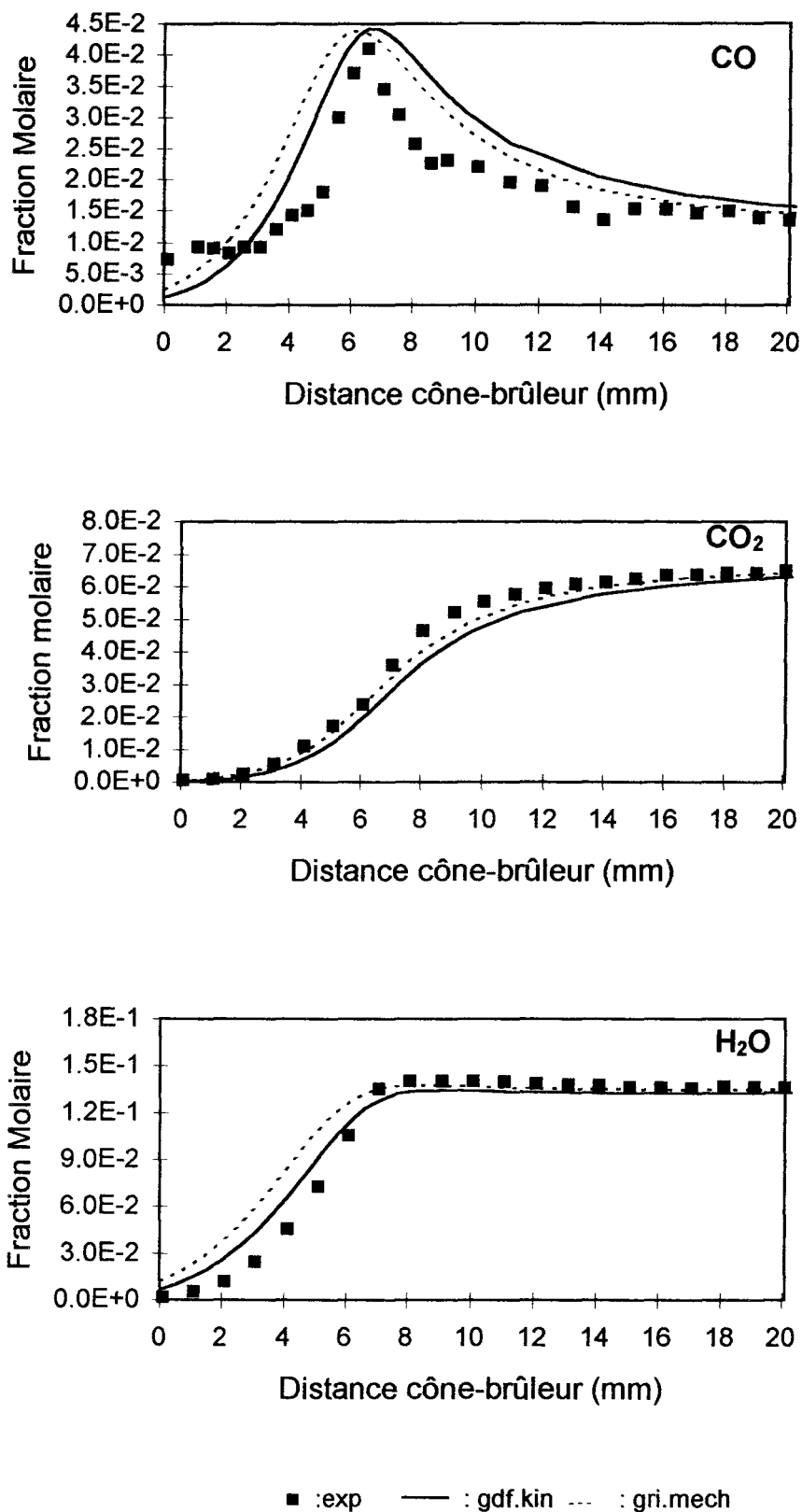


Figure B.3: Profils de fraction molaire de CO, CO₂, et H₂O expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans la flamme méthane - éthane pauvre ($\phi = 0,77$, $P = 40$ Torr).

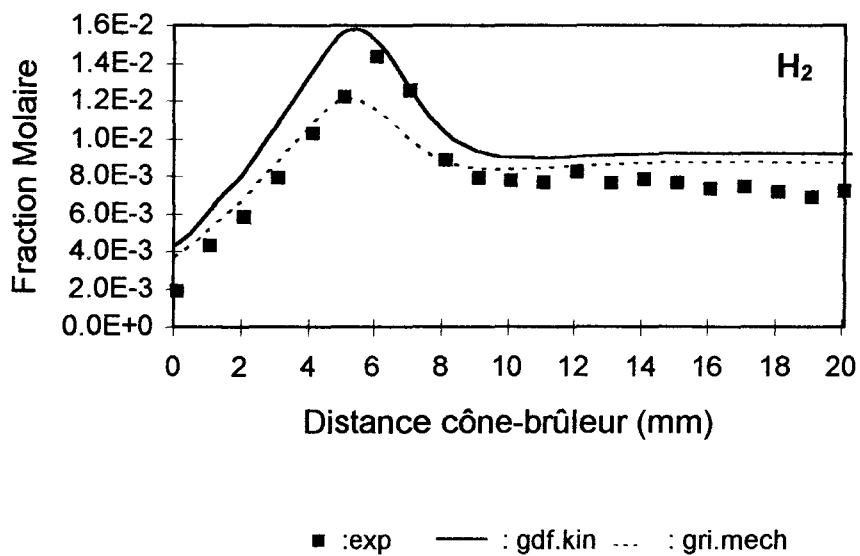
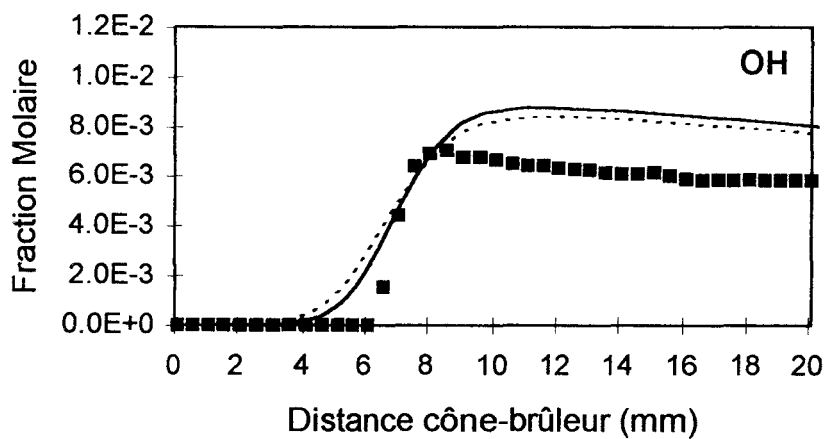
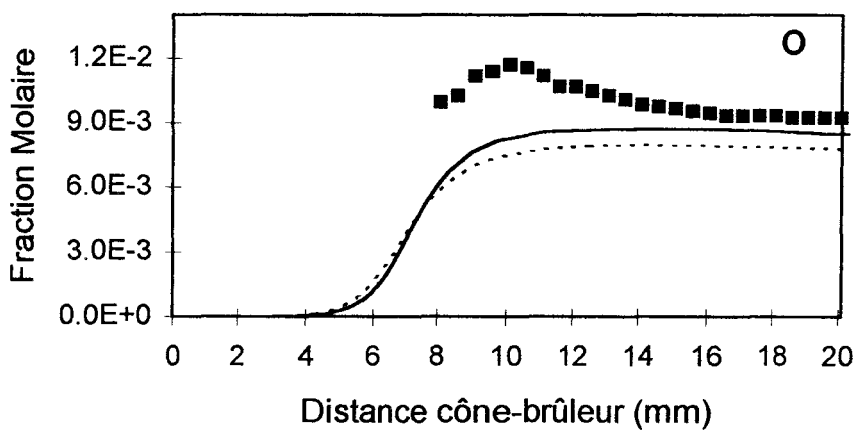
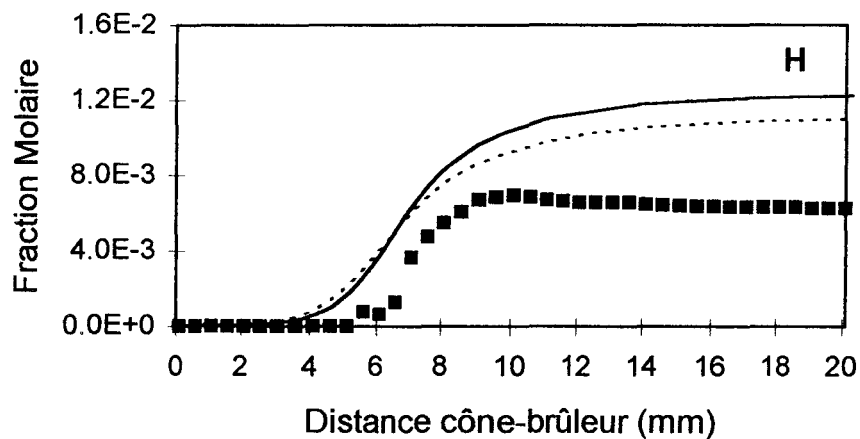


Figure B.4: Profils de fraction molaire de H₂ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans la flamme méthane - éthane pauvre ($\phi = 0,77$, $P = 40$ Torr).



■ :exp — : gdf.kin - - - : gri.mech

Figure B.5: Profils de fraction molaire de H, O et OH expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans la flamme méthane - éthane pauvre ($\phi = 0,77$, $P = 40$ Torr).

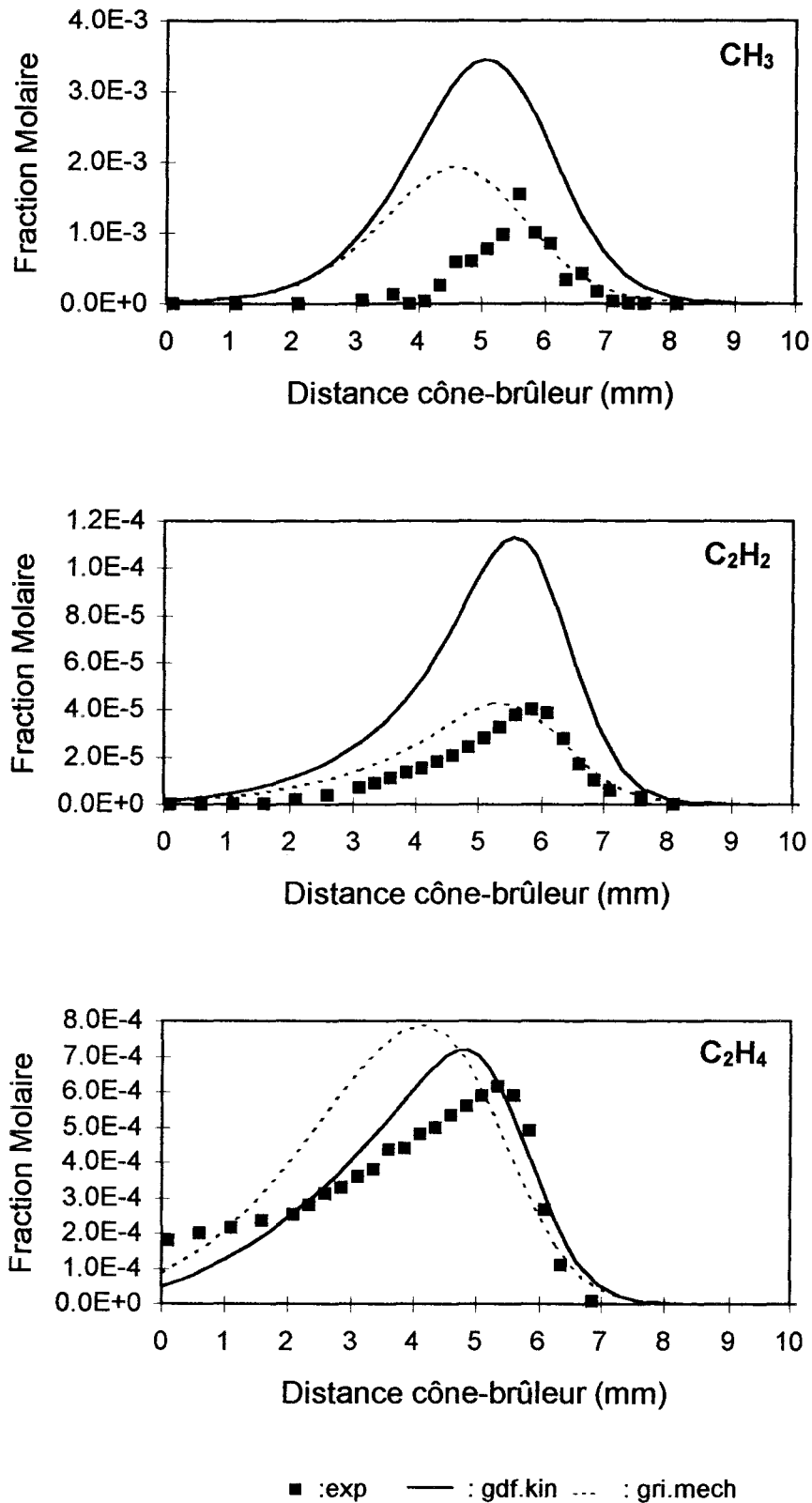


Figure B.6: Profils de fraction molaire de CH_3 , C_2H_2 et C_2H_4 expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans la flamme méthane - éthane pauvre ($\phi = 0,77$, $P = 40$ Torr).

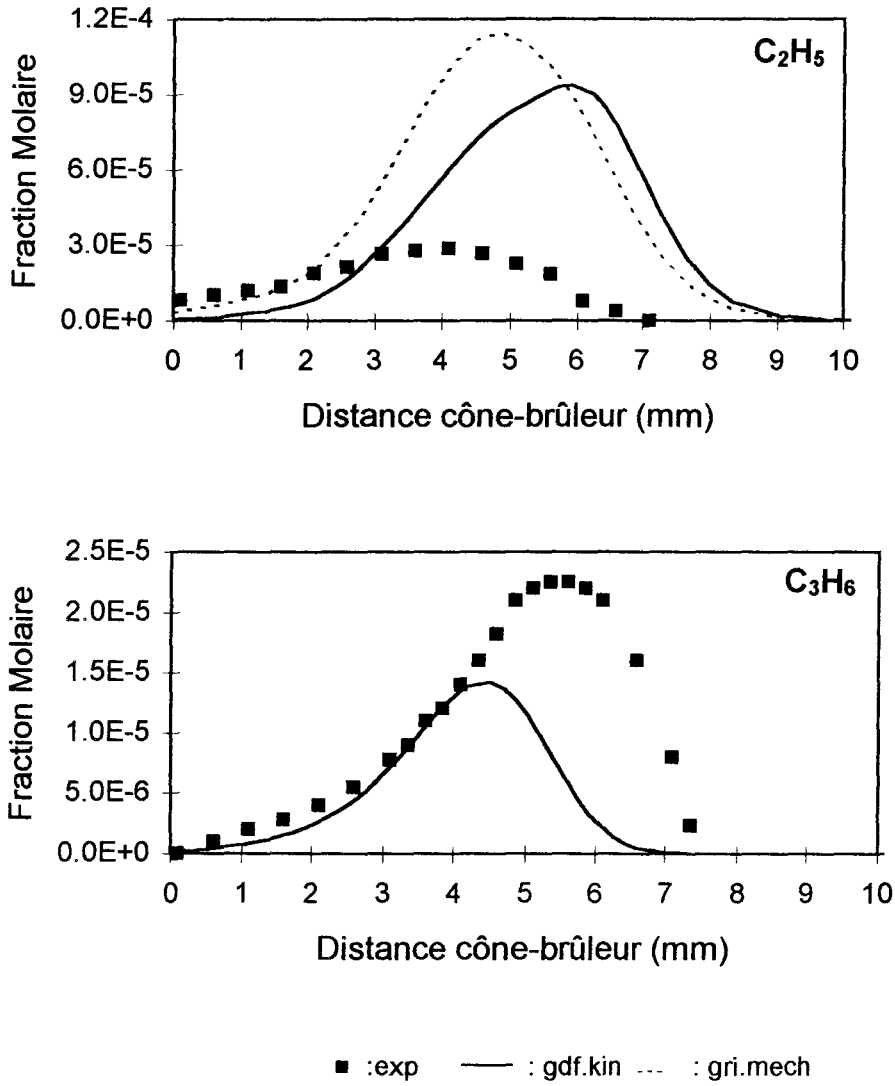


Figure B.7: Profils de fraction molaire de C_2H_5 et C_3H_6 expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans la flamme méthane - éthane pauvre ($\phi = 0,77$, $P = 40$ Torr).

ANNEXE C

FLAMMES STOECHIOMETRIQUES
CH₄/O₂/Ar, CH₄/C₂H₆/O₂/Ar
CH₄/C₂H₆/C₃H₈/O₂/Ar, Gaz Naturel/ O₂/Ar
(P = 40 Torr)

COMPARAISON DES PROFILS DE FRACTION MOLAIRES
EXPERIMENTAUX ET MODELISES DE CO, CO₂, H₂ ET H₂O

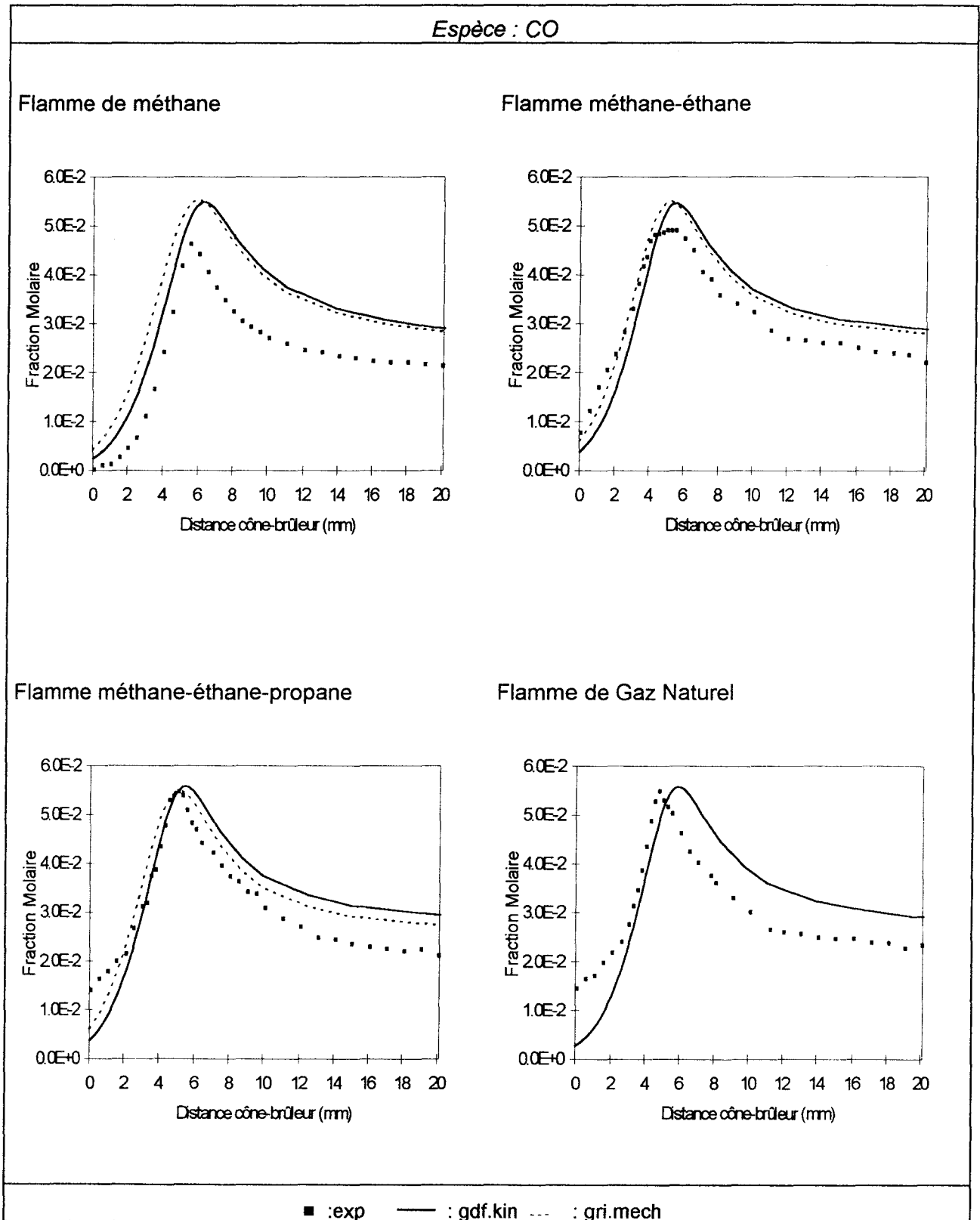


Figure C.1: Profils de fraction molaire de CO expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de méthane, méthane - éthane, méthane-éthane-propane et de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

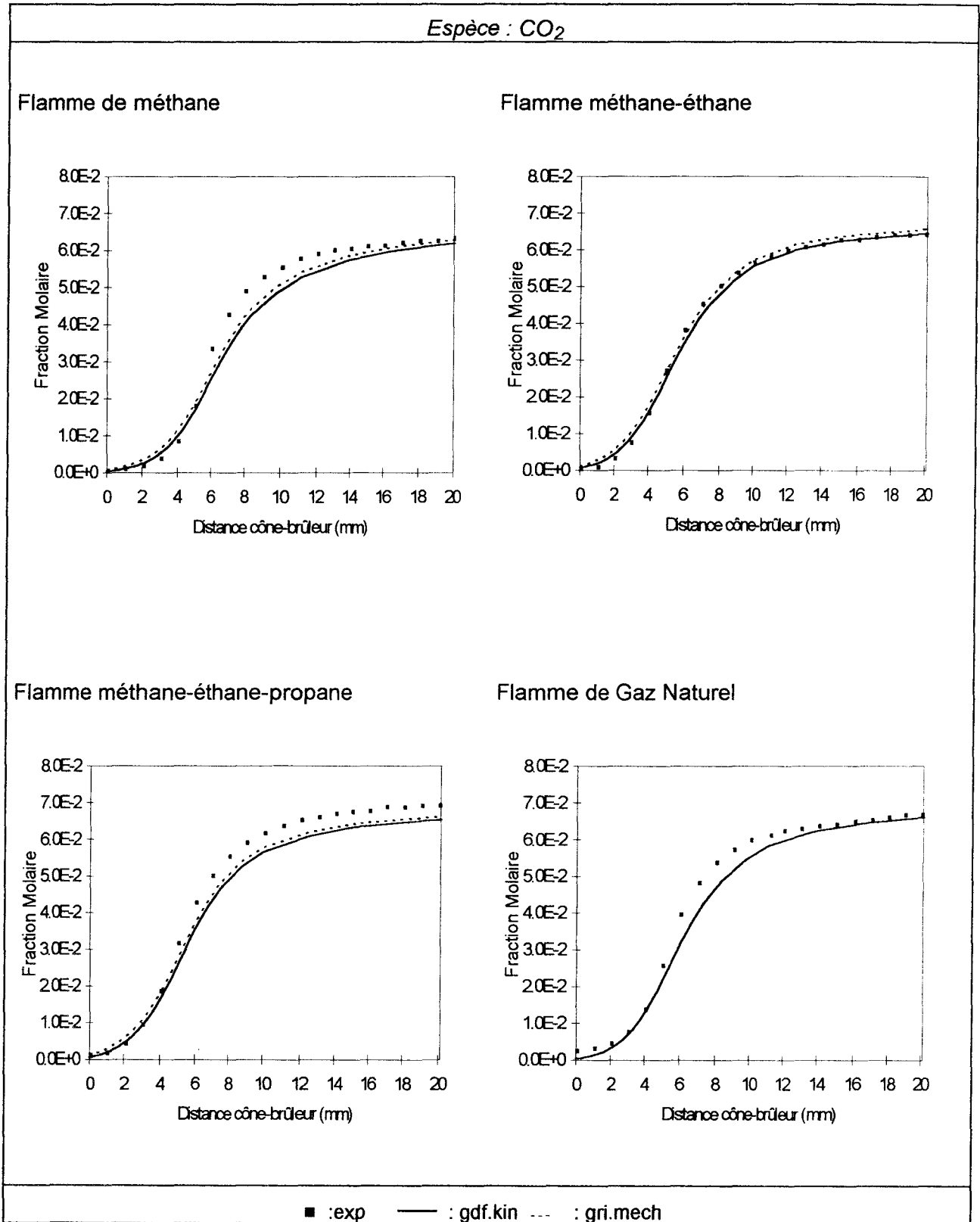


Figure C.2: Profils de fraction molaire de CO₂ expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de méthane, méthane - éthane, méthane-éthane-propane et de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

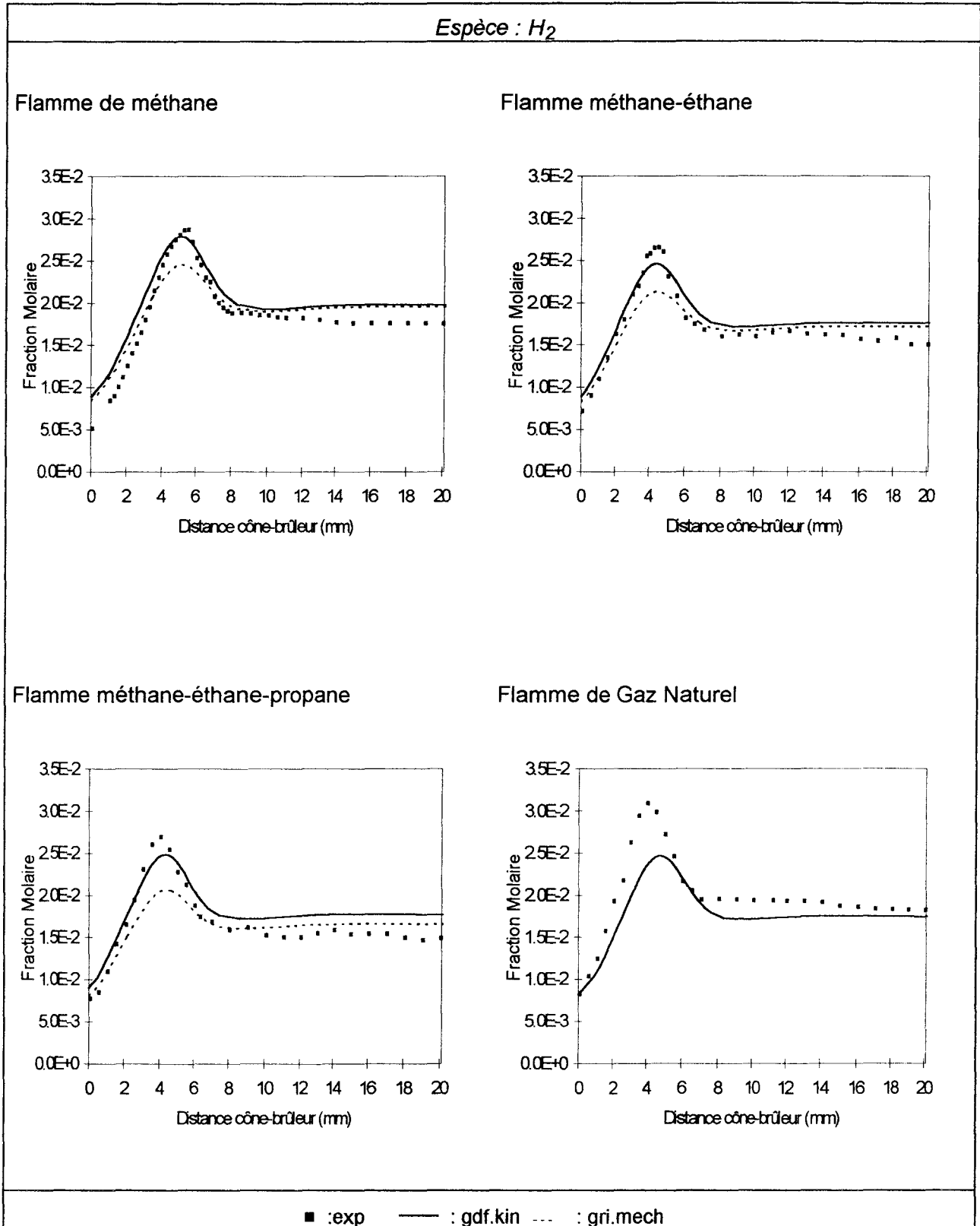


Figure C.3: Profils de fraction molaire de H_2 expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de méthane, méthane - éthane, méthane-éthane-propane et de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

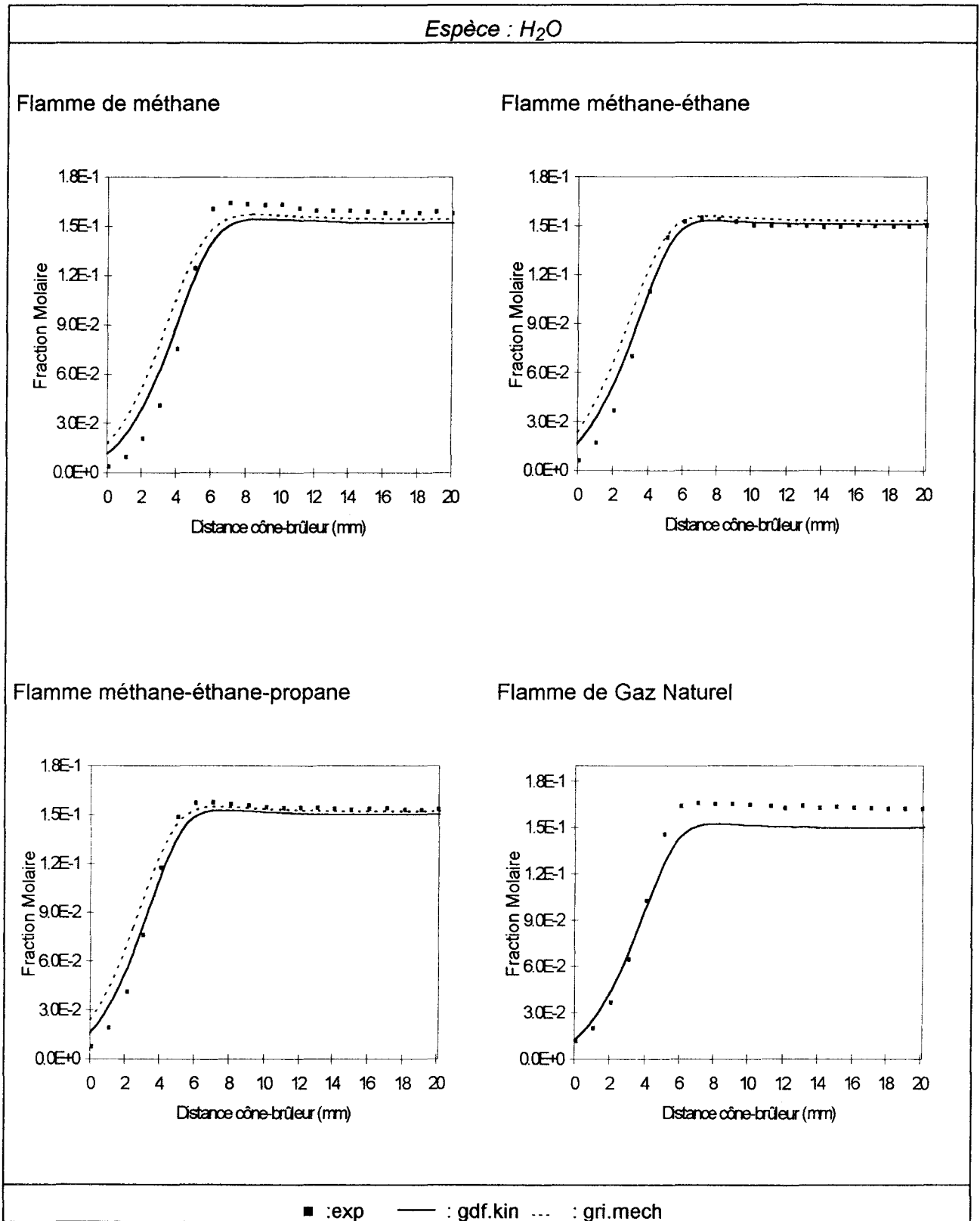


Figure C.4: Profils de fraction molaire de H_2O expérimentaux (points) et modélisés (lignes) dans les flammes de méthane, méthane - éthane, méthane-éthane-propane et de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 40 Torr.

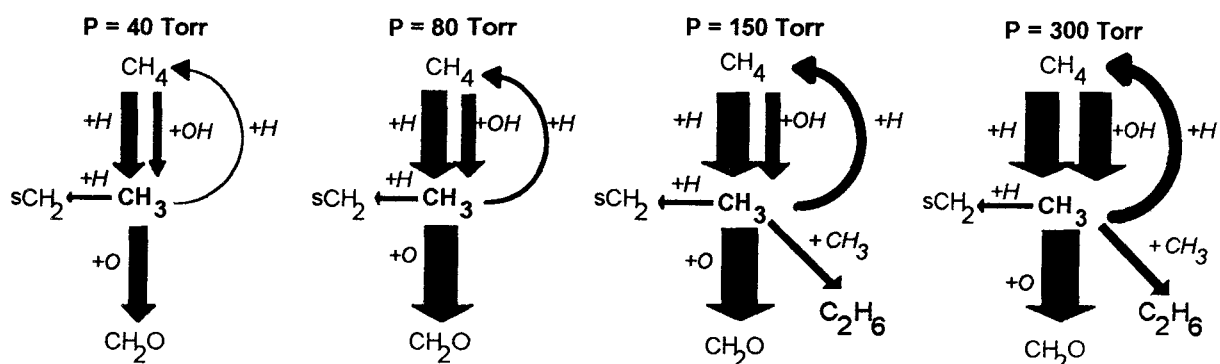
ANNEXE D

FLAMMES DE GAZ NATUREL STOECHIOMETRIQUES

INFLUENCE DE LA PRESSION

*VOIES REACTIONNELLES PRINCIPALES
RELATIVES A CH_3 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 ET C_3H_6*

CH₃



C₂H₅

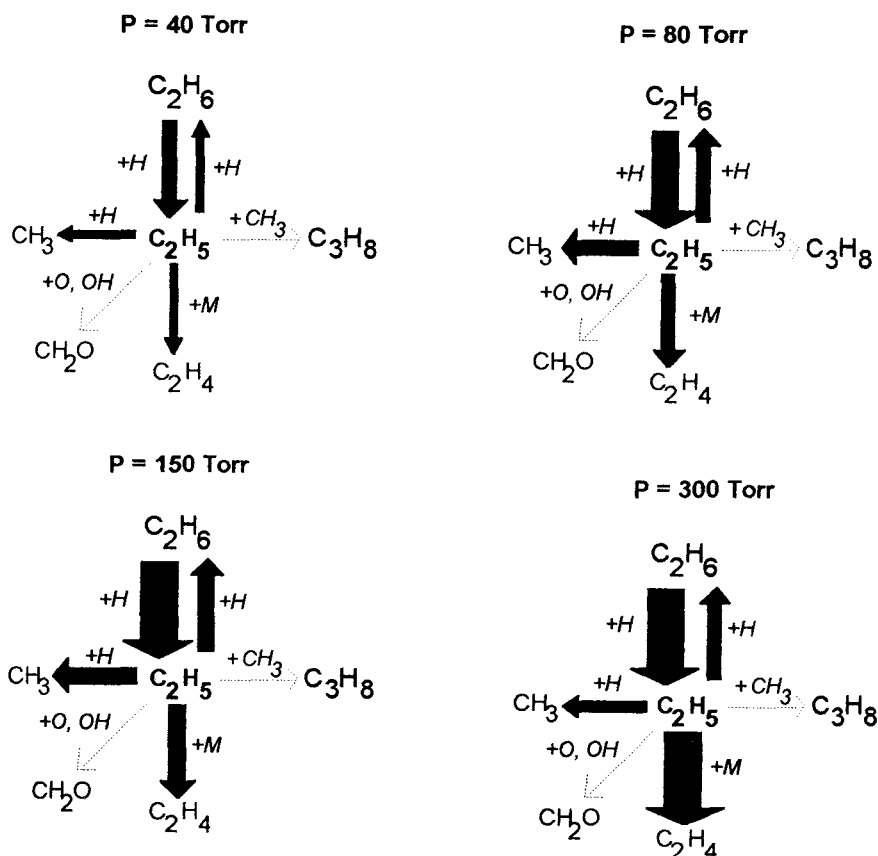
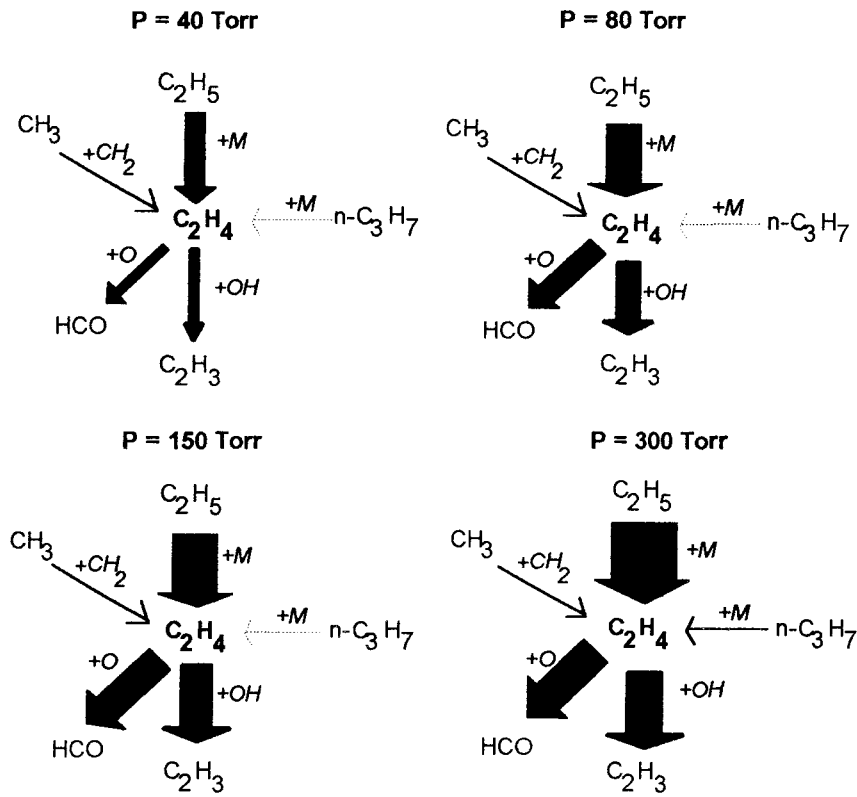


Figure D.1: Voies réactionnelles principales relatives à CH₃ et C₂H₅ dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 40, 80, 150 et 300 Torr.

C_2H_4



C_2H_2

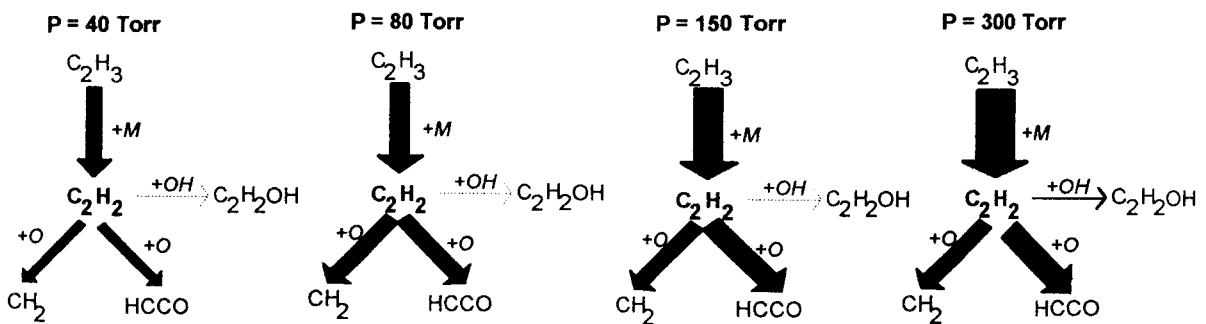
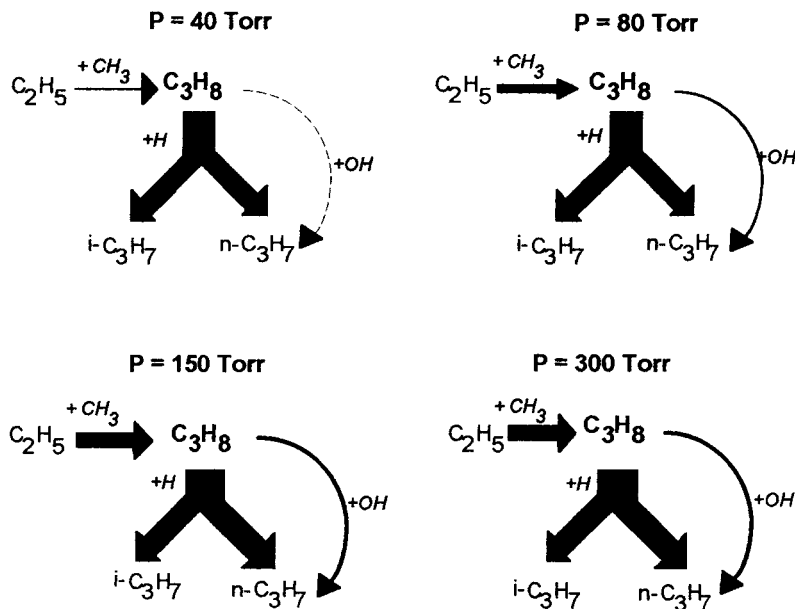


Figure D.2: Voies réactionnelles principales relatives à C_2H_4 et C_2H_2 dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 40, 80, 150 et 300 Torr.

C_3H_8



C_3H_6

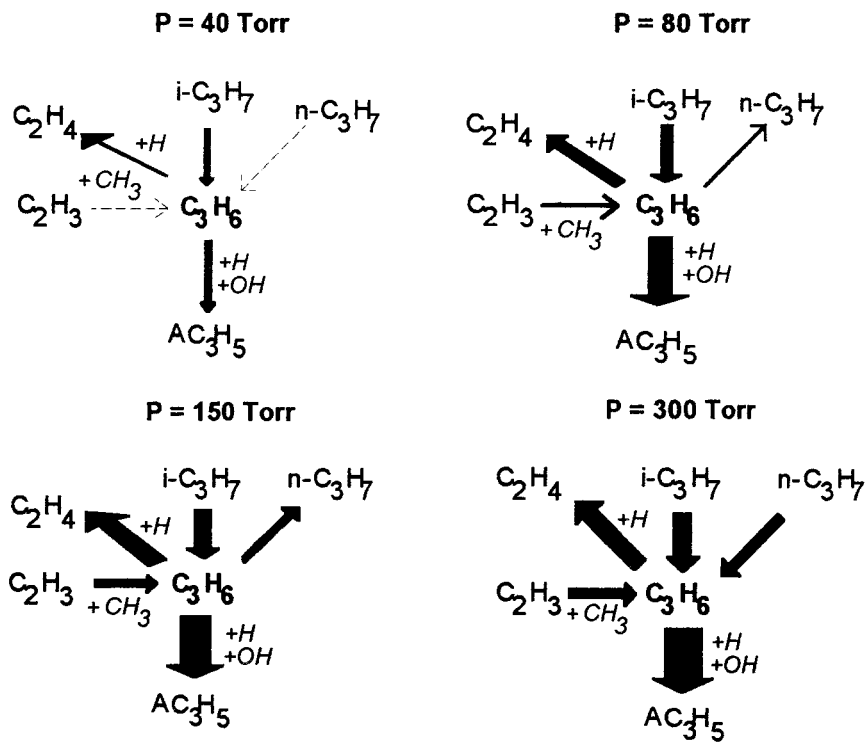


Figure D.3: Voies réactionnelles principales relatives à C_3H_8 et C_3H_6 dans les flammes de gaz naturel stoechiométriques stabilisées à 40, 80, 150 et 300 Torr.