



Étude cinétique de la combustion en flamme prémélangée de molécules modèles présentes dans les gazoles

Emir Pousse

► To cite this version:

Emir Pousse. Étude cinétique de la combustion en flamme prémélangée de molécules modèles présentes dans les gazoles. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL002N . tel-01748710

HAL Id: tel-01748710

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748710>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

NANCY-UNIVERSITE
INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
E.N.S.I.C. - NANCY

THESE

Présentée à l'I.N.P.L.

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés

présentée par

Emir POUSSE

Ingénieur ENSGTI

Sujet :

ETUDE CINETIQUE DE LA COMBUSTION EN FLAMME PREMELANGEE DE MOLECULES MODELES PRESENTES DANS LES GAZOLES

Soutenue publiquement le 8 janvier 2009

<i>Président :</i>	M.	R. MINETTI	Pr. à l'Université de Lille, France
<i>Rapporteurs :</i>	MM.	J. VANDOOREN	Pr. à l'Université Catholique de Louvain, Belgique
		C. VOVELLE	D.R. à ICARE, CNRS, Orléans, France
<i>Examineurs :</i>	Mme	F. BATTIN-LECLERC	D.R. au DCPR, CNRS, ENSIC, Nancy
	MM.	R. FOURNET	Pr. à l'ENSIC, Nancy
		J.F. GENIES	Ingénieur de Recherche, PSA PEUGEOT CITROEN
		P.A. GLAUDE	C.R au DCPR, CNRS, ENSIC, Nancy
		P. MANUELLI	Ingénieur de Recherche, TOTAL

AVANT-PROPOS

Louange à Dieu, Seigneur de l'univers, pour les innombrables bienfaits qu'Il nous a accordé et pour m'avoir permis de mener à bien ce travail de thèse et tout ce qui a pu précéder.

Ce travail a été réalisé au Département de Chimie Physique des Réactions de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy sous la direction de Madame F. BATTIN-LECLERC, Directrice de Recherche au CNRS, de Monsieur R. FOURNET, Professeur à l'ENSIC, et de Monsieur P.A. GLAUDE, Chargé de Recherche au CNRS. Je tiens à les remercier pour le soutien qu'ils m'ont accordé, pour la confiance qu'ils m'ont témoigné et pour la formation scientifique qu'ils m'ont permis d'acquérir. L'encadrement, les précieux conseils et la disponibilité dont ils firent preuve à mon égard m'ont permis aujourd'hui de soutenir cette thèse.

Je remercie Monsieur G. Wild pour l'accueil qu'il m'a fait en tant que Directeur du laboratoire du DCPR.

J'adresse mes remerciements à Monsieur R. MINETTI, Professeur à l'Université de Lille, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur J. VANDOOREN, Professeur à l'Université Catholique de Louvain de Belgique, à Monsieur C. VOVELLE, Directeur de Recherche au CNRS à l'Institut de Combustion Aérodynamique Réactivité Environnement d'Orléans, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Monsieur P. MANUELLI, Ingénieur de recherche à TOTAL, et Monsieur J.F. GENIES, Ingénieur de recherche à PSA PEUGEOT CITROEN, qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury de thèse. Je n'oublie pas Madame F. DOUCE, Ingénieur de recherche à TOTAL, et Madame G. PENGLOAN, Ingénieur de recherche à PSA PEUGEOT CITROEN, qui n'ont pu être présentes ce jour-là, mais qui ont assuré le suivi de cette thèse et que je remercie également.

Ce travail de recherche a été réalisé grâce au soutien du CNRS, de TOTAL, de PSA PEUGEOT CITROEN et de l'ADEME. Qu'ils en soient remerciés ici ainsi que l'ENSIC et l'INPL pour les facilités accordées par les divers services administratifs et techniques.

J'exprime mes remerciements à l'ensemble du personnel du DCPR, permanents et temporaires, qui ont contribué par leur aide, leur disponibilité et leur convivialité au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie tout particulièrement H.A. GUENICHE, ancien thésard du laboratoire, pour ses conseils, son soutien et le temps qu'il a pu me consacrer pour la maîtrise du dispositif expérimental de la flamme.

Je remercie du fond du cœur ma maman, mes beaux-parents, mes grands-parents, ma tante Mongia, ma grande sœur, mes frères, mes petites sœurs, mes beaux-frères, mes tantes, mes oncles, mes cousines, mes cousins et mes amis pour leur soutien tout au long de ma vie, de mes études et de ma thèse.

Enfin, ma reconnaissance et bien plus encore va à mon épouse pour tous les sacrifices qu'elle a accepté en m'épousant, en me rejoignant à Nancy, pour son soutien, son aide, son réconfort, ses encouragements et pour tout le reste... Je n'oublie pas notre fille, arrivée en pleine thèse, qui par sa présence à mes côtés, ses sourires, ses rires mais aussi ses pleurs a égayé la rédaction de mon mémoire.

Je dédie cette thèse à la mémoire de mon père...

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
I. OXYDATION DES ALKYL BENZENES, DES ALKYL CYCLOALCANES ET DE L'INDANE – ÉTAT DE L'ART	12
I.1 OXYDATION DU BENZENE ET DU TOLUENE	13
I.2 OXYDATION DES COMPOSES ALKYLAROMATIQUES ($\geq C_7$) ET DE L'INDANE	19
I.2.1 GÉNÉRALITÉS	19
I.2.2 XYLÈNES	20
I.2.3 ETHYLBENZÈNE	22
I.2.4 PROPYLBENZÈNE ET ISOPROPYLBENZÈNE	24
I.2.5 BUTYLBENZÈNE	25
I.2.6 INDANE	27
I.3 OXYDATION DES ALKYL CYCLANES	29
I.3.1 CYCLOHEXANE	29
I.3.2 METHYLCYCLOHEXANE	32
I.3.3 PROPYLCYCLOHEXANE	34
II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA FLAMME PLATE DE PRE-MELANGE	37
II.1 GENERALITES SUR LES FLAMMES PLATES LAMINAIRES DE PRE-MELANGE	38
II.1.1 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES	38
II.1.2 INTERPRETATION PHYSIQUE D'UNE FLAMME DE PRE-MELANGE	38
II.1.3 STABILISATION D'UNE FLAMME SUR BRULEUR	39
II.1.4 STRUCTURE DE FLAMME	40
II.2 DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL	42
II.2.1 DISPOSITIF DE MELANGE DES GAZ ET D'ALIMENTATION DU BRULEUR	43
II.2.1.1 Dispositif de mélange et d'évaporation	44
II.2.1.2 Dispositif d'alimentation du RDM liquide	45
II.2.2 BRULEUR A BASSE PRESSION ET SON ENCEINTE	46
II.2.3 SYSTEME DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE	48
II.2.3.1 Système de prélèvement par sonde en quartz	48
II.2.3.2 Système d'analyse	49
II.2.3.2.1. Système d'analyse des composés légers	49
II.2.3.2.1. Système d'analyse des composés lourds	50

II.3 TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE MESURES	52
II.3.1 ETALONNAGE DU RDM LIQUIDE/EVAPORATEUR	52
II.3.2 DISPOSITIFS D'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE ET ETALONNAGE	53
II.3.2.1 Chromatographes utilisés	53
II.3.2.2 Etalonnage des chromatographes	54
II.3.3 MESURE DE LA TEMPERATURE	60
II.4 MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE	64
II.4.1 ETUDE PREALABLE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES DE FLAMME	64
II.4.1.1 Diagramme de stabilité	64
II.4.1.2 Extrapolation de la richesse	65
II.4.2 CONDITIONS OPERATOIRES CHOISIES	67
II.4.3 DIFFICULTES OPERATOIRES DUES AU CHARBONNAGE LORS DE LA COMBUSTION DU BUTYLBENZENE ET DE L'INDANE	68
 III. FLAMME DE METHANE EN MELANGE PAUVRE : ETUDE EXPERIMENTALE ET SIMULATION	 69
 III.1 OXYDATION DU METHANE EN MELANGE PAUVRE ET EN FLAMME PLATE DE PRE-MELANGE : ETAT DE L'ART	 70
III.1.1 ETUDES EXPERIMENTALES A BASSE PRESSION	70
III.1.2 ETUDES EXPERIMENTALES A $P \geq 1$ ATM	72
III.1.3 MODELES D'OXYDATION DU METHANE	74
III.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET SIMULATION AVEC LA BASE C₀-C₂	78
III.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES	78
III.2.2 PROFIL DE TEMPERATURE	78
III.2.3 PROFILS D'ESPECES ET RESULTATS DE SIMULATION	79
III.1 SIMULATION DES RESULTATS DE CRUNELLE ET AL. (1999) A L'AIDE DE LA BASE C₀-C₂, DU MECANISME DE KONNOV (2000) ET DE CELUI DE GRI-MECH (SMITH ET AL., 1999)	84
 IV. ETUDE DE L'OXYDATION DU N-BUTYLBENZENE EN FLAMME LAMINAIRE PAUVRE DE PRE-MELANGE	 88
IV.1 CONDITIONS OPERATOIRES ET ANALYSES	89
IV.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX	92

IV.3 DESCRIPTION DU MECANISME PROPOSE	106
IV.3.1 BASE DE REACTIONS C_0-C_2	106
IV.3.2 BASE DE REACTIONS POUR LES HYDROCARBURES INSATURES EN C_3-C_5	107
IV.3.3 MECANISME D'OXYDATION DU BENZENE	108
IV.3.4 MECANISME D'OXYDATION DU TOLUENE	110
IV.3.5 MECANISME D'OXYDATION PROPOSE POUR LE N-BUTYLBENZENE	113
IV.3.5.1 Mécanisme primaire	123
IV.3.5.2 Mécanisme secondaire	126
IV.4 COMPARAISON SIMULATION-EXPERIENCE	129
IV.4.1 Simulation de la flamme de n-butylbenzène	129
IV.4.2 Simulation de l'oxydation du n-butylbenzène en réacteur à écoulement	132
IV.5 DISCUSSION	137
IV.6 CONCLUSION	147
V. ETUDE DE L'OXYDATION DU N-PROPYLCYCLOHEXANE EN FLAMME LAMINAIRE PAUVRE DE PRE-MELANGE	148
V.1 CONDITIONS OPERATOIRES ET ANALYSES	149
V.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX	152
V.3 GENERATION DU MECANISME D'OXYDATION A L'AIDE D'EXGAS	162
V.3.1 DESCRIPTION DU MECANISME GENERE	162
V.3.2 MECANISME PRIMAIRE ET DONNEES SPECIFIQUES AU N-PROPYLCYCLOHEXANE	164
V.3.2.1 Amorçages unimoléculaires	169
V.3.2.2 Métathèses et amorçages bimoléculaires	170
V.3.2.3 Isomérisations des radicaux alkyles	170
V.3.2.4 Décompositions par β -scissions	171
V.3.2.5 Oxydations des radicaux alkyles cycliques	172
V.3.3 MECANISME SECONDAIRE	173
V.4 COMPARAISON SIMULATION-EXPERIENCE	174
V.5 DISCUSSION	177
V.6 CONCLUSION	182

VI. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DE L'INDANE EN FLAMME LAMINAIRE PAUVRE DE PRE-MELANGE	183
VI.1 CONDITIONS OPERATOIRES ET ANALYSES	184
VI.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX	188
VI.3 DISCUSSION	205
VI.4 CONCLUSION	210
 CONCLUSION ET PERSPECTIVES	 211
 LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL	 217
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 219
 ANNEXES	 239
ANNEXE A : CONDITIONS D'ANALYSE ET TEMPS DE RETENTION SUR LA COLONNE CARBOSPHERE	240
ANNEXE B : CONDITIONS D'ANALYSE ET TEMPS DE RETENTION SUR LA COLONNE HAYSEP	241
ANNEXE C : CONDITIONS D'ANALYSE ET TEMPS DE RETENTION SUR LA COLONNE HP-PLOT Q	243
ANNEXE D : CONDITIONS D'ANALYSE ET TEMPS DE RETENTION SUR LA COLONNE HP-1	246

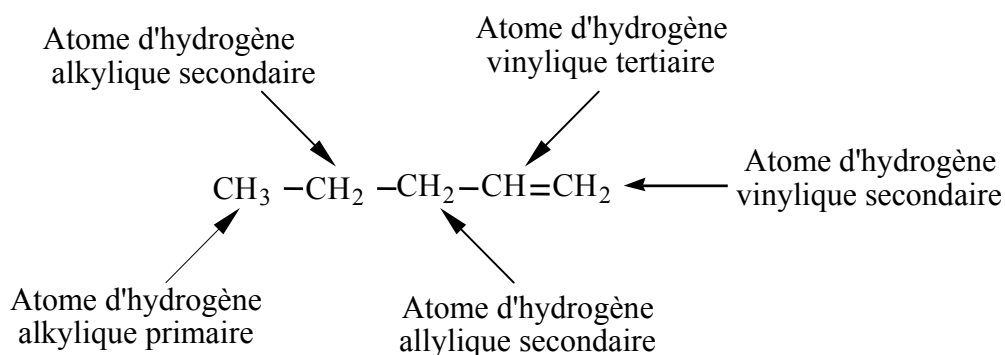
NOMENCLATURE

Nature des atomes

➤ Carbone

Nature de l'atome de carbone	primaire	secondaire	tertiaire	quaternaire
Nombre d'atomes d'hydrogène liés à un atome de carbone	3	2	1	0
Représentation	R_1-CH_3	$R_1-\underset{\substack{ \\ R_2}}{CH_2}$	$R_1-\underset{\substack{ \\ R_2}}{CH}-R_3$	$R_1-\underset{\substack{ \\ R_2}}{\overset{\substack{ \\ R_4}}{C}}-R_3$

➤ Hydrogène



Un atome d'hydrogène est dit primaire s'il est lié à un carbone primaire, secondaire s'il est lié à un carbone secondaire et enfin tertiaire s'il est lié à un carbone tertiaire.

Atome d'hydrogène alkylique et alkényle

On appelle atome d'hydrogène alkylique ou alkényle primaire, secondaire ou tertiaire, tout atome d'hydrogène contenu dans un alcane ou un hydrocarbure insaturé si celui-ci est lié à un atome de carbone qui se trouve au moins en position β d'une double liaison. Dans le cas d'un hydrocarbure insaturé, on parle plutôt d'atome d'hydrogène alkényle.

Atome d'hydrogène allylique

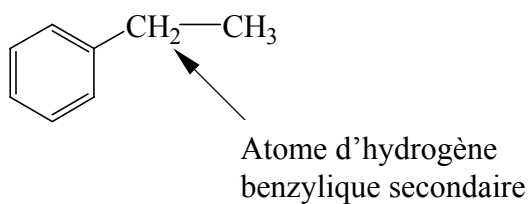
On appelle atome d'hydrogène allylique primaire, secondaire ou tertiaire, tout atome d'hydrogène lié à un atome de carbone situé en α d'une double liaison.

Atome d'hydrogène vinylique

On appelle atome d'hydrogène vinylique secondaire ou tertiaire, tout atome d'hydrogène lié à un atome de carbone impliqué dans une double liaison.

Atome d'hydrogène benzylique

On appelle atome d'hydrogène benzylique tout atome d'hydrogène lié à un atome de carbone situé en α d'un cycle aromatique.

**Symboles et constantes**

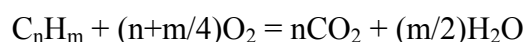
Tout en s'efforçant d'employer les unités du Système International, nous utilisons pour certaines grandeurs les unités communes suivantes :

<i>Grandeur</i>	<i>Nom de l'unité</i>	<i>Symbole</i>	<i>Valeur en unités S.I.</i>
<i>Temps</i>	minute	min	= 60 s
<i>Energie</i>	calorie	cal	= 4,184 J
<i>Pression</i>	atmosphère	atm	= 101325 Pa
	bar	bar	= 10^5 Pa
	Torr	Torr	= 133,322 Pa

Symbole	Grandeur	Unité ou valeur
k	Constante de vitesse d'une réaction élémentaire d'ordre n, de la forme Arrhenius modifiée : $k = A \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^b \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ <i>NB : T_{ref} est dans la plupart des cas pris égal à 1 K. Ce sera en particulier le cas dans cette thèse.</i>	$(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$
A	Facteur pré-exponentiel pour une réaction d'ordre n	$(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$
b	Coefficient de température de la loi d'Arrhenius modifiée	-
E_a	Energie d'activation	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$
h	Constante de Planck	$6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
P	Pression	Torr ou atm
Q	Débit volumique	$\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
T	Température absolue	K
Φ	Richesse	-
C	Concentration	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
V	Vitesse des gaz	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
X	Fraction molaire	-

➤ Définition de la richesse

A partir de l'équation stœchiométrique de la réaction globale de combustion d'un hydrocarbure C_nH_m avec le dioxygène :



La richesse est définie par l'expression suivante :

$$\Phi = \frac{\left(\frac{\% \text{ hydrocarbure}}{\% \text{ oxygène}} \right)_{\text{expérimental}}}{\left(\frac{\% \text{ hydrocarbure}}{\% \text{ oxygène}} \right)_{\text{stœchiométrique}}} = \frac{\left(\frac{\% \text{ hydrocarbure}}{\% \text{ oxygène}} \right)_{\text{expérimental}}}{\left(\frac{1}{n + \frac{m}{4}} \right)}$$

INTRODUCTION

Depuis que l'homme a su déclencher et maîtriser les phénomènes de combustion, ceux-ci lui ont permis d'assurer sa survie (chauffage, éclairage, alimentation) et d'accéder à la civilisation industrielle. Dans notre monde moderne, la combustion vive du charbon, des hydrocarbures ou d'autres produits organiques permet le fonctionnement des foyers de combustion et des différents types de moteurs utilisés pour le transport terrestre, fluvial, maritime et aérien. Les problèmes majeurs de ce processus restent la formation de gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , NO_2 ...), de polluants (CO , composés organiques volatils (COV), oxydes d'azotes (NO_x), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), suies...) et la nécessité d'améliorer les rendements énergétiques associée aux problèmes de l'effet de serre et de la raréfaction des ressources fossiles carbonées.

Dans leur immense majorité, les carburants utilisés pour le transport sont liquides, ce qui permet d'obtenir un excellent compromis entre la compacité, la facilité et la sécurité de mise en oeuvre. Les carburants gazeux (gaz naturel) et le gaz de pétrole liquéfié (GPL) se développent actuellement pour des usages spécifiques (circulation urbaine) mais leur diffusion reste encore extrêmement faible. Quant aux carburants solides (charbon, bois) leur contribution pourrait devenir importante en cas de réelle pénurie énergétique.

1 Hydrocarbures et carburants

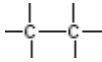
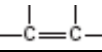
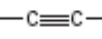
Les carburants liquides constituent, aujourd'hui, la source d'énergie quasi-exclusive des transports. Ils se composent d'hydrocarbures (tableau 1) et se divisent en plusieurs classes (tableau 2) selon les types de moteurs qu'ils alimentent. Les 3 principaux sont :

- **Les essences** (mélanges d'hydrocarbures légers contenant de 4 à 10 atomes de carbone) utilisées dans les moteurs à allumage commandé. Physiquement, ces carburants se caractérisent par des propriétés (masse volumique, courbe de distillation, pression de vapeur) qui permettent leur évaporation dans l'air avant leur introduction dans la chambre de combustion (mélange homogène pré-mélangé). Chimiquement, elles se caractérisent par une forte résistance à l'auto-inflammation exprimée par l'indice d'octane.

- **Les gazoles** (mélanges d'hydrocarbures plus lourds contenant de 10 à 20 atomes de carbone) utilisés dans les moteurs de type Diesel. Le carburant s'auto-inflamme grâce à une compression due au piston après injection sous haute pression dans l'air préalablement comprimé (mélange inhomogène). A l'inverse des essences, le gazole se caractérise chimiquement par une forte tendance à l'auto-inflammation exprimée par l'indice de cétane.
- **Les carburéacteurs** (mélanges d'hydrocarbures de masse moyenne contenant de 9 à 13 atomes de carbone) destinés à l'alimentation des avions à réaction et qui ont des propriétés physiques et chimiques intermédiaires entre les essences et gazoles.

Le tableau 1 présente la structure chimique des différents types d'hydrocarbures.

Tableau 1 : Classification générale des hydrocarbures (Guibet, 2000)

Type de famille	Désignation courante	Désignation officielle	Motif structural	Formule globale
Saturés	Paraffines	Alcanes		C_nH_{2n+2}
	Naphtènes	Cyclanes	Cycle à 3, 4, 5 ou 6 atomes de carbone	C_nH_{2n} (1)
Insaturés	Oléfines (2)	Alcènes		C_nH_{2n} (3)
	Acétyléniques	Alcynes		C_nH_{2n-2}
Aromatiques	Aromatiques	-		C_nH_{2n-6} (4)
(1) Formule valable uniquement pour les composés à un seul cycle (2) Les cyclooléfinés, dioléfinés et polyoléfinés sont classés dans cette catégorie (3) Formule valable uniquement pour les monoléfinés non cycliques (4) Formule valable uniquement pour les composés à un seul cycle benzénique à chaîne latérale saturée				

Le tableau 2 présente les caractéristiques générales et la composition globale des différents types de carburants.

Tableau 2 : Caractéristiques générales des carburants usuels (Guibet, 2000)

Type de carburant	Masse volumique (kg.L ⁻¹)	Intervalle de distillation (1)		Nombre d'atomes de carbone des constituants	Rapport atomique N _H /N _C (2)	Composition (en volume)			
		Température initiale (°C)	Température finale (°C)			Paraffines (%)	Naphtènes (%)	Oléfines (%)	Aromatiques (%)
Gaz naturel (GNV) stocké à l'état gazeux sous 200 bar	0,187	-	-	1 et 2	3,5 à 3,9	100	0	0	0
GPL-carburant	0,510 à 0,580	< 0	0	3 à 4	2,0 à 2,67	60 à 100	0	0 à 40	0
Supercarburant et essence ordinaire	0,720 à 0,770	30 à 35	180 à 200	4 à 10	1,7 à 1,9	40 à 65	0 à 5	0 à 20	15 à 45
Carburéacteur	0,770 à 0,830	140 à 150	250 à 280	9 à 13	1,9 à 2,1	50 à 65	20 à 30	0	10 à 20
Gazole	0,820 à 0,860	160 à 180	340 à 370	10 à 20	1,9 à 2,1	50 à 65	20 à 30	0	10 à 30
Carburants lourds	0,95 à 1,05	180 à 200	450 (3)	> 13	0,8 à 1,7 (4)	(5)	(5)	0	55 à 100 (4)

GPL : gaz de pétrole liquéfié.
 (1) A pression atmosphérique.
 (2) Rapport du nombre d'atomes d'hydrogène au nombre d'atomes de carbone.
 (3) Température correspondant à 20 à 30 % en volume distillé. La fraction la plus importante (70 à 80 % en volume) ne distille pas à pression atmosphérique.
 (4) Estimations relatives au résidu de distillation atmosphérique.
 (5) Valeur inconnue.

2 Moteur HCCI

L'augmentation du parc automobile, la nécessité d'améliorer le rendement énergétique des moteurs et l'apparition de normes anti-pollution de plus en plus sévères ont amené les constructeurs à réfléchir à de nouvelles technologies moteurs capables de répondre à toutes ces contraintes.

De nouveaux procédés de combustion sont ainsi actuellement à l'étude, en particulier la combustion par compression d'une charge homogène (HCCI : Homogeneous Charge Compression Ignition). Le carburant est vaporisé et pré-mélangé à une forte proportion d'air dans le cylindre (mélange pauvre homogène) puis est auto-enflammé par la compression due au piston. Ce concept réunit aussi bien les spécificités du moteur essence (admission d'un mélange homogène air-carburant) que celui du moteur Diesel (allumage par une compression due au piston). Il permettrait ainsi de maintenir un rendement élevé du moteur tout en atteignant des émissions de NO_x et de particules de suies quasi-nulles (faible température de combustion).

La figure 1 illustre l'amorçage de la combustion dans un moteur HCCI en comparaison avec un moteur Diesel et un moteur essence.

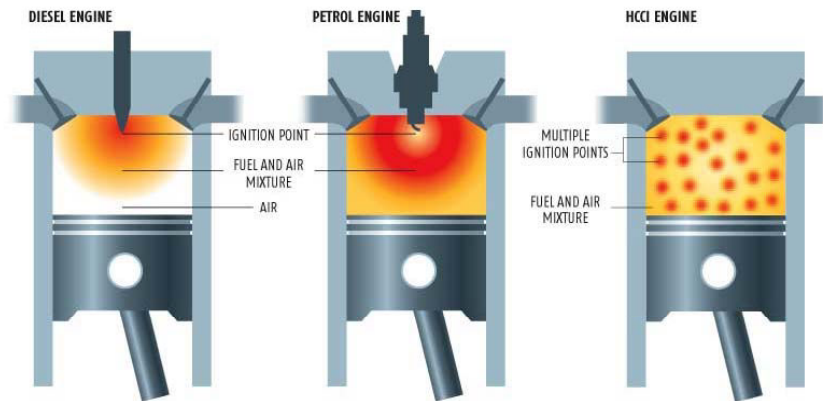
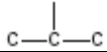
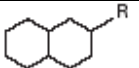
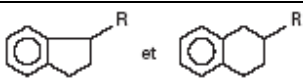


Figure 1 : Fonctionnement de la combustion dans un moteur HCCI (à droite) en comparaison avec un moteur essence (au milieu) et un moteur Diesel (à gauche) (illustration : www.me.berkeley.edu/cal/HCCI/)

Le carburant envisagé pour le moteur HCCI est un carburant de type « gazole léger » assez proche des carburateurs. En effet, il doit à la fois présenter les caractéristiques chimiques du gazole (indice de cétane élevé afin d'avoir une forte tendance à l'auto-inflammation) et les caractéristiques physiques des essences (pulvérisation et vaporisation dans l'air faciles afin d'avoir un mélange homogène).

Le tableau 3 donne la composition par familles chimiques d'un carburateur et d'un gazole commercial.

Tableau 3 : Exemple de compositions par familles chimiques d'un carburéacteur et d'un gazole commercial (analyse par spectrométrie de masse) (Guibet, 2000)

Famille chimique	Type de motif structural	Carburéacteur (% massique)	Gazole (% massique)
Paraffines		58,30	30,90
Naphtènes		23,85	23,70
Naphtènes bicycliques		2,40	15,10
Alkylbenzènes		13,40	9,20
Indanes et tétralines		1,70	6,40
Naphtalènes		0,35	5,50

Les principaux inconvénients du moteur HCCI sont :

- Des émissions d'hydrocarbures imbrûlés (HC) et de monoxyde de carbone (CO) trop élevées (combustion incomplète due à un pic de température de combustion plus bas).
- Une puissance limitée (due à l'utilisation d'un mélange pauvre en carburant conduisant à une énergie libérée plus faible).
- Un contrôle de la combustion difficile (due à l'allumage par compression).

Les émissions trop élevées de CO et d'hydrocarbures imbrûlés peuvent être résolues par des techniques de post-traitement (catalyse oxydante en utilisant le fort taux de rejet d'oxygène). Ces techniques seraient en outre beaucoup moins coûteuses que celles utilisées en moteur Diesel pour traiter les NO_x. La puissance limitée du moteur peut être augmentée en faisant basculer celui-ci sur un autre mode de combustion (allumage commandé) lorsque la situation l'exige. En réalité, le contrôle de la combustion reste le principal défi à surmonter. En effet, dans un moteur à essence, l'allumage est directement commandé par l'étincelle de la bougie suivie de la propagation de la

flamme. Dans un moteur Diesel, c'est l'injection du gasole liquide sous haute pression et haute température qui, pour simplifier, contrôle l'allumage du moteur. Dans le cas du moteur HCCI, il n'y a pas d'initiateur direct de la combustion. La combustion est homogène et il n'y a pas de propagation de flamme. L'auto-inflammation du mélange gazeux est directement contrôlée par la chimie d'oxydation du combustible, elle-même étroitement liée aux conditions physiques d'allumage du mélange (température d'admission, dilution et taux de compression). Une connaissance très précise des modèles cinétiques détaillés de l'oxydation des carburants est donc indispensable pour pouvoir contrôler ce mode de combustion.

3 Chimie de la combustion, cinétique chimique

De façon générale, la maîtrise des modes de combustion moteur (en particulier le mode HCCI), l'optimisation énergétique, la maîtrise des polluants en sortie de la chambre de combustion rendent indispensable une représentation détaillée des mécanismes d'oxydation des carburants. Pour connaître les voies réactionnelles liées à la formation des différentes espèces chimiques obtenues lors du processus de combustion, des études cinétiques sont effectuées par différentes approches expérimentales. Ces dispositifs expérimentaux permettent de déterminer la vitesse à laquelle se déroule les réactions chimiques et les espèces intermédiaires qui se forment au cours de l'oxydation. Trois types de dispositifs sont principalement utilisés:

- 1) **Les réacteurs idéaux** : réacteur fermé, réacteur à écoulement piston et réacteur parfaitement agité (RPA) :

Le RPA est un réacteur couramment utilisé. Ses avantages sont nombreux : il est facile à mettre en œuvre et à modéliser. Il est en général utilisé en milieu très dilué et dans des gammes de températures qui peuvent varier de 550 à 1300 K et de 1 à 40 atm pour la pression. Dans la plupart des cas, le volume, la pression et la température sont constants et les concentrations sont uniformes. Il permet principalement d'obtenir par prélèvement (sonde) ou refroidissement (piégeage) les produits intermédiaires stables de la combustion.

2) **Les systèmes à compression** avec la machine à compression rapide (MCR) et le tube à onde de choc (TC) :

Ils sont souvent utilisés en milieu dilué et sont en général modélisés comme des réacteurs fermés adiabatiques. Ces deux systèmes permettent de mesurer des délais d'auto-inflammation (reliés à la vitesse globale de réaction) d'un mélange gazeux combustible amené dans des conditions d'auto-inflammation à une pression et à une température données. En MCR, la gamme (T,P) pouvant être balayée peut recouvrir des basses températures et des pressions élevées. Cela permet ainsi de couvrir entièrement la zone du coefficient négatif de température (zone où l'on observe une baisse de réactivité des carburants alors que la température augmente). C'est le dispositif qui se rapproche le plus des conditions d'auto-inflammation dans un moteur. Quant au tube à onde de choc, la gamme (T,P) pouvant être balayée peut recouvrir de plus hautes températures et de plus hautes pressions ($1 < P < 600$ atm).

3) **Les brûleurs** à flamme de pré-mélange ou à flamme de diffusion :

La flamme plate laminaire de pré-mélange est beaucoup plus facile à modéliser (réacteur piston à diffusion axiale) que la flamme de diffusion. Elle permet une étude plus simple de la combustion puisque cette flamme unidimensionnelle ne présente que des gradients de concentration et de température suivant un seul axe, celui du brûleur. Elle permet d'obtenir par prélèvement (sonde) à différentes hauteurs du brûleur les produits intermédiaires stables ou radicalaires de la combustion. Les études en flamme permettent des études à haute température ($800 < T < 2000$ K) et principalement à basse pression (< 1 atm) mais aussi à pression atmosphérique.

Les résultats obtenus dans ces différents dispositifs servent de base à l'élaboration de modèles cinétiques qui regroupent toutes les réactions ayant lieu pendant la combustion. Ces modèles doivent permettre de simuler les résultats expérimentaux disponibles pour plusieurs types de réacteurs et dans une vaste gamme de conditions expérimentales. En comparant les résultats simulés avec ceux obtenus expérimentalement, le mécanisme est validé ou non :

c'est-à-dire que, dans les mêmes conditions que celles du mode opératoire, il doit pouvoir représenter l'expérience du point de vue cinétique. Un mécanisme validé, à savoir un mécanisme capable de reproduire les délais d'inflammation et les profils d'espèces de tous les intermédiaires observés dans le plus grand nombre de ces dispositifs, est un mécanisme qui sera considéré comme suffisamment fiable et solide pour être utilisable dans d'autres conditions opératoires. Il pourra alors être employé dans des calculs appliqués : optimiser le dimensionnement d'un système de combustion (moteur, four ...) pour réduire la pollution et augmenter le rendement, prédire les concentrations de polluants, prédire les vitesses de réaction...

* * * * *

Le carburant Diesel se compose de centaines d'espèces. Il est impossible de développer un modèle cinétique du gazole tenant compte de l'oxydation de chacune de ces molécules. Le gazole réel ne peut donc être représenté que par un mélange de molécules modèles de référence.

Dans le cadre des études réalisées sur l'adaptation moteur-carburant pour la mise au point du moteur HCCI, une action de recherche nationale a été initiée pour l'étude de la combustion de molécules types du gazole. Cette action est cofinancée par TOTAL, PSA-PEUGEOT-CITROEN, le CNRS, l'ADEME et le PNIR¹ « Carburants et moteurs ». Elle a été menée dans trois laboratoires de combustion en France : le DCPR² de Nancy, ICARE³ d'Orléans et le laboratoire PC2A⁴ de Lille.

Comme l'a montré le tableau 3, quatre familles chimiques se distinguent dans le gazole et le carburéacteur : les paraffines, les naphènes, les alkylaromatiques mais aussi la famille des indanes et tétralines. Une molécule modèle peut-être choisie pour chacune de ces familles : le n-décane pour les paraffines, le n-propylcyclohexane pour les naphènes, le n-butylbenzène pour les alkylaromatiques et l'indane pour la famille des indanes et tétralines. Le mélange « gazole » sera donc représenté comme un mélange de ces molécules types dans les proportions où sont présentes ces familles. Par ailleurs, ces molécules modèles sont, de par leur taille pas trop importante, un compromis entre leurs représentativités du carburant Diesel et leurs compatibilités avec les calculs et l'expérience.

L'objectif du projet était de développer et de valider expérimentalement les modèles cinétiques d'oxydation des molécules modèles en utilisant les réacteurs spécifiques à chaque laboratoire : Machine à Compression Rapide (MCR) de Lille, Réacteur Parfaitement Agité (RPA) et Tube à onde de Choc (TC) d'Orléans et brûleur à flamme plate de Nancy. Ces dispositifs permettent d'obtenir des données expérimentales dans une large gamme de température ($600 < T < 2000$ K), pression ($0,1 < P < 20$ atm) et richesse ($0,25 < \Phi < 1,25$) nécessaires à la validation des modèles cinétiques d'oxydation.

¹ Pôle National à Implantation Régionale

² Département de Chimie Physique des Réactions

³ Institut de Combustion Aérothermie Réactivité Environnement

⁴ Physico-Chimie des processus de Combustion et de l'Atmosphère

La partie expérimentale qui a été menée au DCPR a consisté à étudier l'influence de l'addition du n-butylbenzène, du n-propylcyclohexane et de l'indane sur la structure d'une flamme laminaire pré-mélangée de méthane à basse pression. Rappelons que la flamme plate est un support de choix qui permet d'appréhender directement la cinétique d'oxydation du combustible à haute température ($800 < T < 2000$ K) en analysant la structure chimique de la flamme. L'oxydation du n-décane n'a pas été étudiée dans cette thèse car celui-ci a déjà fait l'objet de plusieurs études en flamme de pré-mélange (Douté et al., 1995, Delfau et al., 1990, Zhao et al., 2005...). Par ailleurs, le système EXGAS, développé par Warth (1999), permet de générer automatiquement des modèles d'oxydation détaillés pour les alcanes. Celui-ci a ainsi été validé par Buda et al. (2005) dans le cas des alcanes allant de C_4 à C_{10} et comprenant le n-décane. Quant aux autres molécules, l'étude de leur oxydation n'a encore jamais fait l'objet d'études expérimentales en flamme contrairement à d'autres dispositifs : le n-butylbenzène a déjà été étudié en MCR (Ribaucour et al., 2001-b) et en réacteur piston (Brezinsky et al., 1986), le n-propylcyclohexane et l'indane ont déjà été étudiés en RPA (Ristori et al., 2001, Dagaut et al., 2001). La partie théorique menée dans cette thèse concerne la mise au point de modèles cinétiques détaillés à haute température pour le n-butylbenzène et le n-propylcyclohexane. Les modèles proposés ont été validés avec des résultats expérimentaux obtenus en flamme et en réacteur à écoulement pour le n-butylbenzène ($T > 800$ K).

Dans la première partie de ce mémoire, nous présenterons une revue bibliographique de l'oxydation des alkylbenzènes, des alkylcycloalkanes et de l'indane. Dans la seconde partie de ce mémoire, le dispositif expérimental de la flamme plate sera décrit avec les techniques d'analyse utilisées. Enfin les parties III, IV, V, VI présenteront successivement l'étude expérimentale et théorique de l'oxydation en flamme du méthane (flamme de référence), du n-butylbenzène, du n-propylcyclohexane et de l'indane.

CHAPITRE I

OXYDATION DES ALKYL BENZENES, DES
ALKYLCYCLOALCANES ET DE L'INDANE

ETAT DE L'ART

Les études bibliographiques récentes effectuées par Simmie (Simmie, 2003) et Battin-Leclerc (Battin-Leclerc, 2008) sur les hydrocarbures montrent que les mécanismes d'oxydation des alcanes, des alcènes, du cyclohexane, du benzène, du toluène mais aussi de certains mélanges d'alcanes, alcanes/alcènes et alcanes/alcènes/aromatiques sont relativement bien connus. A l'inverse, les études portant sur les alkylaromatiques monosubstitués, les alkylcyclanes et plus particulièrement sur le n-butylbenzène, l'indane et le n-propylcyclohexane sont beaucoup plus rares.

I.1 Oxydation du benzène et du toluène

Les études effectuées sur l'oxydation du toluène et du benzène sont nombreuses et ont commencé relativement tôt. Sans faire une liste exhaustive de l'ensemble des études qui ont eu lieu sur ces composés, nous présenterons quelques résultats importants.

Nous pouvons commencer par citer les travaux de Barnard et Ibberson qui ont publié en 1965 leurs résultats sur l'oxydation lente du toluène en réacteur statique et à basse température (450-515 °C) (Barnard et Ibberson, 1965). Les principaux intermédiaires réactionnels ont été identifiés (méthane, benzène, benzaldéhyde...) et des ordres globaux de réaction ont été proposés par rapport à l'oxygène ($n=2$) et au toluène ($n=1$).

En 1982, Venkat et al. (1982) de l'Université de Princeton, ont publié leurs travaux sur l'oxydation du benzène et du toluène à haute température ($T=1200$ K et $0,75 \leq \Phi \leq 1,48$) et en réacteur à écoulement. Les profils molaires des intermédiaires stables obtenus pour le toluène sont très similaires de ceux pour le benzène. Un premier mécanisme qualitatif d'oxydation a alors été proposé pour expliquer la consommation du benzène et du toluène et la formation des produits intermédiaires stables tels que le benzaldéhyde, l'alcool benzylique, le styrène et l'éthylbenzène.

Deux ans plus tard, cette même équipe a publié une nouvelle étude sur l'oxydation du toluène à $T=1180$ K et $\Phi=0,63$ et 1,4 (Brezinsky et al., 1984). L'équipe s'est plus particulièrement intéressée à la réactivité du groupement méthyle et a souligné l'importance des réactions entre les radicaux benzyles et les radicaux HO_2 et O dans la formation du

benzaldéhyde. La formation de l'alcool benzylique est, quant à elle, expliquée par l'importance des terminaisons entre les radicaux benzyliques et OH. Une conclusion à laquelle est arrivée l'équipe de Brezinsky est que l'oxydation du toluène ne peut être considérée comme représentative de l'oxydation des alkylbenzènes à chaîne plus longue, exactement comme l'oxydation du méthane ne peut être considérée comme représentative de l'oxydation des alcanes.

En 1986, Brezinsky (1986) a publié un résumé des travaux effectués par son équipe sur l'oxydation du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et du propylbenzène. Il y présente un mécanisme qualitatif global d'oxydation à haute température pour chacune de ces espèces. Les voies d'oxydation développées dans ces mécanismes sont testées par comparaison avec les profils d'espèces obtenues dans le réacteur à écoulement.

En 1992, Emdee et al. (1992-b) ont publié un mécanisme détaillé d'oxydation à haute température du toluène appelé mécanisme EBG (Emdee Brezinsky Glassman). Le modèle, comprenant 130 réactions, a été testé avec leurs résultats expérimentaux obtenus auparavant. En 1996, ce modèle a été repris par Davis et al. (1996) pour prédire les vitesses de flamme obtenus pour le benzène et le toluène.

En 1995, Bermudez et Pfefferle (1995) ont publié une étude sur l'oxydation du benzène en micro-réacteur (équivalent à un réacteur parfaitement agité) entre 800 et 1200 K, à 46,9 kPa (350 Torr) et à $\Phi=0,19$. Ils ont obtenu, en fonction de la température, les profils de concentration des espèces stables et des espèces radicalaires hydrocarbonées. En 1998, avec le même dispositif expérimental, Chai et Pfefferle (1998) ont à nouveau étudié l'oxydation du benzène dans des conditions expérimentales différentes : $T=900-1300$ K, $P=46,9$ kPa et $\Phi=0,19$ et 1,02.

En 2000, Roubaud et al. (2000) ont étudié des délais d'auto-inflammation mesurés pour le toluène en machine à compression rapide ($800 < T < 900$ K, $8 < P < 24$ bar et $\Phi=1$). Le toluène a été classé comme l'une des molécules aromatiques les moins réactives avec le méta- et le para-xylène.

En 2001, Pengloan (2001) a mesuré les délais d'auto-inflammation du toluène et du benzène en tube à onde de choc ($P=1$ atm et $T=1400-2000$ K) ainsi que les profils des produits intermédiaires stables obtenus lors de leur oxydation en RPA ($T=1000-1400$ K et $P=1$ atm).

Toujours en 2001, Ristori et al. (2001) ont publié une étude sur l'oxydation du benzène en RPA dans de nombreuses conditions : $1 < P < 10$ atm, $950 < T < 1300$ K et $0,3 < \Phi < 2$. Les profils de fraction molaire d'une vingtaine d'espèces en fonction de la température ont été obtenus dont les principales sont : l'acétylène, le phénol, le formaldéhyde, l'éthylène et le vinylacétylène.

En 2002, Dagaut et al. (2002) ont publié une étude sur l'oxydation du toluène en RPA. Un mécanisme cinétique détaillé et composé de 120 espèces et 920 réactions a été proposé et testé sur leurs résultats expérimentaux.

Toujours en 2002, l'équipe de Walker, de l'Université de Hull, a publié des constantes de vitesse obtenues pour les réactions élémentaires des radicaux HO_2 et des atomes d'hydrogène avec le toluène à basse température ($T=770$ K) (Scott et Walker, 2002, Ellis et al., 2002). Les résultats obtenus ont confirmé les conclusions de l'équipe de Brezinsky (Brezinsky et al., 1984), à savoir l'importance des réactions entre les radicaux benzyles et HO_2 menant à la formation du benzaldéhyde.

En 2003, au DCPR, Da Costa et al. (2003) ont étudié l'oxydation du benzène à haute température en RPA et en tube à onde de choc ($923-933$ K en RPA et $1230-1970$ K en tube à choc) pour différentes richesses ($0,5 < \Phi < 1,5$). Les produits identifiés sont les mêmes que ceux précédemment cités. Un mécanisme cinétique d'oxydation du benzène a été proposé et testé sur des résultats provenant de nombreux dispositifs expérimentaux : réacteur auto-agité, tube à onde de choc, réacteur à écoulement et flamme plate de pré-mélange.

La figure I-1 présente une analyse de flux pour l'oxydation du benzène en RPA à 1100 K, à pression atmosphérique, à une richesse de $0,76$ et pour un temps de séjour correspondant à 50% du taux de conversion du benzène (Da Costa et al., 2003). Elle montre que le benzène se décompose principalement en cyclopentadiène et phénol via les radicaux phényle et phénoxy.

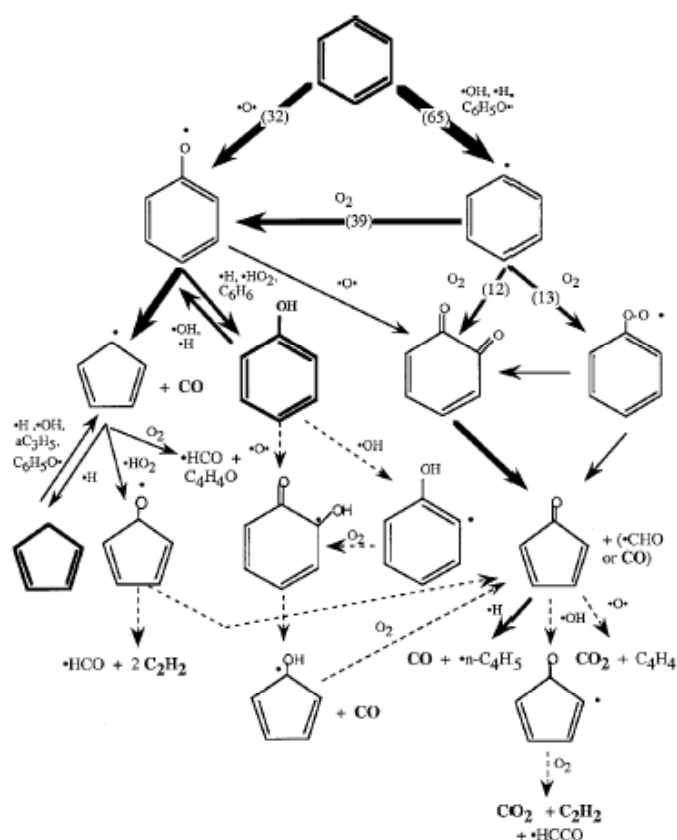


Figure I-1 : Analyse de flux de l'oxydation du benzène en réacteur à écoulement à 1100 K, à $P=1$ atm, à $\Phi=0,76$ et à un temps de séjour correspondant à 50 % de conversion (Da Costa et al., 2003).

Toujours en 2003, Dupont et al. (2003) ont publié une étude expérimentale et de modélisation sur l'oxydation du benzène dans une flamme plate laminaire stœchiométrique de pré-mélange stabilisée à basse pression (40 Torr) en présence de méthane.

En 2004, Sivaramakrishnan et al. (2004) ont publié une étude menée sur l'oxydation du toluène à haute température (1200-1500 K) et à haute pression (22 à 550 bars) en tube à onde de choc ($\Phi=1$ et 5). Les espèces majoritaires stables détectées sont le benzène, le monoxyde de carbone, l'acétylène, le dioxyde de carbone, l'éthylène et le diacétylène. Le mécanisme EBG a été repris pour modéliser les résultats obtenus.

Enfin, en 2005, Bounaceur et al. (2005) ont publié une étude expérimentale et de modélisation sur l'oxydation du toluène menée en tube à onde de choc et dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Un modèle cinétique détaillé d'oxydation du toluène, se composant de 168 espèces et de 1133 réactions a été proposé. Il inclut la base de réaction C_0 - C_2 de Barbé et

al. (1995) comprenant toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces qui contiennent au plus 2 atomes de carbones, la base de réactions C₃-C₆ de Fournet et al. (1999) et Gueniche et al. (2007) qui rend compte de la formation des hydrocarbures insaturés jusqu'au benzène et le sous-mécanisme d'oxydation du benzène de Da Costa et al. (2003). Ce mécanisme a été testé sur des résultats provenant de nombreux dispositifs expérimentaux (tube à onde choc, réacteur parfaitement agité, réacteur à écoulement...). C'est ce mécanisme d'oxydation du toluène qui a été utilisé comme mécanisme de base pour le développement des modèles cinétiques d'oxydation du n-butylbenzène, du n-propylcyclohexane et de l'indane réalisés lors de ce travail de thèse.

La figure I-2 présente l'analyse de vitesse de l'oxydation du toluène en tube à onde de choc à 1800 K, à P=7 bar et à $\Phi=1,8$ pour un temps de séjour correspondant à 50 % de la conversion du toluène (Bounaceur et al., 2005). Elle montre que le toluène se décompose principalement en benzène et benzaldéhyde mais aussi en radical phényle et radical benzyle.

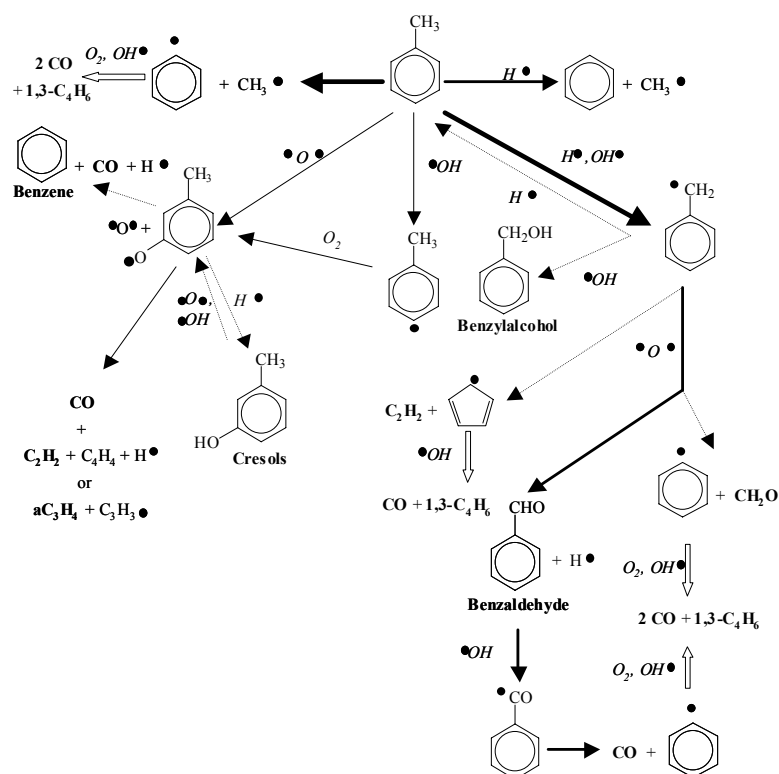


Figure I-2 : Analyse de flux de l'oxydation du toluène en tube à onde de choc à 1800 K, à P=7 bar et à $\Phi=1,8$ (Bounaceur et al., 2005).

Le tableau I-1 présente un bref récapitulatif des résultats expérimentaux publiés dans la littérature concernant l'oxydation du benzène et du toluène.

Tableau I-1 : Récapitulatif des principaux résultats expérimentaux publiés dans la littérature sur l'oxydation du benzène et du toluène.

Composé étudié	Réacteur utilisé	Température (K)	Pression (bar)	Richesse	Références
Benzène	RE ^a	723-1023	1	-	Salooja, 1965
		1200	1	0,75-1,48	Venkat et al., 1982
		1100	1	0,76-1,3	Lovell et al., 1988
		900-1450	1	0,0016-0,96	Alzueta et al., 2000
		850-950	1	0,05-2	Schobel-Ostertag et al., 2005
	RPA ^b	800-1200	0,46	0,19	Bermudez et Pfefferle, 1995
		900-1300	0,46	0,19-1,02	Chai et Pfefferle, 1998
		950-1300	1-10	0,3-0,2	Ristori et al., 2001
		923-933	1	0,5-1,5	Da Costa et al., 2003
	MCR ^c	600-900	8-24	1	Roubaud et al., 2000
		920-1100	24-45	0,5-1	Mittal et al., 2007
	TC ^d	1230-1970	1-20	0,5-1,5	Da Costa et al., 2003
	F ^e	≥ 1000	0,027	1,8	Bittner et Howard, 1980
		≥ 1000	-	0,8-1,4	Davis et al., 1996
		≥ 1000	0,029	1,79	Shandross et al., 1996
		≥ 1000	0,053	2,4	Grieco et al., 1998
		≥ 1000	1	-	Tregrossi et al., 1999
		≥ 1000	0,027	1,8	Ritcher et al., 2000
		≥ 1000	0,05	1	Dupont et al., 2003
		≥ 1000	0,05	2	Defoeux et al., 2004
		≥ 1000	0,045	2	Detilleux et Vandooren., 2007
Toluène	RF ^f	723-788	-	-	Barnard et Ibberson, 1965
	RE ^a	723-1023	1	-	Salooja, 1965
		1200	1	0,75-1,48	Venkat et al., 1982
		1180	1	0,63-1,4	Brezinsky et al., 1984
		1190	1	0,69-1,33	Emdee et al., 1992-b
	MCR ^c	850-950	6-9	1	Griffiths et al., 1993
		600-900	8-24	1	Roubaud et al., 2000
		827	41,6	0,4	Tanaka et al., 2003
		920-1100	24-45	0,5-1	Mittal et al., 2007
	RPA ^b	900-1375	1-10	0,5-1,5	Dagaut et al., 2002
		873-923	1	0,45-0,91	Bounaceur et al., 2005
	TC ^d	1200-1500	22-550	1-5	Sivaramakrishnan et al., 2004
		1305-1795	8-9,5	0,5-1,5	Bounaceur et al., 2005
		975-1269	14-59	0,5-1	Davidson et al., 2005
	F ^e	≥ 1000	-	0,8-1,4	Davis et al., 1996
		≥ 1000	0.052	1	El Bakali et al., 2007

a : Réacteur à Ecoulement

b : Réacteur Parfaitement Agité

c : Machine à Compression Rapide

d : Tube à onde de Choc

e : Flamme

f : Réacteur Fermé

I.2 Oxydation des composés alkylaromatiques ($\geq C_7$) et de l'indane

I.2.1 Généralités

Dès 1937, Burgoyne a étudié l'oxydation d'hydrocarbures aromatiques monosubstitués en réacteur statique (Burgoyne, 1937, 1939, 1940-a, -b, -c). Dans sa 1^{ère} étude de 1937, Burgoyne a présenté la combustion de divers composés aromatiques : benzène, toluène, éthylbenzène, n-propylbenzène, n-butylbenzène, o-, m-, p-xylène et 1,3,5-triméthylbenzène. Les richesses des mélanges étaient élevées ($\Phi \geq 9$), la pression égale à 13,4 kPa (100 Torr) et les températures variaient de 689 à 833 K. A l'aide de ces travaux, il a pu déterminer une énergie d'activation globale pour l'oxydation de chaque hydrocarbure. Il a en outre déduit que la présence d'une chaîne linéaire saturée sur le noyau benzénique accélérât la combustion et cela d'autant plus que la chaîne était longue. L'effet de la présence de plusieurs chaînes latérales sur la réactivité est croissant et dépend de la disposition de ces groupements autour du noyau, la configuration para- étant la moins réactive. Dans son étude de 1939, Burgoyne a étudié l'effet de l'allongement de la chaîne sur la réactivité des aromatiques monosubstitués. Il en déduit que lorsque la chaîne latérale s'allonge, un phénomène de coefficient négatif de température apparaît et est de plus en plus marqué. Dans ses études de 1940, Burgoyne a présenté la combustion lente à basse température ($T < 673$ K) du benzène et de ses dérivés monoalkyliques (toluène, éthylbenzène, n-propylbenzène et n-butylbenzène). Une étude cinétique a été effectuée et un schéma réactionnel a été proposé pour expliquer à la fois la formation des principaux produits et le phénomène d'inflammation en deux stades observé.

En 1965, Salooja a étudié l'auto-inflammation de 17 hydrocarbures aromatiques en réacteur à écoulement entre 723 et 1023 K (Salooja, 1965). L'analyse des résultats lui a permis d'établir des corrélations entre structure et réactivité : la présence d'atomes de carbone secondaires dans une longue chaîne alkyle favorise l'auto-inflammation. Il a ainsi été observé que les aromatiques pouvaient être classés en deux groupes :

- ceux qui s'auto-enflamment difficilement (au-delà de 973 K) : benzène, toluène, méta et para-xylène et 1,3,5-triméthylbenzène,
- ceux s'auto-enflammant plus facilement (aux alentours de 823 et 873 K) : propylbenzène, butylbenzène, ...

Cette classification en deux groupes a également été observée en 2000 par Roubaud et al. (2000-a) qui ont étudié l'auto-inflammation de 11 molécules aromatiques en MCR.

La faible réactivité du premier groupe s'explique par l'absence de possibilités de réactions de β -scission et par la grande stabilité des radicaux benzyles. C'est pourquoi le toluène et les xylènes ne peuvent pas être considérés comme des molécules représentatives des alkylbenzènes à chaîne plus longue.

I.2.2 Xylènes

Les xylènes sont des composés importants des essences (plus de 10 % pour les 3 isomères réunis) avec un indice d'octane recherche élevé (117,5 pour le méta-xylène et 116,4 pour le para-xylène).

Nous pouvons commencer par citer les travaux de Burgoyne (1939) qui a mesuré en réacteur statique les températures d'auto-inflammation des xylènes pour des pressions allant de 0,1 à 15 atm et pour des températures comprises entre 523 et 923 K. Les trois isomères du xylène ont pu être classés par réactivité croissante, à savoir : para-, méta- puis ortho-xylène.

Nous pouvons ensuite citer les travaux de Barnard et Sankey (1968-a et -b) qui ont étudié en réacteur statique et à basse température (≈ 750 K) l'oxydation lente des 3 isomères du xylène. Les résultats obtenus ont montré le comportement particulier de l'ortho-xylène qui a une réactivité plus importante que les deux autres isomères. Ceci avait, par ailleurs, déjà été mis en évidence dans des études antérieures : Wright (1960), Loftus et Satterfield, (1965). Un mécanisme qualitatif d'oxydation a alors été proposé pour expliquer cette différence de comportement.

Emdee et al. ont publié en 1990 et 1992 leurs études expérimentales sur l'oxydation à haute température ($T=1150$ K) des xylènes dans le réacteur à écoulement de Princeton (Emdee et al., 1990 et 1992-a). La très forte réactivité de l'ortho-xylène en comparaison avec le méta- et le para-xylène est vérifiée. Un mécanisme cinétique qualitatif d'oxydation est alors proposé afin d'expliquer la différence de réactivité entre les trois isomères et de reproduire les profils d'intermédiaires stables. La proximité des groupements méthyles dans le cas de l'ortho-xylène,

conduisant dans un premier temps à l'ortho-xylylène ($\text{o-H}_2\text{C}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{CH}_2$) puis par isomérisation au styrène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\text{CH}_2$), expliquerait la forte réactivité de l'ortho-xylylène. La présence d'un substituant oléfinique fait du styrène une molécule beaucoup plus réactive que les xylènes. En effet, cette molécule peut réagir par métathèse pour donner un radical non stabilisé par résonance ou par addition avec des petits radicaux $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ ou $\cdot\text{O}\cdot$. Le para-xylylène formé dans les cas du para-xylène ne peut pas s'isomériser pour donner du styrène. D'ailleurs, les résultats obtenus montrent que la formation de styrène est beaucoup moins importante pour le para-xylène que pour l'ortho-xylène. D'après les auteurs, cette différence dans les possibilités d'isomérisation des deux xylylènes expliquerait la différence de réactivité observée entre l'ortho- et le para-xylène. Enfin, dans le cas du méta-xylène, la formation du xylylène n'est pas possible, ce qui explique la plus faible réactivité de cet isomère par comparaison avec celle des deux autres xylènes.

En 1999, Gregory et al. (1999) ont publié une étude sur la combustion des xylènes dans un moteur mono-cylindre. Les espèces sont suivies par marquage au deutérium et les voies réactionnelles menant à la formation d'intermédiaires aromatiques dans les gaz d'échappement ont été mises en évidence. Le toluène est un intermédiaire dans la formation de l'éthylbenzène et est formé par élimination d'un groupement méthyle. Le benzène est principalement produit par élimination directe des groupements méthyles. Cependant, d'autres voies de formations existent dont celles passant par le toluène et le styrène. Le styrène provient de l'oxydation de l'ortho-xylène et implique le xylylène comme intermédiaire. L'éthyltoluène est, quant à lui, formé par recombinaison des radicaux méthyles et méthylbenzyles.

En 2000, Roubaud et al. (2000-a et -b) ont étudié en machine à compression rapide les délais d'auto-inflammation des xylènes à basse température ($T=600$ à 900 K) et à $P=8\text{-}24$ bars. La forte réactivité de l'ortho-xylène est aussi vérifiée en comparaison avec les deux autres xylènes. Une conclusion importante de leurs travaux est que c'est la proximité des groupements méthyles qui détermine la réactivité globale des alkylaromatiques plutôt que le nombre d'atomes de carbones aliphatiques.

En 2005, Gail et Dagaut (2005-a et -b) ont publié leurs études cinétiques à haute température ($900\text{-}1300$ K) sur l'oxydation des méta- et para-xylènes en réacteur auto-agité par jets gazeux pour des richesses allant de $0,5$ à $1,5$. Un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation des xylènes, basé sur les modèles cinétiques développés antérieurement pour le benzène et le

toluène, a été proposé (160 espèces et 1175 réactions) et reproduit correctement les résultats expérimentaux obtenus.

En 2006, parallèlement à ces travaux, Battin-Leclerc et al. (2006) ont proposé un mécanisme cinétique détaillé pour les 3 isomères des xylènes. Ce mécanisme a été testé sur de nouveaux résultats expérimentaux obtenus en tube à onde de choc pour des températures allant de 1330 à 1820 K, une pression allant de 6,7 à 9 bar et une richesse variant de 0,5 à 2. Le mécanisme a en outre été testé sur les résultats obtenus par Emdee et al. (1990 et 1992-a) en réacteur à écoulement.

I.2.3 Ethylbenzène

En 1982, Venkat et al. (1982) ont publié leurs travaux en réacteur piston sur l'oxydation à haute température de l'éthylbenzène ($T=1200$ K, $P=1$ atm et $\Phi=0,79$). Un premier mécanisme qualitatif d'oxydation est alors proposé pour expliquer la consommation de l'éthylbenzène et l'observation des intermédiaires stables : styrène, éthylène, benzène, toluène, phénol et benzaldéhyde.

En 1986, Litzinger et al. (1986-a) ont analysé de nouveaux résultats expérimentaux obtenus dans leur réacteur à écoulement de Princeton sur l'oxydation de l'éthylbenzène à $T=1060$ K, $P=1$ atm et $\Phi=0,64-0,95-1,3$. Une étude qualitative des réactions importantes impliquées dans l'oxydation de l'éthylbenzène a été proposée. Le produit primaire majoritaire de l'oxydation de l'éthylbenzène est le styrène. Ceci a conduit les auteurs à effectuer une étude expérimentale de l'oxydation du styrène dans les mêmes conditions que celle effectuée pour l'éthylbenzène. D'après ces auteurs, l'oxydation de l'éthylbenzène passe préférentiellement par la réaction de la chaîne alkyle et trois voies principales d'oxydation sont proposées :

- Amorçage unimoléculaire par rupture de la liaison C-C de la chaîne éthyle produisant un radical benzyle et un radical méthyle. La rupture de la liaison C-C nécessitant une énergie d'activation élevée (70 kcal/mol), cette voie aura tendance à être importante pour des températures élevées. Ce chemin réactionnel passant par le radical benzyle mène à la formation de toluène, benzène, benzaldéhyde et phénol.

- Elimination du groupement éthyle par ipso-addition d'une petite espèce radicalaire. L'observation conséquente de benzène et de phénol dans le milieu réactionnel suggère que les radicaux H et OH sont les plus impliqués dans ces réactions.
- Arrachage d'un atome d'hydrogène du groupement éthyle par H, O, OH ou par O₂. L'arrachage de l'hydrogène allylique est favorisé de par sa faible énergie de liaison. Il mène à la formation de styrène par β -scission de la liaison C-H. L'observation importante de styrène suggère que cette voie réactionnelle est prépondérante.

L'étude expérimentale de l'oxydation du styrène a montré que les principales réactions impliquées sont :

- l'arrachage d'un hydrogène vinylique suggéré par l'observation de phénylacétylène,
- l'élimination du groupement éthényle par ipso-addition d'une petite espèce radicalaire,
- les réactions d'addition avec l'atome d'oxygène ou d'hydrogène.

Par ailleurs, il est à noter que Litzinger et al. (1986-a) ont effectué une analogie intéressante entre l'oxydation de l'éthylbenzène et l'oxydation de l'éthane. En effet, la très faible réactivité du noyau aromatique implique une attaque quasi-exclusive sur la chaîne alkyle d'où l'analogie avec l'oxydation de l'éthane.

On peut aussi citer les travaux effectués par Pamidimukkala et Kern (1986) sur la pyrolyse à haute température ($T=1350-2080$ K et $P=0,25-0,5$ atm) de l'éthylbenzène en tube à onde de choc. Les produits majoritaires observés sont : le toluène, le benzène et l'éthylène. Un mécanisme cinétique détaillé de pyrolyse de l'éthylbenzène est proposé impliquant 24 espèces et 51 réactions.

En 2000, Roubaud et al. (2000-a) ont étudié en machine à compression rapide les délais d'auto-inflammation de l'éthylbenzène à basse température ($T=600$ à 900 K) et entre 8 et 24 bar.

Nous pouvons aussi citer les travaux de Pengloan (2001) qui a obtenu, en réacteur parfaitement agité, les profils de concentration des espèces intermédiaires de l'oxydation de l'éthylbenzène à $T=1000-1400$ K et $P=1$ atm. Elle a en outre obtenu en tube à onde de choc les

délais d'auto-inflammation de l'éthylbenzène à $T=1400-2000$ K et $P=1,4$ atm pour les richesses 0,5,1 et 1,5.

Enfin, Scott et Walker (2002) ont proposé des constantes de vitesse pour les métathèses de l'éthylbenzène et du toluène avec HO_2 et H à basse température (773 K) en additionnant de faibles quantités de ces composés aromatiques dans un mélange H_2/O_2 en réacteur fermé.

I.2.4 Propylbenzène et isopropylbenzène

Nous pouvons citer les premières études effectuées sur la pyrolyse du n-propylbenzène par Leigh et Swarc (1952) et par Ishiwatari et Yahagi (1977).

En 1986, Litzinger et al. (1986-b et -c) ont publié leurs travaux sur le n-propylbenzène et l'isopropylbenzène effectués dans le réacteur à écoulement de Princeton à 1060 K. Les intermédiaires stables déjà observés lors de l'oxydation de l'éthylbenzène sont encore présents lors de l'oxydation du propylbenzène : styrène, toluène, benzène, phénol et benzaldéhyde. En se basant sur les profils expérimentaux des intermédiaires stables obtenus, un mécanisme qualitatif global d'oxydation de la chaîne alkyle a été proposé. Comme dans le cas de l'éthylbenzène, trois voies d'oxydation sont suggérées :

- l'arrachage d'un atome d'hydrogène du groupement alkyle (et plus particulièrement de l'hydrogène allylique) par un petit radical ou par le dioxygène,
- l'amorçage unimoléculaire par rupture d'une liaison C-C (en particulier celle donnant lieu à la formation du radical benzyle),
- l'élimination du groupement alkyle par l'ipso-addition d'une petite espèce radicalaire.

Enfin, comme pour l'éthylbenzène, une analogie a été effectuée entre l'oxydation du n-propylbenzène et l'oxydation du propane de par la très faible réactivité du noyau aromatique.

Nous pouvons aussi citer les travaux de Marchal (1997) qui a étudié à 10 atm et à haute température ($T=900-1250$ K) l'oxydation du n-propylbenzène et de l'isopropylbenzène en réacteur parfaitement agité. Les conclusions sont les mêmes que celles déduites par l'équipe de Princeton, à savoir que l'oxydation débute préférentiellement sur la chaîne alkyle.

En 2000, Roubaud et al. (2000-a) ont étudié en machine à compression rapide les délais d'auto-inflammation du n-propylbenzène ($T=600-900$ K et $P=8-24$ bar). Le n-propylbenzène appartient au groupe d'aromatiques le plus réactif et la variation des délais avec la température présente une zone de coefficient négatif de température (CNT), c'est à dire une zone où le délai augmente avec la température. Ce phénomène a été abondamment étudié dans le cas des alcanes contenant au moins trois atomes de carbone.

En 2002, Dagaut et al. (2002-b) ont publié une étude sur l'oxydation du n-propylbenzène à haute température ($T=900-1250$ K) en réacteur auto-agité par jets gazeux ($\Phi=0,5-1,5$). Les profils de concentration de 23 espèces ont été obtenus. Un mécanisme détaillé d'oxydation, élaboré à partir des modèles cinétiques développés auparavant pour le benzène et le toluène, a été proposé et testé dans les conditions du réacteur auto-agité (124 espèces, 985 réactions).

Enfin, nous pouvons signaler l'étude de la combustion du kérosène et du gazole effectuée en RPA par Dagaut (2005) et Mati (2006) entre 900 et 1200 K pour des pressions allant de 1 à 10 atm. Dans les deux études, le n-propylbenzène est utilisé comme la molécule modèle des alkylbenzènes dans les mélanges représentatifs des carburants. Des données expérimentales ont été obtenues et un modèle cinétique d'oxydation du mélange d'hydrocarbures étudié a été proposé.

I.2.5 Butylbenzène

Dès 1937, Burgoyne a étudié l'oxydation d'hydrocarbures aromatiques dont le butylbenzène en réacteur statique (Burgoyne, 1937, 1939, 1940-a, -b, -c). Lors de ces études, Burgoyne a observé l'existence d'une zone de coefficient négatif de température (CNT) pour le n-butylbenzène. En comparaison avec les autres aromatiques étudiés, le n-butylbenzène a la plus grande réactivité avec une zone de flamme froide bien définie entre 573 et 673 K pour une pression de 16,1 kPa (120 Torr).

En 1986, à la suite de leurs travaux sur l'éthylbenzène (Litzinger et al., 1986-a), le propylbenzène (Litzinger et al., 1986-b) et l'isopropylbenzène (Litzinger et al., 1986-c), Brezinsky et al. (1986) ont publié une étude sur le n-butylbenzène effectuée en réacteur continu à 1060 K. Les espèces intermédiaires observées sont les mêmes que celles observées lors de

l'oxydation de l'éthyl- et du propylbenzène : styrène, toluène, benzène, phénol et benzaldéhyde. Les résultats expérimentaux montrent, que comme pour l'éthylbenzène et le propylbenzène, l'attaque débute préférentiellement sur la chaîne alkyle. Les trois principales voies d'oxydation de la chaîne alkyle sont les mêmes que lors de l'oxydation de l'éthyl- et du propylbenzène : arrachage d'un atome d'hydrogène alkyle (et notamment de l'atome d'hydrogène benzylique) par un petit radical ou par O_2 , amorçage unimoléculaire par rupture d'une liaison C-C (et notamment celle conduisant au radical benzyle) et élimination du groupement butyle par l'ipso-addition d'un atome d'hydrogène. En outre, une analogie a été effectuée entre l'oxydation du n-butylbenzène et celle du n-butane. Enfin, un mécanisme qualitatif général d'oxydation est proposé pour expliquer la formation des intermédiaires stables : styrène, benzène, toluène et benzaldéhyde.

En 1989, Freund et Olmstead ont publié un mécanisme cinétique détaillé de la pyrolyse du n-butylbenzène impliquant 29 espèces et 60 réactions (Freund et Olmstead, 1989). Le mécanisme a permis de reproduire les vitesses de réactions et les sélectivités des produits obtenus par Rebick entre 778 K et 868 K (Rebick, 1980).

En 2000, Roubaud et al. (2000-b) ont étudié les délais d'auto-inflammation du n-butylbenzène en machine à compression rapide à basse température ($T=600-900$ K et $P=8-24$ bar). Les alkylbenzènes sont classés en 2 groupes selon leur réactivité globale : le n-butylbenzène, l'o-xylène, l'éthylbenzène et le n-propylbenzène appartiennent au groupe le plus réactif. Les autres : toluène, m-xylène et p-xylène appartiennent au groupe le moins réactif. Le butylbenzène est classé comme le constituant le plus réactif. Leurs conclusions confirment celles de Brezinsky et al. (1984), à savoir que l'oxydation du n-butylbenzène débute préférentiellement par la chaîne alkyle et l'analogie possible avec l'oxydation du n-butane.

Enfin, à la suite de cette étude, Ribaucour et al. (2000) ont proposé un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation du n-butylbenzène à basse température (197 espèces, 1149 réactions). Ce mécanisme a été testé sur les délais d'auto-inflammation et les profils d'espèces obtenus en MCR ($T=640-840$ K). La réactivité du n-butylbenzène a été trouvée similaire à celle des alcanes et des alcènes avec une inflammation en 2 stades et la présence d'une zone de CNT entre 750 et 850 K. Enfin, la voie d'oxydation, supposée avoir une influence déterminante sur les caractéristiques d'inflammation du n-butylbenzène, est la réaction d'élimination du

groupement butyle par l'ipso-addition d'un atome d'hydrogène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_9$).

I.2.6 Indane

L'indane est un composé non négligeable des gazoles (6,4% massique) et des carburéacteurs (1,7% massique) (Guibet, 2000). Malheureusement, très peu d'études ont été effectuées sur l'oxydation de ce composé.

La seule étude que nous pouvons citer est celle de Dagaut et al. (2001) qui a étudié l'effet du diméthoxyméthane sur l'oxydation de l'indane en RPA à pression atmosphérique, à haute température ($950 < T < 1350 \text{ K}$) et pour des richesses variant de 0,5 à 1. Les profils d'une vingtaine d'espèces ont été mesurés dont ceux de l'indène, de l'indanone, de l' α -méthylstyrène, du phénylacétylène, du styrène, de l'éthylbenzène, du benzaldéhyde, du toluène, du benzène et du cyclopentadiène. Un mécanisme qualitatif d'oxydation de l'indane a été proposé pour mettre en évidence les principales voies de consommation et de formation des produits observés.

Le tableau I-2 présente un récapitulatif des résultats expérimentaux publiés dans la littérature concernant l'oxydation des alkylbenzènes ($\geq \text{C}_7$) et de l'indane.

Tableau I-2 : Récapitulatif des principaux résultats expérimentaux publiés dans la littérature sur l'oxydation des alkylbenzènes ($\geq C_7$) et de l'indane.

Composé étudié	Réacteur utilisé	Température (K)	Pression (bar)	Richesse	Références
Xylènes	RF ^a	523-923	0,1-15	9	Burgoyne, 1937, 1939 et 1940-a, -b, -c
		683-823	>1	-	Wright, 1960 Loftus et Satterfield, 1965 Barnard et Sankey, 1968-a, -b
	RE ^b	723-1023	1	-	Salooja, 1965
		1093	1	0,47-1,7	Emdee et al., 1990 et 1992-a, -b
	MCR ^c	600-900	8-24	1	Roubaud et al., 2000-a et -b
	RPA ^d	900-1300	1	0,3-1,5	Gaïl et Dagaut, 2005 et 2007
	TC ^e	1330-1820	6,7-9	0,5-2	Battin-Leclerc et al., 2006
Ethylbenzène	RF ^a	523-923	0,1-15	9	Burgoyne, 1937, 1939 et 1940-a, -b, -c
	RE ^b	723-1023	1	-	Salooja, 1965
		1200	1	0,79	Venkat et al., 1982
		1060	1	0,64-1,3	Litzinger et al., 1986-a
	MCR ^c	600-900	8-24	1	Roubaud et al., 2000-a
Styrène	RE ^b	723-1023	1	-	Salooja, 1965
		1060	1	0,56	Litzinger et al., 1986
Triméthylbenzènes	RF ^a	523-923	0,1-15	9	Burgoyne, 1937, 1939 et 1940-a, -b, -c
	RE ^b	723-1023	1	-	Salooja, 1965
	MCR ^c	600-900	8-24	1	Roubaud et al., 2000-a
n-Propylbenzène	RF ^a	523-923	0,1-15	9	Burgoyne, 1937, 1939 et 1940-a, -b, -c
	RE ^b	723-1023	1	-	Salooja, 1965
		1060	1	0,65-1,5	Litzinger et al., 1986-b
	MCR ^c	600-900	8-24	1	Roubaud et al., 2000-a
	RPA ^d	900-1250	1	0,5-1,5	Dagaut et al., 2001
Isopropylbenzène	RE ^b	723-1023	1	-	Salooja, 1965
		1000-1070	1	0,5-1,5	Litzinger et al., 1986-c
Ethyltoluènes	MCR ^c	600-900	8-24	1	Roubaud et al., 2000-b
Butylbenzène	RF ^a	523-923	0,1-15	9	Burgoyne, 1937, 1939 et 1940-a, -b, -c
	RE ^b	723-1023	1	-	Salooja, 1965
		1069	1	0,98	Brezinsky et al., 1986
	MCR ^c	600-900	8-24	1	Roubaud et al., 2000-b
		640-840	14-18	1	Ribaucour et al., 2000
Indane	RPA ^d	950-1350	1	0,5-1	Dagaut et al., 2001

a : Réacteur Fermé

b : Réacteur à Écoulement

c : Machine à Compression Rapide

d : Réacteur Parfaitement Agité

e : Tube à onde de Choc

I.3 Oxydation des alkylcyclanes

I.3.1 Cyclohexane

Ce n'est que vers le milieu des années 1960 que l'oxydation du cyclohexane a été réellement étudiée. En 1965, Zeelenberg et De Bruijn (1965) ont étudié l'oxydation du cyclohexane en réacteur statique à 533 K. Ils ont identifié les produits majoritaires de la réaction (essentiellement des hydrocarbures oxygénés tels que le cyclohexanone et le pentanal) et ont également observé la formation de benzène. Un mécanisme réactionnel a été proposé dans lequel les radicaux cyclohexyles C_6H_{11} et peroxy-cyclohexyles $C_6H_{11}O_2$ jouent un rôle clé via leur décomposition par rupture de la liaison C-C et/ou C-O. Quant au benzène, sa présence a été expliquée par les déshydrogénations successives du cycle naphénique même si le 1,3-cyclohexadiène n'a pas été détecté.

La même année, Bonner et Tipper (1965) ont obtenu en réacteur statique le diagramme [P,T] de la limite entre combustion lente et flamme froide d'un mélange équimolaire cyclohexane/oxygène (soit une richesse égale à 9). En outre, ils ont observé qu'avant la flamme froide, le composé majoritairement produit est le cyclohexylhydroperoxyde $C_6H_{11}OOH$ dont la décomposition permet d'expliquer les produits détectés et les délais de flamme froide. Le mécanisme proposé est similaire à celui de Zeelenberg et De Bruijn (1965) à la différence près qu'il fait intervenir explicitement des réactions d'isomérisation de $C_6H_{11}O_2$.

En 1989, puis en 1995, l'équipe de Walker (Gulati et Walker, 1989, Handford-Styring et Walker, 1995) a étudié l'addition du cyclohexane et du cyclopentane sur des mélanges H_2-O_2 en réacteur statique et à basse température (673-783 K) pour des pressions variant de 2 à 67 kPa (15 à 500 Torr).

En 1993, Klai et Baronnet (1993-a, -b) ont étudié l'oxydation du cyclohexane en phase gazeuse à 623 K et à pression sub-atmosphérique en réacteur statique. Les domaines des réactions lentes et de flammes froides dans le diagramme pression-température ont été déterminés et les produits de la réaction ont été identifiés et dosés. Les résultats obtenus ont servi de base expérimentale à la construction d'un mécanisme cinétique détaillé rendant compte des produits formés. Il est en outre intéressant de noter que leur étude a montré une grande similarité entre la chimie d'oxydation des cycloalcanes et celle des alcanes.

En 1996, Bennett et al. (1996) ont entrepris une étude sur l'oxydation du cyclohexane dans un moteur monocylindre à haute température (1000-1500 K). Pour ce faire ils utilisent comme combustible un mélange équimolaire de cyclohexane C_6H_{12} et de cyclohexane deutéré C_6D_{12} . L'analyse isotopique des espèces identifiées leur a permis de confirmer ce qui était jusqu'alors suspecté : à savoir que la formation du benzène découle de la déshydrogénation du cyclohexane en cyclohexène puis 1,3-cyclohexadiène et non de la combinaison de petites molécules. Ces auteurs ont, à leur tour, proposé un schéma réactionnel de l'oxydation du cyclohexane.

En 1997 et en 1998, Marchal (1997) et Voisin et al. (1998) ont étudié l'oxydation du cyclohexane en réacteur parfaitement agité entre 750 et 1150 K et à des pressions entre 1 et 40 atm. Ils ont obtenu les profils de concentration des intermédiaires et ont identifié l'éthylène, le 1,3-butadiène et le propène comme espèces majoritaires issues de la dégradation du cycle. Ils notent, en outre, comme d'autres études antérieures, l'absence de 1-hexène et la présence de benzène. Un mécanisme d'oxydation à haute température du cyclohexane a été proposé et testé sur les résultats obtenus en RPA à 10 atm. Un bon accord simulation-expérience a été obtenu mais le modèle sous-estime la réactivité pour des températures supérieures à 900 K.

En 1998, Davis et Law (1998) ont publié des vitesses de flamme obtenues pour l'oxydation du cyclohexane.

En 2000, El Bakali et al. (2000) ont publié une étude expérimentale et de modélisation sur l'oxydation du cyclohexane en RPA entre 1 et 10 atm. Il est observé que les réactions de décomposition thermique deviennent de moins en moins importantes au fur et à mesure que la pression augmente défavorisant ainsi la formation d'oléfines (ainsi le 1-hexène n'est observé qu'à 1 atm). Le mécanisme de Voisin et al. (1998) a été repris et réactualisé avec l'ajout des réactions relatives à la formation et à la consommation du 1-hexène. Ce nouveau mécanisme compte 771 réactions pour 107 espèces. Il a été testé sur les résultats obtenus en RPA entre 1 et 10 atm ainsi que sur les vitesses de flammes de Davis et al. (1996).

En 2001, Lemaire et al. (2001) ont entrepris l'étude en machine à compression rapide (MCR) de l'oxydation du cyclohexane entre 600 et 900 K mais également des intermédiaires menant au benzène (cyclohexène et 1,3-cyclohexadiène). Un diagramme d'auto-inflammation

$[T, \tau_{inf}]$ est obtenu montrant le lien entre les trois espèces étudiées : on passe d'une inflammation en 2 stades avec une zone de CNT bien marquée pour le cyclohexane à une inflammation en un seul stade pour le 1,3-cyclohexadiène. Une fois de plus, la voie de formation du benzène est mise en évidence et se révèle être la voie de réaction majoritaire au détriment de la formation des composés oxygénés.

En 2002, l'équipe de Ranzi et Faravelli a été la première à proposer un mécanisme détaillé pour la pyrolyse et l'oxydation à haute et basse température du cyclohexane (Granata et al., 2003). Le mécanisme est validé dans de nombreux dispositifs expérimentaux : inflammation en réacteur fermé (Bonner et Tipper, 1965) et en MCR (Lemaire et al., 2001), profils d'espèces en RPA (Voisin et al., 1998 et El Bakali et al., 2000), vitesses de flamme (Davis et Law, 1998).

La même année, Tanaka et al. (2003) ont publié leurs travaux menés en MCR à Cambridge sur l'oxydation de composés modèles du carburant Diesel. Les délais d'auto-inflammation du cyclohexane ainsi que d'autres hydrocarbures ont été mesurés à 827 K et 41,6 bar pour une richesse de 0,4.

En 2006, Buda et al. (2006) ont proposé un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation du cyclohexane à basse température généré automatiquement par une version améliorée du logiciel EXGAS. Il est à noter que la modélisation de l'oxydation des cyclanes a exigé la prise en compte de nouveaux types de réactions génériques et la définition de nouvelles corrélations pour l'estimation des constantes cinétiques. Ce mécanisme, composé de 513 espèces et de 2446 réactions, a été testé pour les basses et moyennes températures (650-1050 K) grâce aux résultats obtenus par Lemaire et al. (2001) en machine à compression rapide et ceux obtenus en RPA par Voisin et al. (1998) et El Bakali et al. (2000). Une analyse de flux et de sensibilité a été effectuée à différentes températures mettant en évidence les principales voies de consommation du cyclohexane.

En 2007, l'équipe de Westmoreland a publié une étude sur l'oxydation du cyclohexane dans une flamme (Law et al., 2007). L'objectif de cette étude était de mettre en évidence les précurseurs et les voies de formation du benzène dans une flamme stœchiométrique de cyclohexane. Une conclusion importante de leur travail est aussi que le benzène se forme

principalement par déshydrogénations successives du cyclohexane et du cyclohexadiène et non par combinaison de petits radicaux.

Toujours la même année, l'équipe de Westbrook et Pitz (Silke et al., 2007) a proposé un mécanisme d'oxydation du cyclohexane (5859 réactions) validé à haute et basse température sur les résultats expérimentaux publiés dans la littérature en MCR (Lemaire et al., 2001) et en RPA (Voisin et al., 1998, El Bakali et al., 2000).

Toujours en 2007, Sirjean et al. (2007) ont proposé un mécanisme détaillé d'oxydation à basse température pour le cyclohexane et le cyclopentane généré automatiquement par le logiciel EXGAS. Des calculs de chimie quantique ont été utilisés pour améliorer l'estimation de certaines constantes cinétiques importantes. Les mécanisme ont été testés sur les nouveaux résultats expérimentaux obtenus en tube à onde de choc au DCPR pour des températures allant de 1230 K à 1840 K et des pressions allant de 7,3 à 9,5 atm. Une analyse de flux et de sensibilité a été effectuée mettant en évidence les principales voies de consommation du cyclohexane et du cyclopentane.

Enfin, toujours en 2007, l'équipe de Faravelli et Ranzi (Cavallotti et al., 2007) a proposé un mécanisme cinétique détaillé pour la pyrolyse et l'oxydation du cyclohexane. Le mécanisme est composé de réactions élémentaires dont les constantes cinétiques ont été soit tirées de la littérature, soit évaluées par des méthodes de thermochimie faisant appel à des calculs de chimie quantique. Le modèle a en outre été utilisé pour simuler les délais d'auto-inflammation obtenus par Lemaire et al. (2001). Un bon accord simulation-expérience a été observé.

I.3.2 Méthylcyclohexane

Si les études concernant l'oxydation du cyclohexane sont relativement importantes, il n'en est pas de même pour les alkyl-cyclohexanes. Seuls le méthylcyclohexane et le propylcyclohexane ont fait l'objet de plusieurs études.

Nous pouvons commencer par citer les travaux de Zeppieri et al. (1997) qui ont étudié la pyrolyse et l'oxydation du méthylcyclohexane en réacteur à écoulement à haute température (1050-1200 K). Les mêmes espèces intermédiaires majoritaires ont été observées en pyrolyse et

en oxydation : éthylène, 1,3-butadiène, méthane, propène... Par comparaison avec le cyclohexane, la formation de méthane et de toluène est aussi observée.

En 1997, Marchal (1997) a étudié en RPA l'oxydation de plusieurs alkyl-cyclohexanes (méthyl-, éthyl-, propyl- et isopropyl-cyclohexane) à 10 atm et obtenu les profils de concentration des espèces majoritaires. Les résultats montrent que les produits d'oxydation de ces molécules sont identiques à ceux du cyclohexane avec néanmoins la présence de molécules spécifiques telles que les alkénylcyclohexanes ou les alkylbenzènes.

En 2003, Granata et al. (2003) ont développé un mécanisme semi-détaillé pour la pyrolyse et l'oxydation à haute température du méthylcyclohexane. Le mécanisme est testé sur les résultats expérimentaux de Zeppieri et al. (1997) obtenus dans le réacteur à écoulement de Princeton.

Toujours en 2003, Tanaka et al. (2003) ont publié les délais d'auto-inflammation obtenus pour le méthylcyclohexane dans la machine à compression rapide de Cambridge à 827 K, 41,6 bar et une richesse de 0,4.

En 2006, Orme et al. (2006) ont mesuré les délais d'auto-inflammation du méthylcyclohexane en tube à choc entre 1250 et 2100 K pour des pressions de 1 à 4 bar et des richesses allant de 0,5 à 2. Ils ont observé un effet de la pression et de la richesse sur les délais : à savoir que plus la pression est élevée et le mélange pauvre, plus les délais sont courts. Un mécanisme cinétique détaillé comprenant 190 espèces et 904 réactions a été proposé. L'accord simulation-expérience est satisfaisant même si le modèle surestime la réactivité. Un test supplémentaire a été effectuée sur les résultats de Zeppieri et al. (1997) en réacteur à écoulement et un bon accord expérience-simulation a été observé sur les profils d'espèces. Une analyse de flux et de sensibilité a été effectuée mettant en évidence les principales voies de dégradation du méthylcyclohexane.

En 2007, Pitz et al. (2007) ont étudié l'oxydation du méthylcyclohexane grâce à la MCR de Galway entre 680 et 980 K pour une pression critique variant de 10 à 20 bar et une richesse de 1. Un mécanisme cinétique d'oxydation du méthylcyclohexane composé de 7026 réactions a été proposé et validé sur leurs résultats expérimentaux.

Nous pouvons aussi citer l'étude expérimentale et de modélisation de Vasu et al. (2007) sur l'oxydation en tube à onde de choc du méthylcyclohexane pour une température variant de 795 à 1560 K, une pression variant de 1 à 50 atm et une richesse allant de 0,5 à 2.

I.3.3 Propylcyclohexane

En 1992, Balès-Guéret et al. (1992) ont étudié, en même temps que l'oxydation du n-décane, l'oxydation du n-propylcyclohexane en RPA entre 873 et 1033 K sous 1 atm. Les profils de concentration en fonction du temps de séjour ont été obtenus pour de nombreuses espèces : éthylène, propène, méthane, 1,3-butadiène... Un mécanisme global d'oxydation du n-propylcyclohexane a été proposé et reproduit de manière satisfaisante les résultats obtenus en RPA.

En 1997, Marchal (1997) a étudié l'oxydation du n-propylcyclohexane en réacteur auto-agité à $P=10$ atm et $\Phi=1$. Un schéma réactionnel d'oxydation du n-propylcyclohexane est proposé expliquant la formation des espèces intermédiaires.

Les travaux de Marchal (1997) ont ensuite été complétés par Ristori et al. (2001) qui ont étudié l'oxydation du n-propylcyclohexane en RPA entre 950 et 1250 K et à une richesse variant de 0,5 à 1,5. Le même type de données expérimentales est obtenu et un mécanisme cinétique détaillé est proposé reproduisant convenablement les données expérimentales. Les profils de concentrations des réactifs, produits et intermédiaires ont été déterminés. Un modèle détaillé d'oxydation du n-propylcyclohexane, comprenant 176 espèces et faisant intervenir 1369 réactions, a été proposé et testé dans les conditions du RPA.

Nous pouvons aussi citer les travaux de Dagaut et al. (2005) traitant de la combustion du kérosène et du n-décane. Afin de modéliser la combustion du kérosène, les auteurs ont combiné plusieurs modèles cinétiques dont un reproduisant la combustion d'un mélange binaire n-décane/n-propylcyclohexane (74/26 % molaire) et un autre utilisant un mélange ternaire n-décane/n-propylbenzène/n-propylcyclohexane (74/15/11 % molaire).

De même, en 2006, Mati et al. (2006) ont étudié la combustion d'un gazole synthétique en RPA pour des pressions allant de 1 à 10 atm, une température variant de 800 à 1400 K et des

richesses allant de 0,5 à 2. De même que pour le kérosène, le gazole a été modélisé cinétiquement comme un mélange de n-hexadécane, n-propylcyclohexane, n-propylbenzène, iso-octane et α -méthyl-naphthalène (23,5/26,9/22,9/19/7,7 % molaire).

Le tableau I-3 présente un récapitulatif des résultats expérimentaux publiés dans la littérature concernant l'oxydation des alkylcyclanes.

Tableau I-3 : Récapitulatif des principaux résultats expérimentaux publiés dans la littérature sur l'oxydation des

Composé étudié	Réacteur utilisé	Température (K)	Pression (bar)	Richesse	Références
Cyclohexane	RF ^a	533-633	0,1-0,3	-	Zeelenberg et Bruijn, 1965
		533-633	0,1-0,3	9	Bonner et Tipper, 1965
		673-783	0,02-0,7	-	Gulati et Walker, 1989
		635	0,06	9	Klař et Baronnet, 1993
	RPA ^b	750-1200	1-10	0,5-1,5	Voisin et al., 1998 El Bakali et al., 2000
	MCR ^c	600-900	7-14	1	Lemaire et al., 2001
		827	41,6	0,4	Tanaka et al., 2003
	TC ^d	1230-1840	7,3-9,5		Sirjean et al., 2007
	MMC ^e	1000-1500	-	9	Bennett et al., 1996
	F ^f	1000-1900	-	1	Law et al., 2007
Methylcyclohexane	RE ^g	1050-1200	1	1	Zeppieri et al., 1997
	MCR ^c	827	41,6	0,4	Tanaka et al., 2003
		680-980	10-20	1	Pitz et al., 2007
	TC ^d	1250-2100	1-4	0,5-2	Ome et al., 2006
		795-1560	1-50	0,5-2	Vasu et al., 2007
n-Propylcyclohexane	RPA ^b	873-1033	1	-	Balès-Guéret et al., 1992
		950-1250	1	0,5-1,5	Ristori et al., 2001
		950-1200	1	1	Dagaut et al., 2005
		800-1400	1-10	0,5-2	Mati et al., 2006

a : Réacteur Fermé

b : Réacteur Parfaitement Agité

c : Machine à Compression Rapide

d : Tube à onde de Choc

e : Moteur Mono-Cylindre

f : Flamme

g : Réacteur à Ecoulement

Cette étude bibliographique met en évidence le manque de données expérimentales existant sur l'étude des profils d'espèces en flamme pour les composés alkylaromatiques, les alkylcycloalcanes et les composés naphténo-aromatiques. En outre, il existe encore très peu de modèles cinétiques pour l'oxydation de ces composés lorsqu'ils contiennent au moins 8 atomes de carbones, et ceci même pour leur oxydation à haute température.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA FLAMME PLATE DE PREMELANGE

Durant ce travail de thèse, la technique expérimentale du brûleur à flamme plate laminaire de pré-mélange a été utilisée pour étudier la cinétique d'oxydation de trois hydrocarbures : le n-butylbenzène, le n-propylcyclohexane et l'indane. Ces composés ont tous été étudiés par ensemencement d'une flamme dite de « référence », la flamme de méthane. Ce chapitre présente les généralités relatives aux flammes plates de pré-mélange, le montage expérimental utilisé avec les améliorations apportées, les techniques d'analyse employées et la mise en œuvre expérimentale.

II.1 Généralités sur les flammes plates laminaires de pré-mélange

II.1.1 Principales caractéristiques

Une flamme est le lieu d'une réaction de combustion qui se propage dans un milieu gazeux associée à une zone réactive lumineuse et étroite appelée front de flamme. Une flamme plate de pré-mélange correspond à une onde de déflagration se propageant à une vitesse constante et caractéristique appelée vitesse de propagation. Une telle flamme est dite plate car sa structure ne dépend que d'une seule variable spatiale (milieu mono-dimensionnel). Par ailleurs, elle est dite pré-mélangée car les différents réactifs qui la composent (comburant, carburant et inerte) sont mélangés avant leur combustion.

II.1.2 Interprétation physique d'une flamme de pré-mélange

La flamme ne correspond pas à une surface mais à une zone d'épaisseur finie appelée front de flamme qui se décompose en deux parties (figure II-1) :

- Une **zone de préchauffage** d'épaisseur δ_L . C'est une zone où les phénomènes convectifs et les phénomènes de diffusion de matière et de chaleur sont prépondérants. Dans cette zone de préchauffage, les gaz chauds derrière la flamme chauffent par conduction thermique moléculaire les gaz frais qui sont devant. Une fois que ces derniers sont arrivés à une température suffisamment élevée, ils commencent à réagir en dégageant de la chaleur qui sert de nouveau à chauffer les gaz encore en aval. Dans l'épaisseur δ_L de la flamme, la température augmente pendant que la concentration en réactifs décroît.

- Une **zone de réaction** très mince d'épaisseur δ_R (beaucoup plus petite que δ_L) où se déroulent la majeure partie des réactions chimiques.

Une flamme est donc le résultat d'un fort couplage entre un processus chimique, qui produit rapidement de la chaleur et des espèces réactives, et un processus physique de transport de matière et de chaleur par diffusion. Les réactions chimiques produisent de la chaleur et la diffusion de cette chaleur avec celle des petits radicaux assure la continuité des réactions.

La figure II-2 présente la structure spatiale d'une flamme plate de pré-mélange.

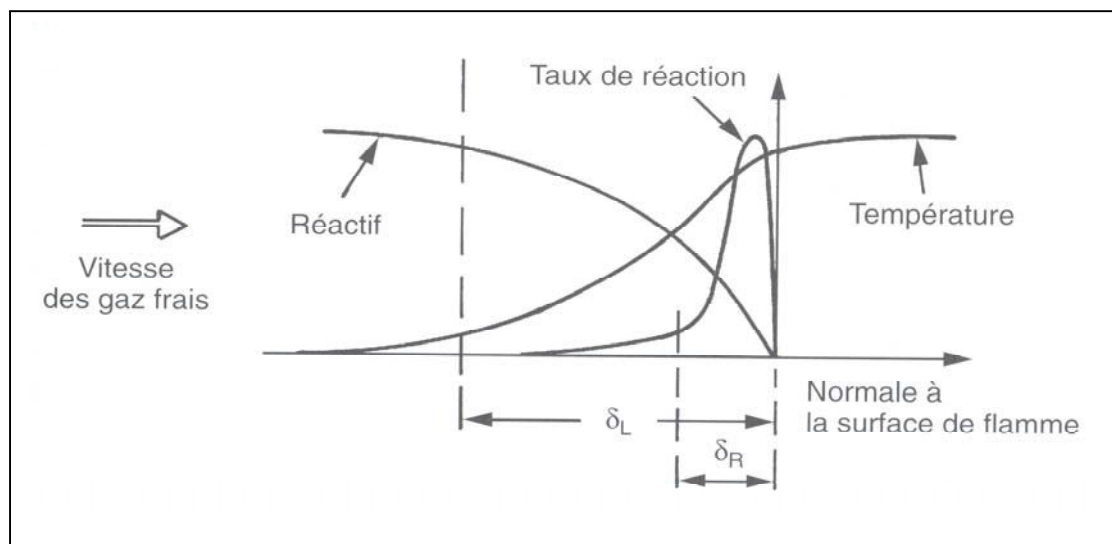


Figure II- 1 : Structure spatiale d'une flamme plate de pré-mélange [Borghi et Champion, 2000].

II.1.3 Stabilisation d'une flamme sur brûleur

Les fonctions du brûleur sont les suivantes :

- Il agit comme un puit de chaleur qui limite le mouvement de la flamme.
- Il possède un orifice de dimension telle qu'un flux laminaire de gaz en sort.
- Il permet un mélange combustible/comburant homogène et en proportions appropriées.

Une flamme peut être stabilisée par un phénomène d'accrochage sur un brûleur. L'effet stabilisateur du brûleur provient du bord seul et un simple anneau métallique pourrait assurer

cette même fonction. Son rôle est de « pomper » la chaleur mais probablement aussi des radicaux de la flamme, ce qui réduit ainsi la vitesse de propagation de la flamme dans son voisinage.

Dans le cas des flammes plates laminaires, on utilise souvent des brûleurs de type poreux (type de brûleur utilisé au DCPR) ou des disques percés de nombreux petits trous. Leur fonction est d'uniformiser le champ de vitesses des gaz frais, ce qui permet l'obtention d'un front de flamme plat parallèle au brûleur.

La figure II-2 présente le schéma typique d'un brûleur à flamme plate.

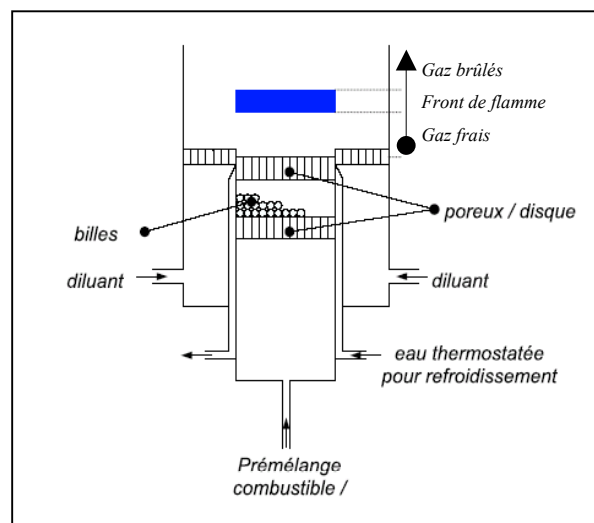


Figure II-2 : Schéma d'un brûleur à flamme plate.

II.1.4 Structure de flamme

On désigne par structure de flamme l'évolution, en fonction de la distance normale au front de flamme, de la température, de la vitesse d'écoulement et de la concentration des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel. L'analyse chimique de la structure d'une flamme consiste donc à établir les profils de concentration et de température d'un maximum d'espèces en fonction de la hauteur au dessus du brûleur.

Les flammes plates laminaires de pré-mélange constituent un support expérimental de choix pour le développement et la mise au point de mécanismes chimiques complexes de combustion.

Les conditions expérimentales permettent ainsi :

- De travailler sur un milieu mono-dimensionnel, ce qui facilite l'analyse de la structure de flamme.
- De limiter les interactions entre les processus chimiques mis en jeu et les phénomènes hydrodynamiques du fait du régime laminaire (présence de diffusion moléculaire qui affecte les profils de fraction molaire).
- D'appréhender directement la cinétique de combustion du combustible utilisé.

II.2 Description du montage expérimental

Nous décrivons ici le montage tel qu'il a été utilisé au laboratoire du DCPR durant cette thèse.

Ce dispositif a tout d'abord été développé durant la thèse de G. Dayma (Dayma, 2003) pour la combustion de combustibles gazeux, puis a été adapté aux hydrocarbures liquides à faible température d'ébullition par H.-A. Gueniche (Gueniche, 2007). Au cours de cette thèse, le dispositif a été amélioré pour nous permettre l'étude d'hydrocarbures liquides plus lourds.

Il se compose de trois parties principales :

- 1) le dispositif de mélange des gaz et l'alimentation du brûleur,
- 2) le brûleur et son enceinte,
- 3) le système de prélèvement par sonde et d'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

La figure II-3 présente le schéma du dispositif expérimental de la flamme plate. La figure II-4 présente une vue réelle de ce dispositif.

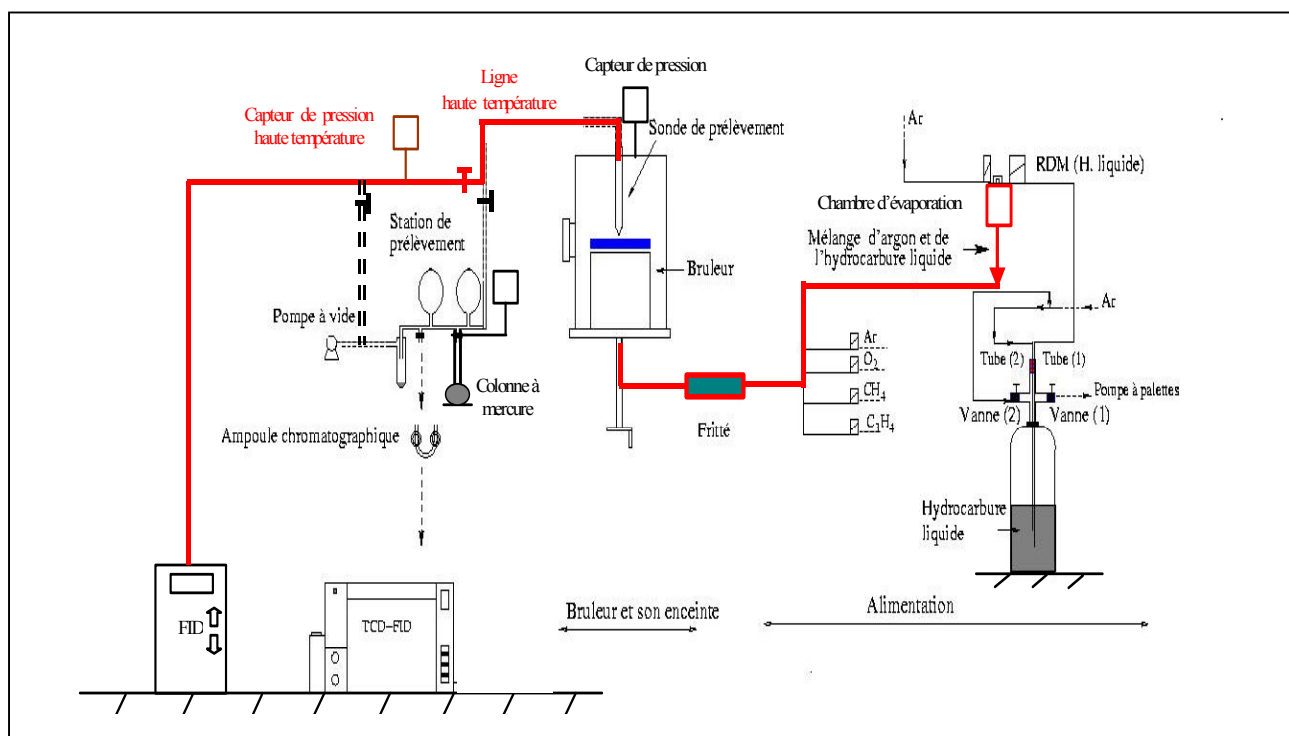


Figure II-3 :Schéma du dispositif expérimental de la flamme plate.



Figure II- 4 : Vue réelle du dispositif de la flamme plate laminaire au DCPR.

II.2.1 Dispositif de mélange des gaz et d'alimentation du brûleur

Le dispositif a été conçu pour l'étude d'hydrocarbures aussi bien gazeux que liquides. Le diluant et le comburant utilisés sont respectivement l'argon et l'oxygène. L'argon a été choisi au lieu de l'azote ou de l'hélium afin de s'affranchir, d'une part, de la chimie de l'azote et, d'autre part, de pouvoir séparer plus facilement en CPG l'argon de l'hydrogène. L'alimentation des gaz est assurée par quatre régulateurs de débit massique (RDM) : trois RDM 280 Alphagaz et un régulateur Bronkhorst (El-Flow) pour les faibles débits. De plus, sur chacune des lignes d'alimentation, un filtre et une vanne d'arrêt sont placés avant chaque RDM.

Le mélange homogène des gaz est assuré par l'utilisation d'un fritté garni de billes juste avant l'entrée au brûleur. De plus, le fritté assure aussi un rôle de protection contre un retour éventuel de flamme.

Afin d'éviter tout risque de condensation, les lignes par lesquelles passe l'hydrocarbure liquide vaporisé sont chauffées à 333 K à l'aide d'un cordon chauffant. Elles sont en outre isolées à l'aide d'une gaine isolante à base de laine de verre (voir figure II-5).

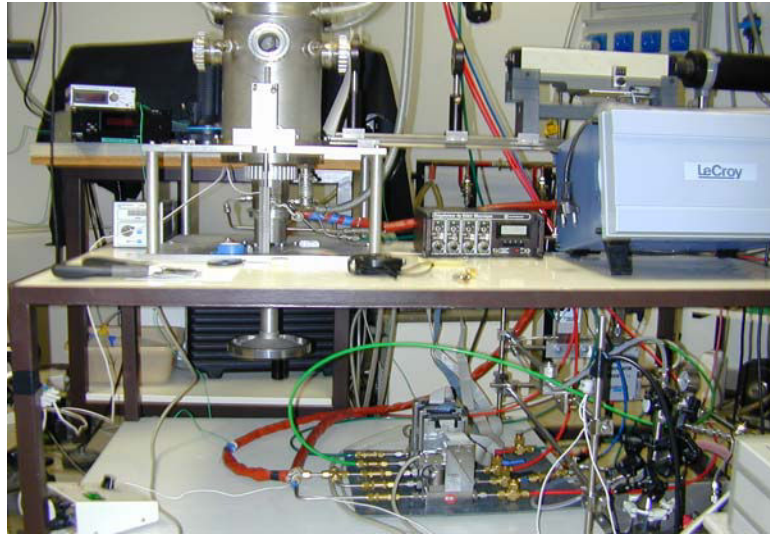


Figure II- 5 : Vue réelle du dispositif de mélange des gaz et d'alimentation du brûleur.

L'étude de l'oxydation d'hydrocarbures liquides a été possible grâce à la mise en place d'un système d'alimentation, de mélange et d'évaporation de ces combustibles (Gueniche, 2007).

II.2.1.1 Dispositif de mélange et d'évaporation

Le dispositif a été développé par la société Bronkhorst (HIGH-TECH B.V) et se compose de 3 éléments (voir figure II-6) :

- i) un régulateur de débit massique liquide pour contrôler le débit de l'hydrocarbure liquide,
- ii) un régulateur de débit massique gaz pour le contrôle du débit d'inerte,
- iii) une chambre d'évaporation où le mélange liquide/gaz (inerte) est chauffé ($T_{\max}=200^{\circ}\text{C}$) puis évaporé.

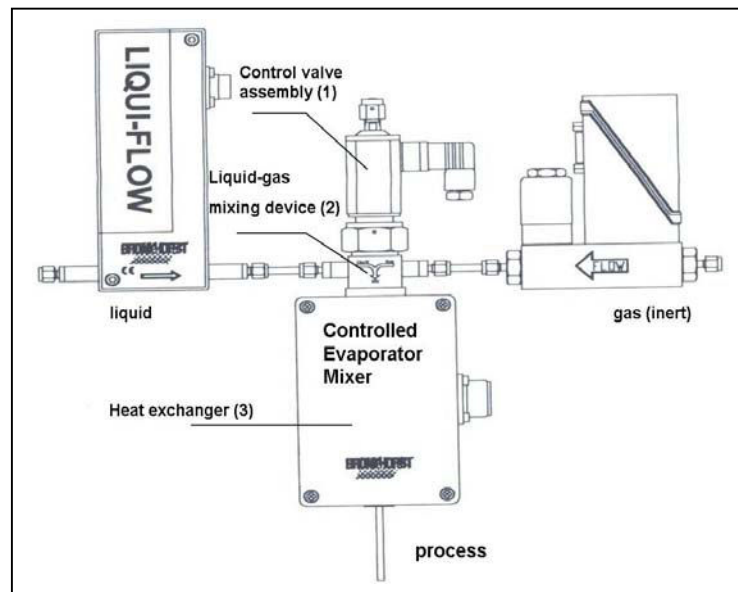


Figure II-6 : Dispositif de mélangeage et d'évaporation de l'hydrocarbure liquide.

II.2.1.2 Dispositif d'alimentation du régulateur de débit massique liquide

La figure II-7 présente les différentes étapes à effectuer pour assurer l'alimentation de l'hydrocarbure liquide dans la chambre d'évaporation. Le combustible liquide est préalablement stocké dans un réservoir en Pyrex (1 L) (a). Ensuite, un dégazage du liquide est assuré par introduction d'inerte (l'argon) à travers le tube (2). Les gaz et l'air dégagés par cette opération sont alors aspirés par une pompe à palettes (b). Il est à noter que cette opération est effectuée systématiquement à chaque remplissage du réservoir ou lors d'une mise à l'air. Une fois les gaz aspirés et la mise « sous vide » effectuée (en réalité, il reste toujours la tension de vapeur du liquide), un débit d'argon est envoyé dans la partie vide du réservoir à une pression de 2 bars (c). Sous l'effet de la poussée provoquée par la pression d'argon, le liquide monte à travers le tube (1) pour être dirigé vers la chambre d'évaporation (d).

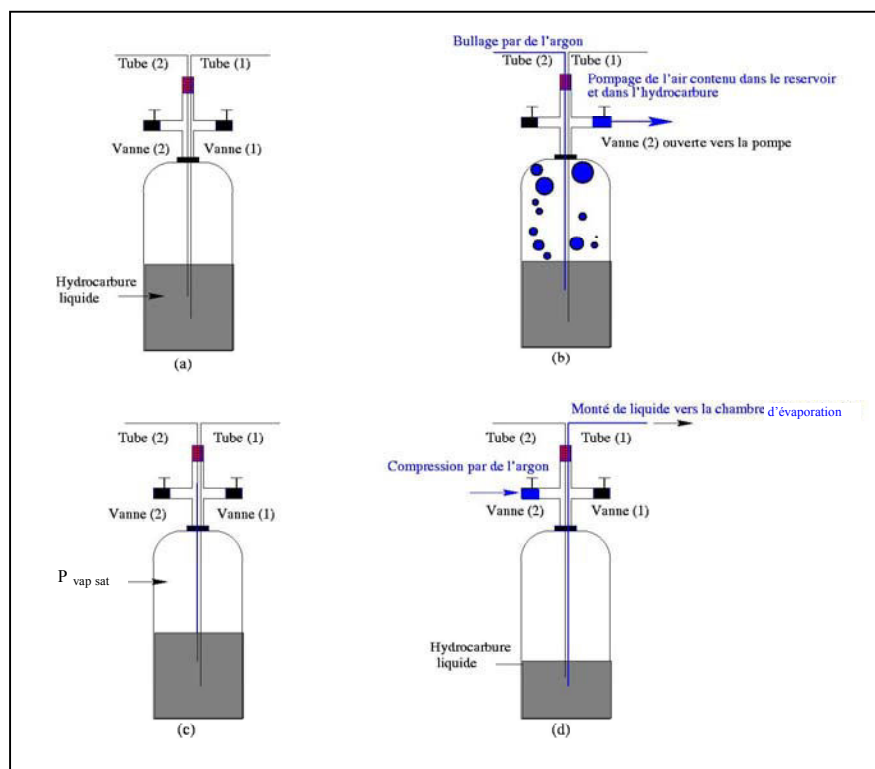


Figure II- 7 : Etapes effectuées afin d'assurer l'alimentation de l'hydrocarbure liquide dans le RDM.

II.2.2 Brûleur à basse pression et son enceinte

L'étude de la combustion d'une flamme se fait au dessus d'un brûleur dans une enceinte à basse pression. L'intérêt de travailler à basse pression est de dilater la zone réactionnelle de la flamme, ce qui permet de disposer d'une meilleure résolution spatiale et donc de mesurer plus facilement les espèces réactives présentes dans cette zone.

Le brûleur utilisé au DCPR est de type MacKenna. Le centre est un disque poreux en bronze de 63 mm de diamètre refroidi par un circuit d'eau. Un anneau poreux entoure le disque central. Il permet d'introduire un gaz d'appoint assurant une meilleure stabilité de la flamme. Ces poreux sont logés dans un corps en inox de 120 mm de diamètre, permettant les connections des différents gaz et de l'eau de refroidissement. Le refroidissement du brûleur est assuré par un système de recirculation d'eau thermostatée à 333 K qui assure une meilleure stabilité à la flamme.

La figure II-8 présente le schéma d'un brûleur de type MacKenna.

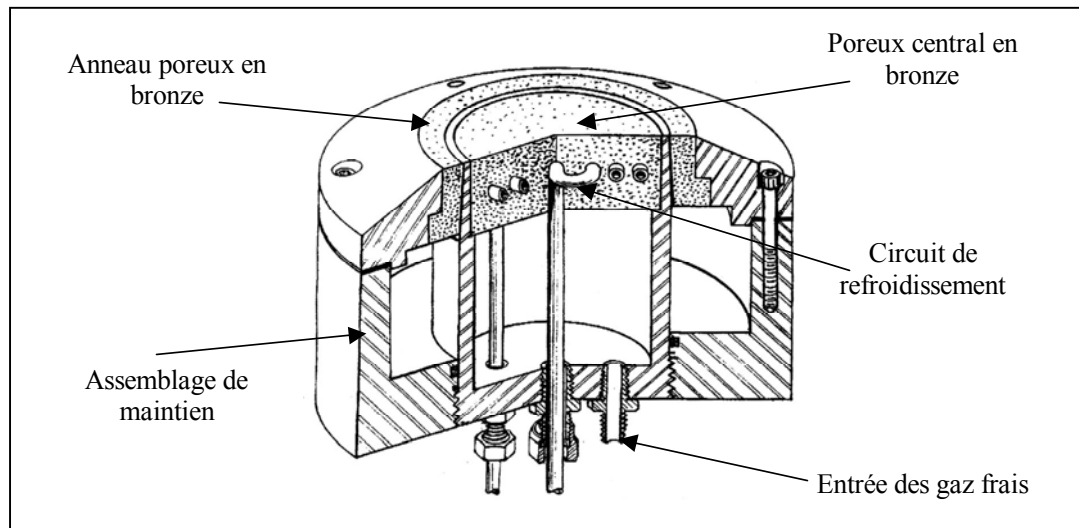


Figure II-8 : Schéma du brûleur MacKenna.

Le brûleur est mobile en translation selon un axe vertical. Une vis moletée permet d'ajuster sa position par rapport à la sonde de prélèvement. Son déplacement est repéré grâce à une lunette de visée et/ou un repère micrométrique.

La flamme est stabilisée au dessus du brûleur à 50 Torr (6,7 kPa) dans une enceinte en acier inoxydable. Celle-ci est allumée par un arc électrique qui se forme entre une tige métallique traversant l'enceinte et le brûleur. Cet arc est déclenché par un pistolet à décharge créant une différence de potentiel pouvant atteindre 55 kV. La pression dans l'enceinte est régulée grâce à une vanne d'équerre à soufflet (VAT) et est mesurée au moyen d'un capteur de pression MKS de type Baratron (gamme 0-100 Torr). L'accès optique, pour l'étude visuelle et les mesures de la position de la flamme, se fait par quatre hublots disposés de façon symétrique autour de la chambre. L'emplacement permettant l'introduction du thermocouple pour les mesures de température est situé dans le même plan que les hublots. Les parois extérieures de l'enceinte sont refroidies à l'eau et le pompage des gaz brûlés est assuré par deux pompes à palettes.

Les gaz issus de la combustion (vapeur d'eau et dioxyde de carbone) traversent un premier circuit de refroidissement maintenu à moins de -5°C par un bain thermostaté. Ils passent ensuite à travers deux pièges à azote liquide afin d'éliminer le maximum d'eau possible avant l'entrée des pompes.

II.2.3 Système de prélèvement et d'analyse

Les prélèvements gazeux de la flamme sont effectués par une sonde en quartz. Les échantillons gazeux sont ensuite soit analysés directement en ligne par CPG, soit recueillis dans des ampoules chromatographiques pour être analysés en différé.

II.2.3.1 Système de prélèvement par sonde en quartz

La sonde en quartz satisfait à plusieurs conditions :

- i) sa faible conductivité thermique réduit les pertes thermiques,
- ii) son très faible coefficient de dilatation permet à la sonde de conserver la même géométrie en tout point de la flamme,
- iii) elle est inerte chimiquement vis à vis de l'échantillon gazeux prélevé.

La sonde de prélèvement est placée perpendiculairement à la surface du brûleur (voir figure II-9). Elle est fixe par rapport à l'enceinte. Le diamètre d'entrée de la sonde est d'environ 0,05 mm, le diamètre supérieur vaut 6 mm et le divergent entre les deux est réalisé avec un angle de 40°. Alors que la pression de la flamme est de 6,7 kPa (50 Torr), la pression dans la sonde est de l'ordre du 0,13 kPa (1 Torr) au début du prélèvement pour atteindre environ 1,3 kPa (10 Torr) à la fin de celui-ci. L'effet principal de cette détente est qu'elle gèle les réactions de combustion et fige la composition du gaz.

La figure II-9 présente une vue réelle de la flamme plate stabilisée en présence de la sonde de prélèvement.

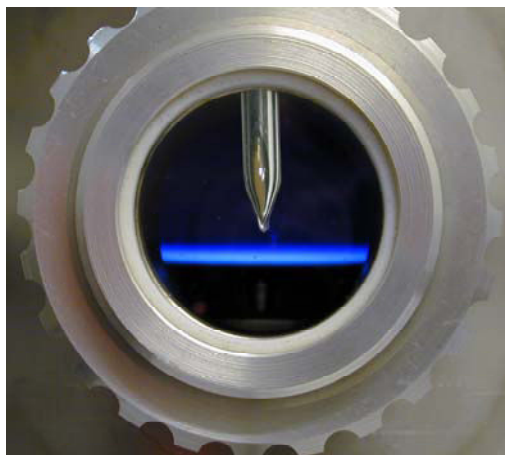


Figure II-9 : Flamme plate stabilisée en présence de la sonde de prélèvement.

II.2.3.2 Système d'analyse

Un tube en inox relie la sonde à la station de vide et au chromatographe en ligne. Ce tube d'un quart de pouce de diamètre est chauffé à plus de 423 K à l'aide d'un ruban chauffant et est isolé avec une gaine isolante à base de laine de verre. Le but est de limiter les phénomènes d'adsorption des molécules lourdes sur les parois.

Le circuit d'analyse des gaz se décompose ensuite en deux parties :

- 1) le circuit d'analyse des espèces légères au travers d'une station de vide et d'ampoules chromatographiques,
- 2) le circuit d'analyse en ligne des espèces lourdes.

II.2.3.2.1 Système d'analyse des composés légers

La station de vide est reliée à une colonne à mercure qui permet une compression d'un facteur 5 des échantillons gazeux recueillis. Elle comprend en outre 2 ballons de stockage des gaz à analyser. Elle est équipée de 2 capteurs de pression MKS type Baratron (0-10 Torr et 0-100 Torr) et d'une jauge Alcatel (FA111) de type Penning (10^{-2} - 10^{-7} mbar). Le pompage de la station est assurée par une pompe turbo-moléculaire Alcatel (ATP80). Les échantillons gazeux sont ensuite recueillis dans des ampoules chromatographiques en verre fermées par deux robinets de type vestale à 3 voies et analysés par CPG.

Avant chaque échantillonnage, un vide est effectué au niveau de la station de vide (10^{-2} - 10^{-3} Torr) et de l'ampoule chromatographique. Un balayage par l'échantillon est réalisé pendant quelques minutes puis l'accès à la pompe turbo-moléculaire est fermé. L'échantillon gazeux s'accumule alors dans la station jusqu'à environ 10 Torr (1,3 kPa) pour être ensuite comprimé jusqu'à 50 Torr (6,7 kPa) par la colonne de mercure.

La station de vide est en outre utilisée pour piéger au moyen d'un piège à azote liquide les produits lourds des gaz de combustion en vue d'une analyse qualitative par spectrométrie de masse.

II.2.3.2.2 *Système d'analyse des composés lourds*

Pour les produits dit «lourds» ($HC \geq C_6$), leur analyse au travers de la station de vide et des ampoules chromatographiques est difficile en raison de leur absorption sur les parois de verre. Il s'est donc avéré nécessaire de développer une nouvelle ligne à haute température et d'installer un chromatographe en ligne pour l'analyse spécifique de ces espèces.

Comme pour la ligne de prélèvement des gaz, la nouvelle ligne est chauffée à plus de 423 K à l'aide d'un ruban chauffant et est isolée à l'aide d'une gaine isolante à base de laine de verre. Trois vannes « tout ou rien » conçues pour tenir à haute température (jusqu'à 473 K) permettent d'isoler respectivement la ligne principale de prélèvement des gaz brûlés, la ligne d'analyse des gaz légers et la ligne d'analyse des produits lourds. Une vanne réglable permet d'imposer la pression désirée à l'entrée du chromatographe en ligne. Un capteur de pression MKS (0-100 Torr) régulé à haute température (423 K) permet la lecture de la pression dans la ligne chaude. La ligne est reliée directement à la boucle d'échantillonnage du chromatographe elle-même chauffée à 423 K. Le pompage de la ligne et de la boucle d'échantillonnage est assurée avant l'entrée dans le chromatographe avec la même pompe turbo-moléculaire que celle utilisée dans le circuit d'analyse des composés légers.

Comme pour le circuit d'analyse des légers, un vide de 10^{-2} Torr est effectué avant chaque prise d'échantillon. De même, un balayage par l'échantillon gazeux est réalisé pendant quelques minutes puis l'accès à la pompe turbo-moléculaire est fermé. L'échantillon gazeux s'accumule alors dans la ligne et la boucle du chromatographe jusqu'à environ 10 Torr (1,3 kPa) pour être ensuite analysé.

La figure II-10 présente une vue réelle du circuit de prélèvement et d'analyse des gaz de combustion.



Figure II- 10 : Vue réelle du circuit de prélèvement et d'analyse des gaz de combustion.

II.3 Techniques d'analyses et de mesures

Nous décrirons dans cette partie les dispositifs de mesure et d'analyse utilisés ainsi que les techniques d'étalonnage employées (RDM, CPG, GC-MS, thermocouple).

II.3.1 Etalonnage du RDM Liquide/Evaporateur

L'étude des hydrocarbures liquides nécessite un étalonnage spécifique du RDM liquide et de l'évaporateur pour chacun des combustibles. Il est à noter que la nature du combustible, la pression, la température et le débit d'inerte sont des paramètres clés qui influent directement sur le régulateur de débit massique et sur l'évaporateur (voir figure II-11). Leur utilisation dans le dispositif de la flamme s'effectuant sous une pression réduite de 6,7 kPa (50 Torr), à haute température ($423 < T < 473$ K) et avec un débit d'inerte de 3 L/min, l'étalonnage ne pourra donc être fiable que s'il est effectué dans les mêmes conditions opératoires que l'expérience.

Sous pression réduite, le RDM Liquide/Evaporateur est étalonné à l'aide de la ligne de prélèvement et d'analyse des espèces lourdes par CPG. La quantité réelle d'hydrocarbure vaporisé est alors mesurée en fonction de la consigne du RDM. A pression atmosphérique, le RDM Liquide/Evaporateur est étalonné par pesée après condensation de l'hydrocarbure vaporisé. Cette méthode est en outre vérifiée par CPG par utilisation d'un étalon externe.

La figure II-11 présente l'influence de la pression et du débit d'inerte sur l'étalonnage du système RDM Liquide/Evaporateur pour le propylcyclohexane à $T=453$ K. Nous pouvons constater qu'à basse pression pour une même consigne, le RDM laisse circuler beaucoup plus de propylcyclohexane qu'à pression atmosphérique.

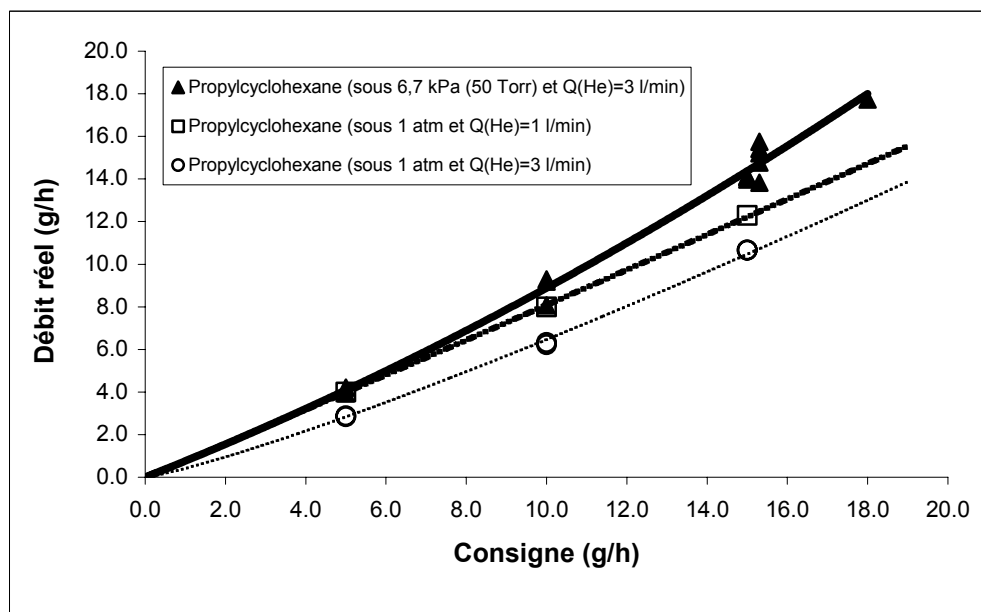


Figure II-11 : Etalonnage du RDM Liquide/Evaporateur pour le propylcyclohexane.

II.3.2 Dispositifs d'analyse chromatographique et étalonnage

II.3.2.1 Chromatographes utilisés

Trois chromatographes en phase gazeuse et trois colonnes (une remplie et deux capillaires), couplées à un détecteur à catharomètre (TCD) ou à un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou à un spectromètre de masse (MS), ont été utilisés pour l'identification et la quantification des espèces stables. Les composés sont pour la plupart identifiés par GC-MS puis/ou par vérification des temps de rétention avec les produits purs passés seuls en CPG.

Les annexes A, B, C et D présentent les conditions d'analyse ainsi que les temps de rétention des produits purs passés seuls en CPG sur les colonnes Carbosphère, Haysep, HP-Plot Q et HP-1.

Le tableau II-1 présente les caractéristiques des chromatographes utilisés.

Tableau II-1 : Caractéristiques des chromatographes utilisés.

CHROMATOGRAPHE	BOUCLE D'ECHANTILLONNAGE	COLONNE	GAZ VECTEUR	RAMPE DE TEMPERATURE	DETECTEUR	COMPOSES ANALYSES
Agilent 6820 (Chromato n°1)	V=3,5 ml, P=6,7 kPa (50 Torr), T=298 K	Carbosphère (Remplie)	Argon P=0,25 MPa	318 K->3 min, 10 K/min->523 K	TCD / FID	H ₂ , O ₂ , CO, CO ₂ / CH ₄ , C ₂
Agilent 6850 (Chromato n°2)	V=10 ml, P=1,3 kPa (10 Torr), T=453 K	HP-Plot Q (Capillaire)	Hélium Q _v =2 l/min	333 K->10 min, 5 K/min->523 K, 523 K->15min	FID	C ₂ → C ₆
Agilent 6850 (Chromato n°2)	V=10 ml, P=1,3 kPa (10 Torr), T=453 K	HP-1 (Capillaire)	Hélium P=0,352 bar	313 K->30min, 5 K/min->453 K, 453 K->15min	FID	HC ≥ C ₆
Agilent 6850 (Chromato n°3)	Injecteur liquide	HP-1 (Capillaire)	Hélium	313 K->30min, 5 K/min->453 K, 453 K->15min	Spectromètre de masse	Identification d' HC ≥ C ₆

II.3.2.2 Etalonnage des chromatographes

Comme la plupart des techniques analytiques, la chromatographie ne nous donne accès à une valeur physique concrète (fraction molaire dans notre cas) qu'après étalonnage de la réponse du détecteur aux différents composés.

Etant donné la grande diversité des produits détectés, il n'a pas été possible d'effectuer un étalonnage direct de tous les composés. Les composés analysés sur le premier chromatographe (Agilent 6820) ont tous été étalonnés au moyen de bouteilles étalons. Sur le chromatographe n°2 (Agilent 6850), la plupart des composés légers en C₃-C₅ ont été étalonnés au moyen de bouteilles étalons. Il est à noter qu'il a fallu avoir recours à une méthode d'étalonnage particulière pour les composés majoritaires « lourds » (analyse en ligne). En effet, la pression de vapeur saturante de ces gaz étant trop faible pour avoir accès à un étalonnage direct de ces espèces, un composé avec une tension de vapeur élevée (ici le cyclohexane) a été utilisé pour l'étalonnage en ligne. Dans un premier temps, il s'agit d'obtenir la droite d'étalonnage reliant la pression du cyclohexane injectée (~ échantillons couvrant une gamme de 4 à 15 Torr d'un mélange composé de 8 Torr de cyclohexane dilué dans 700 Torr d'air) dans la boucle en ligne du CPG à la surface du pic de celui-ci

($A_{Chx} = C_{EChx} \times P_{Chx}$). La figure II-12 donne la réponse du FID en ligne du cyclohexane pour des injections en phase gazeuse.

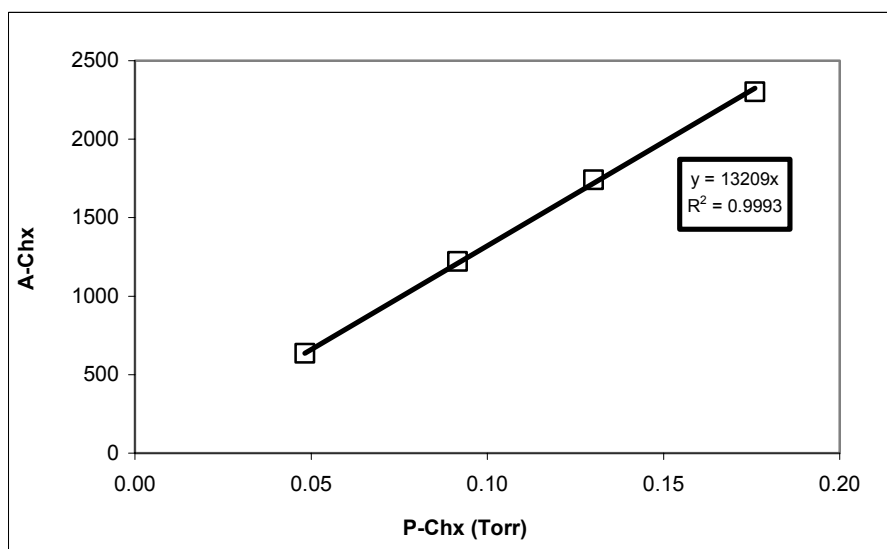


Figure II-12 : Coefficient de réponse du FID en ligne pour une injection gazeuse du cyclohexane.

Puis, dans un second temps, le coefficient de réponse du FID en ligne par injection liquide de chaque produit P est déterminé par rapport au cyclohexane :

$$C_{RP/Chx} = \left(\frac{A_P}{A_{Chx}} \right) / \left(\frac{m_P}{m_{Chx}} \right).$$

La figure II-13 présente la réponse du FID en ligne par injection liquide pour le butylbenzène et le benzaldéhyde par rapport au cyclohexane

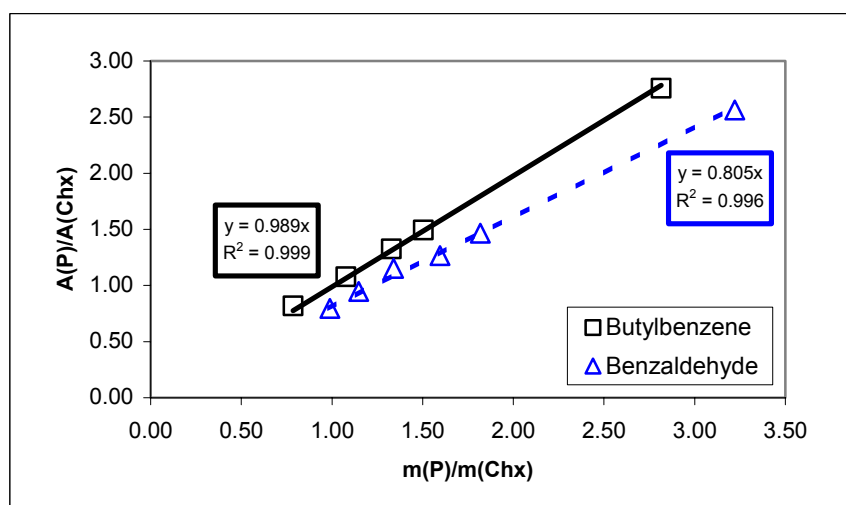


Figure II-13 : Réponse du FID en ligne pour le butylbenzène et le benzaldéhyde par rapport au cyclohexane.

On en déduit ainsi le coefficient de réponse du FID en ligne pour chaque produit P contenu dans un échantillon gazeux. Ce coefficient d'étalonnage $C_{E,P}$ correspond au facteur qui lie la pression partielle du produit i à la surface du pic correspondant :

$$\frac{A_P}{A_{Chx}} = C_{RP/Chx} \times \frac{m_P}{m_{Chx}} = C_{RP/Chx} \times \frac{M_P}{M_{Chx}} \times \frac{n_P}{n_{Chx}} = C_{RP/Chx} \times \frac{M_P}{M_{Chx}} \times \frac{P_P}{P_{Chx}}$$

et : $A_P = C_{RP/Chx} \times \frac{M_P}{M_{Chx}} \times \frac{A_{Chx}}{P_{Chx}} \times P_P = \underbrace{C_{RP/Chx} \times \frac{M_P}{M_{Chx}} \times C_{EChx}}_{C_{EP}} \times P_P$

d'où le coefficient d'étalonnage en phase gaz du produit i en ligne :

$$\boxed{C_{E,P} = C_{R,P/Chx} \times C_{E,Chx} \times \frac{M_P}{M_{Chx}}} \quad \text{avec :} \quad A_P = C_{EP} \times P_P \quad (\text{Eq II- 1})$$

Avec :

A_{Chx} : Aire du pic du cyclohexane

A_P : Aire du pic du produit P

P_{Chx} : Pression partielle du cyclohexane

P_P : Pression partielle du produit P

n_{Chx} : nombre de moles du cyclohexane

n_P : nombre de moles du produit P

m_{Chx} : masse du cyclohexane introduite dans la solution

m_P : masse du produit P introduite dans la solution

M_{Chx} : Masse molaire du cyclohexane

M_P : Masse molaire du produit P

$C_{E,Chx}$: Coefficient d'étalonnage du cyclohexane par injection gazeuse

$C_{R,P/Chx}$: Coefficient de réponse du produit P par rapport au cyclohexane par injection liquide dans l'acétone

$C_{E,P}$: Coefficient d'étalonnage du produit P par injection gazeuse

Pour les autres composés détectés par FID, le coefficient de réponse $C_{r,i}$ d'un composé i a été déterminé grâce à la méthode du nombre de carbone effectif (Effective Carbon Number,

ECN) (Tranchant et al, 1982). A chaque atome (carbone, oxygène) est affectée une valeur numérique qui dépend de son environnement chimique immédiat et de sa fonction (voir tableau II-2). Ainsi pour chaque composé i on obtient un coefficient ECN_i tel que $C_{r,i}/ECN_i$ est une constante. En connaissant pour au moins un composé à la fois $C_{r,i}$ et ECN_i , il devient possible de calculer cette constante et d'avoir ainsi accès au coefficient de réponse de tous les composés détectés.

$$\text{Ainsi : } \frac{C_{r,i}}{ECN_i} = C_{ste} \quad \text{d'où : } \boxed{C_{r,i} = \frac{ECN_i}{ECN_{Ref}} \times C_{r,Ref}} \quad (\text{Eq II-2})$$

Avec :

$C_{r,i}$: Coefficient de réponse du FID pour un composé i

$C_{r,Ref}$: Coefficient de réponse du FID pour un composé référence

ECN_i : Nombre effectif de carbone pour un composé i

ECN_{ref} : Nombre effectif de carbone pour le composé référence

Dans notre cas, le composé de référence (qui sera le composé étalonné expérimentalement) sera celui qui aura la structure chimique la plus proche du composé i dont on veut évaluer le coefficient de réponse du détecteur.

Le tableau II-2 présente la contribution au nombre de carbone effectif des différents atomes d'une molécule.

Tableau II- 2 : Contribution au nombre de carbone effectif des atomes d'une molécule (Tranchant et al., 1982).

ATOME	TYPE	CONTRIBUTION A ECN
C	Aliphatique	1,0
C	Aromatique	1,0
C	Oléfinique	0,95
C	Acétylénique	1,3
C	Carbonyl (C=O)	0,0
C	Nitrile	0,3
O	Ether	-1
O	Alcool primaire	-0,6
O	Alcool secondaire	-0,75
O	Alcool tertiaire ou Ester	-0,25
N	Amine	Comme pour O dans le cas des alcools

Le tableau II-3 présente à titre d'illustration la liste des espèces identifiées dans la flamme de n-butylbenzène dont le coefficient de réponse du FID a été, soit évalué expérimentalement, soit évalué par la méthode du nombre de carbone effectif.

Tableau II-3 : Liste des espèces étalonnées identifiées dans la flamme de butylbenzene dont le coefficient d'étalonnage a été soit mesuré expérimentalement soit évalué par la méthode ECN.

Molécules étalonnées expérimentalement	Molécule étalonnées par la méthode ECN
Dihydrogène (H ₂)	Méthanol (CH ₄ O)
Dioxygène (O ₂)	Cétène (C ₂ H ₂ O)
Carbon Monoxyde (CO)	Acétaldéhyde (C ₂ H ₄ O)
Carbon Dioxide (CO ₂)	Ethanol (C ₂ H ₆ O)
Méthane (CH ₄)	Acroléine (C ₃ H ₄ O)
Ethane (C ₂ H ₆)	Propanal (C ₃ H ₆ O)
Ethylène (C ₂ H ₄)	Acétone (C ₃ H ₆ O)
Acétylène (C ₂ H ₂)	1,2-Butadiène (C ₄ H ₆)
Propane (C ₃ H ₈)	1-Butyne (C ₄ H ₆)
Propène (C ₃ H ₆)	2-Butyne (C ₄ H ₆)
Allène (C ₃ H ₄)	Vinylacétylène (C ₄ H ₄)
Propyne (C ₃ H ₄)	Diacétylène (C ₄ H ₂)
Butane (C ₄ H ₁₀)	1-Pentène (C ₅ H ₁₀)
1-Butène (C ₄ H ₈)	Isoprène (C ₅ H ₈)
Isobutène (C ₄ H ₈)	1,3-Pentadiène (C ₅ H ₈)
1,3-Butadiène (C ₄ H ₆)	Cyclopentène (C ₅ H ₈)
Benzène (C ₆ H ₆)	Cyclopentadiène (C ₅ H ₆)
Toluène (C ₇ H ₈)	Methylcyclopentène (C ₆ H ₁₀)
Anisole (C ₇ H ₈ O)	Methylcyclopentadiène (C ₆ H ₈)
Benzaldéhyde (C ₇ H ₆ O)	Phénol (C ₆ H ₆ O)
Ethylbenzène (C ₈ H ₁₀)	Alcoolbenzyle (C ₇ H ₈ O)
Xylènes (C ₈ H ₁₀)	Benzofurane (C ₈ H ₆ O)
Styrène (C ₈ H ₈)	Méthylstyrène (C ₉ H ₁₀)
Phénylacétylène (C ₈ H ₆)	Phénylbutènes (C ₁₀ H ₁₂)
Cumène (C ₉ H ₁₂)	1-Méthylindane (C ₁₀ H ₁₂)
Propylbenzène (C ₉ H ₁₂)	1,3-Butadiènylbenzène (C ₁₀ H ₁₀)
Allylbenzène (C ₉ H ₁₀)	1-Méthylindène (C ₁₀ H ₁₀)
Indane (C ₉ H ₁₀)	Dihydronaphtalène (C ₁₀ H ₁₀)
Indène (C ₉ H ₈)	Naphtalène (C ₁₀ H ₈)
Butylbenzène (C ₁₀ H ₁₄)	

Les tableaux II-4 et II-5 présentent une confrontation entre la méthode ECN et la méthode expérimentale dans l'évaluation du coefficient de réponse du FID pour certaines molécules ($C_{r,i}$) qui ont pu être étalonnées directement.

Tableau II-4 : Vérification de la méthode ECN (avec le méthane comme composé référence) pour certaines petites espèces étalonnées directement et séparées avec la colonne HP PLOT Q.

Molécule	$C_{r,i}$ mesuré directement	$C_{r,i}$ évalué par ECN	Ecart
Méthane (CH_4)	3200	Composé référence	-
Acétaldéhyde (CH_3CHO)	1610	3200	98,8 %
Ethane (C_2H_6)	6300	6400	1,6 %
Propane (C_3H_8)	9200	9600	4,4 %
Propène (C_3H_6)	10100	9300	7,9 %
1-butène (C_4H_8)	13200	12500	5,3 %
1,3-butadiène (C_4H_6)	12200	12160	0,3 %
Iso-butène (C_4H_8)	7000	12500	78,6 %

Tableau II-5 : Vérification de la méthode ECN (avec le benzène comme composé référence) pour certains hydrocarbures aromatiques étalonnées directement et séparées avec la colonne HP 1.

Molécule	$C_{r,i}$ mesuré directement	$C_{r,i}$ évalué par ECN	Ecart
Benzène (C_6H_6)	17550	Composé référence	-
Toluène (C_7H_8)	20300	20480	0,9 %
Ethylbenzène (C_8H_{10})	23400	23400	0 %
Styrène (C_8H_8)	22900	23110	0,9 %
Phénylacétylène (C_8H_6)	23400	25160	8,7 %
Butylbenzène ($C_{10}H_{14}$)	28750	29250	3,5 %
Indane (C_9H_{10})	27300	26325	3,6 %
Anisole (C_7H_8O)	18200	17550	3,7 %
Benzaldéhyde (C_7H_6O)	17300	17550	1,5 %

Les tableaux II-4 et II-5 montrent que la méthode ECN est tout à fait conforme avec l'étalonnage direct des composés (en particulier pour les hydrocarbures linéaires et aromatiques où un écart moyen de 3,5 % est observé). Un écart important est cependant constaté dans le cas de l'acétaldéhyde et l'iso-butène. Dans le cas de l'acétaldéhyde, il est probable que lors de la préparation du mélange (diluant+acétaldéhyde), une partie de l'acétaldéhyde ai été perdue. Nous avons donc considéré que la mesure expérimentale n'est pas suffisamment fiable pour être utilisée. Dans le cas de l'iso-butène, la mesure expérimentale étant fiable (utilisation d'une bouteille étalon), il est probable que la méthode ECN ne prenne pas en compte la structure particulière des alcènes branchés.

II.3.3 Mesure de la température

Connaître précisément le profil de température le long de la flamme est essentiel à l'étude de la combustion. De plus, elle fait partie des pré-requis indispensables à la simulation numérique.

Une flamme se caractérise par un gradient de température important en début de zone réactionnelle. La température se stabilise ensuite dans la région des gaz brûlés si les pertes de chaleur ne sont pas trop importantes (conditions proches de l'adiabaticité). La technique de mesure doit donc être capable de couvrir un domaine de température vaste et doit être suffisamment sensible pour reproduire les fortes variations observées.

Plusieurs méthodes expérimentales sont utilisées pour mesurer la température en milieu réactif parmi lesquelles les méthodes intrusives et in-situ. La plus courante est une technique intrusive basée sur l'utilisation d'un thermocouple. Ce thermocouple est généralement à base de platine (Pt), réputé pour ses excellentes propriétés thermiques ($T_{\text{fusion}} = 2045 \text{ K}$), auquel on ajoute une quantité variable de rhodium (Rh) ($T_{\text{fusion}} = 2233 \text{ K}$). Le thermocouple que nous avons utilisé est en platine rhodié (6%) et platine rhodié (30%) (PtRh6%-PtRh30%) (normalisé sous le nom « type B »). Il peut être utilisé jusqu'à 2123 K pour des mesures ponctuelles et à 1673 K pour des mesures continues.

Une bonne tenue mécanique du thermocouple à la chaleur est obtenue au moyen de deux fourches qui ont la forme d'un demi-cercle au bout desquels est tendu le filament. Les extrémités de chaque fourche sont à 20 mm de la jonction, distance suffisante pour ne trop perturber l'écoulement gazeux au point de mesure. Les branches, de 500 μm de diamètre, et le filament, de 200 μm de diamètre, traversent la flamme dans un plan horizontal de manière à éviter les pertes par conduction thermique. En effet, la flamme étant monodimensionnelle (le long de l'axe du brûleur), les variables macroscopiques (concentration, température) ne dépendent pas à une hauteur donnée de la position radiale du point de mesure.

Pour éviter les effets catalytiques du platine, une méthode de recouvrement du fil par un matériau réfractaire a été proposé par Kent en 1970 (Kent, 1970). Cette technique consiste à déposer sur le fil du thermocouple une couche de matériau céramique $\text{BeO-Y}_2\text{O}_3$ afin de réaliser une isolation chimique du platine. La couche est réalisée à partir d'une solution

d'acide chlorhydrique à 353-373 K dans laquelle est dilué un mélange de cristaux de $Y_2(CO_3)_3$ (93 % massique) et BeO (7 % massique). Le fil est ensuite séché à l'aide d'un Bec Meker.

Une correction des effets dus aux pertes thermiques par rayonnement doit aussi être prévue. En effet, tout corps émet de la chaleur par radiation. Ces pertes de chaleur par radiation deviennent très importantes pour les hautes températures ($T > 1000$ K) à tel point que la température du thermocouple devient alors très inférieure à la température réelle de la flamme. Cette correction sera effectuée en utilisant la méthode de calibration sous vide proposé par Bonne et al. (1960). L'idée est de compenser exactement par effet Joule à l'aide d'un courant électrique qui traverse le thermocouple les pertes thermiques qui ont lieu par radiation au niveau du thermocouple et d'accéder ainsi à la température réelle des gaz de la flamme. Le bilan de chaleur qui a lieu au niveau du thermocouple dans la flamme avec la compensation électrique est donné par l'équation (Eq II-3) :

$$RI^2 + h \times (T_g - T_t) = \varepsilon \times \sigma \times (T_t^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq II-3})$$

Avec :

R : Résistance électrique du thermocouple (Ω)

I : Intensité du courant électrique qui parcourt le thermocouple (A)

h : Coefficient d'échange de chaleur par convection ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

ε : Coefficient d'émission du thermocouple

σ : Constante de Stephan-Boltzmann ($W.m^{-2}.K^{-4}$)

T_g : Température des gaz de la flamme (K)

T_t : Température du thermocouple (K)

T_0 : Température de la paroi qui absorbe l'énergie rayonnée (K)

Il s'avère donc nécessaire de calibrer sous vide le thermocouple afin d'avoir la courbe de l'énergie électrique en fonction de la perte de chaleur par radiation sans perte par convection.

La figure II-14 donne, dans le cas de la flamme du propylcyclohexane, la courbe de compensation électrique sous vide et en flamme du thermocouple utilisé.

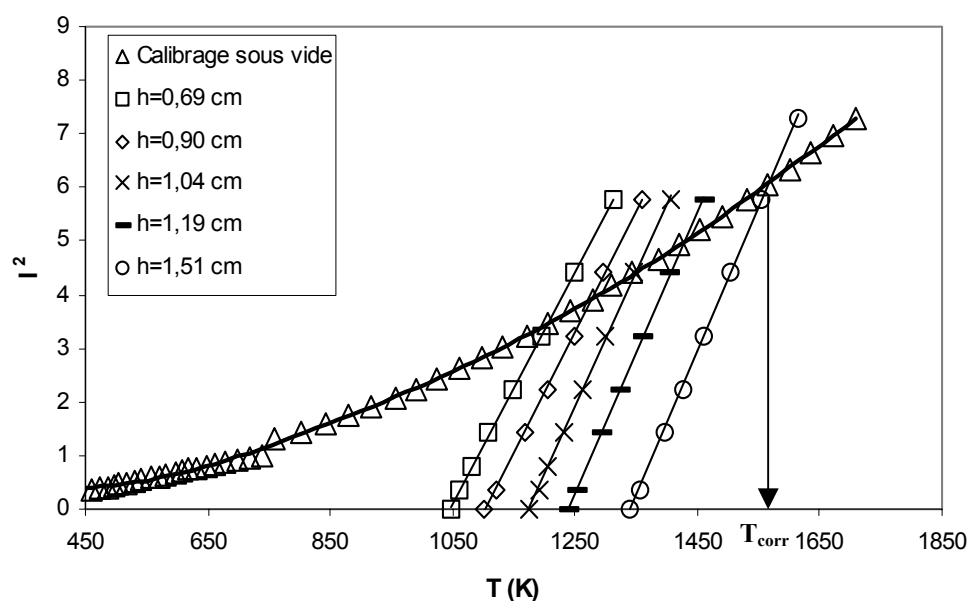


Figure II- 14 : Courbes d'étalonnage sous vide et de compensation électrique à différentes positions dans la flamme de propylcyclohexane.

Quand l'énergie apportée par effet Joule compense exactement l'énergie perdue par radiation, on a $T_t = T_g$, ce qui correspond au point d'intersection des deux courbes tracées. La température réelle de la flamme est déterminée en reportant l'abscisse du point d'intersection des courbes $I^2 = f(T_t)$. Cependant, malgré une température de fusion élevée, le thermocouple supporte difficilement un environnement supérieur à 1800-2000 K. En effet, le thermocouple flue lors d'une exposition prolongée à haute température. On peut cependant constater une corrélation linéaire entre la température non corrigée et la température corrigée du thermocouple. Il est alors possible d'effectuer une régression linéaire $T_{\text{corr}} = f(T_{\text{non corrigé}})$ basée sur les températures plus basses de la flamme que l'on extrapole aux températures plus élevées.

La figure II-15 présente les températures corrigées et non corrigées des pertes par radiation en absence de sonde pour la flamme de propylcyclohexane.

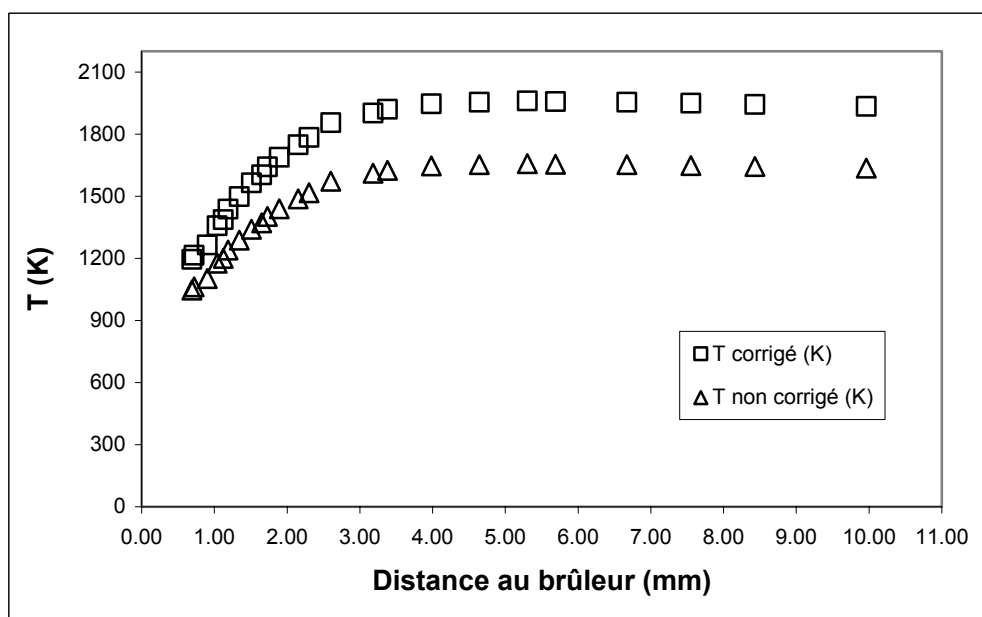


Figure II- 15 : Températures corrigées et non corrigées de la flamme de propylcyclohexane en absence de sonde.

II.4 Mise en œuvre expérimentale

II.4.1 Etude préalable des conditions expérimentales de flamme

Le but de ce chapitre est de déterminer les conditions opératoires de flamme qui permettent d'étudier en milieu pauvre ($\Phi < 1$) la combustion des 3 hydrocarbures. Dans un premier temps, nous avons étudié la limite de stabilité de la flamme de méthane à débit d'argon fixé. Puis une extrapolation de la richesse en présence de chacun des hydrocarbures a été effectuée pour déterminer les conditions opératoires d'étude.

II.4.1.1 Diagramme de stabilité

Un débit élevé de gaz permet une meilleure séparation de la flamme avec le brûleur et donc une meilleure analyse des profils d'espèces. Nous avons donc étudié la limite de stabilité de la flamme de méthane avec un débit élevé d'argon de 1,42 l/min.

La figure II-16 présente le diagramme de stabilité de la flamme de méthane pure en fonction des débits volumiques d'oxygène et de méthane. Les droites en traits pointillés représentent les «iso-richesses» en fonction des débits volumiques d'O₂ et de CH₄.

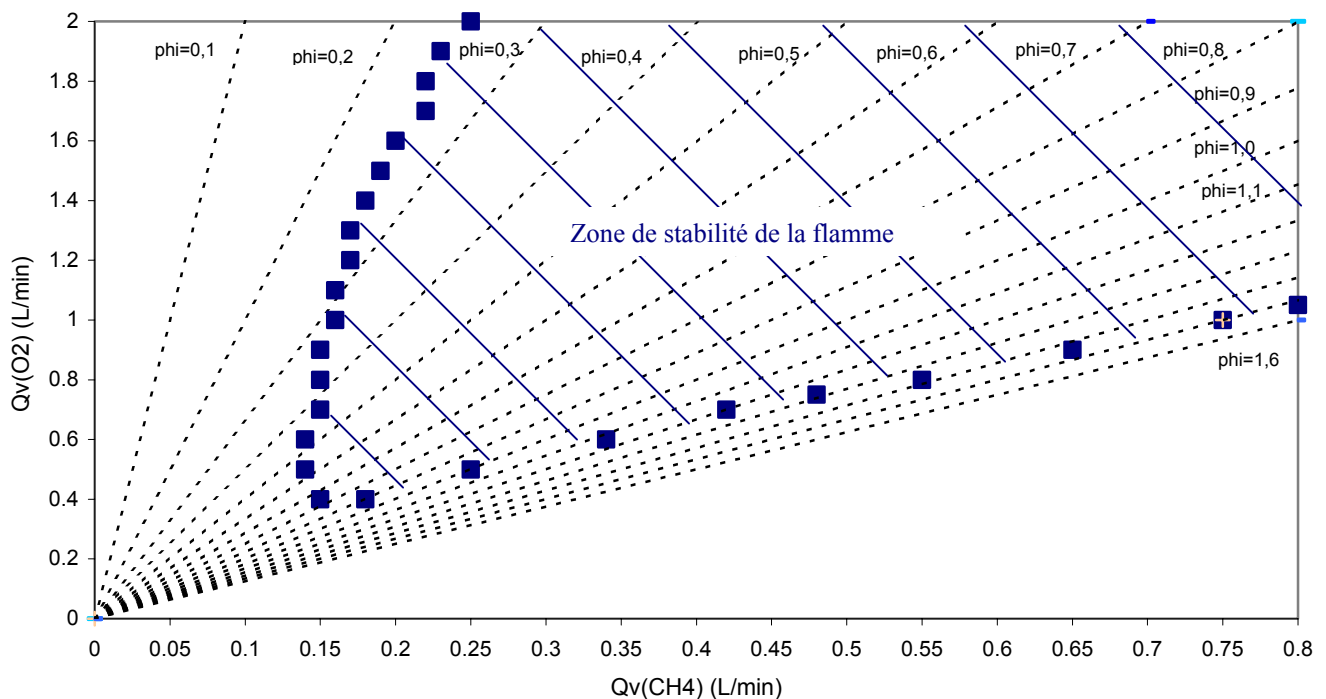


Figure II- 16: Limite de stabilité de la flamme de méthane à $Q_v(Ar)=1,42$ l/min.

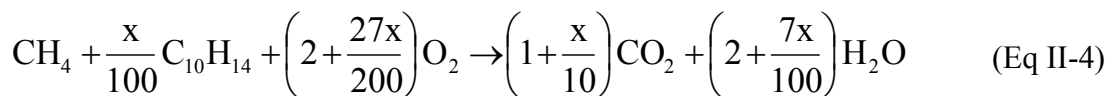
L'utilisation d'une flamme de méthane comme flamme de référence, par rapport à des flammes de C_2 ou de dihydrogène, permet d'obtenir un milieu réactif riche en radicaux méthyles et d'être ainsi plus proche de la combustion des mélanges d'hydrocarbures. Il est à noter que la combustion d'hydrocarbures lourds produisent aussi par β -scission des quantités importantes d'éthylène et de radical éthyle qu'une flamme de méthane ne permet pas en revanche de reproduire. La richesse de la flamme de méthane a été choisie de façon à ce qu'elle soit la plus pauvre possible (tout en restant dans sa zone de stabilité) afin que sa chimie soit plus proche de ce qui a lieu dans un moteur HCCI. Il a ainsi été décidé de travailler à une richesse de 0,385 avec un débit volumique en méthane de 0,385 l/min et un débit d'oxygène de 2,00 l/min. Le débit d'argon a été élevé à 3,00 l/min afin de mieux séparer la flamme du brûleur et faciliter ainsi son analyse.

II.4.1.2 Extrapolation de la richesse

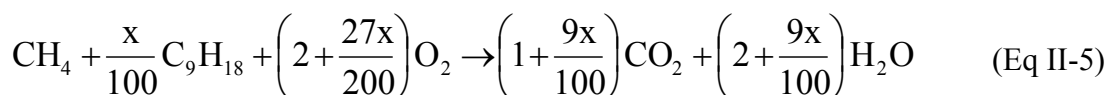
L'étude de l'oxydation des 3 hydrocarbures en flamme de pré-mélange a été réalisée à partir de la flamme de méthane de référence ensemencée par chacun des composés.

Les équations (Eq II-4), (Eq II-5) et (Eq II-6) donnent les équations-bilans des réactions supposées totales de combustion dans le cas où l'on ajoute notre hydrocarbure à hauteur de x % en volume par rapport au méthane :

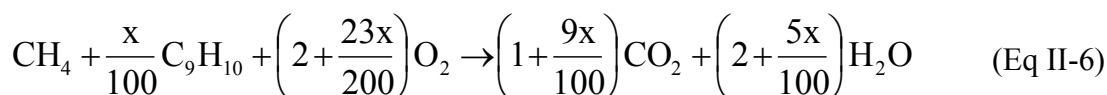
➤ Oxydation du butylbenzène



➤ Oxydation du propylcyclohexane



➤ Oxydation de l'indane



L'expression de la richesse ϕ ou rapport d'équivalence s'écrit :

$$\phi = \frac{\left(\frac{\% \text{ Hydrocarbure}}{\% \text{ Oxygène}} \right)_{\text{expérimental}}}{\left(\frac{\% \text{ Hydrocarbure}}{\% \text{ Oxygène}} \right)_{\text{stoechiométrique}}} \quad (\text{Eq II-7})$$

et dans le cas du butylbenzène et du propylcyclohexane, on a :

$$\phi = \frac{200 + 13,5x}{100 + x} \times \left(\frac{\% \text{ Hydrocarbure}}{\% \text{ Oxygène}} \right)_{\text{expérimental}} \quad (\text{Eq II-8})$$

Nous pouvons alors extrapoler la richesse de la flamme en fonction du pourcentage volumique d'hydrocarbure ajouté.

La figure II-17 donne, dans le cas de la flamme de méthane ensemencée de butylbenzène ou de propylcyclohexane, l'évolution de la richesse en fonction de la quantité volumique d'hydrocarbure ajoutée.

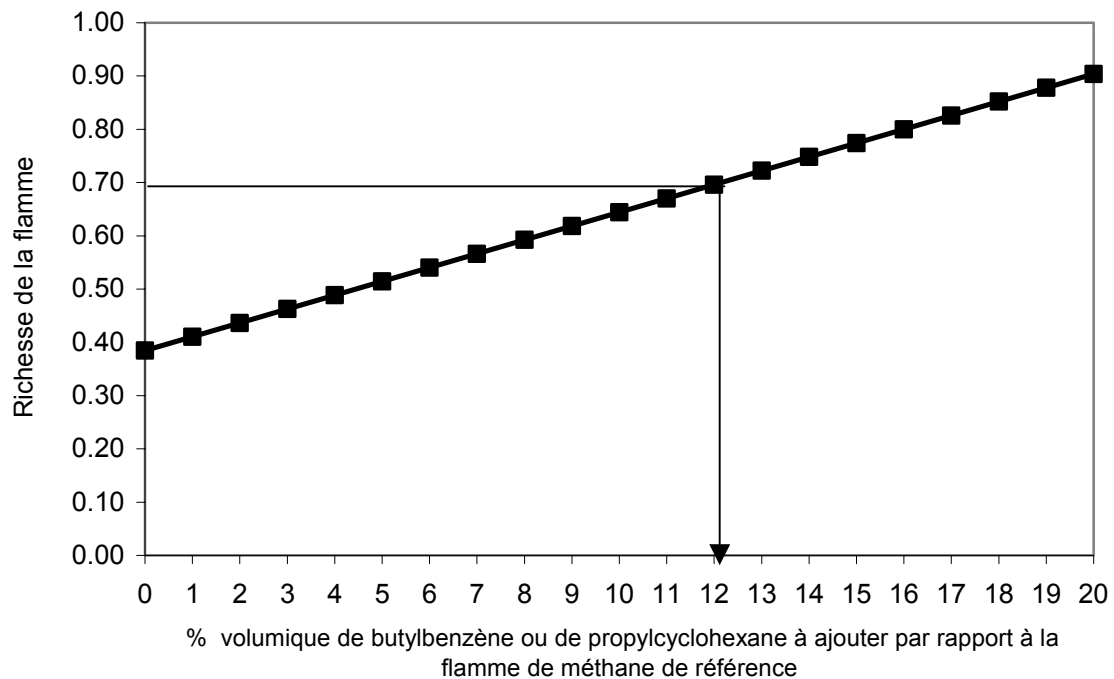


Figure II-17 : Evolution de la richesse de la flamme de méthane de référence ($\Phi=0,385$) en fonction du % volumique de butylbenzène ou de propylcyclohexane ajouté par rapport au méthane.

La figure II-17 montre donc que l'étude de l'oxydation du butylbenzène ou du propylcyclohexane en flamme pauvre à $\phi=0,7$ limite l'ensemencement de la flamme de méthane de référence à 12 % en volume d'hydrocarbure par rapport au méthane.

II.4.2 Conditions opératoires choisies

Les conditions opératoires ont été choisies de façon à se rapprocher le plus possible des conditions du moteur HCCI : mélange le plus pauvre possible et taux de dilution se rapprochant le plus possible de celui de l'air.

Le tableau II-6 présente les conditions opératoires des trois flammes étudiées.

Tableau II- 6 : Conditions opératoires utilisées pour l'oxydation en flamme des trois hydrocarbures.

	P (Torr)	Q_{V-CH_4} Alimentation TPN (l/min)	Q_{V-HC} Alimentation TPN (l/min)	Q_{V-O_2} Alimentation TPN (l/min)	Q_{V-Ar} Alimentation TPN (l/min)	$Q_{V-hydrocarbure}/Q_{V-CH_4}$	Taux de dilution = $X_{Ar}/(X_{Ar} + X_{O_2})$	Richesse
Flamme de butylbenzène	50	0,385	0,052 $\pm 0,002$	2,00	3,00	13,5 $\pm 0,5 \%$	60 %	0,74 $\pm 0,02$
Flamme de propylcyclohexane	50	0,385	0,044 $\pm 0,002$	2,00	3,00	11,4 % $\pm 0,5 \%$	60 %	0,68 $\pm 0,02$
Flamme d'indane	50	0,385	0,049 $\pm 0,002$	2,00	3,00	12,8 $\pm 0,5 \%$	60 %	0,67 $\pm 0,02$

Pour dissocier l'effet dû à l'augmentation de la richesse et celui induit par la présence de l'hydrocarbure, une simulation d'une flamme de méthane pure contenant 7,1% de méthane, 19,2% d'oxygène et 73,7% d'argon (à savoir un taux de dilution équivalent à 79,3%) a été effectuée à une richesse de 0,7 (à savoir une richesse équivalente à celle des 3 autres flammes étudiées). Comme le profil de température est principalement influencé par la richesse, nous avons utilisé le même profil de température que celui de la flamme de méthane dopée au n-butylbenzène et au n-propylcyclohexane. Il est à noter que le profil de température d'une flamme évolue aussi avec le taux de dilution que celle-ci contient. D'un point de vue strict, le profil de température qu'il aurait fallu utilisé pour la simulation de la flamme de

méthane pur à $\phi=0,7$ doit tenir compte du taux de dilution de 79,3%. En raison d'un manque de données expérimentales, ceci n'a pu être fait et le profil de température utilisé est celui obtenu à un taux de dilution de 60%.

II.4.3 Difficultés opératoires dues au charbonnage lors de la combustion du butylbenzène et de l'indane

L'oxydation en flamme du butylbenzène et de l'indane provoque la formation de « coke » sur le brûleur (voir figure II-18) perturbant fortement la stabilité de la flamme et empêchant ainsi son analyse. Un nettoyage mécanique du brûleur (brosse métallique et bain à ultra-son) puis chimique (avec une solution d'acide acétique à 20 %) s'est donc imposé systématiquement pour retirer le coke déposé. Par ailleurs, une nouvelle procédure de manipulation à alimentation discontinu en hydrocarbure a été utilisée afin de limiter la formation de « coke » sur le brûleur.



Figure II-18 : Photo du brûleur avant et après « charbonnage » dû au butylbenzène.

Il est à noter que la formation de « coke » sur le brûleur rend impossible une étude directe en continu des flammes de n-butylbenzène, n-propylcyclohexane et indane et donc la nécessité de passer par l'addition dans une flamme de méthane.

CHAPITRE III

FLAMME DE METHANE EN MELANGE PAUVRE : ETUDE EXPERIMENTALE ET SIMULATION

L'analyse de la structure d'une flamme consiste à déterminer les caractéristiques physico-chimiques de la flamme en établissant son profil de température et les profils de fractions molaires des espèces chimiques. Dans ce chapitre, l'étude expérimentale porte sur l'analyse d'une flamme de méthane pauvre à une richesse de 0,385. Rappelons que les études qui suivront porteront sur l'étude de l'influence de l'ensemencement par du n-butylbenzène, du n-propylcyclohexane et de l'indane de cette même flamme de méthane. Il est donc nécessaire, avant toute chose, d'étudier une flamme de méthane pur. Le second objectif de cette étude est de confronter les mesures expérimentales aux données obtenues par simulation numérique. Cette comparaison permettra de vérifier ou d'infirmer la validité en mélange pauvre du mécanisme testé et plus particulièrement de la base de réactions C₀-C₂ du DCPR (Barbé et al., 1995) qui sera utilisée dans toute la suite de l'étude.

III.1 Oxydation du méthane en mélange pauvre et en flamme plate de pré-mélange : Etat de l'art

III.1.1 Etudes expérimentales à basse pression

De nombreux travaux ont été réalisés sur les flammes plates de méthane en mélange pauvre à basse pression. Les premières études ont été menées par Fristrom et al. (1960) sur une flamme plate CH₄/O₂ de richesse $\Phi=0,17$. Cette étude réalisée à 10 kPa (76 Torr) a permis de déterminer les profils de fractions molaires des principales espèces stables par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse.

En 1973, Lazzara et al. (1973) ont travaillé sur une flamme plate CH₄/O₂/Ar de richesse $\Phi=0,9$ stabilisée à une pression de 4,3 kPa (33 Torr). Au moyen d'un spectromètre de masse couplé à un prélèvement par faisceau moléculaire (Molecular Beam Mass Spectrometry ou MBMS), ils ont déterminé les profils de concentrations des espèces radicalaires ainsi que ceux des espèces stables majoritaires : CH₄, O₂, CO, H₂ et H₂O.

Toujours en 1973, Peeters et Mahnen (1973) ont déterminé les profils de fractions molaires dans une flamme CH₄/O₂ de richesse $\Phi=0,21$ et à une pression de 5,3 kPa (40 Torr). Les principales espèces stables et radicalaires ont été mesurées par MBMS. Les profils d'espèces oxygénées (telles que CH₂O et CH₃OH) ont également été étudiés.

En 1974, Peeters et Vinckier (1974) ont mené d'autres études sur des flammes pauvres $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ à $\Phi=0,53-0,56-0,98$ et à une pression de 2,2 kPa (17 Torr). La détermination des fractions molaires des espèces radicalaires a été réalisée par MBMS.

En 1979, Harvey et Maccoll (1979) ont aussi utilisé la technique MBMS pour analyser les radicaux CH_3 , CH_2 et les espèces CH_2O , C_2H_2 et C_2H_4 dans une flamme CH_4/O_2 à $P=2,7$ kPa (20 Torr) et à des richesses comprises entre 0,56 et 1,25.

Plus récemment, Musick et al. (1996) ont étudié la structure de cinq flammes pré-mélangées $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ entre 2,7 et 8 kPa (20 et 60 Torr) à des richesses comprises entre 0,92 et 1,94. Les profils de concentration des principales espèces stables (jusqu'aux C_4) et des principaux radicaux (H , OH , CH_3 , C_3H_3) ont été déterminés par MBMS. A partir des résultats expérimentaux obtenus, une analyse cinétique a été développée. Ainsi, des constantes cinétiques ont ainsi pu être déduites à haute température pour certaines réactions (en particulier pour $\text{CH}_3+\text{CH}_3+\text{M}\rightarrow\text{C}_2\text{H}_6+\text{M}$ et $\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_2\rightarrow\text{C}_3\text{H}_5$).

En 1997 puis 1999, Crunelle et al. (1997 et 1999) ont publié l'analyse de la structure de six flammes pré-mélangées $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ à $\Phi=0,69-1-1,18$ et à $P=5,3$ kPa (40 Torr). Les profils de concentration d'une douzaine d'espèces stables et radicalaires ont été déterminés par MBMS. Les résultats expérimentaux ont ensuite été comparés à ceux obtenus par simulation à partir du mécanisme d'oxydation du gaz naturel de Tan et al. (1994) et de celui de GRI-Mech 2.11 (Bowman et al., 1998). Un bon accord expérience-simulation a été observé avec les deux mécanismes.

En 1998, Lozovski et al. (1998) ont déterminé les profils de concentrations des radicaux OH , HCO et CH_2 dans des flammes CH_4/air à $\Phi=0,8-1,0-1,2$ et à $P=4,0$ kPa (30 Torr). Les mesures ont été réalisées au moyen de deux techniques spectroscopiques d'absorption à haute résolution : CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) et ICLAS (Intracavity Laser Absorption Spectroscopy).

Toujours en 1998, Diau et al. (1998) ont mesuré les concentrations absolues de HCO par fluorescence induite par laser dans des flammes laminaires pré-mélangées $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à $P=3,3$ kPa (25 Torr) et à $\Phi=0,81-1,07-1,28$.

En 1999, Gasnot et al. (1999) ont travaillé sur des flammes plates pré-mélangées $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à $\Phi=0,8$ et $1,2$ et à $P=5,3$ kPa (40 Torr). Les mesures des espèces majoritaires stables ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse. Les concentrations des espèces CO, NO et des radicaux CH, H, O et OH ont été mesurées par fluorescence induite par laser (FIL). Cette étude a permis de constituer une base de données expérimentales dont le but était de tester la validité des mécanismes réactionnels et de déterminer leurs capacités à prédire la formation du monoxyde d'azote.

En 2000, Berg et al. (2000) ont mesuré les concentrations absolues du radical CH par FIL dans des flammes laminaires pré-mélangées $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à $P=3,3$ kPa (25 Torr) et à $\Phi=0,81-1,07-1,28$.

Enfin, plus récemment, Sutton et al. (2008) ont publié une étude sur l'analyse par FIL de l'espèce NCN dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à pression réduite (25-30 Torr) et son implication dans la formation de NO. Les radicaux NO et CH ont été suivis par FIL pour trois flammes de richesses égales à 0,81; 1,07 et 1,28.

III.1.2 Études expérimentales à $P \geq 1$ atm

Peu d'études sur la structure de flammes plates laminaires pré-mélangées ont été réalisées à pression atmosphérique. La principale raison qui explique cette situation est d'ordre expérimental : plus la pression est élevée, plus l'épaisseur du front de flamme est faible. A pression atmosphérique, elle est comprise, selon la richesse du mélange, la dilution et le combustible utilisé, entre 0,1 et 0,5 mm contre 1 à 5 mm à basse pression. Par conséquent, le problème expérimental qui se pose pour l'analyse des flammes à pression atmosphérique est un problème de résolution spatiale. Malgré cette difficulté expérimentale majeure, quelques études ont été réalisées à pression atmosphérique voire à plus haute pression.

En 1966, Milne et Greene (1966) ont appliqué la technique MBMS à l'analyse de flammes laminaires à pression atmosphérique. Plusieurs flammes ont été étudiées : $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, CH_4/O_2 ($\Phi=0,25-0,5-2$), $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\Phi=0,83$ et $1,0$) et CO/O_2 . L'analyse quantitative de radicaux libres H, O, OH a été réalisée dans les gaz brûlés.

En 1981, Betchel et al. (1981) ont étudié à pression atmosphérique la composition de flammes laminaires pré-mélangées CH_4/air ($\Phi=0,86-1,0-1,25$) et $\text{C}_3\text{H}_8/\text{air}$ ($\Phi=1,0$). Deux méthodes ont permis d'établir les profils de fractions molaires : la spectrométrie par diffusion Raman et la FIL. La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation numérique montrent un bon accord pour les espèces suivantes : CH_4 , C_3H_8 , O_2 , CO , H_2 , CO_2 et OH .

Plus récemment, en 1994, Wang et al. (1994) se sont intéressés à l'effet inhibiteur de CH_3Cl sur des flammes pauvres ($\Phi=0,79$) CH_4/air à pression atmosphérique. Les concentrations des espèces stables ont été mesurées expérimentalement par chromatographie en phase gazeuse et simulées à l'aide d'un modèle cinétique détaillé.

En 1995 puis 1999, l'équipe de Laurendeau (Klassen et al., 1995, Thomsen et al., 1999) a étudié à haute pression ($P=1$ et $14,6$ atm) la formation de NO dans des flammes plates laminaires pré-mélangées $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ sur un large domaine de richesse (de $0,5$ à $1,6$). L'oxyde d'azote formé est analysé par FIL dans la région des gaz brûlés.

En 2000, conjointement à une étude menée sur des flammes pré-mélangées de diméthyléther/air, Kaiser et al. (2000) ont travaillé sur des flammes plates CH_4/air à pression atmosphérique en milieux pauvre ($\Phi=0,74$) et riche ($\Phi=1,47$). Les profils de fractions molaires des espèces stables ont été établis par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

En 2004, Biet (2004) a étudié cinq flammes pauvres pré-mélangées de méthane/air à pression atmosphérique pour des richesses variant de $0,46$ à $0,76$. En 2007, Biet et al. (2007) ont publié une étude sur l'influence de l'addition de CO et H_2 sur la structure chimique d'une flamme de méthane/air à $\Phi=0,7$ et à pression atmosphérique. Les espèces majoritaires stables ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse, le formaldéhyde par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et le radical OH par FIL.

Le tableau III-1 présente un récapitulatif des études en flamme plate laminaire pré-mélangée de méthane en mélange pauvre.

Tableau III-1 : Récapitulatif des études en flamme plate laminaire pré-mélangée de méthane en mélange pauvre

	Mélange étudié	Richesse	Pression (kPa)	Référence
Basse Pression	CH ₄ /O ₂	0,17	10,0	Fristrom et al., 1960
	CH ₄ /O ₂ /Ar	0,9	4,3	Lazzara et al., 1973
	CH ₄ /O ₂	0,21	5,3	Peeters et Mahnen, 1973
	CH ₄ /O ₂ /Ar	0,53-0,56-0,98	2,2	Peeters et Vinckier, 1974
	CH ₄ /O ₂	0,56-1,25	2,7	Harvey et Maccoll, 1978
	CH ₄ /O ₂ /Ar	0,92→1,94	2,7→8	Musick et al., 1996
	CH ₄ /O ₂ /Ar et C ₂ H ₄ /O ₂ /Ar	0,69-1-1,18	5,3	Crunelle et al., 1997
	CH ₄ /air	0,8-1-1,2	4,0	Lozovski et al., 1998
	CH ₄ /O ₂ /N ₂	0,81-1,07-1,28	3,3	Diau et al., 1998
	CH ₄ /O ₂ /N ₂	0,8-1,2	5,3	Gasnot et al., 1999
	CH ₄ /O ₂ /N ₂	0,81-1,07-1,28	3,3	Berg et al., 2000
	CH ₄ /O ₂ /N ₂	0,81-1,07-1,28	3,3	Sutton et al., 2008
P ≥ 1 atm	CH ₄ /O ₂ , CH ₄ /O ₂ /Ar, H ₂ /O ₂ /N ₂ et CO/O ₂	0,25-0,5-1 ; 0,83-1	100	Milne et Greene, 1966
	CH ₄ /air et C ₃ H ₈ /air	0,86-1-1,25	100	Betchel et al., 1981
	CH ₄ /air	0,79	100	Wang et al., 1994
	CH ₄ /O ₂ /N ₂	0,5→1,6	100-14,6 x 10 ²	Klassen et al., 1995
	CH ₄ /air et diméthylether/air	0,74-1,47	100	Kaiser et al., 2000
	CH ₄ /O ₂ /N ₂ et diméthyl- méthylphosphonate/air	0,95-1,13	100	Nogueira et al., 2003
	CH ₄ /air, CO/CH ₄ /air et H ₂ /CH ₄ /air	0,7	100	Biet et al., 2007

III.1.3 Modèles d'oxydation du méthane

Il existe dans la littérature de nombreux modèles cinétiques décrivant la combustion du méthane. Sans faire une liste exhaustive, nous présenterons uniquement certains modèles importants de la littérature.

Les premières simulations numériques de l'oxydation du méthane datent des années 1960 (Dixon-Lewis et Williams, 1967). Par la suite, Smoot et al. (1976), Tsatsaronis (1978), Warnatz (1981) sont à l'origine des premiers schémas cinétiques de la combustion de composés en C₁ et C₂ à haute température. Le modèle de Warnatz (1981) comprend 58 réactions et fait intervenir 23 espèces. Il rend compte de la formation des espèces carbonées en C₂ et a permis d'expliquer les profils de concentration des espèces stables mesurés en flamme laminaire de pré-mélange ainsi que les vitesses de flamme.

Nous pouvons ensuite citer le mécanisme d'oxydation du gaz naturel développé par Tan et al. (1994). Il comprend 65 espèces impliquées dans 453 réactions. Ce mécanisme prend en

compte les constituants du gaz naturel et comprend les réactions du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propane et du propène. Les simulations ont été effectuées entre 850 et 1240 K et 100 et 1000 kPa en réacteur auto-agité par jets gazeux et en tube à onde de choc. Ce mécanisme a en outre été testé en flamme laminaire de pré-mélange de méthane et d'éthane par Crunelle et al. (1999). Enfin, une mise à jour de ce modèle a été récemment effectuée par Le Cong et al. (2007 et 2008).

En 1995, Barbé et al. (1995) ont publié un mécanisme d'oxydation du méthane et de l'éthane comprenant toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces qui contiennent au plus 2 atomes de carbone. Ce mécanisme comprend 835 réactions et 42 espèces et a été validé entre 773 et 1573 K en réacteur parfaitement agité (RPA), en tube à onde de choc et plus récemment en flamme laminaire de pré-mélange (Dayma, 2003). Les données cinétiques utilisées par le modèle sont une compilation de la littérature et proviennent pour la plupart de celles proposées par Tsang et al. (1986) et Baulch et al. (1994).

En 1995 puis 1998 et 1999, le « Gas Research Institute » des Etats-Unis a développé un mécanisme cinétique détaillé de combustion pour le méthane et le gaz naturel nommé GRI-Mech (Frenklach et al., 1995-a, 1995-b, Bowman et al., 1998, Smith et al., 1999). La dernière version (GRI-Mech 3.0) se compose de 53 espèces et de 325 réactions et comprend par rapport aux deux premières versions les réactions d'oxydation des C_3 et les réactions de formation du NO et du formaldéhyde. Le mécanisme se distingue des autres modèles par son caractère semi-empirique. Il est bâti à partir de réactions élémentaires dont les constantes de vitesse ont été mesurées expérimentalement. Les résultats de simulation ont ensuite été confrontés aux nombreuses données expérimentales obtenues dans différents dispositifs (tube à onde de choc, flamme, réacteur continu ...) dans une large gamme de conditions expérimentales (1000-2500 K, 1,0-1000 kPa et des richesses allant de 0,1 à 5 pour les systèmes pré-mélangés). Grâce aux analyses de sensibilité, certains paramètres cinétiques ont été optimisés mathématiquement tout en restant dans les limites d'incertitude de leur détermination expérimentale. Cette approche permet au mécanisme de reproduire les résultats expérimentaux plus précisément que les autres modèles non optimisés. En revanche, les paramètres ne sont plus indépendants et toute mise à jour des données d'une réaction nécessite une nouvelle optimisation de l'ensemble du modèle. Enfin, un tel modèle ne peut servir de module de base pour la construction d'autres mécanismes d'oxydation pour d'autres

hydrocarbures. En effet, les ajustements effectués pourraient influencer artificiellement l'ensemble du mécanisme.

En 1996, Pilling et al. (1996) ont mis au point un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation du méthane (version 1.3) adapté particulièrement aux hautes températures (validation en flamme). Les données cinétiques du modèle proviennent, dans une large mesure, des bases de réaction de Baulch et al. (1994) et de Warnatz (1984). Ce modèle a été repris et amélioré par Hughes et al. (2001). La nouvelle version (version 1.4) de Hughes et al. (2001) rend compte de la chimie d'oxydation du dihydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane, de l'éthane et de l'éthylène. Les paramètres cinétiques de certaines réactions ont été ajustés tout en restant dans les limites d'incertitudes de leur détermination expérimentale. Cependant, il n'y a pas eu d'optimisation systématique et les auteurs ont fait valoir que, contrairement au mécanisme de GRI-Mech (Smith et al., 1999), leur modèle était beaucoup moins restrictif et est extensible à d'autres espèces. Ce mécanisme, connu sous le nom de « mécanisme de Leeds », est composé de 37 espèces et 351 réactions irréversibles. Il a été testé dans une large gamme de données expérimentales incluant des vitesses de flamme, des délais d'auto-inflammation et des profils d'espèces en flamme laminaire de pré-mélange.

En 1998, Sung et al. (1998) ont publié un mécanisme cinétique détaillé capable de rendre compte de l'oxydation du méthane, de l'éthylène, de l'acétylène, du propane, du butane et de l'isobutane à haute température. Ce mécanisme dit de « Princeton » a été testé sur des flammes de diffusion méthane/air et propane/air entre 100 et 500 kPa, sur des vitesses de flamme d'acétylène, éthylène et propane et sur des délais d'auto-inflammation du propane en tube à onde de choc. La cinétique d'oxydation des espèces en C_1 et C_2 est basée sur la version 1.2 de GRI-Mech (Frenklach et al., 1995-a et -b). Les données cinétiques des réactions de pyrolyse et d'oxydation du propane, du propène, du butane et de l'isobutane sont, quant à eux, une compilation de la littérature (Tsang, 1988, 1991-a et -b).

En 1998, Marinov et al. (1998) ont publié un mécanisme cinétique détaillé rendant compte de l'oxydation du méthane dans une flamme de diffusion méthane/air à contre courant. Ce modèle dit de « LLNL » est construit selon une structure hiérarchique allant des réactions de l'hydrogène jusqu'à celles du n-butane. Le mécanisme a en outre été étendu pour inclure les réactions de formation et de consommation des premiers noyaux aromatiques. Le modèle se compose de 680 réactions et 186 espèces et a été principalement testé en flamme.

Toujours en 1998, Turbiez et al. (1998) ont établi, en partenariat avec la société GDF, un mécanisme de combustion du gaz naturel en s'intéressant plus particulièrement à la modélisation des flammes. Le mécanisme est notamment basé sur celui de Tan et al. (1994). L'accent est mis sur la représentation de la composition du gaz naturel, assimilé à un mélange méthane/éthane/propane, en prenant en compte les alcanes, du méthane jusqu'aux C₆, et leur influence sur la vitesse de réaction. Ce mécanisme est considéré comme la première version du mécanisme GDF-Kin de Lille pour l'oxydation du gaz naturel. De nouvelles versions du mécanisme GDF-Kin ont suivies en 2004 (El Bakali et al., 2004) puis en 2006 (El Bakali et al., 2006). En plus d'avoir été testé avec des mélanges représentatifs du gaz naturel sur des profils d'espèces en flamme laminaire de pré-mélange, le modèle a aussi été testé sur des profils d'espèces en RPA, sur des délais d'auto-inflammation en tube à choc et sur des vitesses de flamme. La dernière version GDF-Kin[®]3.0 comprend 883 réactions et 121 espèces et rend compte, par rapport aux deux premières versions, de la chimie de formation des NO_x.

En 2000, Konnov (2000-a et -b) a proposé un mécanisme d'oxydation pour le méthane et le gaz naturel qui est une compilation des données de la littérature. Il se compose de 127 espèces et 1200 réactions et est construit sous forme de modules présentant successivement les mécanismes d'oxydation du dihydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane jusqu'aux hydrocarbures en C₂ et C₃ mais aussi la chimie d'oxydation du système N/H/O et la chimie de formation des NO_x en flamme. Le mécanisme a été testé sur une large gamme de données expérimentales incluant des délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc, des vitesses de flamme et des profils d'espèces en réacteur parfaitement agité et en flamme laminaire de pré-mélange.

Enfin, nous terminerons par Curran et al. (2003) qui, en 2003, ont publié un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation du méthane (mécanisme dit de « NUIG ») comprenant 81 espèces et 356 réactions. Il a été testé sur différents dispositifs expérimentaux (réacteur parfaitement agité, réacteur à écoulement, tube à choc, vitesse de flamme) dans une large gamme de conditions expérimentales (700 à 2400 K, 30 à 26000 kPa et pour des richesses variant de 0,1 à 2,5). Les données cinétiques proviennent d'une compilation de la littérature et les données cinétiques de certaines réactions ont été ajustées tout en restant dans les limites d'incertitudes de leur détermination expérimentale. Les auteurs ont, en outre, fait valoir que le mécanisme contient une chimie d'oxydation du méthane plus pertinente pour les basses et moyennes températures que celle d'autres modèles de la littérature.

III.2 Résultats expérimentaux et simulation avec la base C₀-C₂

La structure d'une flamme plate laminaire pré-mélangée CH₄/O₂/Ar a été étudiée à une richesse de 0,385. La flamme a été stabilisée sur un brûleur Mac-Kenna à 6,7 kPa (50 Torr) avec l'argon comme gaz diluant. Les concentrations de huit espèces stables ont été mesurées par chromatographie en phase gazeuse après prélèvement par une sonde conique en quartz. L'objectif de cette étude est de confronter des simulations utilisant la base de réactions C₀-C₂ (Barbé et al., 1995) aux résultats expérimentaux obtenus et de vérifier ainsi sa validité en mélange pauvre dans les conditions de flamme.

III.2.1 Conditions opératoires

Le tableau III-2 présente les conditions opératoires de la flamme de méthane pure étudiée en mélange pauvre.

Tableau III-2 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la flamme de méthane pure

	P (Torr)	Q _{CH₄} TPN (L/min)	Q _{O₂} TPN (L/min)	Q _{Ar} TPN (L/min)	Vitesse des gaz, TPN (cm/s)	Rapport C/O	Taux de dilution = X _{Ar} /(X _{Ar} +X _{O₂})	Richesse
Flamme de méthane	50	0,385	2,00	3,00	40,3	9,6 %	60 %	0,385

III.2.2 Profil de température

Le profil de température de la flamme de méthane a été mesuré avec un thermocouple à base de platine rhodié (PtRh6%-PtRh30%) décrit dans le chapitre II (voir II.3.3). Deux séries de mesures ont été effectuées : l'une en présence de la sonde de prélèvement et l'autre en son absence. La figure III-1 présente les profils de température mesurés.

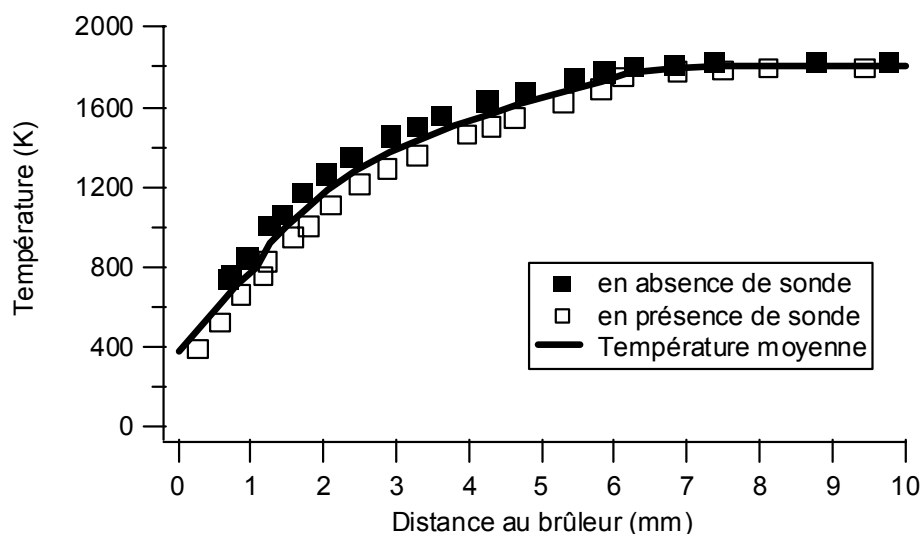


Figure III-1 : Profil de température de la flamme de méthane pure à une richesse de 0,385.

Les mesures montrent une température moyenne de l'ordre de 400 K au niveau de la surface du brûleur pour atteindre 1800 K au niveau des gaz brûlés (à partir de 6 mm au dessus du brûleur). En outre, un gradient de température important (200-300 K/mm) est observé entre 0 et 6 mm au dessus du brûleur. C'est la zone du front de flamme où a lieu la plupart des réactions chimiques.

III.2.3 Profils d'espèces et résultats de simulation

Les figures III-2 et III-3 présentent les résultats expérimentaux pour les profils d'espèces quantifiées dans la flamme, ainsi que les résultats de simulation en utilisant la base de réactions C_0 - C_2 du DCPR (Barbé et al., 1995). Huit espèces ont été quantifiées par TCD et FID : CH_4 , O_2 , CO , CO_2 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 . Les simulations ont été effectuées à l'aide du sous programme PREMIX de CHEMKIN II (Kee et al., 1993) qui modélise la flamme plate comme un réacteur piston à diffusion axiale. Afin de compenser les perturbations induites par la sonde et le thermocouple, le profil de température utilisé pour la simulation est la moyenne des deux profils de température mesurés expérimentalement en présence et en absence de sonde (figure III-1). Un décalage de +0,9 mm a en outre été effectué pour obtenir un bon accord expérience-simulation.

La figure III-2 présente les profils des réactifs (CH_4 et O_2) et des principaux produits (CO_2 , H_2O , CO , H_2) de la flamme de méthane pure. Le méthane est consommé totalement au delà de 5 mm au dessus du brûleur contrairement au dioxygène. Ceci est caractéristique d'un mélange pauvre. Les produits majoritaires de la flamme sont le dioxyde de carbone et l'eau. Le profil de concentration de l'eau a été déterminé par bilan matière sur le reste des espèces majoritaires. Le monoxyde de carbone et le dihydrogène se comportent comme des espèces intermédiaires de la combustion. En effet, ces espèces sont consommées au niveau des gaz brûlés avec un maximum de formation marqué vers 4 mm au dessus du brûleur. La figure III-2 montre que le modèle de Barbé et al. (1995) reproduit de manière satisfaisante la consommation et la formation des réactifs et des produits. Seul le dihydrogène est légèrement sous-estimé entre 1 et 4 mm et légèrement surestimé au niveau des gaz brûlés. Il est à noter que la forte diffusion de l'hydrogène, qui est difficile à modéliser, pourrait expliquer cet écart entre la simulation et l'expérience.

Pour l'ensemble des figures qui suivront, les symboles correspondent aux points expérimentaux et les lignes continues aux simulations.

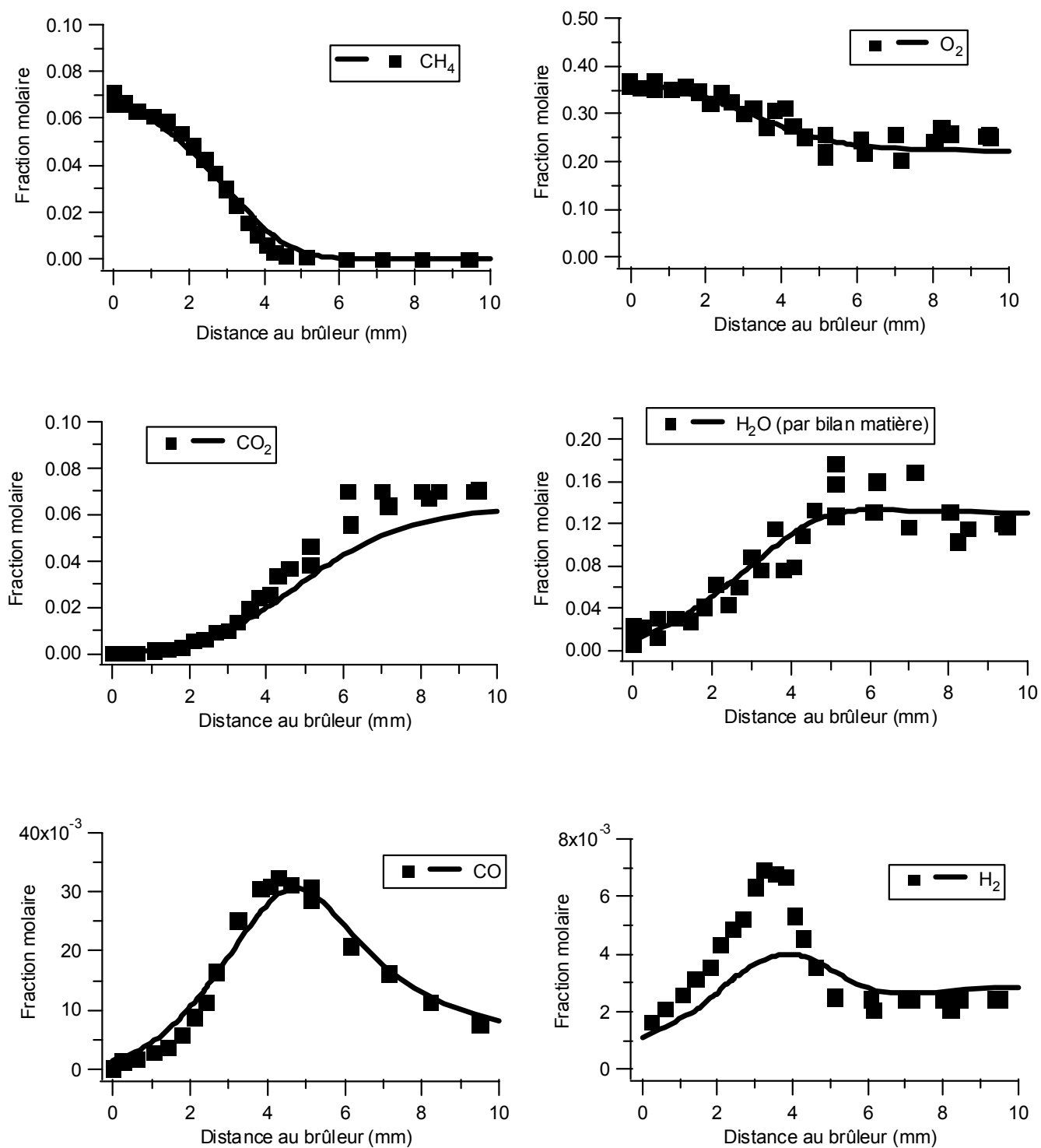


Figure III-2 : Profils de fraction molaire du CH₄, de O₂, du CO₂, de H₂O, du CO et de H₂ dans la flamme de méthane pure à une richesse de 0,385.

La figure III-3 présente le profils de concentration des C_2 dans la flamme de méthane pure. La formation de ces intermédiaires montre que même en mélange très pauvre, les combinaisons des radicaux méthyles sont loin d'être négligeables. Les mesures expérimentales sont proches des résultats simulés par le modèle de Barbé et al. (1995) mais l'acétylène est surestimé d'un facteur 4. L'éthane est l'espèce la plus abondante et se forme en premier (maximum de formation atteint vers 2,5 mm au dessus du brûleur). Sa formation est suivie de celle de l'éthylène (pic atteint vers 3 mm) provenant de l'oxydation de l'éthane puis de celle de l'acétylène (pic atteint vers 3,5 mm) lui-même provenant de l'oxydation de l'éthylène.

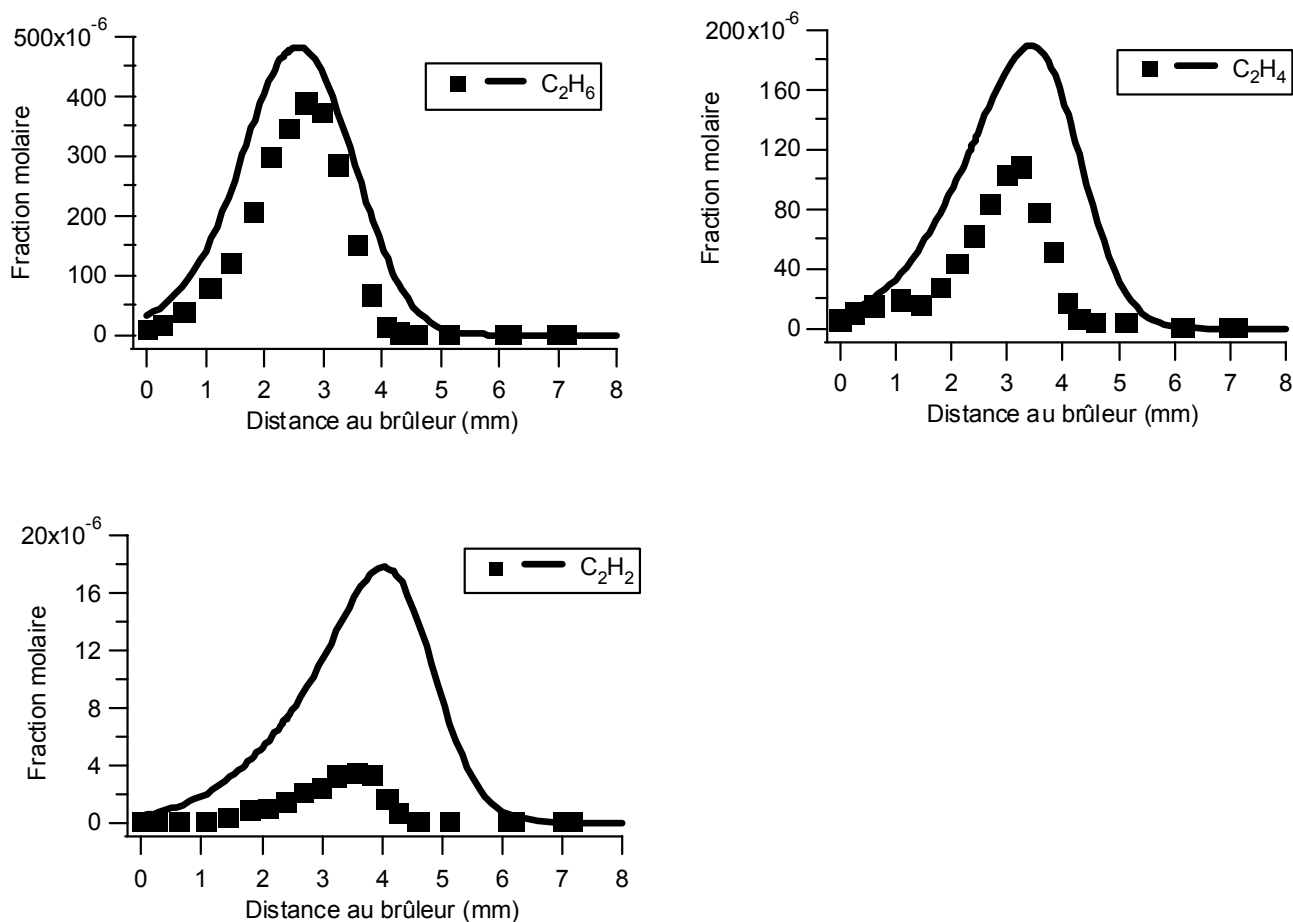


Figure III-3 : Profils de fraction molaire de l'éthane (C_2H_6), de l'éthylène (C_2H_4) et de l'acétylène (C_2H_2) dans la flamme de méthane pure à une richesse de 0,385.

Un accord global correct est observé entre la simulation et l'expérience en particulier pour les réactifs et les produits principaux. La formation de l'éthane et de l'éthylène est bien reproduite mais l'accord simulation-expérience pour l'acétylène n'est pas satisfaisant. L'éthane provient des combinaisons des radicaux méthyles et l'éthylène et l'acétylène proviendraient eux directement de l'oxydation de l'éthane et de l'éthylène respectivement.

Dans l'ensemble, la base de réaction C₀-C₂ du DCPR conduit à des résultats satisfaisants en mélange pauvre pour nos conditions de flamme. Cependant, afin de renforcer la validité de la base pour la simulation de flamme en en mélange pauvre, celle ci a été confrontée à certains résultats et modèles de la littérature.

III.3 Simulation des résultats de Crunelle et al. (1999) à l'aide de la base C₀-C₂, du mécanisme de Konnov (2000) et de celui de GRI-Mech (Smith et al., 1999)

En 1999, Crunelle et al. (1999) ont effectué une étude de flammes plates pré-mélangées CH₄/O₂/Ar à basse pression (5,3 kPa) et à $\Phi=0,69-1-1,18$. Les profils de concentration de tous les réactifs et produits ont été déterminés expérimentalement (CH₄, O₂, CO₂, H₂O, CO et H₂) ainsi que le profil des intermédiaires HCHO, CH₃ et des espèces radicalaires OH, O et H. Afin de renforcer la validité de la base C₀-C₂ de Barbé et al. (1995) en mélange pauvre, une comparaison entre les résultats de simulation obtenue en utilisant la base C₀-C₂ (dite base de « Nancy ») et les résultats expérimentaux de Crunelle et al. (1999) a été effectuée pour la flamme de méthane à $\Phi=0,69$. Les résultats de simulation de la base C₀-C₂ de Nancy dans les conditions de Crunelle et al. (1999) ont en outre été confrontés avec ceux obtenus avec le mécanisme de Konnov (2000) et celui de GRI-Mech (version 3.0) (Smith et al., 1999). Les simulations ont été effectuées à l'aide du sous programme PREMIX de CHEMKIN II (Kee et al., 1993). Le profil de température utilisé pour la simulation est le profil expérimental mesuré. Aucun décalage n'a été appliqué pour améliorer l'accord expérience-simulation.

La figure III-4 présente les profils des réactifs (CH₄ et O₂) et des principaux produits (CO₂, H₂O, CO, H₂). La figure III-5 présente les profils des intermédiaires HCHO et CH₃ et des espèces radicalaires OH, O et H. Les symboles représentent les résultats expérimentaux de Crunelle et al. (1999), les traits continus représentent les résultats de simulation de la base C₀-C₂ de Nancy (Barbé et al., 1995), les traits discontinus représentent les résultats de simulation du mécanisme de Konnov (2000) et les pointillés représentent les résultats de simulation du mécanisme de GRI-Mech 3.0 (Smith et al., 1999).

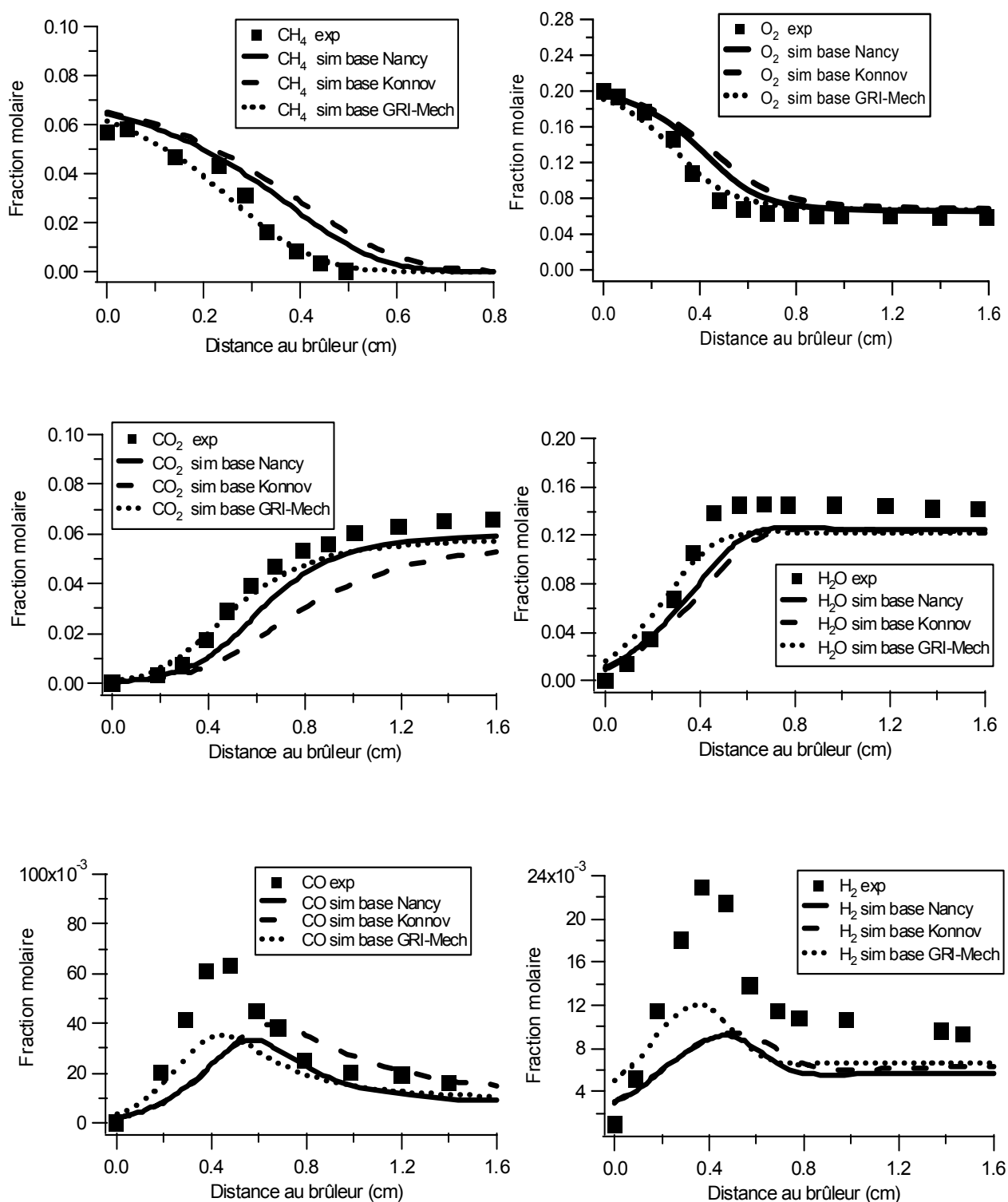


Figure III-4 : Confrontation de la base de Barbé et al. (1995) (dite base de « Nancy ») avec les résultats de Crunelle et al. (1999) et avec les mécanismes de Konnov (2000) et de GRI-Mech pour les réactifs et produits d'une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ à $\Phi=0.69$.

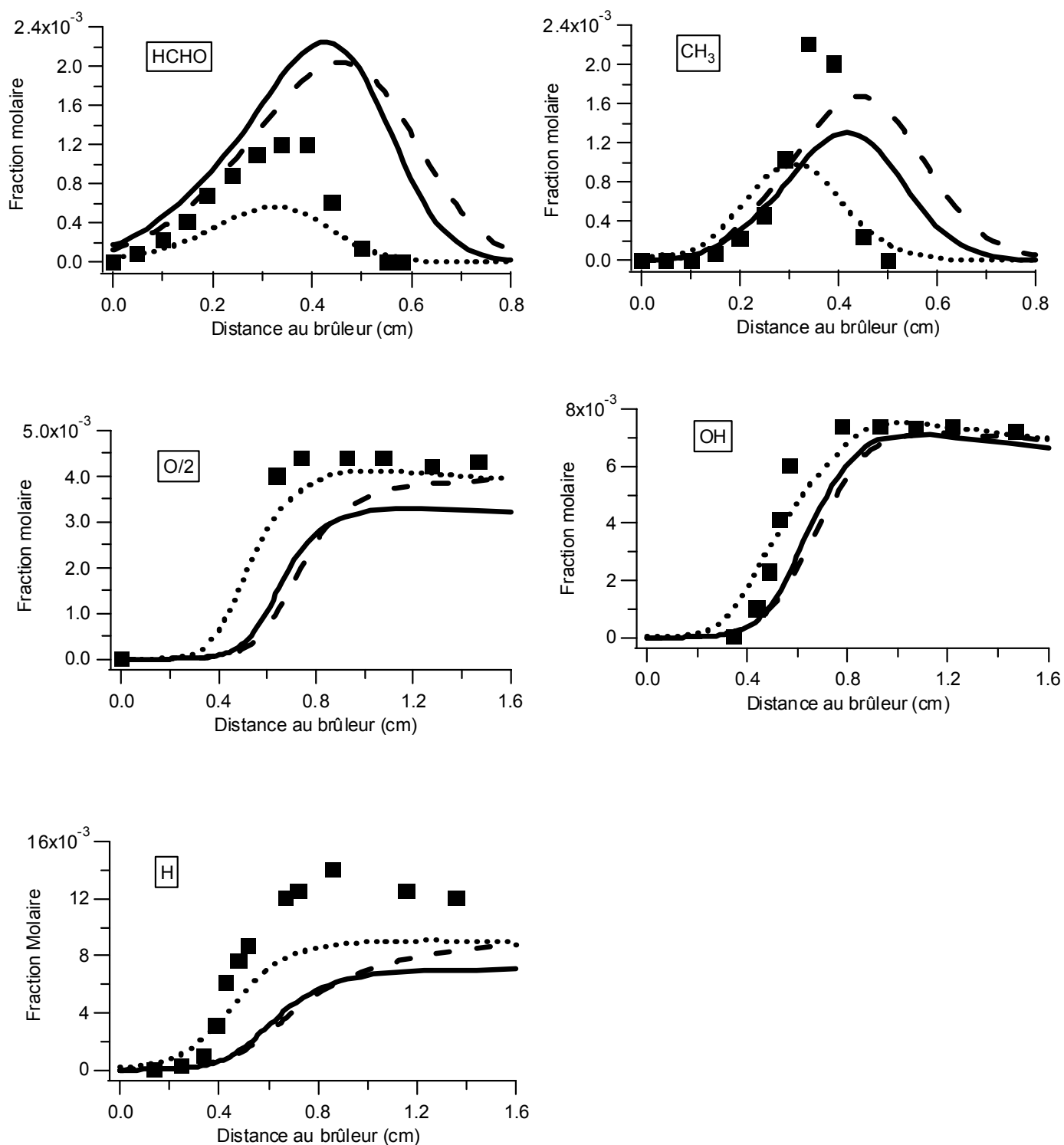


Figure III-5 : Confrontation de la base de Barbé et al. (1995) (traits continus) avec les résultats de Crunelle et al. (1999) (symboles) et avec les mécanismes de Konnov (2000) (traits discontinus) et de GRI-Mech (pointillés) pour les intermédiaires et radicaux d'une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ à $\Phi=0.69$.

Même si l'utilisation de la technique faisceau moléculaire-spectromètre de masse rend les résultats expérimentaux moins précis que l'analyse chromatographique, un degré d'accord correct est observé entre les résultats expérimentaux de Crunelle et al. (1999) et les résultats de simulation des trois mécanismes utilisés en mélange pauvre. Le profil des combustibles CH_4 , O_2 et des produits CO_2 , H_2O et CO est assez bien reproduit. Le formaldéhyde est sur-estimé ($\times 2$) par le modèle de Nancy et de Konnov mais sous-estimé ($/2$) par le modèle de GRI-Mech. Les radicaux CH_3 , O et OH sont aussi relativement bien reproduits par les 3 modèles. Le radical hydrogène est quand à lui sous-estimé ($/2$) par les 3 modèles. Les trois mécanismes sont cohérents entre eux. Le mécanisme de GRI-Mech est le modèle qui reproduit le mieux les résultats de flamme de Crunelle et al. (1999). Ceci était d'ailleurs prévisible du fait que ce modèle est le seul à avoir été optimisé mathématiquement grâce aux confrontations avec les nombreuses données expérimentales obtenus dans différents dispositifs. Les prédictions des mécanismes de Nancy et de Konnov donnent dans l'ensemble des résultats très similaires. On peut notamment distinguer un décalage de réactivité entre les résultats expérimentaux de Crunelle et al. (1999) et les simulations obtenues en utilisant les modèles de Nancy et Konnov ($\sim +1$ mm de distance au brûleur).

La base de réaction $\text{C}_0\text{-C}_2$ du DCPR conduit donc à des résultats satisfaisants en mélange pauvre pour les conditions de flamme de Crunelle et al. (1999) ($\Phi=0,69$) ainsi que pour nos conditions ($\Phi=0,385$). La base de réactions de Barbé et al. (1995) ainsi testée en mélange pauvre dans les conditions de flamme, peut être utilisée comme mécanisme de base pour le développement de modèles cinétiques des molécules à étudier : n-butylbenzène, n-propylcyclohexane et indane.

CHAPITRE IV :
ETUDE DE L'OXYDATION DU
n-BUTYLBENZENE EN FLAMME
LAMINAIRE PAUVRE DE PRE-MELANGE

L'objectif premier de ce travail était d'étudier expérimentalement la structure d'une flamme plate laminaire pré-mélangée de méthane dopée par du n-butylbenzène. Cette étude a été menée en flamme pauvre à une richesse de 0,74. Le second objectif de cette étude était d'utiliser les résultats expérimentaux obtenus en flamme pour tester à haute température un nouveau mécanisme d'oxydation du n-butylbenzène en se basant sur l'expérience acquise au laboratoire dans la modélisation des alcanes (Buda et al., 2005), des alcènes (Heyberger et al., 2002, Touchard et al., 2005-a, 2005-b), du benzène (Da Costa et al., 2003) et du toluène (Bounaceur et al., 2005).

IV.1 Conditions opératoires et analyses

Une flamme plate laminaire pré-mélangée a été stabilisée sur un brûleur Mac-Kenna à 6,7 kPa (50 Torr). Le débit et la vitesse du flux gazeux à la sortie du brûleur sont respectivement de 5,44 L/min et 40,3 cm/s à 273 K. Le mélange gazeux contient 7,1% (molaire) de méthane, 36,8% de dioxygène et 0,94% de n-butylbenzène correspondant à une richesse de 0,74 et un rapport $n\text{-C}_{10}\text{H}_{14}/\text{CH}_4$ de 13,5%. Le méthane utilisé a été fourni par Alphagaz-Air Liquide avec une pureté de 99,95%, le dioxygène et l'argon ont été fournis par Messer avec une pureté de 99,5% et 99,995 % respectivement et le n-butylbenzène liquide a été fourni par Alfa Aesar avec une pureté supérieure à 99%. Une analyse du produit pur par chromatographie en phase gazeuse n'a permis de détecter aucune impureté présente en quantité notable.

Le tableau IV-1 présente les conditions opératoires de la flamme de méthane ensemencée avec le n-butylbenzène.

Tableau IV-1 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la flamme de méthane ensemencée au n-butylbenzène.

	P (Torr)	Q_{CH_4} TPN (L/min)	$Q_{\text{C}_{10}\text{H}_{14}}$ TPN (L/min)	Q_{O_2} TPN (L/min)	Q_{Ar} TPN (L/min)	Vitesse des gaz TPN (cm/s)	Rapport $\text{C}_{10}\text{H}_{14}/\text{CH}_4$	Rapport C/O	Dilution	Richesse
Flamme de n-butylbenzène	50	0,385	0,052 $\pm 0,002$	2,00	3,00	40,3	13,5% $\pm 0,5\%$	22,4% $\pm 0,5\%$	60%	0,74 $\pm 0,02$

Le dispositif expérimental de la flamme plate utilisé pour l'étude de l'oxydation du n-butylbenzène ainsi que les techniques d'analyses associées ont préalablement été décrits dans les chapitres II.2 et II.3.

Rappelons que concernant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) des hydrocarbures à plus de 3 atomes de carbone, deux types de colonnes ont été utilisées : une colonne capillaire HP-Plot Q adaptée à la séparation des composés légers (de C₃ à C₆) et une autre colonne capillaire HP-1 adaptée à la séparation des produits lourds ($\geq$ C₆).

La figure IV-1 présente un chromatogramme type obtenu avec la colonne HP-Plot Q. Quatre espèces en C₃ (propyne, allène, propène et propane), neuf espèces en C₄ (diacétylène, vinylacétylène, 1-butyne, 2-butyne, 1,2-butadiène, 1,3-butadiène, 1-butène, iso-butène et n-butane) et quatre espèces en C₅ (cyclopentène, cyclopentadiène, 1,3-pentadiène et isoprène ou 2-méthyl-1,3-butadiène) ont ainsi pu être identifiées et quantifiées sur cette colonne. Il a en outre été possible de quantifier sept espèces oxygénées : le méthanol, le cétène, l'acétaldéhyde, l'éthanol, l'acroléine, le propanal et l'acétone. Pour le méthane, les C₂, les C₃, le 1,3-butadiène et les butènes, les étalonnages ont été réalisés à partir de l'analyse de chaque composé pur. Pour les autres espèces, la réponse du détecteur FID a été déterminée grâce à la méthode du nombre effectif de carbone (ECN) (Tranchant et al., 1982).

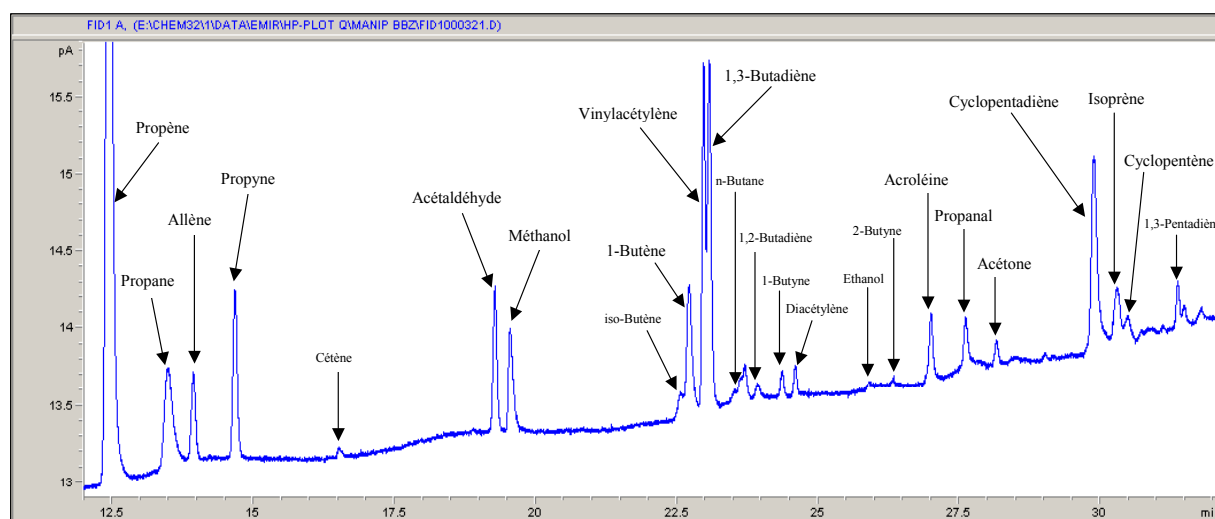


Figure IV-1 : Chromatogramme type des composés légers obtenu avec la colonne HP-Plot Q à 1,40 mm du brûleur correspondant à T=1380 K (programme du four utilisé : 333 K→10 min, 5 K/min→523 K).

La figure IV-2 présente un chromatogramme type obtenu avec la colonne HP-1. Deux espèces cycliques en C_6 (méthylcyclopentène et méthylcyclopentadiène), douze composés aromatiques monocycliques (benzène, toluène, xylènes, phénylacétylène, éthylbenzène, styrène, allylbenzène, n-propylbenzène, cumène ou iso-propyl-benzène, méthylstyrènes, buténylbenzènes, butadiénylbenzène) et cinq composés aromatiques bicycliques (indène, indane, 1-méthylindène, dihydronaphtalène et naphtalène) ont été identifiés comme les plus probables d'après leur spectre de masse et/ou d'après les temps de rétention des produits purs passés seuls en CPG. Plusieurs pics ont été observés pour les xylènes, les méthylstyrènes, les composés en $C_{10}H_{12}$ (identifiés comme les buténylbenzènes) et les composés en $C_{10}H_{10}$ (identifiés comme étant le butadiénylbenzène, le 1-méthylindène et le dihydronaphtalène). Cinq composés oxygénés aromatiques (phénol, benzaldéhyde, alcool benzylique, anisole ou méthylphényléter et benzofurane) ont aussi été identifiés et quantifiés. Il est à noter qu'il existe un certain nombre de pics minoritaires qui n'ont pu être identifiés dans cette flamme. Pour la plupart de ces produits lourds à faible tension de vapeur, les étalonnages ont été réalisés à partir de l'analyse de chaque composé pur grâce à la méthode décrite au chapitre II.3.2.2. Seuls les méthylstyrènes, les buténylbenzènes ($C_{10}H_{12}$), les composés en $C_{10}H_{10}$ (butadiénylbenzène, 1-méthylindène, dihydronaphtalène), le phénol, l'alcool benzylique et le benzofurane ont été étalonnés grâce à la méthode du nombre de carbone effectif.

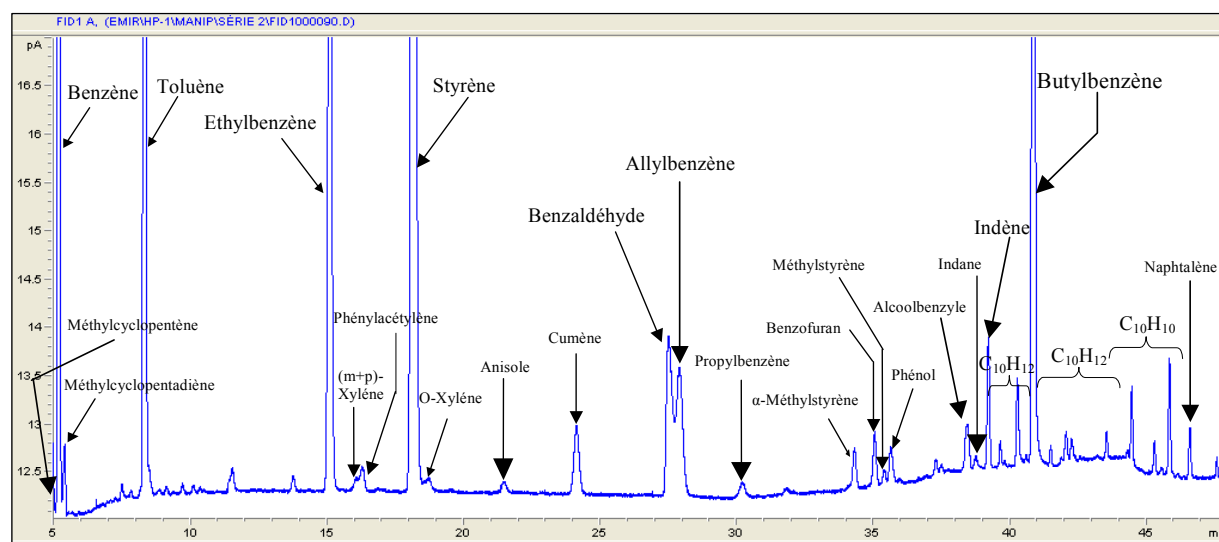


Figure IV-2 : Chromatogramme type des composés lourds obtenu avec la colonne HP-1 à 1,31 mm du brûleur correspondant à $T=1310\text{ K}$ (programme du four utilisé : $313\text{ K} \rightarrow 30\text{ min}$, $5\text{ K/min} \rightarrow 453\text{ K}$).

IV.2 Résultats expérimentaux

Les profils de température ont été mesurés en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement. Les profils de fractions molaires ont été obtenus pour 55 espèces stables identifiées de C_0 à C_{10} dont 20 composés aromatiques et 12 composés oxygénés.

La figure IV-3 présente les profils de température expérimentaux obtenus en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement. Il est à noter que la présence de la sonde provoque une perturbation thermique conduisant à une température plus faible de la flamme. En absence de sonde, les plus faibles températures mesurées au plus près du brûleur (0,47 mm au-dessus) sont de l'ordre de 1100 K. En raison de la faible épaisseur de la flamme pauvre et de la taille des thermocouples utilisés (200 μm de diamètre), il n'a pas été possible de descendre à moins de 0,4 mm du brûleur et de mesurer des températures plus basses. Les températures les plus élevées mesurées ont été atteintes à 5 mm au-dessus du brûleur et sont de l'ordre de 2000 K.

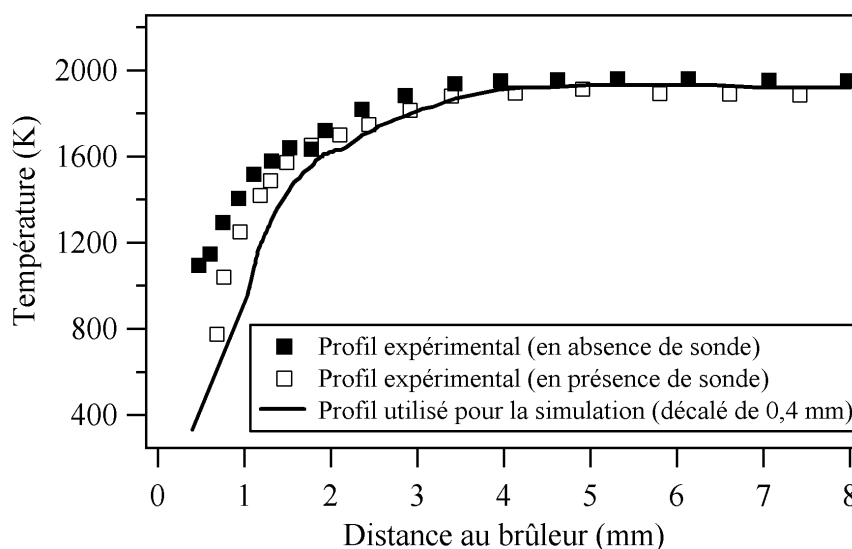


Figure IV-3 : Profils de température mesurés en l'absence (symboles pleins) et en présence (symboles vides) de la sonde de prélèvement. Le profil de température moyen (trait continu) est le profil utilisé pour la simulation numérique avec un décalage de 0,4 mm par rapport au brûleur.

Pour l'ensemble des figures qui suivront, les symboles représentent les résultats expérimentaux et les lignes continues représentent les résultats de simulation. Pour les figures IV-4 à IV-7 et la figure IV-10, la ligne continue correspond à la simulation de la flamme de méthaneensemencée de n-butylbenzène et les lignes discontinues correspondent à une simulation d'une flamme de méthane pure à une richesse équivalente de 0,74.

La figure IV-4 présente les profils des deux combustibles (méthane et n-butylbenzène). Elle montre que le n-butylbenzène (fig. IV-4b) est totalement consommé à proximité du brûleur (à 1,5 mm du brûleur) alors que le méthane (fig. IV-4a) n'est lui entièrement consommé qu'au bout de 2,5 mm.

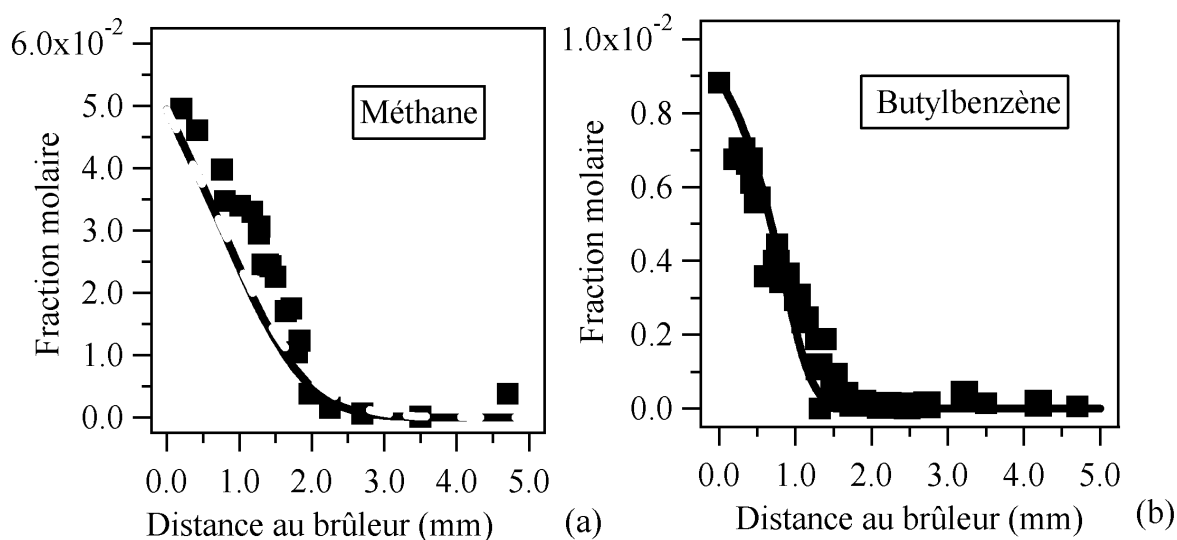


Figure IV-4 : Profils de fraction molaire du méthane et du n-butylbenzène.

Les figures IV-5 et IV-6 présentent les profils de fraction molaire du dioxygène (fig. IV-5a), du dihydrogène (fig. IV-6a), de l'eau (fig. IV-5b) et des principales espèces en C_0 - C_2 impliquées dans la combustion du méthane (CO , CO_2 et C_2). La fraction molaire de l'eau a été obtenue par un bilan de matière sur l'oxygène. Dans cette flamme pauvre, les profils du monoxyde de carbone (fig. IV-5c) et du dihydrogène (fig. IV-6a) affichent un maximum marqué à 2 mm de hauteur. Les principaux produits finals sont, dans une large mesure, le dioxyde de carbone (fig. IV-5d) et l'eau (fig. IV-5b). L'éthylène (fig. IV-6c) est la plus abondante des espèces intermédiaires et est le produit en C_2 formé le plus proche du brûleur. Sa concentration maximale est atteinte à proximité du brûleur, à environ 1 mm. Les profils de l'éthane (fig. IV-6d) et de l'acétylène (fig. IV-6b) atteignent respectivement leur maximum à 1,1 mm et 1,5 mm.

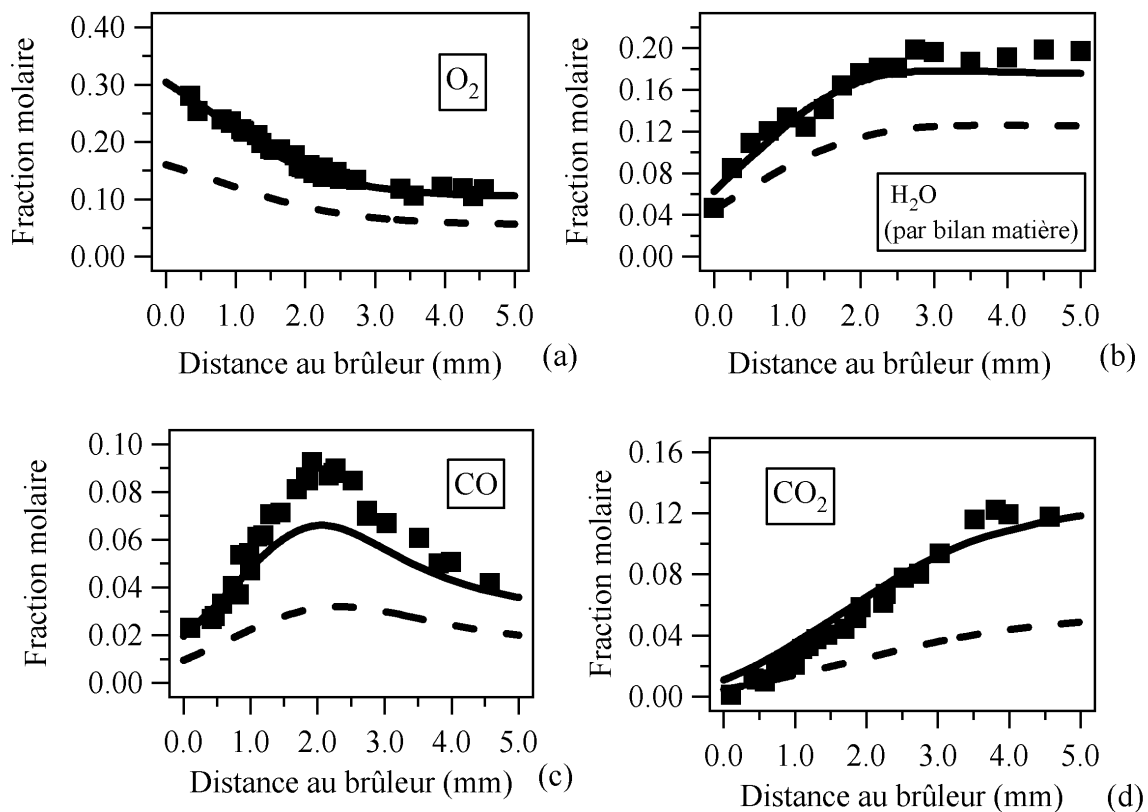


Figure IV-5 : Profils de fraction molaire du dioxygène, de l'eau et des oxydes de carbone.

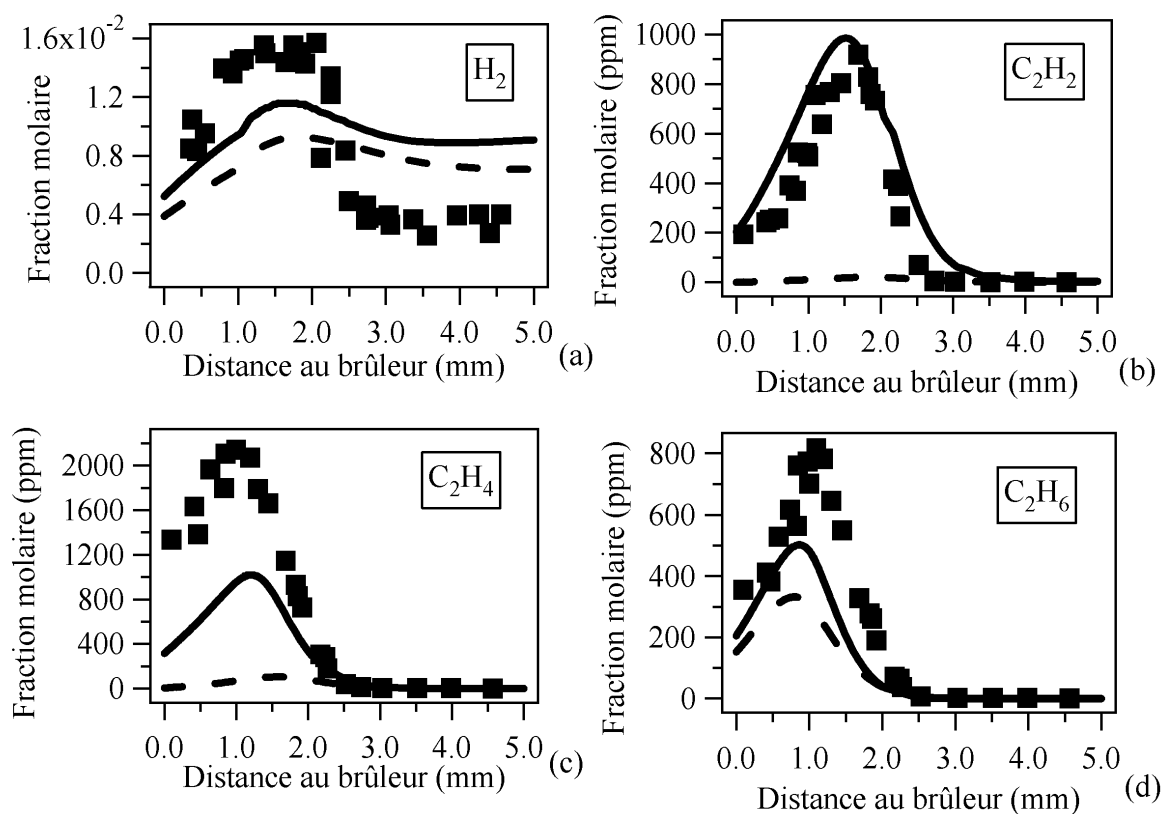


Figure IV-6 : Profils de fraction molaire du dihydrogène et des espèces intermédiaires en C_2 .

La figure IV-7 présente les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C_3 . Le propène (fig. IV-7c) et le propane (fig. IV-7d) sont formés en premier et présentent un maximum à 1 mm du brûleur. L'allène (fig. IV-7b) et le propyne (fig. IV-7a) affichent, eux, un maximum à 1,3 mm du brûleur. Le pic du propène est dix fois plus important que les pics du propyne, de l'allène ou du propane.

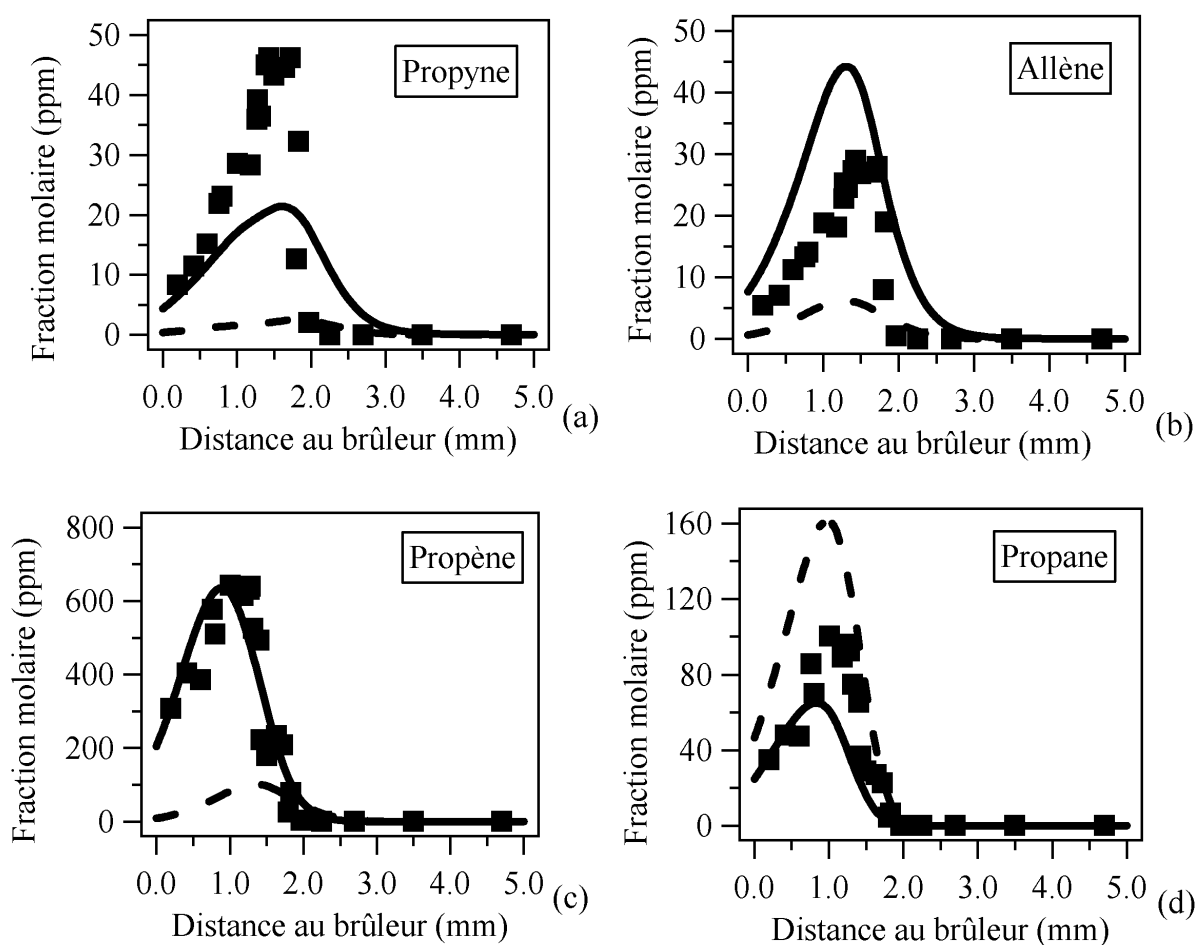
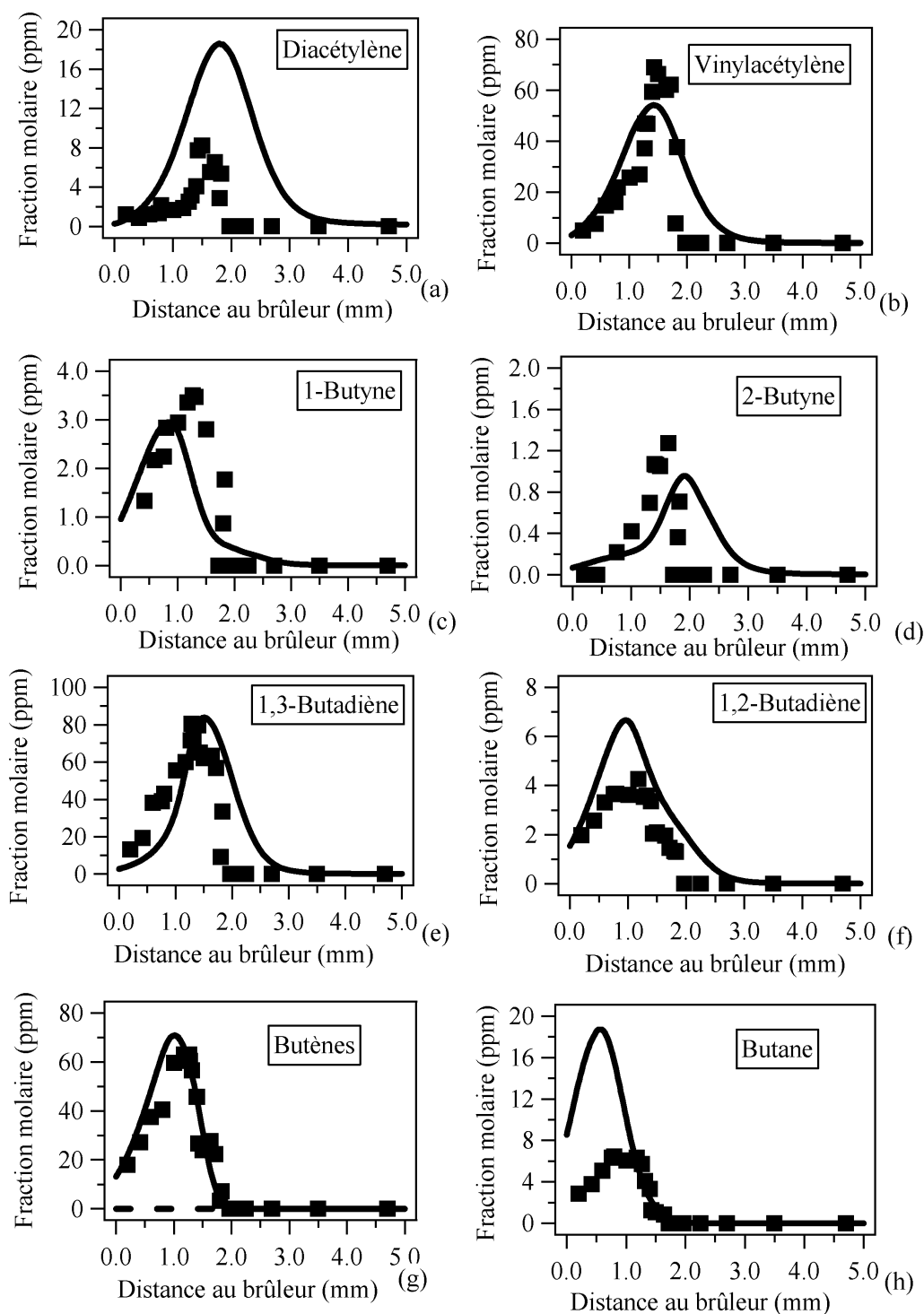


Figure IV-7 : Profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C_3 .

La figure IV-8 présente les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C₄. Le 1-butyne (fig. IV-8c), le 1,2-butadiène (fig. IV-8f), les butènes (fig. IV-8g) et le *n*-butane (fig. IV-8h) sont produits en premier et atteignent leurs concentrations maximales à environ 1,1 mm du brûleur. Les profils de concentration du diacétylène (fig. IV-8a), du vinylacétylène (fig. IV-8b), du 2-butyne (fig. IV-8d) et du 1,3-butadiène (fig. IV-8e) affichent, quant à eux, un maximum à 1,5 mm du brûleur. Le vinylacétylène, le 1,3-butadiène et les butènes sont les composés C₄ majoritaires avec un maximum de concentration de l'ordre de 60 à 80 ppm. Les butynes et le 1,2-butadiène sont, quant à eux, présents en très faible quantité (< 10 ppm).

Figure IV-8 : Profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C₄.

La figure IV-9 présente les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires non aromatiques en C₅-C₆. Le cyclopentène (fig. IV-9b), le 1,3-pentadiène (fig. IV-9c) et l'isoprène (fig. IV-9d) atteignent leur maximum de concentration à 1 mm du brûleur. Le méthylcyclopentadiène (fig. IV-9e) et le cyclopentadiène (fig. IV-9a) affichent un maximum à 1,1 mm du brûleur. Ce sont les espèces les plus abondantes de cette série avec un pic de concentration de 60 ppm pour le cyclopentadiène.

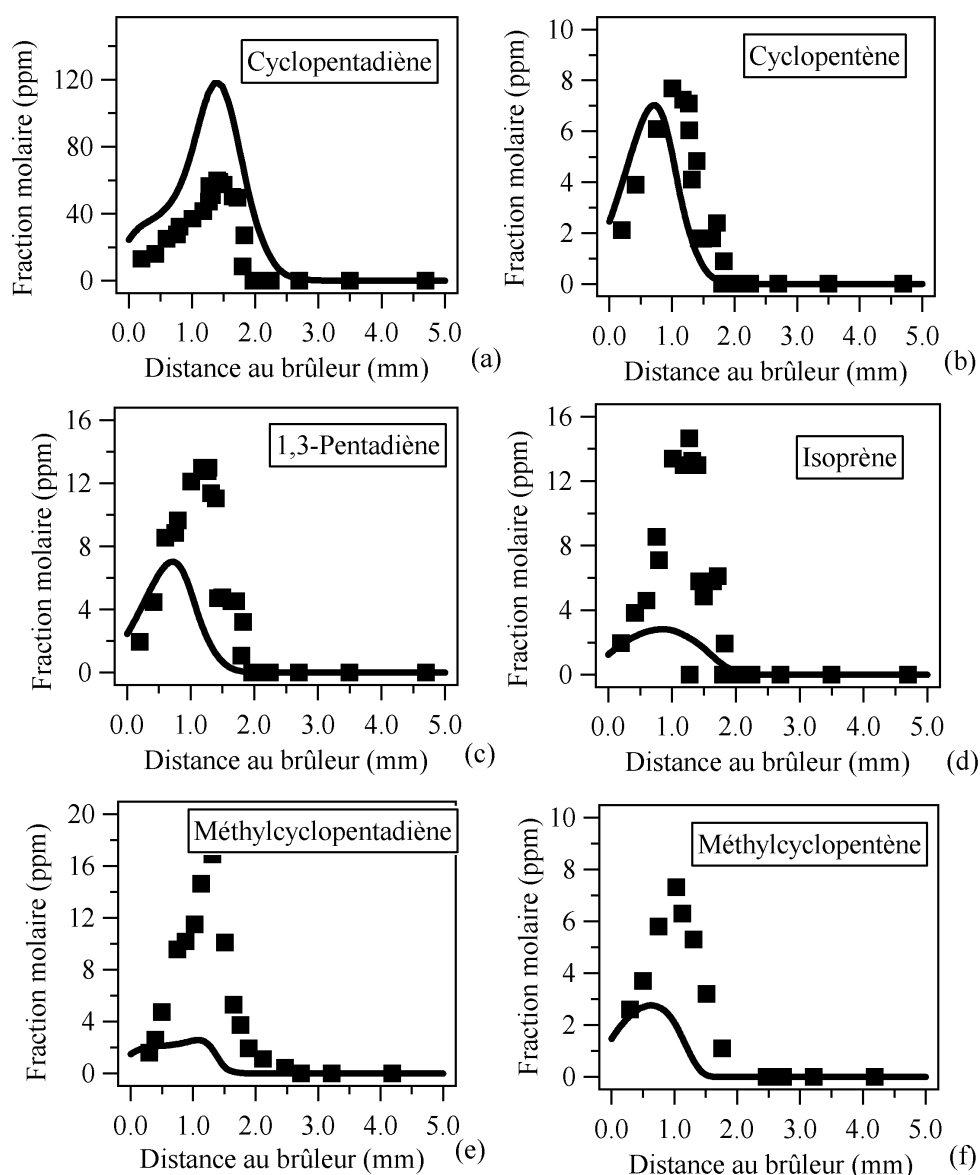
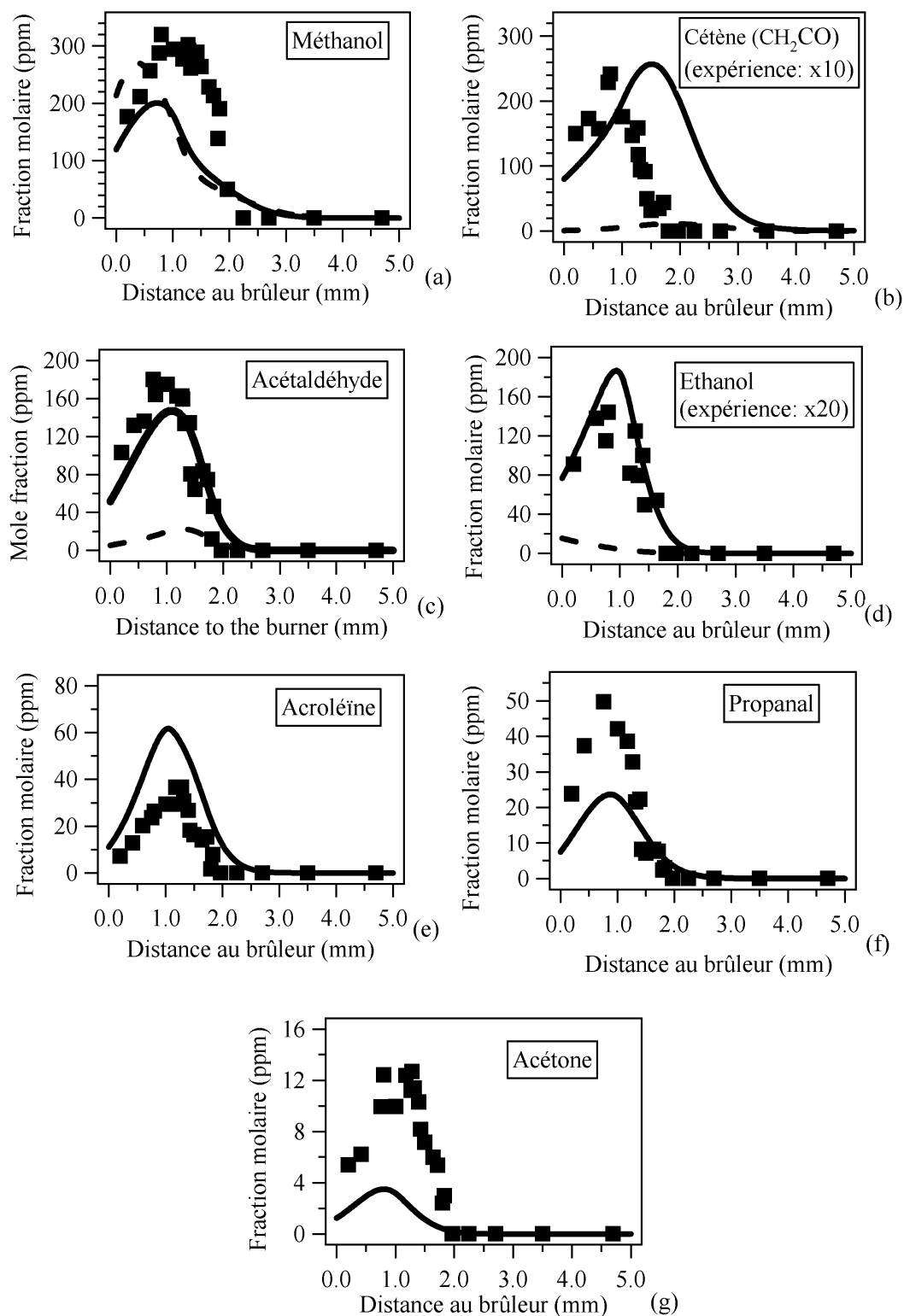


Figure IV-9 : Profils de fraction molaire des espèces intermédiaires non aromatiques en C₅-C₆.

La figure IV-10 affiche les profils de fraction molaire des espèces oxygénées. Le méthanol (fig. IV-10a), le cétène (fig. IV-10b), l'acétaldéhyde (fig. IV-10c), l'éthanol (fig. IV-10d) et le propanal (fig. IV-10f) sont des produits intermédiaires de la combustion du méthane. Ils sont produits très rapidement et atteignent leur concentration maximale à 0,9 mm du brûleur. Les profils de concentration de l'acroléine (fig. IV-10e) et de l'acétone (fig. IV-10g) affichent leur maximum de concentration à 1,2 mm du brûleur. Les espèces les plus abondantes sont le méthanol et l'acétaldéhyde avec des concentrations maximales supérieures à 300 et 180 ppm respectivement.

Figure IV-10 : Profils de fraction molaire n des espèces oxygénées en $\text{C}_1\text{-C}_3$.

Les figures IV-11 et IV-12 présentent les profils des produits aromatiques monocycliques. Le toluène (fig. IV-11b), les xylènes (fig. IV-11c), l'éthylbenzène (fig. IV-11f), le styrène (fig. IV-11e) l'allylbenzène (fig. IV-12a), le *n*-propylbenzène (fig. IV-12b) et les buténylbenzènes (fig. IV-12e) sont formés en premier avec un maximum de concentration atteint à environ 1 mm du brûleur. Ils sont suivis du benzène (fig. IV-11a), du cumène (fig. IV-12c) et des méthylstyryènes (fig. IV-12j) dont le maximum de concentration est atteint à environ 1,3 mm. Le phénylacétylène (fig. IV-11j) est l'intermédiaire formé en dernier avec un maximum de concentration atteint à 1,5 mm du brûleur. Les espèces les plus abondantes sont le styrène avec un maximum de 1000 ppm, le benzène et le toluène avec des pics de concentration de 800 ppm puis, dans une moindre mesure, l'allylbenzène et les buténylbenzènes avec des pics de concentration de 100 ppm. Les xylènes, le phénylacétylène et le *n*-propylbenzène sont présents en faibles quantités avec des pics de concentration inférieurs à 15 ppm.

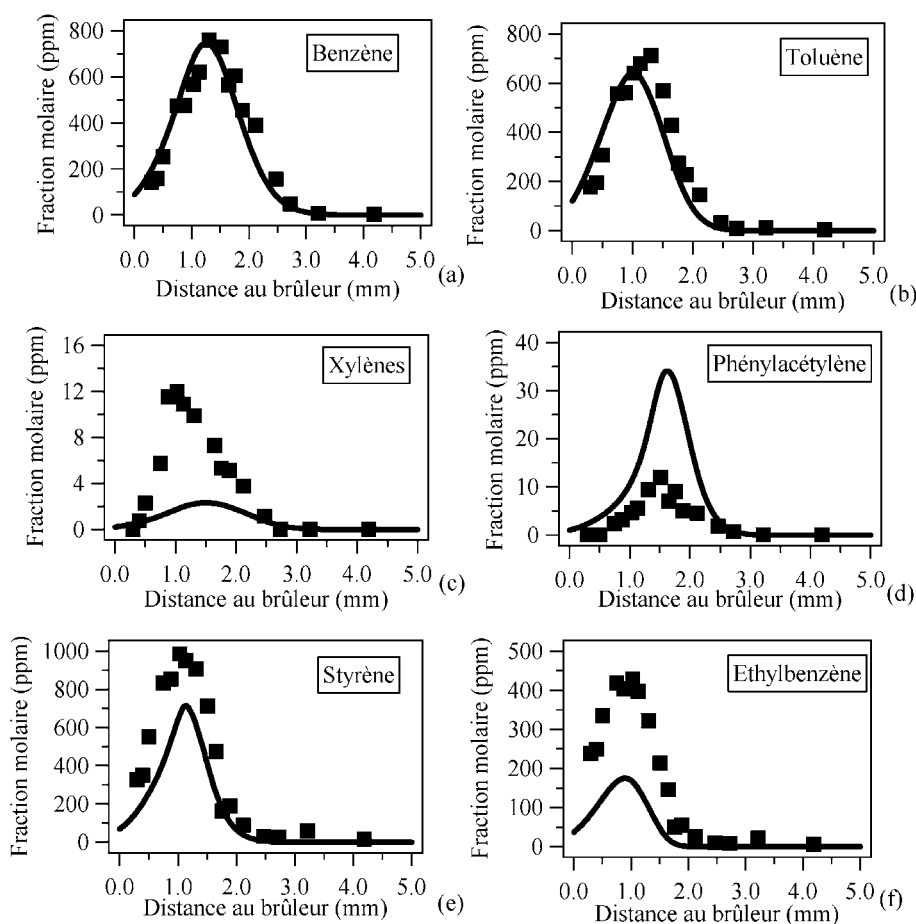


Figure IV-11 : Profils de fraction molaire des aromatiques monocycliques en C₆-C₈.

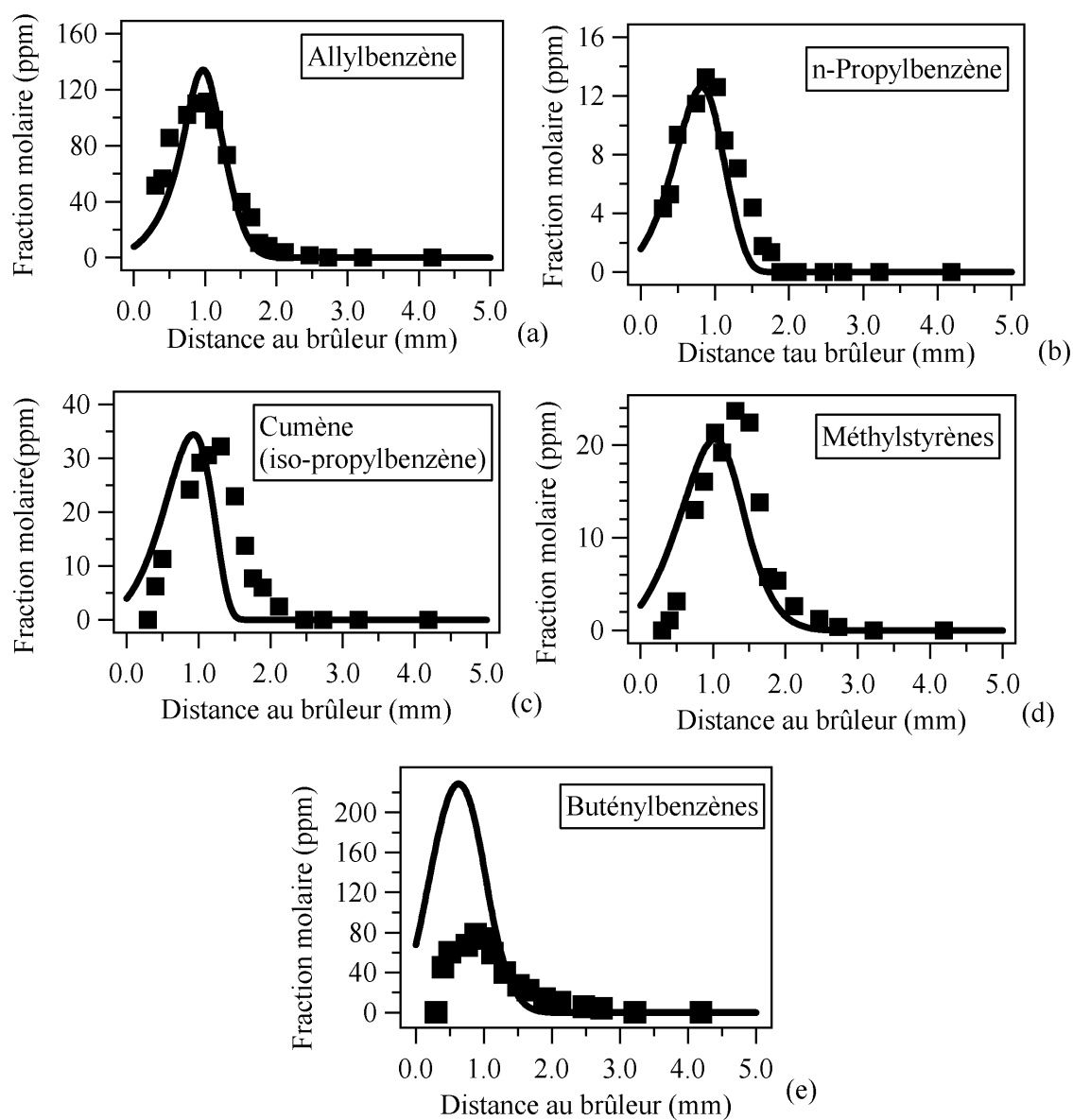


Figure IV-12 : Profils de fraction molaire des aromatiques monocycliques en C₉-C₁₀.

La figure IV-13 présente les profils de fraction molaire des composés aromatiques bicycliques. L'indane (fig. IV-13b) et les isomères du $C_{10}H_{10}$ (fig. IV-13d) sont formés en premier avec des pics de concentration atteints à environ 1 mm du brûleur. Ils sont suivis de l'indène (fig. IV-13b) et du naphthalène (fig. IV-13c) (pics de concentration atteints respectivement à environ 1,3 et 1,8 mm). L'espèce la plus abondante est l'indène avec un pic de concentration de 40 ppm. L'indane et le naphthalène sont présents en faible quantité avec des concentrations inférieures à 10 ppm.

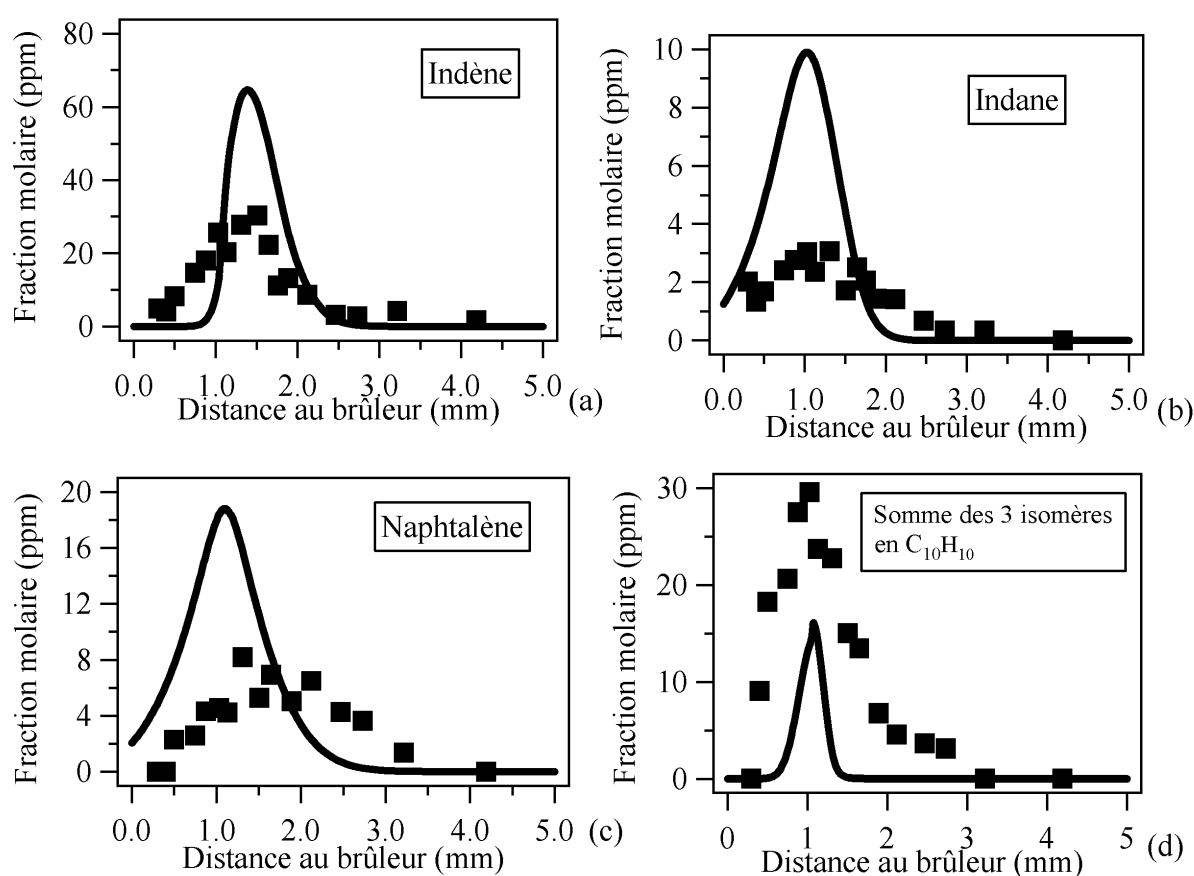


Figure IV-13 : Profils de fraction molaire des composés aromatiques bicycliques.

Enfin, la figure IV-14 présente les profils de fraction molaire des composés oxygénés aromatiques. Le benzaldéhyde (fig. IV-14b) est l'espèce la plus abondante avec un pic de concentration de 150 ppm. Elle est formée en premier avec l'alcool benzylique (fig. IV-14c) (maximum de concentration atteint à 1 mm du brûleur). Le phénol (fig. IV-14a) et l'anisole (fig. IV-14d) affichent leur maximum de concentration à environ 1,4 mm. Le benzofurane (fig. IV-14e) est l'espèce formée en dernier avec un maximum de concentration atteint à 1,5 mm. Ce dernier composé, qui pourrait être un précurseur des dioxines, est présent à moins de 30 ppm.

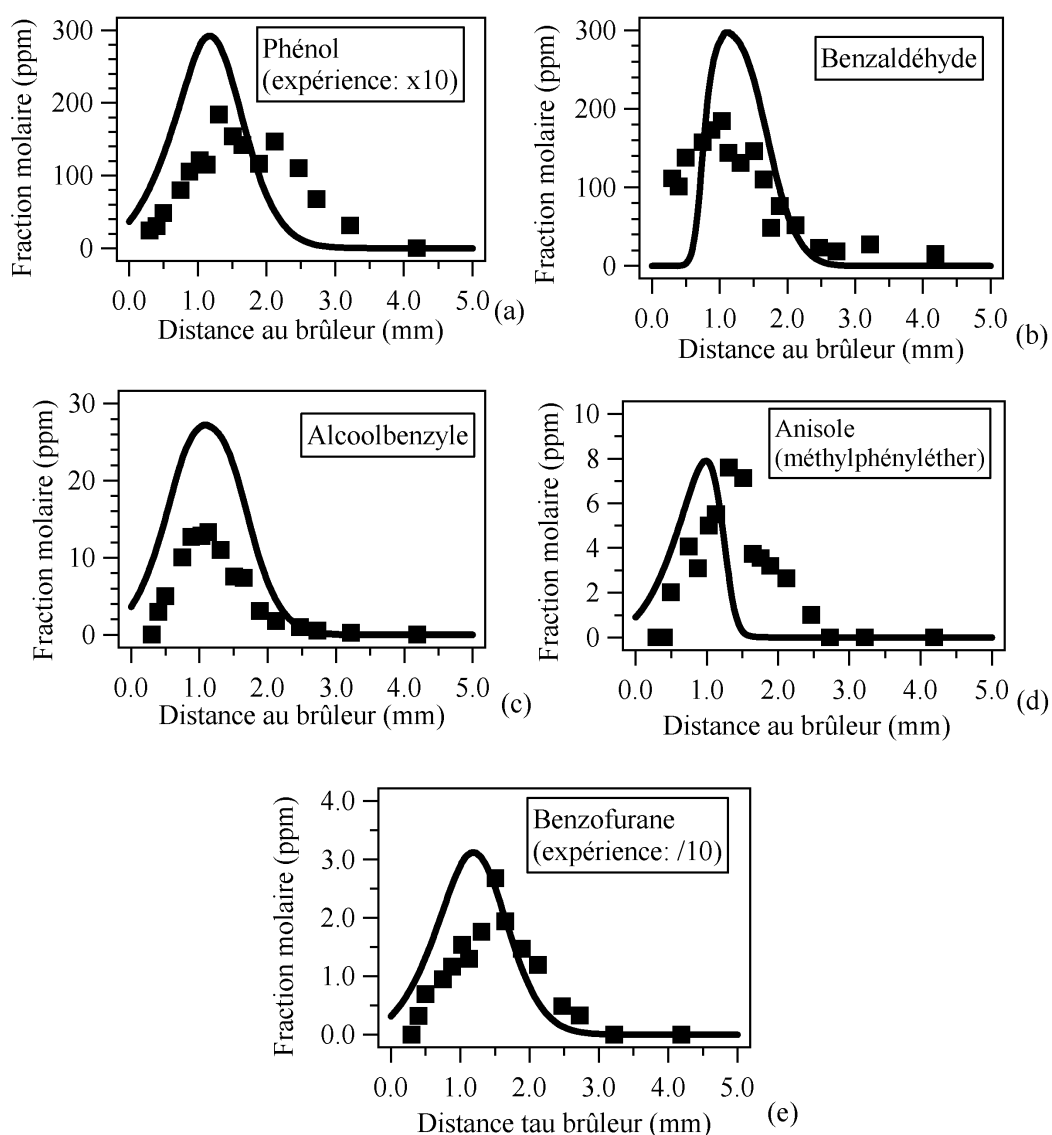


Figure IV-14 : Profils de fraction molaire des composés oxygénés aromatiques.

IV.3 Description du mécanisme proposé

Le mécanisme d'oxydation du n-butylbenzène se décompose en une base de réactions des composés en C_0 - C_2 (Barbé et al., 1995), une base de réactions des composés en C_3 - C_5 (Fournet et al., 1999, Belmeki et al., 2002, Gueniche et al., 2006, 2007 et 2008) qui rend compte de la formation des hydrocarbures insaturés jusqu'au benzène et de deux sous-mécanismes pour l'oxydation du benzène (Da Costa et al., 2003) et du toluène (Bounaceur et al., 2005) permettant de rendre compte de la consommation de ces deux molécules aromatiques.

IV.3.1 Base de réactions C_0 - C_2

La base de réactions C_0 - C_2 , comprenant 835 réactions élémentaires et 42 espèces, a été construite par Barbé et al. (1995) et est écrite sous forme d'une matrice comprenant toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces qui contiennent au plus 2 atomes de carbones. Les données cinétiques utilisées proviennent de la littérature et sont principalement celles proposées par Baulch et al. (1994) et Tsang et Hampson (1986). Cette base de réactions a été régulièrement actualisée à partir des données cinétiques publiées dans la littérature. D'autre part, le formalisme de Troe (1974) a été retenu pour les réactions dont la constante de vitesse dépend de la pression et les coefficients d'efficacité des différents gaz ont été ajoutés pour mieux tenir compte des effets de pression. Enfin, le sous mécanisme de l'éthanol (Marinov, 1999) y a été ajouté. Cette base a été validée entre 773 et 1573 K pour l'oxydation du méthane et de l'éthane en réacteur parfaitement agité (RPA), en tube à onde de choc et plus récemment en flamme laminaire de pré-mélange (Dayma, 2003). De plus, comme l'a montré le chapitre III.2, cette base a été testée en flamme laminaire pauvre de pré-mélange et a montré un accord global simulation-expérience satisfaisant.

IV.3.2 Base de réactions pour les hydrocarbures insaturés en C₃-C₅

La base de réactions C₃-C₅ (Fournet et al., 1999, Belmeki et al., 2002, Gueniche et al., 2006, 2007 et 2008) a été construite à partir d'un examen de la littérature et est en réalité une extension de la précédente base de réaction C₀-C₂ de Barbé et al. (1995). La base de réactions C₃-C₅ comprend toutes les réactions faisant intervenir C₃H₂, C₃H₃, les isomères du C₃H₄ (allène et propyne), C₃H₅ (trois isomères), C₃H₆ (propène), C₄H₂ (diacétylène), C₄H₃ (deux isomères), C₄H₄ (vinylacétylène), C₄H₅ (deux isomères), les isomères du C₄H₆ (1,3-butadiène, 1,2-butadiène, 1-butyne, 2-butyne) et les 6 isomères du C₄H₇. Elle comprend aussi les réactions faisant intervenir certains composés linéaires et ramifiées en C₅, celles faisant intervenir le cyclopentène et les composés qui en sont issus et celles menant à la formation du benzène et du toluène. De même que pour la base de réactions C₀-C₂, les constantes dépendant de la pression suivent le formalisme proposé par Troe (1974) et les coefficients d'efficacité γ ont été inclus. Cette base de réactions a été validée en flamme laminaire de pré-mélange pour le méthane, l'acétylène et le 1,3-butadiène (Fournet et al., 1999), l'allène, le propyne, le 1,3-butadiène et le cyclopentène (Gueniche et al., 2006, 2007 et 2008). Elle a permis en outre de prédire correctement les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc pour l'acétylène, le propyne, l'allène, le 1,3-butadiène (Fournet et al., 1999), le 1- et 2-butyne (Belmeki et al., 2002) et le cyclopentène (Yahyaoui et al., 2008).

Au cours de notre étude de l'oxydation du n-butylbenzène, des réactions de formation et de consommation du n-butane et de l'acétone ont été ajoutées afin de pouvoir prendre en compte la formation et la consommation de ces deux espèces détectées en flamme pauvre.

Les réactions de consommation du n-butane sont une version réduite de celles générées par le logiciel EXGAS (Buda et al., 2005) pour l'oxydation de ce composé à haute température.

Pour tous les tableaux de réactions qui suivront, les constantes cinétiques sont données sous la forme : $k = A T^b \exp(-E_a/RT)$ en cc, mol, s, kcal.

Le tableau IV-2 présente le sous-mécanisme de l'acétone ajouté dans la base C₃-C₅.

Tableau IV-2 : Sous-mécanisme de formation et d'oxydation de l'acétone (A et E_a en cc, mol, s, kcal).

Reactions de l'acétone (C ₂ H ₆ CO)	A	b	E _a	N°
<i>Réactions de formation</i>				
CH ₃ CO+CH ₃ →C ₂ H ₆ CO	4,0x10 ¹⁵	-0,8	0,0	(A1)
i-C ₃ H ₇ +O→C ₂ H ₆ CO+H	1,0	0,0	0,0	(A2)
<i>Amorçage bimoléculaire-Décomposition</i>				
C ₂ H ₆ CO+O ₂ →CH ₂ CO+CH ₃ +HO ₂	4,2x10 ¹³	0,0	49,3	(A3)
<i>Métathèses-Décompositions</i>				
C ₂ H ₆ CO+O→CH ₂ CO+CH ₃ +OH	1,0x10 ¹⁴	0,0	7,85	(A4)
C ₂ H ₆ CO+H→CH ₂ CO+CH ₃ +H ₂	5,7x10 ⁷	2,0	7,7	(A5)
C ₂ H ₆ CO+OH→CH ₂ CO+CH ₃ +H ₂ O	5,3x10 ⁶	2,0	0,45	(A6)
C ₂ H ₆ CO+HO ₂ →CH ₂ CO+CH ₃ +H ₂ O ₂	1,2x10 ¹²	0,0	17,0	(A7)
C ₂ H ₆ CO+CH ₃ →CH ₂ CO+CH ₃ +CH ₄	6,0x10 ⁻¹	4,0	8,2	(A8)

L'acétone proviendrait soit des combinaisons des radicaux méthyles avec CH₃CO (réaction A1), (Tsang et al., 1986), soit des combinaisons des radicaux iso-propyles avec les atomes d'oxygène (réaction A2), (Tsang et al., 1988). Les réactions de consommation de l'acétone considérées sont l'amorçage bimoléculaire (réaction A3) avec le dioxygène et les métathèses (réactions A4-A8) avec O, H, OH, HO₂ et CH₃ qui sont les principaux radicaux présents en flamme de méthane. On a considéré que les produits de ces réactions se décomposent rapidement par β-scission. L'atome d'hydrogène arraché par métathèse ou par amorçage avec O₂ a été identifié à un atome d'hydrogène alkylique. Les paramètres cinétiques utilisés pour les métathèses proviennent des corrélations de Buda et al. (2005) pour les alcanes, ceux utilisés pour l'amorçage avec O₂ proviennent des corrélations d'Ingham et al. (1994) pour les alcanes.

IV.3.3 Mécanisme d'oxydation du benzène

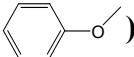
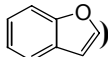
Le mécanisme d'oxydation du benzène (Da Costa et al., 2003) contient 135 réactions et comprend les réactions du benzène, celles des radicaux libres cyclohexadiényle, phényle, phénylperoxy, phénoxy, hydroxyphénoxy, cyclopentadiényle, cyclopentadiénoxy, hydroxycyclopentadiényle et les réactions des principaux produits primaires : ortho-benzoquinone, phénol, cyclopentadiène, cyclopentadiénone et vinylcétène. Le mécanisme a

été validé en réacteur parfaitement agité, en réacteur à écoulement, en flamme laminaire de pré-mélange et en tube à onde de choc.

Au cours de ce travail de thèse, les réactions de formation de l'anisole et du benzofurane ont été ajoutés au mécanisme du benzène afin de pouvoir simuler le comportement de ces deux espèces détectées en flamme pauvre.

Le tableau IV-3 présente les sous-mécanismes de ces deux espèces.

Tableau IV-3 : Sous-mécanismes de formation et d'oxydation de l'anisole et du benzofurane (A et E_a en cc, mol, s, kcal).

Reactions	A	n	E _a	N ^o
Réactions de l'anisole ()				
<i>Réactions de formation</i>				
$\Phi\text{-O} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{anisole}$	$1,5 \times 10^{13}$	0,0	0,0	(B1)
<i>Amorçages bimoléculaires-Décompositions</i>				
$\text{anisole} + \text{O}_2 \rightarrow \Phi + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$2,1 \times 10^{13}$	0,0	49,0	(B2)
<i>Métathèses-Décompositions</i>				
$\text{anisole} + \text{O} \rightarrow \Phi + \text{HCHO} + \text{OH}$	$5,1 \times 10^{13}$	0,0	7,85	(B3)
$\text{anisole} + \text{H} \rightarrow \Phi + \text{HCHO} + \text{H}_2$	$2,8 \times 10^7$	2,0	7,7	(B4)
$\text{anisole} + \text{OH} \rightarrow \Phi + \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^6$	2,0	0,45	(B5)
$\text{anisole} + \text{HO}_2 \rightarrow \Phi + \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$6,0 \times 10^{11}$	0,0	17,0	(B6)
$\text{anisole} + \text{CH}_3 \rightarrow \Phi + \text{HCHO} + \text{CH}_4$	$3,0 \times 10^{-1}$	4,0	8,2	(B7)
Réactions du benzofurane ()				
<i>Additions-Décompositions</i>				
$\Phi\text{-O} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{benzofurane} + \text{H}$	$1,2 \times 10^{12}$	0,0	0,46	(B8)
$\text{benzofurane} + \text{O} \rightarrow \Phi\text{-CO} + \text{CO} + \text{H}$	$6,0 \times 10^4$	2,6	-1,1	(B9)
$\text{benzofurane} + \text{OH} \rightarrow \Phi\text{-CO} + \text{HCHO}$	$1,4 \times 10^{12}$	0,0	-1,0	(B10)
$\text{benzofurane} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\#\text{CH}_3 + \text{CO}_2$	$1,4 \times 10^{12}$	0,0	-1,0	(B11)
"Φ" désigne le radical phényle				
"#" signifie que la molécule contient un cycle				

L'anisole proviendrait de la combinaison des radicaux phénoxy et méthyles (réaction B1). Le facteur pré-exponentiel des réactions de combinaisons, très proche de la « fréquence de collision » des radicaux, a été estimé à 1200 K par la théorie des collisions modifiée en utilisant

le logiciel KINGAS (Bloch-Michel, 1995). L'énergie d'activation, voisine de zéro, a été prise égale à zéro. Comme pour l'acétone, les réactions de consommation de l'anisole considérées sont l'amorçage bimoléculaire avec le dioxygène (réaction B2) et les métathèses avec O, H, OH, HO₂ et CH₃ (réactions B3-B7) sur le groupement méthyle. On a considéré que ces réactions d'arrachage d'un atome d'hydrogène étaient suivies de β -scissions rapides. Les paramètres cinétiques utilisés pour ces réactions proviennent respectivement des corrélations d'Ingham et al. (1994) et de Buda et al. (2005).

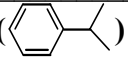
Le benzofurane proviendrait, lui, probablement aussi du radical phénoxy. L'addition du phénoxy sur l'acétylène a été proposée comme voie possible (réaction B8). Les paramètres cinétiques de cette addition ont été estimés par analogie avec ceux donnés pour la réaction d'addition de OH sur C₂H₂ par Baulch et al. (1992). Les voies de consommation possibles proposées pour le benzofurane sont les additions de O et OH sur la double liaison du cycle à 5 atomes suivies de décompositions successives rapides par β -scission (réactions B9-B11). Les paramètres cinétiques d'addition de O et OH sur une double liaison proviennent des données cinétiques de Tsang sur le propène (1991-b).

IV.3.4 Mécanisme d'oxydation du toluène

Le mécanisme d'oxydation du toluène (Bounaceur et al., 2005) contient 193 réactions et comprend les réactions du toluène, des radicaux libres benzyle, tolyle, peroxybenzyle (ou méthylphényle), alcoxybenzyle, crésoxy ainsi que les réactions du benzaldéhyde, de l'hydroperoxyde benzylique, du crésol, de l'alcool benzylique, de l'éthylbenzène, du styrène et du bibenzyle. La validation du mécanisme a été effectuée en réacteur parfaitement agité, en réacteur à écoulement et en tube à onde de choc.

De même que pour le mécanisme du benzène, des réactions de formation et de consommation du cumène et des méthylstyrènes ont été ajoutées afin de pouvoir simuler les profils de ces deux espèces détectées dans la flamme étudiée dans ce travail. Le tableau IV-4 présente leurs sous-mécanismes.

Tableau IV-4 : Sous-mécanismes de formation et d'oxydation du cumène et des méthylstyrènes (A et E_a en cc, mol, s, kcal).

Reactions	A	n	E _a	N°
Réactions du cumène et de ses radicaux dérivés ()				
<i>Réactions de formation</i>				
$\Phi\text{-C}_2\text{H}_4\text{Y} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{cumène}$	$1,5 \times 10^{13}$	0,0	0,0	(C1)
$\Phi + i\text{-C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{cumène}$	$1,5 \times 10^{13}$	0,0	0,0	(C2)
<i>Amorçages bimoléculaires-Décompositions</i>				
$\text{cumène} + \text{O}_2 \rightarrow \text{méthylstyrène} + \text{H} + \text{HO}_2$	$4,2 \times 10^{13}$	0,0	49,3	(C3)
$\text{cumène} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_9\text{H}_{11}\# - 1 + \text{HO}_2$	$2,4 \times 10^{13}$	0,0	52,3	(C4)
<i>Métathèses-Décompositions</i>				
$\text{cumène} + \text{O} \rightarrow \text{méthylstyrène} + \text{H} + \text{OH}$	$3,4 \times 10^{10}$	0,0	1,3	(C5)
$\text{cumène} + \text{O} \rightleftharpoons \text{C}_9\text{H}_{11}\# - 1 + \text{OH}$	$1,0 \times 10^{14}$	0,0	7,85	(C6)
$\text{cumène} + \text{H} \rightarrow \text{méthylstyrène} + \text{H} + \text{H}_2$	$2,5 \times 10^4$	2,5	-2,8	(C7)
$\text{cumène} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_9\text{H}_{11}\# - 1 + \text{H}_2$	$5,7 \times 10^7$	2,0	7,7	(C8)
$\text{cumène} + \text{OH} \rightarrow \text{méthylstyrène} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$1,3 \times 10^6$	2,0	-2,6	(C9)
$\text{cumène} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_9\text{H}_{11}\# - 1 + \text{H}_2\text{O}$	$5,3 \times 10^6$	2,0	0,45	(C10)
$\text{cumène} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{méthylstyrène} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,6 \times 10^4$	2,6	10,9	(C11)
$\text{cumène} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_9\text{H}_{11}\# - 1 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \times 10^{12}$	0,0	17,0	(C12)
$\text{cumène} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{méthylstyrène} + \text{H} + \text{CH}_4$	$5,0 \times 10^{10}$	0,0	5,6	(C13)
$\text{cumène} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_9\text{H}_{11}\# - 1 + \text{CH}_4$	$6,0 \times 10^{-1}$	4,0	8,2	(C14)
<i>Décompositions par β-scission</i>				
$\text{C}_9\text{H}_{11}\# - 1 \rightleftharpoons \text{styrene} + \text{CH}_3$	$2,0 \times 10^{13}$	0,0	31,0	(C15)
$\text{C}_9\text{H}_{11}\# - 1 \rightleftharpoons \Phi + \text{C}_3\text{H}_6$	$2,0 \times 10^{13}$	0,0	38,5	(C16)
$\text{C}_9\text{H}_{11}\# - 1 \rightleftharpoons \text{méthylstyrène} + \text{H}$	$1,6 \times 10^{13}$	0,0	34,3	(C17)
<i>Réaction de terminaison</i>				
$\text{C}_9\text{H}_{11}\# - 1 + \text{H} \rightleftharpoons \text{cumène}$	$1,0 \times 10^{14}$	0,0	0,0	(C18)
Réactions des méthylstyrènes				
<i>Réaction de formation</i>				
$\Phi\text{-C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{méthylstyrène}$	$1,5 \times 10^{13}$	0,0	0,0	(C19)
<i>Ipso-addition</i>				
$\text{méthylstyrène} + \text{H} \rightleftharpoons \text{styrene} + \text{CH}_3$	$5,8 \times 10^{13}$	0,0	8,1	(C20)
<i>Amorçage bimoléculaire-Décomposition</i>				
$\text{méthylstyrène} + \text{O}_2 \rightarrow \Phi + a\text{-C}_3\text{H}_4 + \text{HO}_2$	$1,2 \times 10^{13}$	0,0	49,0	(C21)
<i>Métathèses-Décompositions</i>				
$\text{méthylstyrène} + \text{O} \rightarrow \Phi + a\text{-C}_3\text{H}_4 + \text{OH}$	$5,1 \times 10^{13}$	0,0	7,85	(C22)
$\text{méthylstyrène} + \text{H} \rightarrow \Phi + a\text{-C}_3\text{H}_4 + \text{H}_2$	$2,8 \times 10^7$	2,0	7,7	(C23)
$\text{méthylstyrène} + \text{OH} \rightarrow \Phi + a\text{-C}_3\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$	2,0	0,45	(C24)
$\text{méthylstyrène} + \text{HO}_2 \rightarrow \Phi + a\text{-C}_3\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	$6,0 \times 10^{11}$	0,0	17,0	(C25)
$\text{méthylstyrène} + \text{CH}_3 \rightarrow \Phi + a\text{-C}_3\text{H}_4 + \text{CH}_4$	$3,0 \times 10^{-1}$	4,0	8,2	(C26)

“Y” désigne un radical stabilisé par résonnance qui ne peut pas se décomposer par β -scission.

“C₉H₁₁#-1” désigne le radical 2-phényle-1-propyle.

“a-C₃H₄” désigne l'allène.

Le cumène est obtenu par combinaison des radicaux méthyles et phényléthyles (réaction C1) ou par combinaison des radicaux phényles et iso-propyles (réaction C2). Les réactions de consommation du cumène considérées sont les amorçages bimoléculaires (réactions C3-C4) et les métathèses (réactions C5-C14). Deux types d'atomes d'hydrogènes peuvent être arrachés :

1) Un atome d'hydrogène allylique (x1 car un seul atome d'hydrogène allylique est disponible) dont la réaction d'arrachage mène, via une décomposition rapide par β -scission C-H, au méthylstyrène. Les paramètres cinétiques des métathèses proviennent des corrélations d'Heyberger et al. (2002) sur les alcènes.

2) Des atomes d'hydrogène alkényles (x6 car six atomes d'hydrogène alkényles sont disponibles) dont la réaction d'arrachage mène au radical 2-phényle-1-propyle. Les paramètres cinétiques de ces réactions ont été pris identiques à ceux des réactions d'arrachage d'atomes d'hydrogènes alkyliques (Heyberger et al., 2002).

Le radical 2-phényl-1-propyle peut se décomposer par rupture d'une liaison C-C ou C-H en β du point radicalaire (réactions C15-C17). Les paramètres cinétiques des réactions de β -scission des liaisons de type Csp^3-Csp^3 d'un radical alkényle proviennent, par analogie, des corrélations proposées par Buda et al. (2005) pour les alcanes. Ceux des réactions de β -scission entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène allylique proviennent, par analogie, des corrélations de Touchard et al. (2005-a) sur le 1-pentène. Les énergies d'activation des réactions de β -scission des liaisons de type Csp^3-Csp^2 menant au radical phényle et à un alcène ont été évaluées avec une corrélation de type Evans-Polani ($E_a = 18,9 + 0,53 \cdot \Delta_r H_{(1000K)}$, $\Delta_r H$ en kcal/mol) proposée par Herbinet et al. (2007) à partir des valeurs d'énergie d'activation utilisées par le logiciel EXGAS pour ce type de réactions. Le facteur pré-exponentiel de ces mêmes réactions provient des corrélations d'Heyberger et al. (2002) pour les alcènes. Le radical 2-phényl-1-propyle peut aussi se recombiner avec un atome d'hydrogène pour donner à nouveau du cumène (réaction C18). Les paramètres cinétiques des combinaisons avec l'atome d'hydrogène proviennent des données cinétiques d'Allara et Shaw (1980) pour les combinaisons de radicaux alkyles avec l'atome d'hydrogène : $k = 1.10^{14} \text{ s}^{-1}$.

Les méthylstyrènes seraient produits par combinaison des radicaux phénylvinyliques et méthyles (réaction C19) ou par l'ipso-addition du radical méthyle sur le styrène (réaction inverse -C20). Les paramètres cinétiques des ipso-additions de l'atome d'hydrogène sur un groupement

alkyle lié à un noyau benzénique ont été estimés à partir des données cinétiques proposées par Baulch et al. (1994) pour le toluène. Les voies de consommation possibles des méthylstyrènes considérées sont l'arrachage d'un atome d'hydrogène allylique par le dioxygène (réaction C21) ou par les radicaux O, H, OH, HO₂ et CH₃ (réactions C22-C26) suivies de β -scissions rapides.

IV.3.5 Mécanisme d'oxydation proposé pour le n-butylbenzène

Comme illustré dans le chapitre I.2, l'oxydation des alkylaromatiques se produit par une attaque exclusive sur la chaîne alkyle et implique la non réactivité du noyau aromatique. C'est en se basant sur cette hypothèse que le mécanisme d'oxydation à haute température du n-butylbenzène a été développé.

Le tableau IV-4 présente les réactions du n-butylbenzène et des espèces qui en dérivent. Le mécanisme complet comprend le mécanisme primaire et secondaire du n-butylbenzène, les sous-mécanismes du benzène et du toluène ainsi que les bases de réactions C₀-C₂ et C₃-C₆ du DCPR. Il contient au total 210 espèces et 1478 réactions.

Le tableau IV-5 présente les noms, les structures chimiques brutes et les enthalpies de formation des composés aromatiques impliqués dans ce mécanisme et contenant au moins neuf atomes de carbone. Les données thermodynamiques des espèces ont été calculées à l'aide du logiciel THERGAS développé par Muller et al. (1995) au DCPR. Ce logiciel utilise la méthode d'additivité de groupe et les méthodes dérivées de la thermodynamique statistique décrites par Benson (1976) pour calculer l'enthalpie de formation ($\Delta_f H$), la capacité calorifique molaire (C_p) et l'entropie de formation (S_f) d'une espèce organique molaire ou radicalaire en phase gazeuse. Les données de chaque espèce sont exprimées sous forme d'un polynôme Nasa à 14 coefficients afin de répondre aux exigences du formalisme du logiciel CHEMKIN (Kee et al., 1993) utilisé pour les simulations. Les données thermodynamiques des composés bicycliques (sauf indane) proviennent de la base de Burcat et Rustic (2005). Il est utile de rappeler que la précision des données thermodynamiques est particulièrement importante pour les processus élémentaires écrits de manière réversible car la constante d'équilibre permet de calculer la constante de vitesse inverse grâce aux relations entre grandeurs thermodynamiques et cinétiques.

Tableau IV-4 : Mécanisme primaire et secondaire du n-butylbenzène (A et E_a en cc, mol, s, kcal).

Réactions	A	n	E _a	Notes	N°
MECANISME PRIMAIRE					
Réactions du n-butylbenzène (Φ-C₄H₉)					
<i>Amorçages unimoléculaires par rupture d'une liaison C-C</i>					
Φ-C ₄ H ₉ ⇌ Φ + C ₄ H ₉	1,0x10 ¹⁶	0,0	97,0	(a)	(1)
Φ-C ₄ H ₉ ⇌ benzyle + nC ₃ H ₇	2,5x10 ¹⁶	0,0	74,7	(b)	(2)
Φ-C ₄ H ₉ ⇌ Φ-C ₂ H ₄ -1 + C ₂ H ₅	3,2x10 ¹⁵	0,0	84,1	(b)	(3)
Φ-C ₄ H ₉ ⇌ Φ-C ₃ H ₆ -1 + CH ₃	1,7x10 ¹⁶	0,0	86,6	(b)	(4)
<i>Amorçages unimoléculaires par rupture d'une liaison C-H</i>					
Φ-C ₄ H ₈ X + H ⇌ Φ-C ₄ H ₉	1,0x10 ¹⁴	0,0	0,0	(c)	(5)
Φ-C ₄ H ₈ -2 + H ⇌ Φ-C ₄ H ₉	1,0x10 ¹⁴	0,0	0,0	(c)	(6)
Φ-C ₄ H ₈ -3 + H ⇌ Φ-C ₄ H ₉	1,0x10 ¹⁴	0,0	0,0	(c)	(7)
Φ-C ₄ H ₈ -4 + H ⇌ Φ-C ₄ H ₉	1,0x10 ¹⁴	0,0	0,0	(c)	(8)
<i>Amorçages bimoléculaires</i>					
Φ-C ₄ H ₉ + O ₂ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ X + HO ₂	1,4x10 ¹²	0,0	35,1	(d)	(9)
Φ-C ₄ H ₉ + O ₂ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -3 + HO ₂	1,4x10 ¹³	0,0	49,9	(d)	(10)
Φ-C ₄ H ₉ + O ₂ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -2 + HO ₂	1,4x10 ¹³	0,0	49,2	(d)	(11)
Φ-C ₄ H ₉ + O ₂ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -1 + HO ₂	2,1x10 ¹³	0,0	52,3	(d)	(12)
<i>Ipsso-additions</i>					
Φ-C ₄ H ₉ + H ⇌ benzène + C ₄ H ₉	5,8x10 ¹³	0,0	8,1	(c)	(13)
Φ-C ₄ H ₉ + CH ₃ ⇌ toluène + C ₄ H ₉	1,2x10 ¹²	0,0	15,9	(f)	(14)
Φ-C ₄ H ₉ + OH ⇌ phénol + C ₄ H ₉	8,2x10 ²	2,9	3,2	(g)	(15)
Φ-C ₄ H ₉ + O ⇌ OC ₆ H ₄ #C ₄ H ₉ + H	1,7x10 ¹³	0,0	3,6	(h)	(16)
<i>Métathèses</i>					
Φ-C ₄ H ₉ + O ⇌ Φ-C ₄ H ₈ X + OH	8,8x10 ¹⁰	0,7	3,3	(i)	(17)
Φ-C ₄ H ₉ + O ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -3 + OH	2,6x10 ¹³	0,0	5,2	(j)	(18)
Φ-C ₄ H ₉ + O ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -2 + OH	2,6x10 ¹³	0,0	5,2	(j)	(19)
Φ-C ₄ H ₉ + O ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -1 + OH	5,1x10 ¹³	0,0	7,9	(j)	(20)
Φ-C ₄ H ₉ + H ⇌ Φ-C ₄ H ₈ X + H ₂	5,4x10 ⁴	2,5	-1,9	(i)	(21)
Φ-C ₄ H ₉ + H ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -3 + H ₂	9,0x10 ⁶	2,0	5,0	(j)	(22)
Φ-C ₄ H ₉ + H ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -2 + H ₂	9,0x10 ⁶	2,0	5,0	(j)	(23)
Φ-C ₄ H ₉ + H ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -1 + H ₂	2,8x10 ⁷	2,0	7,7	(j)	(24)
Φ-C ₄ H ₉ + OH ⇌ Φ-C ₄ H ₈ X + H ₂ O	3,0x10 ⁶	2,0	-1,5	(i)	(25)
Φ-C ₄ H ₉ + OH ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -3 + H ₂ O	2,6x10 ⁶	2,0	-0,8	(j)	(26)
Φ-C ₄ H ₉ + OH ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -2 + H ₂ O	2,6x10 ⁶	2,0	-0,8	(j)	(27)
Φ-C ₄ H ₉ + OH ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -1 + H ₂ O	2,6x10 ⁶	2,0	0,5	(j)	(28)
Φ-C ₄ H ₉ + HO ₂ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ X + H ₂ O ₂	6,4x10 ³	2,6	12,4	(i)	(29)
Φ-C ₄ H ₉ + HO ₂ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -3 + H ₂ O ₂	4,0x10 ¹¹	0,0	15,5	(j)	(30)
Φ-C ₄ H ₉ + HO ₂ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -2 + H ₂ O ₂	4,0x10 ¹¹	0,0	15,5	(j)	(31)
Φ-C ₄ H ₉ + HO ₂ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -1 + H ₂ O ₂	6,0x10 ¹¹	0,0	17,0	(j)	(32)
Φ-C ₄ H ₉ + CH ₃ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ X + CH ₄	1,0x10 ¹¹	0,0	7,3	(i)	(33)
Φ-C ₄ H ₉ + CH ₃ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -3 + CH ₄	2,0x10 ¹¹	0,0	9,6	(j)	(34)
Φ-C ₄ H ₉ + CH ₃ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -2 + CH ₄	2,0x10 ¹¹	0,0	9,6	(j)	(35)
Φ-C ₄ H ₉ + CH ₃ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ -1 + CH ₄	3,0x10 ⁻¹	4,0	8,2	(j)	(36)
Φ-C ₄ H ₉ + Φ ⇌ Φ-C ₄ H ₈ X + benzène	5,3x10 ¹³	0,0	12,0	(k)	(37)

"X" désigne un radical stabilisé par résonnance qui peut se décomposer par β-scission

"1, 2 ou 3" dans "Φ-C₂H₄-1, Φ-C₃H₆-1, Φ-C₄H₈-1, Φ-C₄H₈-2 ou Φ-C₄H₈-3" désigne la position du point radicalaire sur la chaîne alkyle

$\Phi\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{benzyle} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X} + \text{toluène}$	$1,1 \times 10^{12}$	0,0	13,1	(l)	(38)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_9 + \Phi\text{-O} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X} + \text{phénol}$	$1,1 \times 10^{12}$	0,0	13,1	(l)	(39)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{C}_5\text{H}_5\# \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X} + \text{C}_5\text{H}_6\#$	$1,1 \times 10^{12}$	0,0	13,1	(l)	(40)

Réactions des radicaux phénylbutyles ($\Phi\text{-C}_4\text{H}_8$)*Isomérisations*

$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-3} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-1}$	$5,1 \times 10^9$	1,0	39,5	(m)	(42)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-3} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X}$	$1,9 \times 10^{10}$	1,0	34,2	(m)	(43)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-3} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-2}$	$1,9 \times 10^{10}$	1,0	38,7	(m)	(44)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-2} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X}$	$3,4 \times 10^9$	1,0	32,5	(m)	(45)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-1} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X}$	$5,8 \times 10^8$	1,0	12,8	(m)	(46)

Décompositions par β -scission

$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X} \rightleftharpoons \text{styrène} + \text{C}_2\text{H}_5$	$1,3 \times 10^{13}$	0,0	35,9	(n)	(47)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{H}$	$3,0 \times 10^{13}$	0,0	50,5	(o)	(48)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-3} \rightleftharpoons \Phi + \text{C}_4\text{H}_8\text{Z}$	$2,0 \times 10^{13}$	0,0	34,5	(p)	(49)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-3} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Z} + \text{CH}_3$	$2,0 \times 10^{13}$	0,0	31,0	(j)	(50)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-3} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{H}$	$3,2 \times 10^{13}$	0,0	34,8	(p)	(51)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-3} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{H}$	$3,0 \times 10^{13}$	0,0	38,0	(p)	(52)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-2} \rightleftharpoons \text{benzyl} + \text{C}_3\text{H}_6$	$3,3 \times 10^{13}$	0,0	22,5	(p)	(53)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-2} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{H}$	$3,0 \times 10^{13}$	0,0	38,0	(p)	(54)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-2} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{H}$	$3,0 \times 10^{13}$	0,0	39,0	(p)	(55)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-1} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_2\text{H}_4\text{-1} + \text{C}_2\text{H}_4$	$2,0 \times 10^{13}$	0,0	28,7	(j)	(56)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-1} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{H}$	$3,0 \times 10^{13}$	0,0	38,0	(p)	(57)

Oxydations

$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{HO}_2$	$1,6 \times 10^{12}$	0,0	15,2	(q)	(58)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-3} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{HO}_2$	$2,6 \times 10^{11}$	0,0	2,5	(q)	(59)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-3} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{HO}_2$	$1,6 \times 10^{12}$	0,0	5,0	(j)	(60)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-2} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{HO}_2$	$1,6 \times 10^{12}$	0,0	5,0	(j)	(61)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-2} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{HO}_2$	$6,9 \times 10^{11}$	0,0	5,0	(j)	(62)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-1} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{HO}_2$	$1,6 \times 10^{12}$	0,0	5,0	(j)	(63)

Combinaisons et dismutations

$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X} + \text{HO}_2 \rightarrow \Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{OH}$	$5,0 \times 10^{12}$	0,0	0,0	(r)	(64)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$1,5 \times 10^{13}$	0,0	0,0	(b)	(65)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X} + \text{benzyle} \rightleftharpoons \text{toluène} + \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3}$	$1,5 \times 10^{13}$	0,0	0,0	(b)	(66)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_8\text{X} + \text{aC}_3\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3}$	$1,5 \times 10^{13}$	0,0	0,0	(b)	(67)

Réactions du radical phénylpropyle ($\Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1}$)*Isomérisation-Décomposition*

$\Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1} \rightarrow \text{styrène} + \text{CH}_3$	$3,4 \times 10^9$	1,0	32,5	(m),(s)	(68)
---	-------------------	-----	------	---------	------

Cyclisation et ipso-addition interne

$\Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1} \rightarrow \text{indane} + \text{H}$	$1,4 \times 10^{11}$	1,0	16,2	(t)	(69)
$\text{indane} + \text{H} \rightarrow \Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1}$	$5,8 \times 10^{13}$	0,0	8,1	(e)	(-69)

Décompositions par β -scission

$\Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1} \rightleftharpoons \text{benzyle} + \text{C}_2\text{H}_4$	$3,3 \times 10^{13}$	0,0	22,5	(p)	(70)
$\Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Z} + \text{H}$	$3,0 \times 10^{13}$	0,0	38,0	(p)	(71)

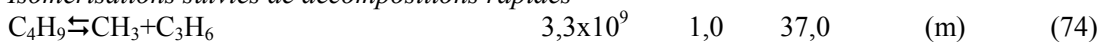
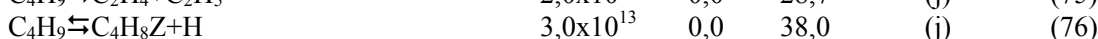
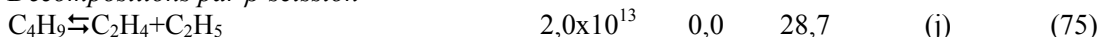
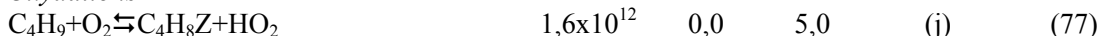
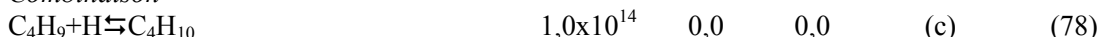
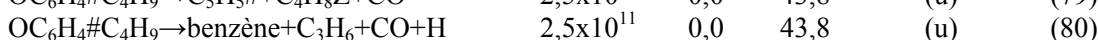
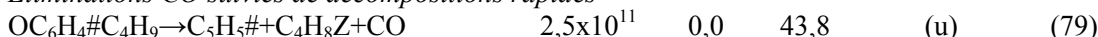
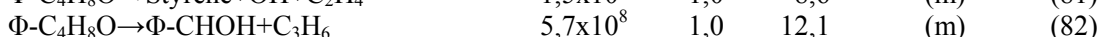
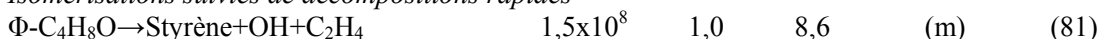
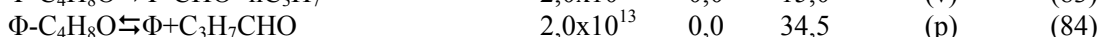
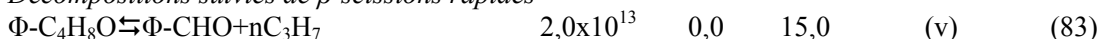
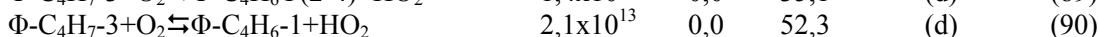
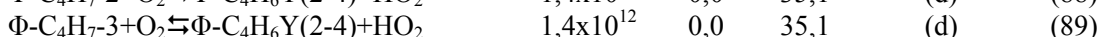
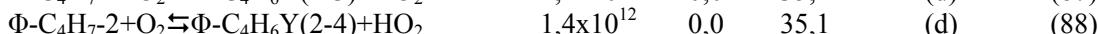
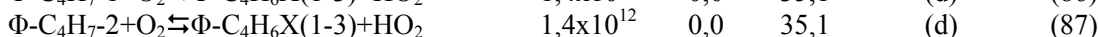
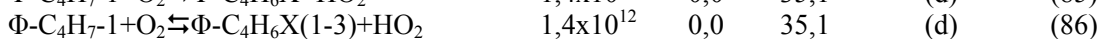
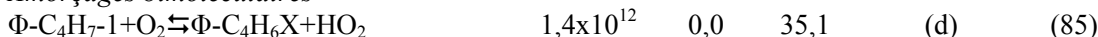
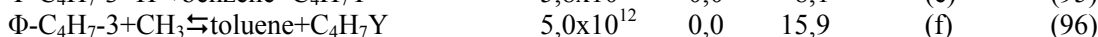
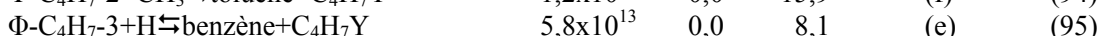
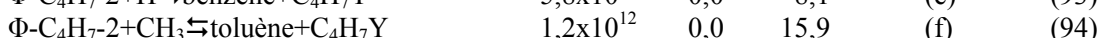
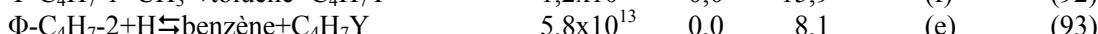
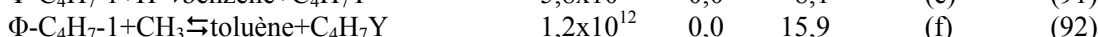
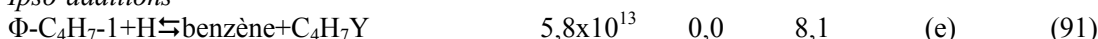
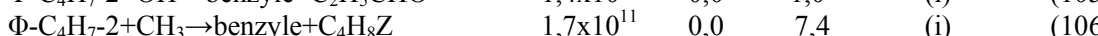
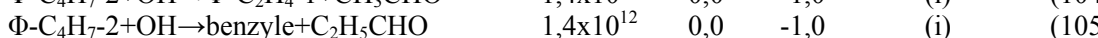
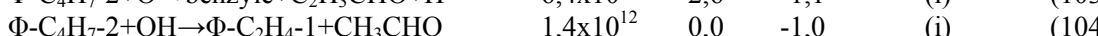
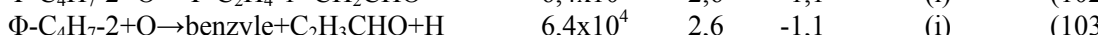
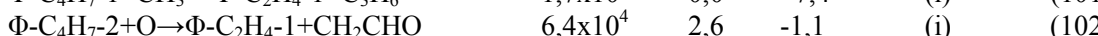
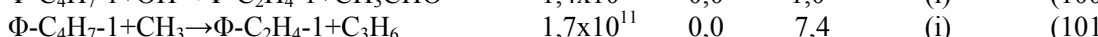
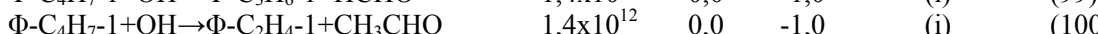
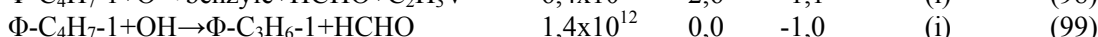
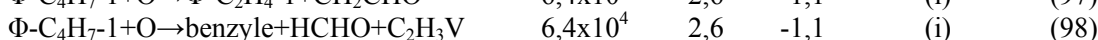
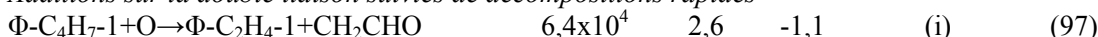
Oxydations

$\Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Z} + \text{HO}_2$	$1,6 \times 10^{12}$	0,0	5,0	(j)	(72)
--	----------------------	-----	-----	-----	------

Combinaisons

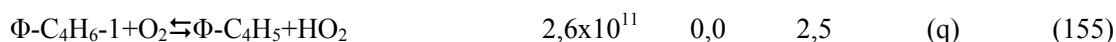
$\Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1} + \text{H} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_3\text{H}_7$	$1,0 \times 10^{14}$	0,0	0,0	(c)	(73)
--	----------------------	-----	-----	-----	------

“1, 2 ou 3” dans “ $\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1}$, $\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2}$ ou $\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3}$ ” désigne la position de la double liaison dans la chaîne alkyle
 “Z” signifie que la molécule possède une double liaison

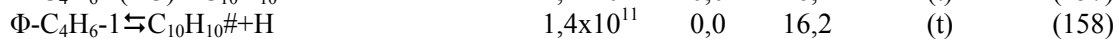
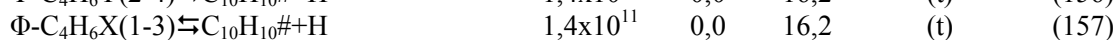
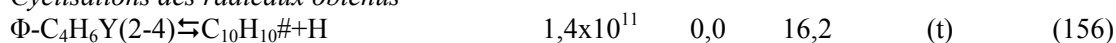
Réactions du radical 1-butyle (C₄H₉)*Isomérisations suivies de décompositions rapides**Décompositions par β -scission**Oxydations**Combinaison***Réactions du radical phénoxybutyle (OC₆H₄#C₄H₉)***Eliminations CO suivies de décompositions rapides***Réactions du radical propylbenzylalcoxy (Φ -C₄H₈O)***Isomérisations suivies de décompositions rapides**Décompositions suivies de β -scissions rapides***MECANISME SECONDAIRE****Réactions des phénylbutènes et de ses radicaux (Φ -C₄H₇)***Amorçages bimoléculaires**Ipsso-additions**Additions sur la double liaison suivies de décompositions rapides*

“1-3” dans “ $\Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1-3)$ ” désigne les 2 positions possibles (1 ou 3) du point radicalaire dans la chaîne alkyle
 “V” désigne un radical vinylique

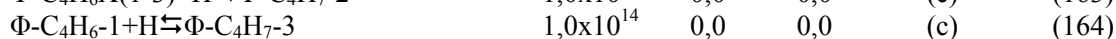
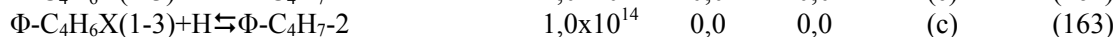
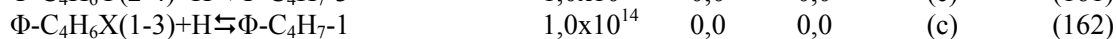
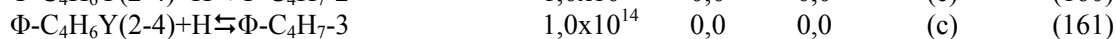
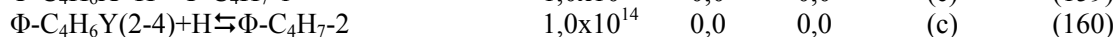
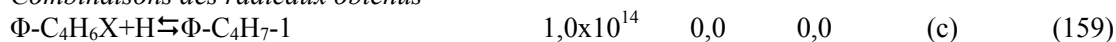
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{O} \rightarrow \Phi + \text{C}_2\text{H}_3\text{CHO} + \text{CH}_3$	$6,4 \times 10^4$	2,6	-1,1	(i)	(107)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{OH} \rightarrow \Phi\text{-CHO} + \text{n-C}_3\text{H}_7$	$1,4 \times 10^{12}$	0,0	-1,0	(i)	(108)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{OH} \rightarrow \text{benzyle} + \text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$	$1,4 \times 10^{12}$	0,0	-1,0	(i)	(109)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{CH}_3 \rightarrow \Phi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Z} + \text{C}_2\text{H}_5$	$1,7 \times 10^{11}$	0,0	7,4	(i)	(110)
<i>Métathèses</i>					
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{O} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X} + \text{OH}$	$8,8 \times 10^{10}$	0,7	3,3	(i)	(111)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{O} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{OH}$	$8,8 \times 10^{10}$	0,7	3,3	(i)	(112)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{H} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X} + \text{H}_2$	$5,4 \times 10^4$	2,5	-1,9	(i)	(113)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{H} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{H}_2$	$5,4 \times 10^4$	2,5	-1,9	(i)	(114)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{OH} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X} + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^6$	2,0	-1,5	(i)	(115)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{OH} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^6$	2,0	-1,5	(i)	(116)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X} + \text{H}_2\text{O}_2$	$6,4 \times 10^3$	2,6	12,4	(i)	(117)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{H}_2\text{O}_2$	$6,4 \times 10^3$	2,6	12,4	(i)	(118)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X} + \text{CH}_4$	$1,0 \times 10^{11}$	0,0	7,3	(i)	(119)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{CH}_4$	$1,0 \times 10^{11}$	0,0	7,3	(i)	(120)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{benzyle} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X} + \text{toluène}$	$1,1 \times 10^{12}$	0,0	13,1	(l)	(121)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1} + \text{benzyle} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{toluène}$	$1,1 \times 10^{12}$	0,0	13,1	(l)	(122)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{O} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{OH}$	$8,8 \times 10^{10}$	0,7	3,3	(i)	(123)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{O} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{OH}$	$1,7 \times 10^{11}$	0,7	5,9	(i)	(124)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{H} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{H}_2$	$5,4 \times 10^4$	2,5	-1,9	(i)	(125)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{H} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{H}_2$	$1,7 \times 10^5$	2,5	2,5	(i)	(126)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{OH} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^6$	2,0	-1,5	(i)	(127)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{OH} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^6$	2,0	-0,3	(i)	(128)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{H}_2\text{O}_2$	$6,4 \times 10^3$	2,6	12,4	(i)	(129)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{H}_2\text{O}_2$	$9,6 \times 10^3$	2,6	13,9	(i)	(130)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{CH}_4$	$1,0 \times 10^{11}$	0,0	7,3	(i)	(131)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{CH}_4$	2,2	3,5	5,7	(i)	(132)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{benzyle} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{toluène}$	$1,1 \times 10^{12}$	0,0	13,1	(l)	(133)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-2} + \text{benzyle} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{toluène}$	$1,1 \times 10^{12}$	0,0	13,1	(l)	(134)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{O} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{OH}$	$8,8 \times 10^{10}$	0,7	3,3	(i)	(135)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{O} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{-1} + \text{OH}$	$5,1 \times 10^{13}$	0,7	7,9	(i)	(136)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{H} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{H}_2$	$5,4 \times 10^4$	2,5	-1,9	(i)	(137)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{H} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{-1} + \text{H}_2$	$2,9 \times 10^7$	2,0	7,7	(i)	(138)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{OH} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^6$	2,0	-1,5	(i)	(139)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{OH} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{-1} + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^6$	2,0	0,5	(i)	(140)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{H}_2\text{O}_2$	$6,4 \times 10^3$	2,6	12,4	(i)	(141)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{-1} + \text{H}_2\text{O}_2$	$6,0 \times 10^{11}$	0,0	17,0	(i)	(142)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{CH}_4$	$1,0 \times 10^{11}$	0,0	7,3	(i)	(143)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{-1} + \text{CH}_4$	$3,0 \times 10^{-1}$	4,0	8,2	(i)	(144)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_7\text{-3} + \text{benzyle} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{toluène}$	$1,1 \times 10^{12}$	0,0	13,1	(l)	(145)
<i>Décompositions par β-scission des radicaux obtenus</i>					
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X} \rightleftharpoons \text{styrène} + \text{C}_2\text{H}_3$	$2,0 \times 10^{13}$	0,0	44,2	(w)	(146)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{H}$	$3,0 \times 10^{13}$	0,0	51,5	(p)	(147)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) \rightleftharpoons \Phi + \text{C}_4\text{H}_6(1\text{-3})$	$2,0 \times 10^{13}$	0,0	44,2	(w)	(148)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{H}$	$3,0 \times 10^{13}$	0,0	43,3	(w)	(149)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{H}$	$3,0 \times 10^{13}$	0,0	43,3	(w)	(150)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{-1} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{H}$	$3,0 \times 10^{13}$	0,0	39,0	(p)	(151)
<i>Oxydations des radicaux obtenus</i>					
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{HO}_2$	$7,9 \times 10^{11}$	0,0	15,2	(q)	(152)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Y}(2\text{-4}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{HO}_2$	$6,9 \times 10^{11}$	0,0	15,2	(q)	(153)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_6\text{X}(1\text{-3}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{HO}_2$	$7,9 \times 10^{11}$	0,0	15,2	(q)	(154)



Cyclisations des radicaux obtenus

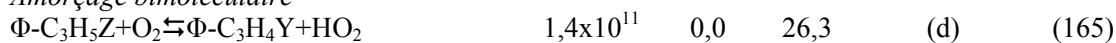


Combinaisons des radicaux obtenus

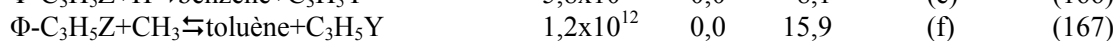
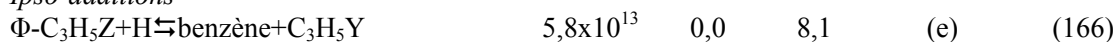


Réactions de l'allylbenzène ($\Phi-C_3H_5Z$) et de ses radicaux dérivés

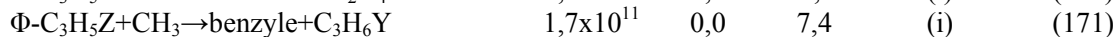
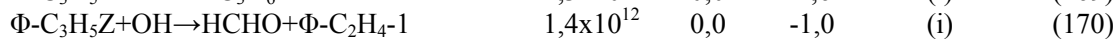
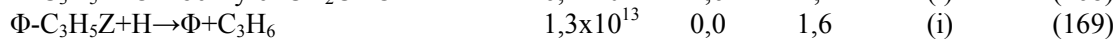
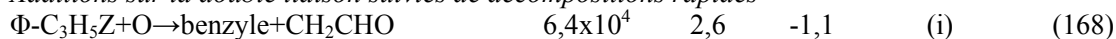
Amorçage bimoléculaire



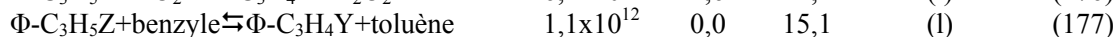
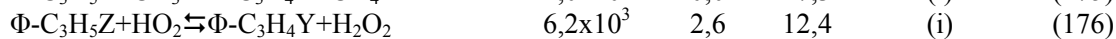
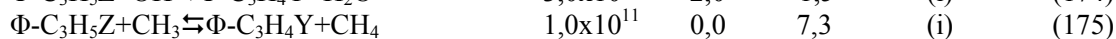
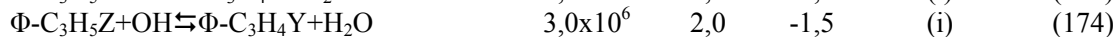
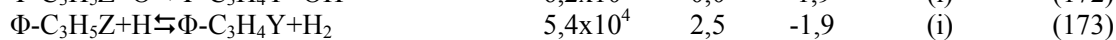
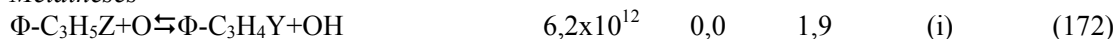
Ipsso-additions



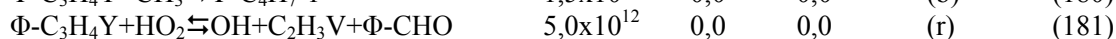
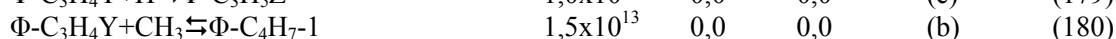
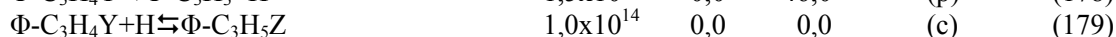
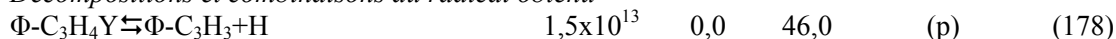
Additions sur la double liaison suivies de décompositions rapides



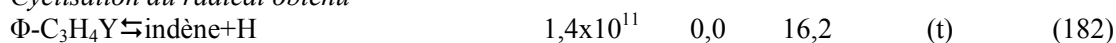
Métathèses



Décompositions et combinaisons du radical obtenu

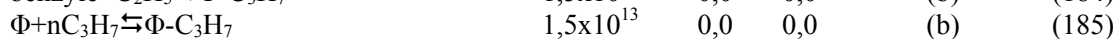
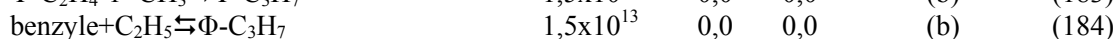
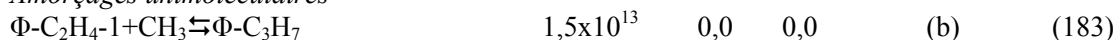


Cyclisation du radical obtenu

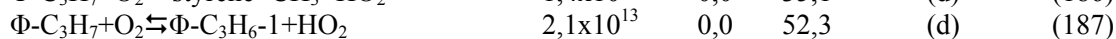
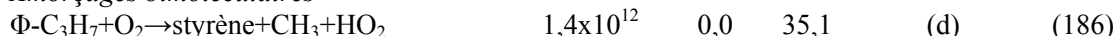


Réactions du propylbenzène ($\Phi-C_3H_7$)

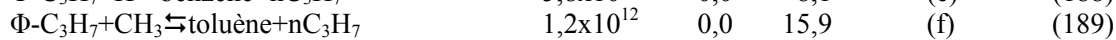
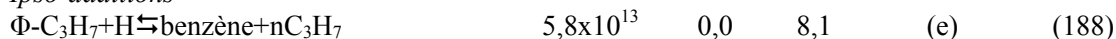
Amorçages unimoléculaires



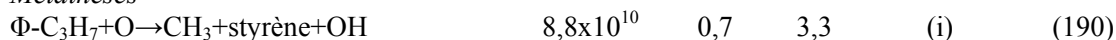
Amorçages bimoléculaires



Ipsso-additions



Métathèses



$\Phi\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{O} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1} + \text{OH}$	$5,1 \times 10^{13}$	0,0	7,9	(j)	(191)
$\Phi\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{styrène} + \text{H}_2$	$5,4 \times 10^4$	2,5	-1,9	(i)	(192)
$\Phi\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{H} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1} + \text{H}_2$	$2,8 \times 10^7$	2,0	7,7	(j)	(193)
$\Phi\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{styrène} + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^6$	2,0	-1,5	(i)	(194)
$\Phi\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{OH} \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1} + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^6$	2,0	0,5	(j)	(195)
$\Phi\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{styrène} + \text{H}_2\text{O}_2$	$6,4 \times 10^3$	2,6	12,4	(i)	(196)
$\Phi\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1} + \text{H}_2\text{O}_2$	$6,0 \times 10^{11}$	0,0	17,0	(j)	(197)
$\Phi\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{styrène} + \text{CH}_4$	$1,0 \times 10^{11}$	0,0	7,3	(i)	(198)
$\Phi\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \Phi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-1} + \text{CH}_4$	$3,0 \times 10^{-1}$	4,0	8,2	(j)	(199)
$\Phi\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{benzyle} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{styrène} + \text{toluène}$	$1,1 \times 10^{12}$	0,0	13,1	(l)	(200)

Réactions du 2-phényl-n-pentane ($\Phi\text{-C}_5\text{H}_{11}$)

Arrachages d'un atome H suivies de décompositions par β -scission

$\Phi\text{-C}_5\text{H}_{11} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{styrène} + \text{nC}_3\text{H}_7$	$3,9 \times 10^7$	2,0	7,7	(j)	(201)
$\Phi\text{-C}_5\text{H}_{11} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \Phi\text{-C}_2\text{H}_4\text{X} + \text{C}_3\text{H}_6\text{Y}$	$1,8 \times 10^7$	2,0	5,0	(j)	(202)
$\Phi\text{-C}_5\text{H}_{11} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{styrène} + \text{nC}_3\text{H}_7$	$5,3 \times 10^6$	2,0	0,5	(j)	(203)
$\Phi\text{-C}_5\text{H}_{11} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \Phi\text{-C}_2\text{H}_4\text{X} + \text{C}_3\text{H}_6\text{Y}$	$5,2 \times 10^6$	2,0	-0,8	(j)	(204)

Réactions de l'indane

Amorçages bimoléculaires suivies de décompositions rapides

$\text{indane} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{indène} + \text{H}$	$2,8 \times 10^{12}$	0,0	35,1	(d)	(205)
$\text{indane} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{indène} + \text{H}$	$8,0 \times 10^{12}$	0,0	49,9	(d)	(206)

Métathèses suivies de décompositions rapides

$\text{indane} + \text{O} \rightarrow \text{indène} + \text{H} + \text{OH}$	$1,8 \times 10^{11}$	0,7	3,3	(i)	(207)
$\text{indane} + \text{O} \rightarrow \text{indène} + \text{H} + \text{OH}$	$2,6 \times 10^{13}$	0,0	5,2	(i)	(208)
$\text{indane} + \text{H} \rightarrow \text{indène} + \text{H} + \text{H}_2$	$1,1 \times 10^5$	2,5	-1,9	(i)	(209)
$\text{indane} + \text{H} \rightarrow \text{indène} + \text{H} + \text{H}_2$	$9,0 \times 10^6$	2,0	5,0	(i)	(210)
$\text{indane} + \text{OH} \rightarrow \text{indène} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$6,0 \times 10^6$	2,0	-1,5	(i)	(211)
$\text{indane} + \text{OH} \rightarrow \text{indène} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2,6 \times 10^6$	2,0	-0,8	(i)	(212)
$\text{indane} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{indène} + \text{H} + \text{CH}_4$	$6,2 \times 10^{11}$	0,0	5,5	(i)	(213)
$\text{indane} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{indène} + \text{H} + \text{CH}_4$	$2,0 \times 10^{11}$	0,0	9,6	(i)	(214)
$\text{indane} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{indène} + \text{H}$	$1,3 \times 10^4$	2,6	12,4	(i)	(215)
$\text{indane} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{indène} + \text{H}$	$4,0 \times 10^{11}$	0,0	15,5	(i)	(216)

Réactions du butadiénylbenzène ($\Phi\text{-C}_4\text{H}_5$)

Amorçages bimoléculaires suivies de cyclisations

$\Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{naphtalène} + \text{H}$	$2,0 \times 10^{13}$	0,0	57,6	(d)	(217)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{naphtalène} + \text{H}$	$4,0 \times 10^{12}$	0,0	55,6	(d)	(218)

Métathèses suivies de cyclisations

$\Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{naphtalène} + \text{H} + \text{OH}$	$1,2 \times 10^{11}$	0,7	9,0	(i)	(219)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{naphtalène} + \text{H} + \text{OH}$	$1,2 \times 10^{11}$	0,7	7,6	(i)	(220)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{naphtalène} + \text{H} + \text{H}_2$	$8,2 \times 10^5$	2,5	12,3	(i)	(221)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{naphtalène} + \text{H} + \text{H}_2$	$8,2 \times 10^5$	2,5	9,8	(i)	(222)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{OH} \rightarrow \text{naphtalène} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2,2 \times 10^6$	2,0	2,8	(i)	(223)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{OH} \rightarrow \text{naphtalène} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2,2 \times 10^6$	2,0	1,5	(i)	(224)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{naphtalène} + \text{H} + \text{CH}_4$	1,4	3,5	12,9	(i)	(225)
$\Phi\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{naphtalène} + \text{H} + \text{CH}_4$	2,0	3,5	11,7	(i)	(226)

Réactions des isomères bicycliques du $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$

Réaction de déshydrogénation

$\text{C}_{10}\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{naphtalène} + \text{H}_2$	$2,5 \times 10^{13}$	0,0	59,0	(x)	(227)
--	----------------------	-----	------	-----	-------

Métathèses suivies de décompositions par β -scission

$C_{10}H_{10}\# + O \rightarrow \text{naphtalène} + H + OH$	$1,8 \times 10^{11}$	0,7	3,3	(i)	(228)
$C_{10}H_{10}\# + H \rightarrow \text{naphtalène} + H + H_2$	$1,1 \times 10^5$	2,5	-1,9	(i)	(229)
$C_{10}H_{10}\# + OH \rightarrow \text{naphtalène} + H + H_2O$	$6,0 \times 10^6$	2,0	-1,5	(i)	(230)
$C_{10}H_{10}\# + CH_3 \rightarrow \text{naphtalène} + H + CH_4$	$6,2 \times 10^{11}$	0,0	5,5	(i)	(231)

Réactions de l'indène et de ses radicaux dérivés*Amorçage bimoléculaire*

$\text{indène} + O_2 \rightleftharpoons \text{indényle} + HO_2$	$1,4 \times 10^{12}$	0,0	35,1	(d)	(232)
---	----------------------	-----	------	-----	-------

Additions to the double bond

$\text{indène} + OH \rightarrow C_2H_4 + \Phi-CO$	$1,4 \times 10^{12}$	0,0	-1,0	(i)	(233)
---	----------------------	-----	------	-----	-------

Métathèses

$\text{indène} + O \rightleftharpoons \text{indényle} + OH$	$8,8 \times 10^{10}$	0,7	3,3	(i)	(234)
$\text{indène} + H \rightleftharpoons \text{indényle} + H_2$	$5,4 \times 10^4$	2,5	-1,9	(i)	(235)
$\text{indène} + OH \rightleftharpoons \text{indényle} + H_2O$	$3,0 \times 10^6$	2,0	-1,5	(i)	(236)
$\text{indène} + CH_3 \rightleftharpoons \text{indényle} + CH_4$	$3,1 \times 10^{11}$	0,0	5,5	(i)	(237)
$\text{indène} + HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + \text{indényle}$	$6,4 \times 10^3$	2,6	12,4	(i)	(238)

Combinaisons des radicaux obtenus

$\text{indényle} + H \rightleftharpoons \text{indène}$	$1,0 \times 10^{14}$	0,0	0,0	(c)	(239)
$\text{indényle} + CH_3 \rightarrow C_{10}H_{10}\#$	$1,5 \times 10^{13}$	0,0	0,0	(b)	(240)
$\text{indényle} + O \rightarrow \Phi-C_2H + CHO$	$3,2 \times 10^{13}$	-0,17	0,44	(y)	(241)
$\text{indényle} + O \rightarrow \Phi-CO + C_2H_2$	$3,2 \times 10^{13}$	-0,17	0,44	(y)	(242)
$\text{indényle} + OH \rightarrow \Phi-C_2H_2 + CO + H$	$1,0 \times 10^{13}$	0,0	0,0	(y)	(243)

Réactions du naphtalène et de ses radicaux dérivés*Amorçage bimoléculaire*

$\text{naphtalène} + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + \text{naphthyle}$	$8,0 \times 10^{13}$	0,0	63,4	(z)	(244)
--	----------------------	-----	------	-----	-------

Ipso-addition

$\text{naphtalène} + O \rightarrow \text{indényle} + CO + H$	$2,7 \times 10^{13}$	0,0	4,9	(z)	(245)
--	----------------------	-----	-----	-----	-------

Métathèses

$\text{naphtalène} + H \rightleftharpoons \text{naphthyle} + H_2$	$8,0 \times 10^8$	1,0	16,8	(z)	(246)
$\text{naphtalène} + O \rightleftharpoons \text{naphthyle} + OH$	$2,7 \times 10^{13}$	0,0	14,7	(z)	(247)
$\text{naphtalène} + OH \rightleftharpoons \text{naphthyle} + H_2O$	$2,1 \times 10^8$	1,4	1,5	(z)	(248)
$\text{naphtalène} + HO_2 \rightleftharpoons \text{naphthyle} + H_2O_2$	$7,3 \times 10^{12}$	0,0	28,9	(z)	(249)
$\text{naphtalène} + CH_3 \rightleftharpoons \text{naphthyle} + CH_4$	$2,7 \times 10^{12}$	0,0	15,0	(z)	(250)

Réactions des radicaux obtenus

$\text{naphthyle} + O_2 \rightarrow \text{indényle} + CO + O$	$2,6 \times 10^{13}$	0,0	6,1	(z)	(251)
$\text{naphthyle} + H \rightleftharpoons \text{naphtalène}$	$1,0 \times 10^{14}$	0,0	0,0	(z)	(252)
$\text{naphthyle} + O \rightarrow \text{indényle} + CO$	$1,0 \times 10^{14}$	0,0	0,0	(z)	(253)
$\text{naphthyle} + OH \rightarrow \text{indényle} + CO + H$	$1,0 \times 10^{13}$	0,0	0,0	(z)	(254)
$\text{naphthyle} + HO_2 \rightarrow \text{indényle} + CO + OH$	$5,0 \times 10^{12}$	0,0	0,0	(z)	(255)

(a) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Rao et al. (1989) pour le toluène.

(b) : Constante cinétique de cette combinaison calculée à 1200 K avec la théorie des collisions modifiée à l'aide du logiciel KINGAS (Warth et al., 1998).

(c) : Constante cinétique prise identique à celle proposée par Allara et Shaw (1980) pour les combinaisons d'atomes d'hydrogène avec les radicaux alkyles.

(d) : Le facteur pré-exponentiel correspond à la valeur proposée par Ingham et al. (1994). L'énergie d'activation a été calculée à 1200 K à l'aide du logiciel THERGAS (Muller et al., 1995).

(e) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Baulch et al. (1994) pour le toluène.

(f) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Robaugh et Tsang (1986) pour le benzène.

- (g) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Seta et al. (2006) pour le toluène.
- (h) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Tappe et al. (1989) pour le toluène.
- (i) : Constante cinétique estimée en utilisant les corrélations proposées par Heyberger et al. (2002) pour les alcènes.
- (j) : Constante cinétique estimée en utilisant les corrélations proposées par Buda et al. (2005) pour les alcanes.
- (k) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Heckmann et al. (1996) pour le toluène.
- (l) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Bounaceur et al. (2005) pour l'éthylbenzène.
- (m) : Constante cinétique des isomérisations calculée en utilisant les relations décrites par Buda et al. (2005) pour les alcanes. L'énergie d'activation est calculée comme la somme de l'énergie d'activation d'arrachage d'un atome H par un radical (13,5 kcal/mol pour un atome H alkylique primaire, 11 kcal/mol pour atome H alkylique secondaire, 6,5 kcal/mol pour un atome H allylique primaire) et l'énergie de tension du cycle formée dans l'état de transition (27,7 kcal/mol pour un cycle saturé à 3 atomes, 26 kcal/mol pour un cycle saturé à 4 atomes, 6.3 kcal/mol pour un cycle saturé à 5 atomes).
- (n) : Constante cinétique estimée à partir de la constante cinétique proposée par Perrin et al. (1988) pour les radicaux 1-pentényles.
- (o) : Constante cinétique estimée à partir de la constante cinétique proposée par Tsang (1991-b) pour le propène.
- (p) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Touchard et al. (2005-a) pour l'oxydation à haute température du 1-pentène.
- (q) : Constante cinétique estimée en utilisant les corrélations proposées par Touchard et al. (2005-b) pour l'oxydation à basse température du 1-pentène.
- (r) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Hippler et al. (1990) pour le toluène.
- (s) : Les radicaux 3-phényl-3-propyle obtenus par isomérisation ont été supposés comme pouvant se décomposer rapidement.
- (t) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Gierczak et al. (1986) pour le radical pentényle.
- (u) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Baulch et al. (1992) pour le radical phénoxy.
- (v) : Constante cinétique estimée en utilisant les corrélations proposées par Glaude et al. (2000) pour les éthers.
- (w) : L'énergie d'activation a été estimée en utilisant la relation d'Evans-Polanyi proposée par Herbinet et al. (2006) pour les β -scissions C-C et C-H.
- (x) : Constante cinétique estimée par analogie avec les valeurs proposées par Dayma et al. (2003) pour le radical cyclohexyle.
- (y) : Réactions et paramètres cinétiques estimées par analogie avec les valeurs proposées par Da Costa et al. (2003) pour le radical cyclopentadiényle.
- (z) : Réactions et paramètres cinétiques estimées par analogie avec les valeurs proposées par Da Costa et al. (2003) pour le benzène et les radicaux phényles. Pour les amorçages bimoléculaires et métathèses, A a été multiplié par 8/6 pour prendre en compte le nombre d'atomes d'hydrogène arrachables.

Tableau IV-5 : Noms, structures chimiques et enthalpies de formation des composés aromatiques contenant au moins 9 atomes de carbone impliqués dans le mécanisme du tableau IV-1.

Les enthalpies de formation ont été calculées à 300 K et sont données en kcal/mol.

Espèces	Structure	$\Delta_f H$ (300K)	Espèces	Structure	$\Delta_f H$ (300K)
Butylbenzène ($\Phi-C_4H_9$)		-3,4	4-phényl-1-butène ($\Phi-C_4H_7-1$)		27,0
Radical 4-phénylbut-1-yl ($\Phi-C_4H_8-1$)		45,5	4-phényl-2-butène ($\Phi-C_4H_7-2$)		26,1
Radical 4-phénylbut-2-yl ($\Phi-C_4H_8-2$)		43,3	4-phényl-3-butène ($\Phi-C_4H_7-3$)		22,6
Radical 4-phénylbut-3-yl ($\Phi-C_4H_8-3$)		43,3	Radical 4-phényl-1-butèn-4-yle ($\Phi-C_4H_6X$) Stabilisé par résonance		60,3
Radical 4-phénylbut-4-yl ($\Phi-C_4H_8X$) Stabilisé par résonance		30,0	Radical 4-phényl-2-butèn-1-yle ou Radical 4-phényl-1-butèn-3-yle		57,0
Radical 3-phényl-1-propyl ($\Phi-C_3H_6-1$)		50,8	$\Phi-C_4H_6X(1-3)$ Stabilisé par résonance		58,5
Radical butylphénoxy ($OC_6H_4\#C_4H_9$)		-9,5	Radical 4-phényl-3-butèn-2-yle ou Radical 4-phényl-2-butèn-4-yle $\Phi-C_4H_6X(2-4)$ Stabilisé par résonance		53,1
Propylbenzylalcoxy ($\Phi-C_4H_8O$)		4,0	Radical 4-phényl-3-butèn-1-yle ($\Phi-C_4H_6-1$)		71,4
2-phényl-n-pentane ($\Phi-C_5H_{11}$)		-9,0	4-phényl-butadiène ($\Phi-C_4H_5$)		48,8
Propylbenzène ($\Phi-C_3H_7$)		1.98	Allylbenzène ($\Phi-C_3H_5Z$)		32,8
Isomères du $C_{10}H_{10}$ ($C_{10}H_{10}\#$)		31.68	Radical 3-phényl-1-propèn-3-yle ou Radical 3-phényl-2-propèn-1-yle $\Phi-C_3H_4Y$ Stabilisé par résonance		58,5
Indane		22,5			
Indène		34,9	Radical indényle (indényle) Stabilisé par résonance		67,2
Naphtalène		31,4	Radical naphtyle (naphtyle)		90,7

IV.3.5.1 Mécanisme primaire

Le mécanisme primaire contient les réactions du n-butylbenzène et des radicaux qui en dérivent directement. Les réactions du n-butylbenzène considérées sont les amorçages unimoléculaires, les amorçages bimoléculaires avec le dioxygène, les ipso-additions et les métathèses avec les radicaux présents en concentration significative dans la flamme :

1) Les amorçages unimoléculaires considérés sont les réactions de décompositions du butylbenzène par rupture d'une liaison C-C ou C-H de la chaîne alkyle (réactions 1-8). La constante cinétique de la réaction 1 menant aux radicaux phényles et butyles a été estimée par analogie avec la valeur de Rao et al. (1989) proposée pour le toluène. Les paramètres cinétiques des réactions 2-4 ont été calculées par le logiciel KINGAS (Bloch-Michel, 1995) à l'aide des méthodes proposées par Benson (1976). En effet, KINGAS calcule d'abord les paramètres de la réaction inverse (à savoir la combinaison des radicaux formés) à partir de la théorie des collisions modifiée, puis les paramètres de la réaction d'amorçage sont obtenus grâce aux relations entre grandeurs cinétiques et thermodynamiques déduites du principe de l'équilibre détaillé. Les décompositions unimoléculaires par rupture d'une liaison C-H menant aux radicaux phénylbutyles (réactions 5-8) ont été écrites en sens inverse afin d'utiliser les paramètres cinétiques de combinaison des radicaux alkyles et des atomes d'hydrogène proposés par Allara et Shaw (1980).

2) Les amorçages bimoléculaires considérés sont les réactions d'arrachage d'un atome d'hydrogène par les molécules de dioxygène (réactions 9-12). Ces réactions produisent des radicaux HO₂ et phénylbutyles. Trois types d'atomes d'hydrogène peuvent être arrachés : un atome d'hydrogène allylique secondaire (x2) (réaction 9), un atome d'hydrogène alkényle secondaire (x2) (réactions 10) et un atome d'hydrogène alkylique secondaire (x2) (réaction 11) ou primaire (x3) (réaction 12). Les paramètres cinétiques de ces réactions proviennent des corrélations proposées par Ingham et al. (1994) pour les alcanes et les alcènes : $A=7,0 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ par atome d'hydrogène alkylique disponible, $A=7,0 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ par atome d'hydrogène allylique disponible et $E_a = \Delta_r H$ (enthalpie de réaction).

3) L'ipso-addition est l'élimination de la chaîne alkyle par l'addition d'un petit radical (ici H, OH, CH₃, O) suivie d'une rupture de la liaison C-C liant la chaîne alkyle au noyau benzénique. Les paramètres cinétiques d'ipso-addition avec l'atome d'hydrogène, d'oxygène et

les radicaux hydroxyles (réactions 13, 15, 16) ont été estimés par analogie avec ceux proposés respectivement par Baulch et al. (1994), Tappe et al. (1989) et Seta et al. (2006) pour l'élimination du groupement méthyle du toluène. Robaugh et Tsang (1986) ont proposé une constante cinétique pour l'addition du groupement méthyle sur le benzène suivie de l'élimination de l'atome d'hydrogène par rupture de la liaison C-H. Cette constante cinétique a été reprise pour l'ipso-addition du radical méthyle sur le butylbenzène sachant que cette dernière se ferait plus facilement car la coupure C-C est plus facile qu'une coupure C-H.

4) Les métathèses, réactions d'arrachage d'un atome d'hydrogène par un radical, sont, dans le cas du butylbenzène, les principales réactions de propagation qui consomment le réactif. Les constantes cinétiques des métathèses impliquant l'arrachage d'atomes d'hydrogène alkényles et alkyliques (réactions 18-20, 22-24, 26-28, 30-32 et 34-36) ont été déduites des corrélations proposées par Buda et al. (2005) pour les alcanes. Celles impliquant l'arrachage d'atomes d'hydrogène allyliques (réactions 17, 21, 25, 29, 33, 37-40) ont été déduites des corrélations proposées par Heyberger et al. (2002) pour les alcènes.

Les radicaux phénybutyles et phénylpropyles réagissent principalement par β -scissions, oxydations et isomérisations. Dans le cas des radicaux phénylbutyles, les réactions considérées sont :

1) Les isomérisations (réactions 42-46) qui impliquent un transfert interne du centre radicalaire d'un atome de carbone vers un autre atome via un état de transition cyclique à 3, 4 ou 5 atomes. L'énergie d'activation du processus d'isomérisation est calculée en faisant la somme de l'énergie d'activation de l'arrachage d'un atome d'hydrogène par un radical et de l'énergie de tension du cycle formé dans l'état de transition (Buda et al., 2005). Le facteur pré-exponentiel est calculé à l'aide de la formule approchée proposée par O'Neal qui est basée sur une simplification de la théorie de l'état de transition (Brocard *et al.*, 1983) :

$$A = e^1 \times \frac{k_B T}{h} \times rpd \times \exp \left[\frac{(\Delta n_{\text{int. rot.}}^\ddagger) \times 3.5}{R} \right] \text{s}^{-1} \quad \text{avec :}$$

e^1 : base des logarithmes népériens = 2,72

k_B : constante de Boltzmann = $1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

T : Température en Kelvin (K)

h : constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$

R : constante des gaz parfaits = $1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

rp_d : « reaction path degeneracy », nombre d'atomes d'hydrogènes transférables

$\Delta n_{\text{int.rot.}}^{\#}$: variation du nombre de rotations internes entre le complexe activé et le réactif.

2) Les β -scissions qui impliquent une rupture d'une liaison C-C ou C-H en β du point radicalaire. Les ruptures C-C mènent au styrène, à l'éthylène, au propène et au 1-butène (réactions 47, 49-50, 53, 56), alors que les ruptures C-H mènent aux phénylbutènes (réactions 48, 51-52, 54-55 et 57). Les données cinétiques des réactions de β -scission des liaisons de type $\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$ d'un radical allylique (réaction 47) ont été estimées, par analogie, avec la valeur mesurée par Perrin et al. (1998) pour le radical 1-pentényle. Celles des réactions de β -scission entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène alkylique (réaction 48) d'un radical allylique ont été estimées, par analogie, à partir des réactions inverses d'addition de H sur le propène (Tsang, 1991-b). Le reste des données cinétiques des réactions de β -scission des phénylbutènes a été estimé à partir des corrélations de Buda et al. (2005) pour les alcanes et de Touchard et al. (2005-a) pour le 1-pentène.

3) Les oxydations avec les molécules de dioxygène (réactions 58 à 63) qui arrachent un atome d'hydrogène en β du point radicalaire. Les données cinétiques des réactions d'arrachage des atomes d'hydrogènes alkyliques proviennent des corrélations de Buda et al. (2005) pour les alcanes et celles des réactions d'arrachage des atomes d'hydrogènes alkényles et allyliques des corrélations de Touchard et al. (2005-b) pour le 1-pentène.

4) Les réactions de terminaison (réactions 64 à 67) qui ont seulement été écrites pour les radicaux stabilisés par résonance 4-phénylbut-4-yles. En effet, contrairement aux autres radicaux, ces radicaux sont suffisamment stables (de par la résonnance) pour s'accumuler en flamme. Les combinaisons avec HO_2 conduisent au radical phénylbutoxy (réaction 64), les combinaisons avec les radicaux CH_3 conduisent au 2-phényl-n-pentane (réaction 65) et les dismutations avec les radicaux benzyles et allyles conduisent respectivement au 1-phenyl-1-butène, au toluène et au propène (réactions 66-67). Les paramètres cinétiques des combinaisons avec les radicaux CH_3 , benzyles et allyles ont été calculés avec le logiciel KINGAS (Bloch-Michel, 1995), ceux avec HO_2 ont été estimés par analogie avec les valeurs proposés par Hippler et al. (1990) pour le radical benzyle.

Les radicaux phénylpropyles réagissent soit par isomérisation suivie d'une décomposition rapide conduisant au styrène (réaction 68), soit par cyclisation interne conduisant à l'indane (réaction 69), soit par β -scission donnant l'éthylène ou l'allylbenzène (réactions 70-71), soit par oxydation donnant à nouveau l'allylbenzène (réaction 72), soit enfin par combinaison avec un atome d'hydrogène pour donner le propylbenzène (réaction 73). Les données cinétiques de la réaction de cyclisation par addition intramoléculaire menant à l'indane ont été estimées par analogie avec les données cinétiques données par Gierczak et al. (1986) pour la cyclisation du radical 1-pentèn-5-yle en radical cyclopentyle. Cette réaction et sa réaction inverse ont été écrites séparément et irréversibles (au lieu d'une seule réaction réversible comme proposé par Gierczak et al. (1986) pour le pentényle) en raison de l'incertitude sur les données thermodynamiques de l'indane.

Les réactions des radicaux oxygénés aromatiques sont encore très incertaines. Les réactions globalisées considérées pour les radicaux butylphénoxy (réactions 79-80) sont dérivées de celles du phénoxy (Da Costa et al., 2003) et commencent par une élimination du monoxyde de carbone. Les données cinétiques proviennent, par analogie, de celles de Baulch et al. (1992) sur le radical phénoxy. Les radicaux propylbenzylalcoxy ont été supposés comme pouvant réagir soit par isomérisation suivie d'une décomposition rapide des radicaux obtenus (réactions 81-82), soit directement par β -scission (réactions 83-84).

IV.3.5.2 Mécanisme secondaire

Le mécanisme secondaire comprend les réactions des principaux produits primaires du n-butylbenzène : à savoir, les trois isomères du phénylbutène (réactions 85 à 164), l'allylbenzène (réactions 165 à 182), le propylbenzène (réactions 183 à 200), le 2-phényl-n-pentane (réactions 201 à 204), l'indane (réactions 205 à 216) et les autres produits secondaires dérivés : butadiénylbenzènes (réactions 217 à 226), isomères bicycliques du $C_{10}H_{10}$ (réactions 227 à 231), indène (réactions 232 à 243) et naphthalène (réactions 244 à 255).

Dans le cas des isomères du phénylbutène et dans le cas de l'allylbenzène, les réactions considérées sont les amorçages bimoléculaires avec les molécules de dioxygène (réactions 85-90

et 165), les ipso-additions avec l'atome d'hydrogène et le radical méthyle (réactions 91-96 et 166-167), les additions de petits radicaux sur la double liaison suivies par la décomposition rapide des produits obtenus (réactions 97-110 et 168-171) et les métathèses menant aux radicaux phénylalkényles pouvant eux-mêmes réagir par β -scissions, oxydations, cyclisations ou combinaisons (réactions 111-145 et 172-177). L'addition de H ayant déjà été prise en compte dans les réactions inverses des β -scissions des liaisons C-H des radicaux phénylbutyles (réactions 48, 51, 52, 54-55 et 57 écrites comme réversibles), seules les additions des radicaux O, OH et CH₃ ont été considérées dans le sous-mécanisme des phénylbutènes. Ces radicaux peuvent en outre s'additionner sur l'un ou l'autre côté de la double liaison formant ainsi deux isomères. Les données cinétiques des additions sur la double liaison sont issus des travaux antérieurs d'Heyberger et al. (2002) sur l'oxydation des alcènes. Les cyclisations des radicaux phénylbutényles et phénylpropényles conduisent respectivement aux isomères bicycliques du C₁₀H₁₀ (dihydronaphtalène et 1-méthylindène) (réactions 156-158) et à l'indène (réaction 182). Leurs données cinétiques proviennent de celles proposée par Gierczak et al. (1986) pour la cyclisation du radical 1-pentèn-5-yle.

Dans le cas du *n*-propylbenzène, les réactions considérées sont les amorçages unimoléculaires (réactions 183-185) et bimoléculaires (réactions 186-187), les ipso-additions avec l'atome d'hydrogène et le radical méthyle (réactions 188-189) ainsi que les métathèses (réactions 190-200). Dans le cas du 2-phényl-*n*-pentane, qui n'a pu être identifié expérimentalement, seulement quatre métathèses globalisées avec H et OH ont été prises en compte (réactions 201 à 204). L'indane, lui, a été considéré comme menant principalement à l'indène par arrachage d'un des deux atomes d'hydrogène allyliques suivie de β -scissions rapides des liaisons C-H des radicaux indanyles obtenus (réactions 205-216).

En raison du peu d'études publiées sur l'oxydation des autres produits (butadiénylbenzènes, isomères bicycliques du C₁₀H₁₀, indène et naphtalène), leurs réactions sont encore très incertaines. Pour le butadiénylbenzène, les réactions considérées sont celles menant au naphtalène à travers l'arrachage d'un atome d'hydrogène par O₂, O, H, OH et CH₃ (réactions 217 à 226) suivies de la cyclisation rapide du radical obtenu. Les réactions considérées pour les isomères bicycliques du C₁₀H₁₀ sont celles également menant au naphtalène par

déshydrogénation moléculaire (réaction 227) ou par métathèses avec O, H, OH et CH₃ suivies de β -scissions des liaisons C-H (réactions 228-231). Dans le cas de l'indène, les réactions considérées sont l'addition du radical OH sur la double liaison du cycle à cinq membres (réaction 233), les amorçages bimoléculaires avec les molécules de dioxygène (réaction 232) et les métathèses avec O, H, OH, CH₃ et HO₂ (réactions 234-238) menant au radical indényle stabilisé par résonance. Les combinaisons du radical indényle (réactions 239-243) ont été écrites par analogie avec celles proposées par Da Costa et al. (2003) pour le radical cyclopentadiényle. Enfin, comme décrit dans les travaux de Bounaceur et al. (2007) sur l' α -méthylnaphtalène, les réactions du naphtalène (réactions 244-250) et des radicaux naphtyles (réactions 251-255) ont été écrites par similitude avec celles développées par Da Costa et al. (2003) pour le benzène et les radicaux phényles.

IV.4 Comparaison simulation-expérience

Afin de valider le mécanisme d'oxydation à haute température du n-butylbenzène, le modèle a été testé sur nos résultats de flamme mais aussi sur les résultats de Brezinsky et al. (1986) en réacteur à écoulement à 1069 K.

IV.4.1 Simulation de la flamme de n-butylbenzène

Des simulations de la flamme de méthaneensemencée par du n-butylbenzène ont été effectuées à l'aide du sous-programme PREMIX de CHEMKIN II (Kee et al., 1993). Pour compenser la perturbation induite par la sonde en quartz et le thermocouple, le profil de température utilisé pour la simulation est une moyenne entre les profils expérimentaux mesurés en présence et en absence de sonde de prélèvement. De plus, un décalage de 0,4 mm en direction des gaz brûlés a été effectué pour un meilleur accord expérience-simulation (cf. figure IV-3).

Les figures IV-4, IV-5, IV-6 et IV-10 montrent que le modèle reproduit de manière satisfaisante la consommation des réactifs et la formation des principaux produits en C₀-C₂ (eau, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, éthane, acétylène, méthanol, acétaldéhyde et acroléine). La formation du dihydrogène dans les gaz brûlés est surestimée d'un facteur 2,5. Le profil de fraction molaire de l'éthylène est, quant à lui, sous-estimé d'un facteur presque 2. Une analyse détaillée du modèle montre que l'éthylène provient principalement de la décomposition des radicaux 4-phénylbut-1-yles et des radicaux éthyliques eux-mêmes provenant principalement de la décomposition du radical stabilisé par résonance 4-phénylbut-4-yle. Les profils de fraction molaire du cétène et de l'éthanol sont, quant à eux, largement surestimés d'un facteur 10 et 20 respectivement. Enfin, les concentrations de l'acétone et du propanal sont sous-estimées d'un facteur 2,5. Même si le sous-mécanisme développé pour l'acétone permet d'obtenir une première estimation du profil de cette espèce, il est probable qu'il manque d'autres voies de formation pour ce composé.

Pour dissocier l'effet dû à l'augmentation de la richesse et celui induit par la présence du n-butylbenzène, une simulation d'une flamme de méthane pure contenant 7,1% de méthane et 19,2% d'oxygène a été effectuée à une richesse de 0,74 (à savoir une richesse équivalente à celle de la flamme de n-butylbenzène). Les figures IV-4, IV-5, IV-6 et IV-10 présentent les résultats de simulation obtenus pour la flamme de méthane pure à une richesse équivalente de 0,74. Ainsi, le profil de concentration obtenu pour le méthane reste identique à une richesse équivalente de 0,74. Toutefois, la présence plus faible d'atomes de carbone dans la flamme de méthane pure par rapport à la flamme dopée (2,4) est bien reflétée par les profils de concentration des oxydes de carbone et de l'éthane. Bien que le profil de fraction molaire de l'éthane n'ait pas beaucoup changé, la formation de l'éthylène et de l'acétylène a, quant à elle, augmenté lors de l'addition du n-butylbenzène par un facteur beaucoup plus important que l'augmentation du nombre d'atomes de carbone. Ceci montre clairement dans quelle mesure ces produits proviennent de la décomposition du n-butylbenzène. Toutefois, la présence de l'additif n'a pas d'influence sur la formation du méthanol (ce qui signifie que le méthanol provient exclusivement de la combustion du méthane) mais augmente, en revanche, considérablement la formation du cétène, de l'acétaldéhyde et de l'éthanol. Une analyse détaillée des réactions de la base C_0 - C_2 montre, en effet, que la formation de ces composés est fortement liée avec les réactions d'oxydation de l'éthylène.

Les figures IV-7 à IV-9 présentent la comparaison entre les profils de fraction molaire simulés et les données expérimentales pour les autres produits non-aromatiques. Ils ont tous été modélisés avec une différence avec un facteur au plus de 2 à l'exception du n-butane et du méthylcyclopentène pour lesquels un écart d'un facteur 3 est observé ainsi que l'isoprène et le méthylcyclopentadiène dont la formation est plus largement sous-estimée. La comparaison avec la simulation d'une flamme de méthane pure à une richesse équivalente de 0,74 pour les composés en C_3 montre, qu'à l'exception du propane, ceux-ci sont formés en quantité significative dans la flamme dopée contrairement au mélange pauvre sans additif. Les réactions conduisant aux produits insaturés en C_3 ont également été induites par la présence de l'additif cyclique.

Ces résultats de simulation satisfaisants obtenus pour les produits non-aromatiques confirment la validité de la base de réactions C₀-C₂ (Barbé et al., 1995) et C₃-C₆ (Gueniche et al., 2008) du DCPR utilisée pour développer le mécanisme d'oxydation du n-butylbenzène.

Les figures IV-11 à IV-14 présentent la comparaison entre les profils de fraction molaire simulés et les données expérimentales des composés aromatiques. Concernant les espèces les plus abondantes, la formation du benzène, du toluène et de l'allylbenzène est très bien reproduite par le modèle. Le styrène est sous-estimé d'un facteur 1,5 ; l'éthylbenzène est sous-estimée d'un facteur 2, le benzaldéhyde est surestimé par un facteur 1,5 et les buténylbenzènes sont surestimés par un facteur 2,5. La faible résolution des pics chromatographiques des différents isomères du buténylbenzène peuvent expliquer cet écart plus important. Quant à la simulation des profils de concentration des produits mineurs, l'écart avec les résultats expérimentaux est toujours inférieur à un facteur 4 (xylènes, phénylacétylène et alccolbenzyle). Les profils de fraction molaire du propylbenzène, du cumène, des méthylstyrènes et de l'anisole ont tous été correctement reproduits par le modèle. Quant aux composés bicycliques, la simulation des profils de fraction molaire diffère en moyenne d'un facteur 2 avec les profils expérimentaux (indène, indane, naphtalène et isomères bicycliques du naphtalène) à l'exception du benzofurane dont la formation est sous-estimée d'un facteur 10. Comme pour le sous-mécanisme de l'acétone, il est certain qu'il manque d'autres voies de formations pour le benzofurane. La production du phénol est, quant à elle, surestimée par le même facteur 10.

Il est intéressant de noter que la plupart des désaccords importants ont été obtenus pour les composés oxygénés. Pour l'éthanol, le cétène et le phénol qui sont fortement surestimés par le modèle, il est probable que, malgré la ligne de transfert chauffée, une partie de ces composés oxygénés ait été adsorbée sur les parois et que notre mesure expérimentale soit partiellement erronée. En effet, même si les réactions du cétène sont encore très incertaines, celles de l'éthanol et du phénol sont plutôt bien déterminées avec en particulier la prise en compte des effets de pression pour les réactions de terminaison entre les radicaux éthyles et hydroxyles pour l'éthanol et les radicaux phénoxy et les atomes d'hydrogène pour le phénol.

IV.4.2 Simulation de l'oxydation du n-butylbenzène en réacteur à écoulement

Afin d'élargir la validité du modèle, les résultats expérimentaux de Brezinsky et al. (1986), obtenus en réacteur à écoulement à 1069 K et à pression atmosphérique, ont également été simulés. L'azote a été utilisé comme gaz diluant et la concentration initiale du n-butylbenzène est de 620 ppm pour une richesse de 0,98.

Pour l'ensemble des figures qui suivront, les symboles représentent les résultats expérimentaux de Brezinsky et al. (1986) et les lignes continues représentent les résultats de simulation du modèle.

La figure IV-15 présente la simulation des profils de fraction molaire des réactifs (fig. IV-15a) et du produit de combustion CO (fig IV-15b). La consommation des réactifs est aussi bien reproduite en réacteur à écoulement qu'en flamme (cf. fig. IV-4a et fig. IV-5a). En revanche, contrairement à la flamme où le profil de fraction molaire du monoxyde de carbone est assez bien estimé (fig. IV-5c), le modèle surestime la production de CO dans le réacteur à écoulement à partir de 50 ms.

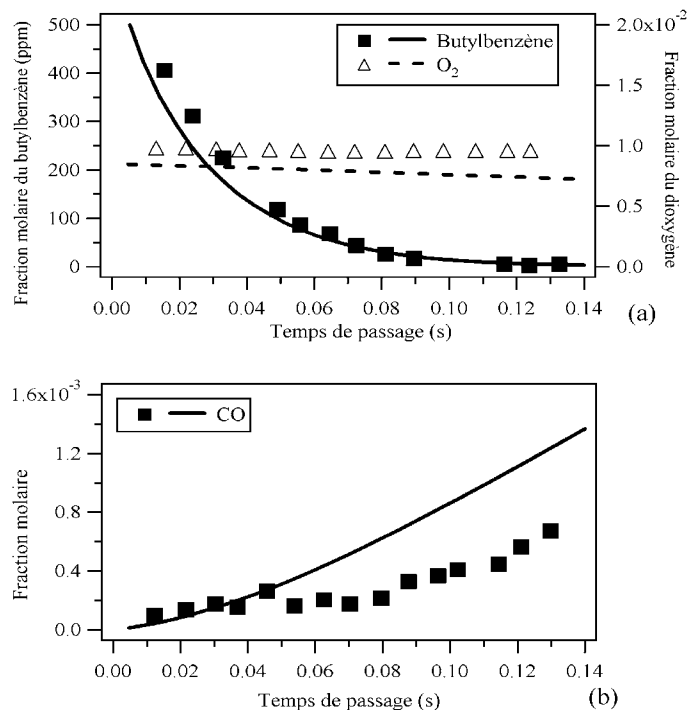


Figure IV-15 : Comparaison simulation-expérience pour les profils de fraction molaire du n-butylbenzène, de O₂ et de CO en réacteur à écoulement à T=1069 K et $\Phi=0,98$.

La figure IV-16 présente la simulation des profils de fraction molaire des principales espèces intermédiaires non aromatiques : méthane, éthane (fig. IV-16a), éthylène, acétylène et propène (fig. IV-16b). Le modèle reproduit assez bien la formation du méthane, de l'éthane et de l'éthylène en réacteur à écoulement dans les conditions de Brezinsky et al. (1986). En revanche, celui-ci prédit mal les profils de l'acétylène et du propène ce qui n'était pas le cas en flamme. Il est aussi intéressant à noter que l'éthylène, bien prédit en réacteur à écoulement, était sous-estimée d'un facteur 2 en flamme.

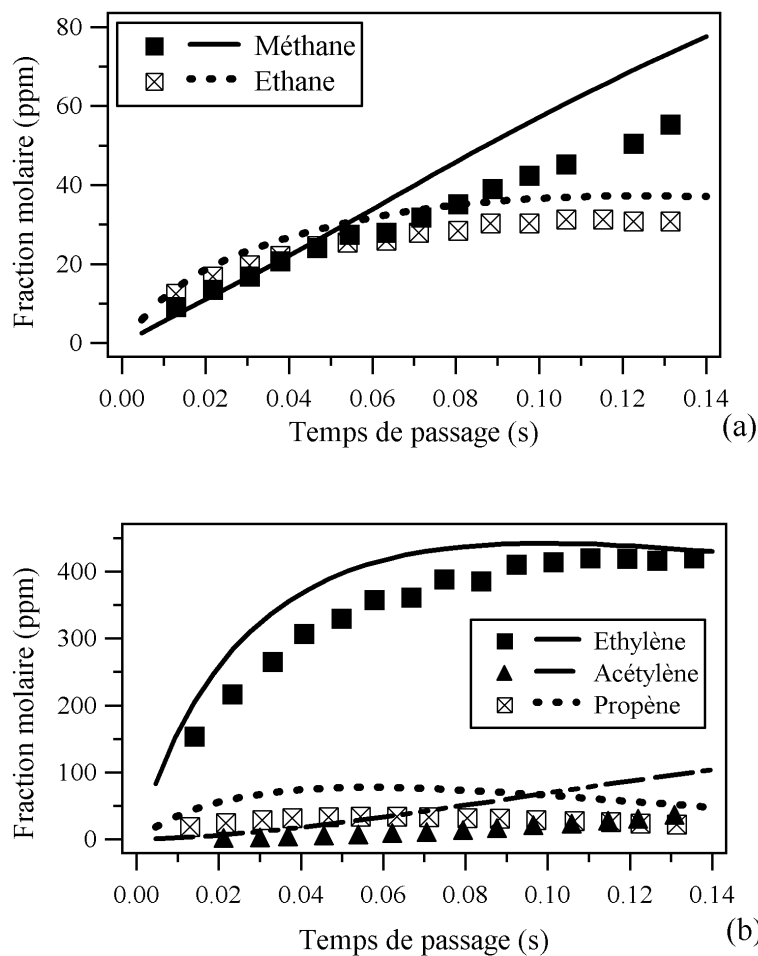


Figure IV-16 : Comparaison simulation-expérience des profils de fraction molaire du méthane, des espèces en C_2 et du propène en réacteur à écoulement à $T=1069$ K et $\Phi=0,98$.

La figure IV-17 présente la simulation des profils de fraction molaire des principaux composés aromatiques non oxygénés : styrène et benzène (fig. IV-17a), toluène et allylbenzène (fig. IV-17b) et éthylbenzène et phénylacétylène (fig. IV-17c). Les profils de concentration du styrène, du benzène, du toluène et de l'allylbenzène sont aussi bien reproduits par le modèle en réacteur à écoulement qu'en flamme (cf. fig. IV-11 et fig. IV-12a). La formation du phénylacétylène est sous-estimée par le modèle en réacteur à écoulement alors qu'elle est sur-estimée en flamme (cf. fig. IV-11a). Il est intéressant à noter que l'éthylbenzène est, lui, sous-estimé d'un facteur presque 2 aussi bien en réacteur à écoulement qu'en flamme. Une analyse du modèle montre que l'éthylbenzène est principalement formé par combinaison des radicaux méthyles et benzyles et par addition de l'atome d'hydrogène sur le styrène suivie d'une combinaison avec le même atome. Plusieurs autres voies de formation de l'éthylbenzène existent aussi : réaction inverse d'ipso-addition de l'éthylbenzène par l'atome d'hydrogène, combinaison des radicaux phényles et éthyles. De plus, les données cinétiques de ces réactions ont été estimées avec les mêmes règles que celles qui ont été décrites dans le paragraphe IV-4. Même si le sous-mécanisme d'oxydation de l'éthylbenzène semble complet, il est probable que celui-ci présente un défaut à haute température au vues des deux résultats de simulation en flamme et en réacteur à écoulement.

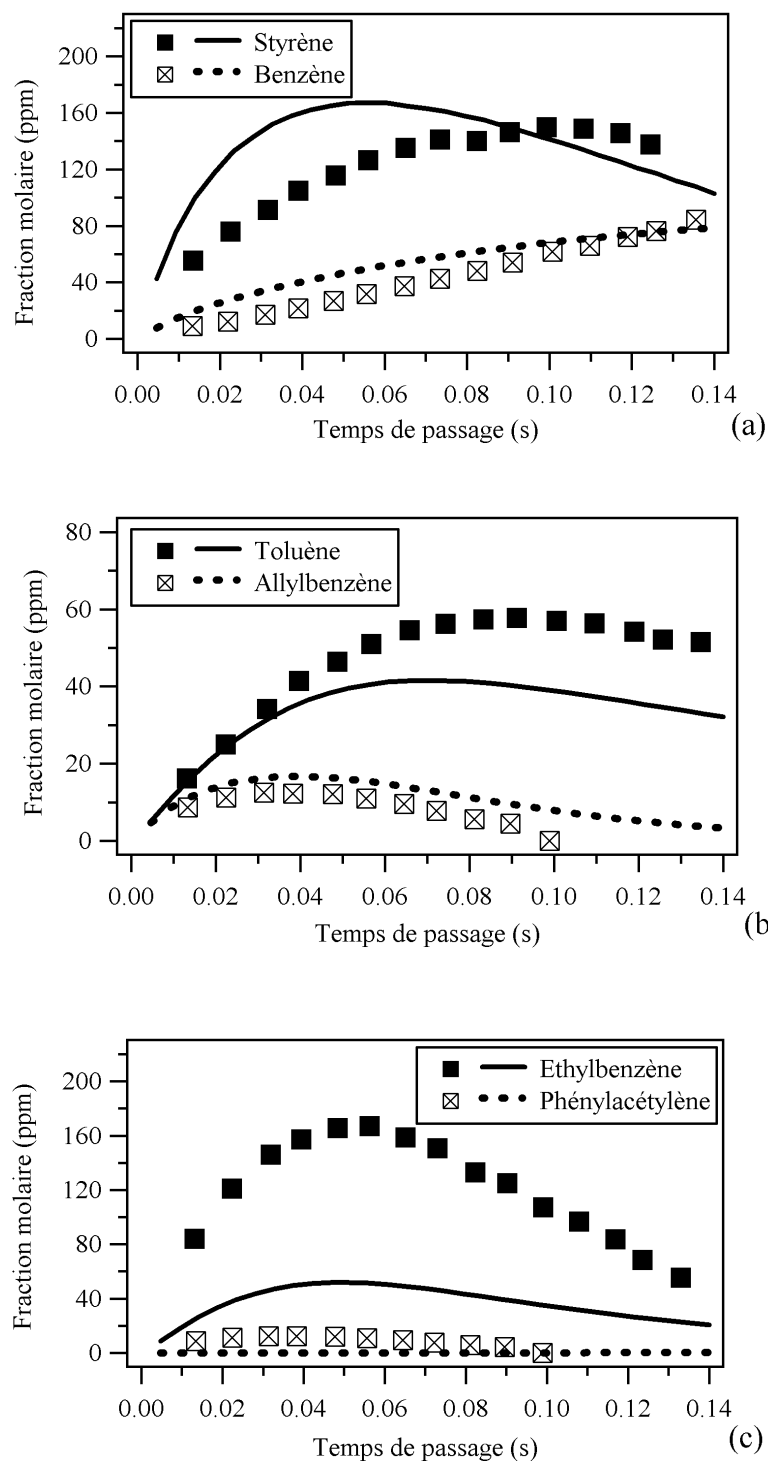


Figure IV-17 : Comparaison simulation-expérience des profils de fraction molaire des principaux composés aromatiques non oxygénés en réacteur à écoulement à $T=1069$ K et $\Phi=0,98$.

La figure IV-18 présente la simulation des profils de fraction molaire des principaux composés aromatiques oxygénés : benzaldéhyde et phénol. Contrairement à la flamme où le profil de fraction molaire du benzaldéhyde était surestimé d'un facteur 1,5 (cf. fig. IV-14), celui-ci est sous-estimé par le modèle en réacteur à écoulement d'un facteur presque 2. De même, il est intéressant à noter que le profil de concentration du phénol, largement surestimé en flamme (facteur 10), est sous-estimé cette fois par le modèle d'un facteur presque 2 en réacteur à écoulement. Les résultats de simulation obtenus pour le benzaldéhyde et le phénol en réacteur à écoulement confirmeraient la réserve émise sur les résultats expérimentaux obtenus en flamme pour les composés oxygénés et en particulier pour l'éthanol, le cétène et le phénol (adsorption probable d'une partie des produits sur les parois de la ligne de transfert).

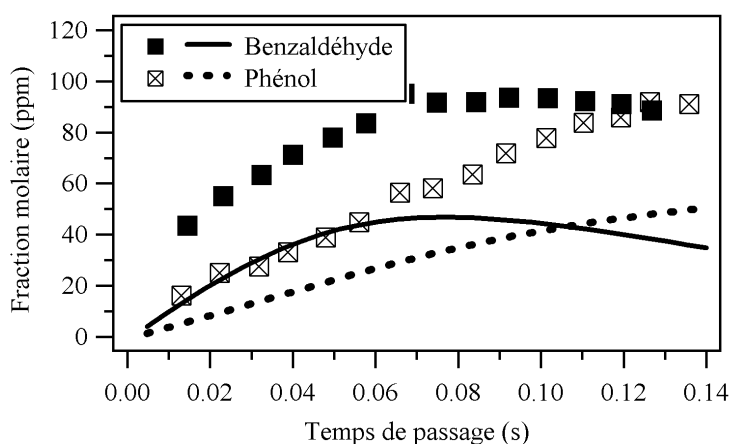


Figure II-18 : Comparaison simulation-expérience des profils de fraction molaire des principaux composés aromatiques oxygénés en réacteur à écoulement à $T=1069\text{ K}$ et $\Phi=0,98$.

Les résultats de simulation relativement satisfaisants obtenus en flamme et en réacteur à écoulement permettent de valider l'hypothèse de départ d'une attaque exclusive sur la chaîne alkyle et la très faible réactivité du noyau aromatique. Afin de mieux comprendre les voies réactionnelles mises en jeu lors de l'oxydation du n-butylbenzène, une analyse de flux a été effectuée en flamme.

IV.5 Discussion

La figure IV-19 présente les principaux flux de consommation du n-butylbenzène en flamme à 1140 K correspondant à 87% de conversion du réactif.

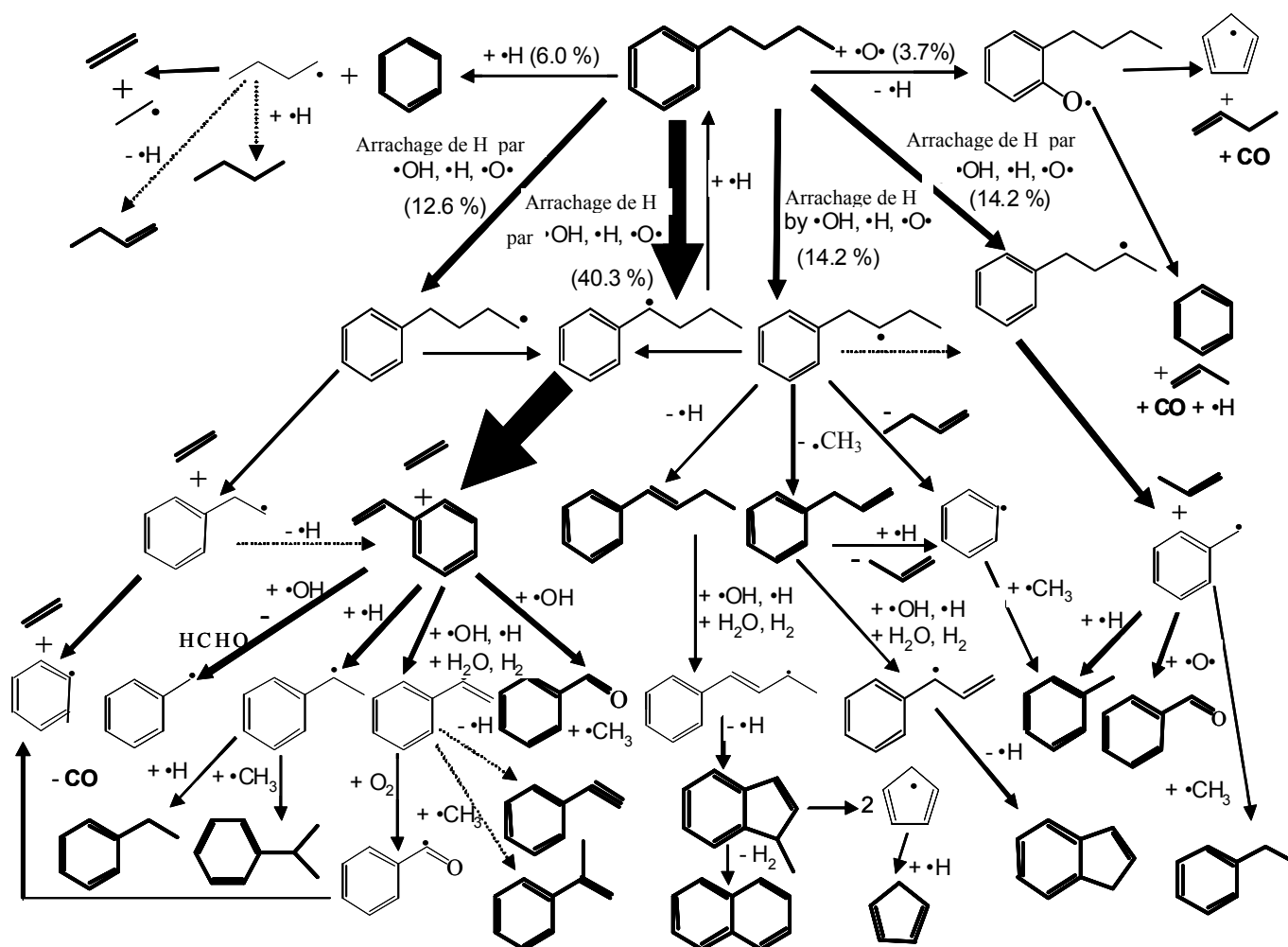
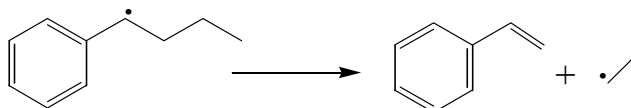
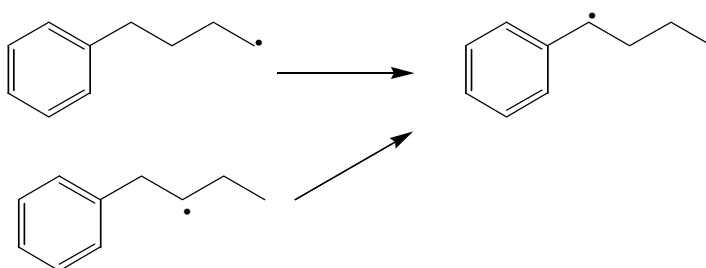


Figure IV-19 : Analyse de flux de l'oxydation en flamme du n-butylbenzène à 1,15 mm du brûleur correspondant à une température de 1144 K et un taux de conversion de 87%. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à la quantité relative du flux.

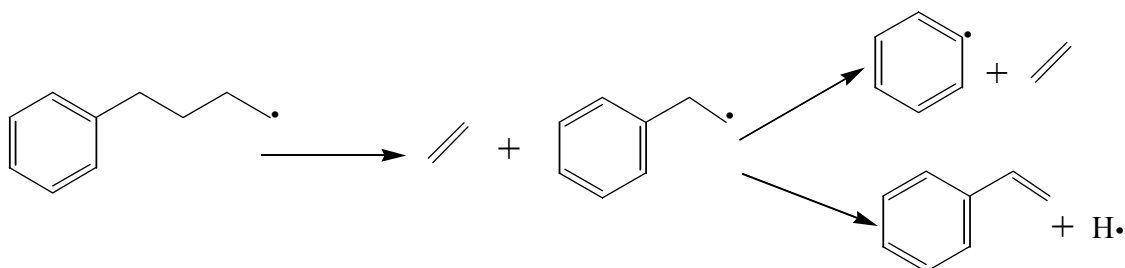
Dans les conditions de l'analyse de flux, le n-butylbenzène est principalement consommé par métathèses avec H, O et OH pour donner le radical stabilisé par résonance 4-phénylbut-4-yle (40% du flux de consommation). La décomposition par β -scission du 4-phénylbut-4-yle est, elle, la principale source de production du styrène :



À cette température, ce radical stabilisé par résonance est consommé plus rapidement qu'il n'est produit en raison de son accumulation lors des réactions se produisant à plus basses températures. Les autres flux importants de consommation du n-butylbenzène sont les métathèses conduisant aux autres radicaux 4-phénylbutyles (41% du flux de consommation). Une partie des radicaux 4-phénylbut-1-yles et 4-phénylbut-2-yles s'isomérise pour donner le radical stabilisé par résonance 4-phénylbut-4-yle :

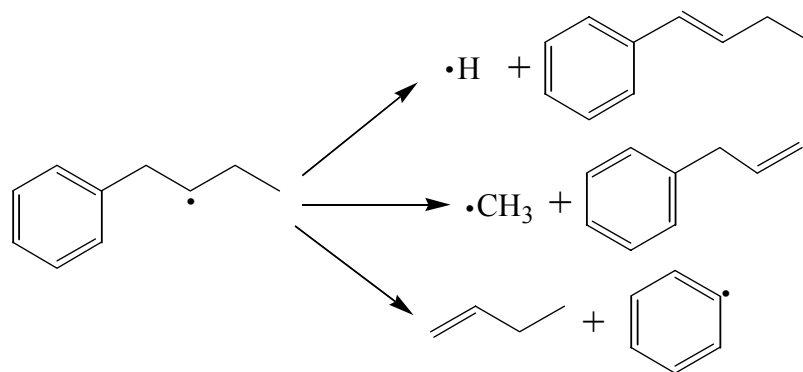


Toutefois, le radical 4-phénylbut-1-yle se décompose pour donner essentiellement l'éthylène et le radical 2-phényléth-1-yle conduisant lui-même à nouveau à l'éthylène ou, dans une moindre mesure, au styrène par perte d'un atome d'hydrogène :

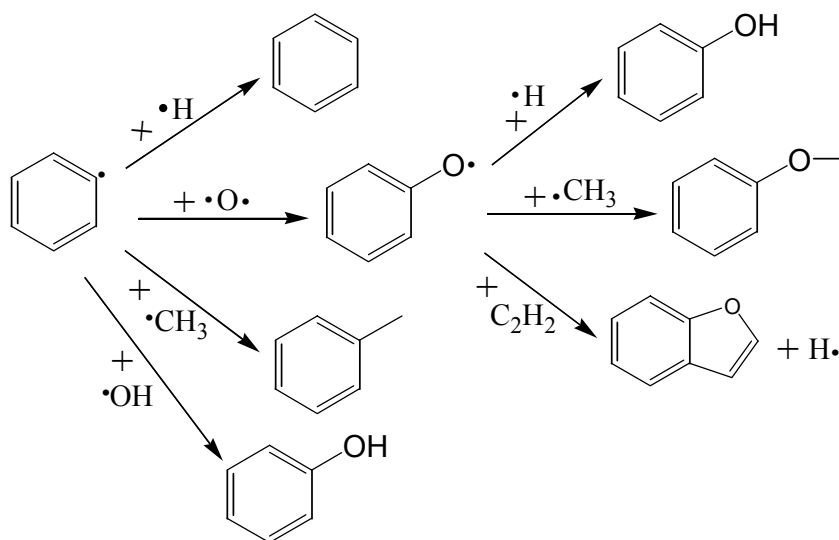


Les décompositions du radical 4-phénylbut-1-yle expliquent, dans une large mesure, la formation importante d'éthylène.

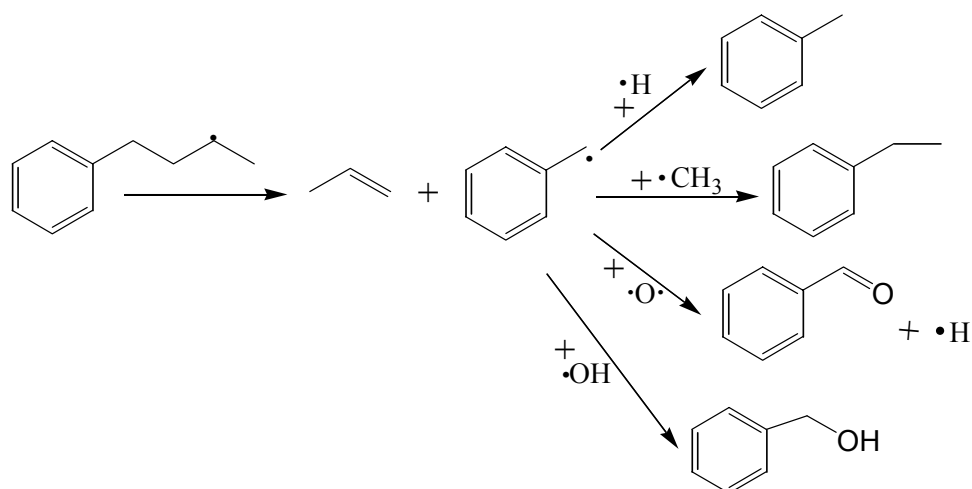
Le radical 4-phénylbut-2-yle se décompose principalement en buténylbenzène et atome d'hydrogène, en allylbenzène et radical méthyle ou en 1-butène et radical phényle :



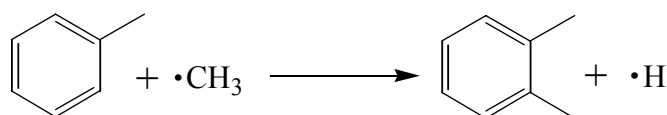
Cette dernière voie est la principale voie de formation du 1-butène. Les radicaux phényles sont une source de production importante du toluène, du benzène, du phénol et des radicaux phénoxy. Le phénoxy mène au phénol par combinaison avec les atomes d'hydrogène et dans une moindre mesure à l'anisole et au benzofurane par combinaison avec les radicaux méthyles et par l'addition d'acétylène respectivement :



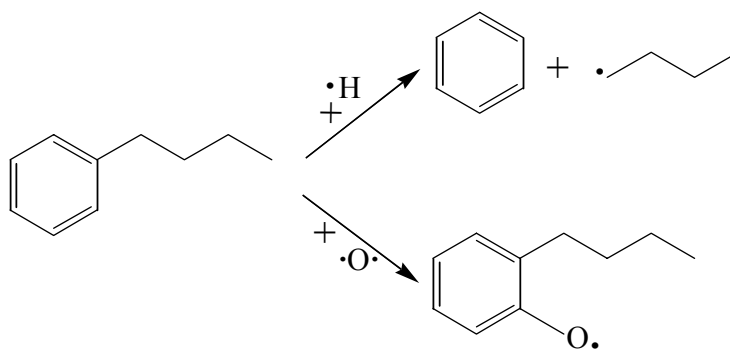
Enfin, les radicaux 4-phénylbut-3-yles sont presque totalement consommés pour produire du propène et des radicaux benzyles. Eux-même sont une source importante de production du toluène, du benzaldéhyde, de l'éthylbenzène et dans une moindre mesure de l'alcool benzylique :



La formation des xylènes découle du toluène par les ipso-additions des radicaux méthyles.



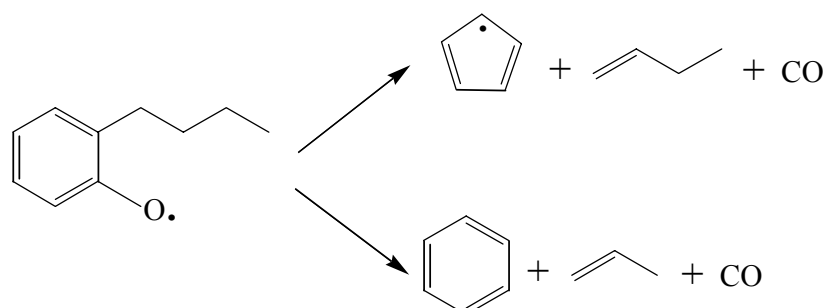
Il existe deux autres voies mineures de consommation du n-butylbenzène : les ipso-additions avec l'atome d'hydrogène et celles avec l'atome d'oxygène :



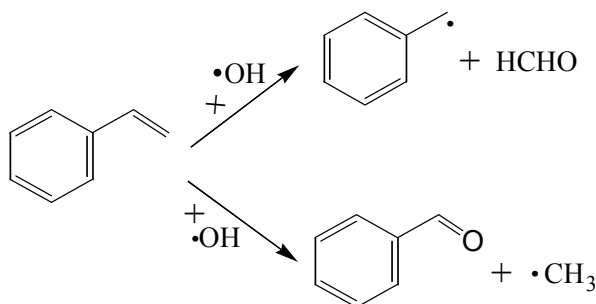
L'ipso-addition avec l'atome d'hydrogène (6% du flux de consommation) est la principale source de production du benzène. Les radicaux butyles sont également produits par l'ipso-addition du n-butylbenzène avec l'atome d'hydrogène. Leurs décompositions mènent à l'éthylène et aux radicaux éthyles et, dans une moindre mesure, au 1-butène par perte d'un atome d'hydrogène. Une très petite fraction d'entre eux se combine avec des atomes d'hydrogène pour donner le n-butane. Les radicaux éthyles représentent une source importante de production de

l'acétaldéhyde par réaction avec les atomes d'oxygène. Ils sont aussi une source de production importante d'éthanol par combinaison avec les radicaux OH.

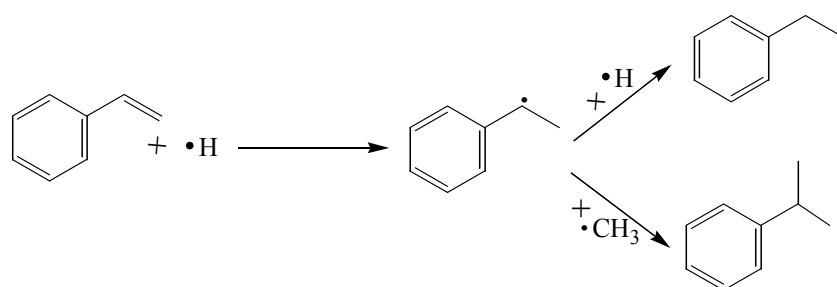
Les ipso-additions avec l'atome d'oxygène (3,7% du flux de consommation) conduisent soit au monoxyde de carbone, au radical cyclopentadiényle et au 1-butène, soit au propène, au benzène et au monoxyde de carbone :



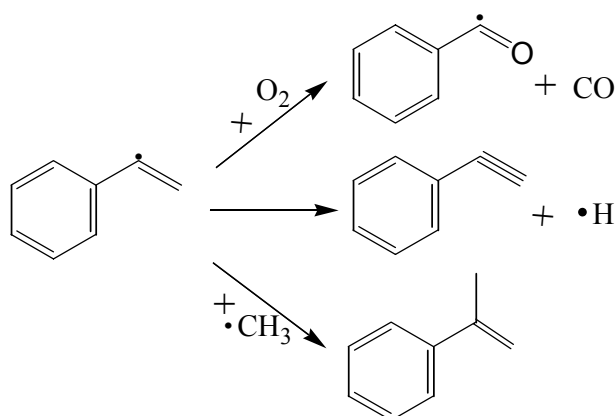
Le styrène réagit principalement par métathèses ou par additions des radicaux OH et H sur la double liaison de la chaîne alkyle. L'addition du radical OH sur le styrène est une source de production importante du formaldéhyde, des radicaux benzyles, du benzaldéhyde et des radicaux méthyles :



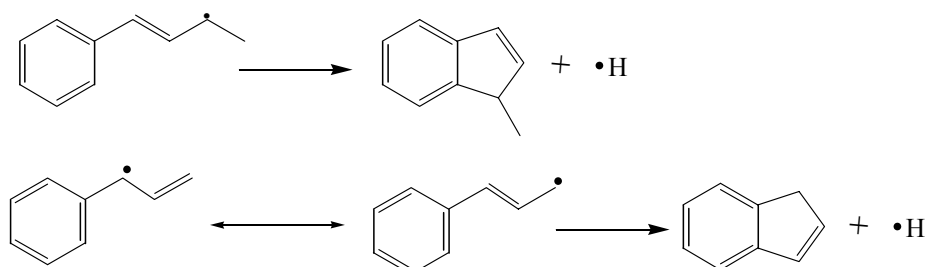
L'addition de H sur le styrène produit le radical stabilisé par résonance 2-phenyléth-2-yle. Les combinaisons avec H ou CH₃ mènent au cumène et à l'éthylbenzène :



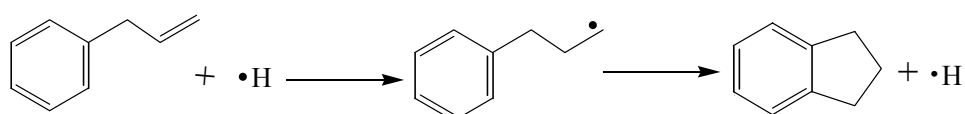
Les radicaux phénylvinyloxy, obtenus par perte d'un atome d'hydrogène du styrène, réagissent principalement avec les molécules de dioxygène pour donner le radical benzoyloxy stabilisé par résonance. Lui-même se décompose pour donner le radical phényle et le monoxyde de carbone. Les voies mineures de consommation des radicaux phénylvinyloxy mènent au phénylacétylène ou au méthylstyrène :



Les buténylbenzènes et l'allylbenzène réagissent principalement par métathèses pour donner des radicaux stabilisés par résonance. La cyclisation de ces radicaux conduit respectivement au 1-méthylindène et à l'indène :

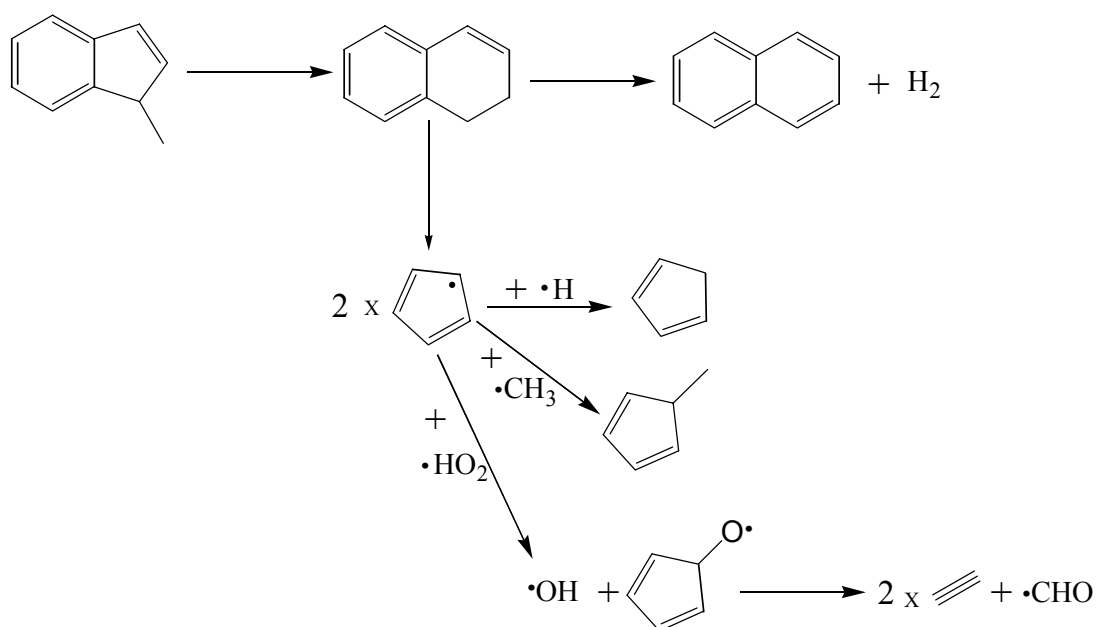


La cyclisation des radicaux alkyles et alkényles, formée par l'autre voie mineure de consommation des buténylbenzènes, conduit au dihydronaphtalène. La cyclisation des radicaux phénylpropyles, obtenue par addition de l'atome d'hydrogène sur l'allylbenzène, explique l'observation d'indane :

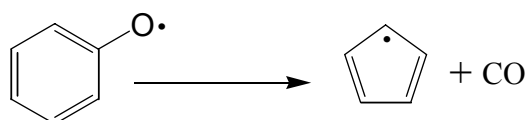


Le flux d'addition des atomes d'hydrogène sur l'allylbenzène est beaucoup moins important que celui des métathèses, ce qui explique la faible production d'indane par rapport à l'indène.

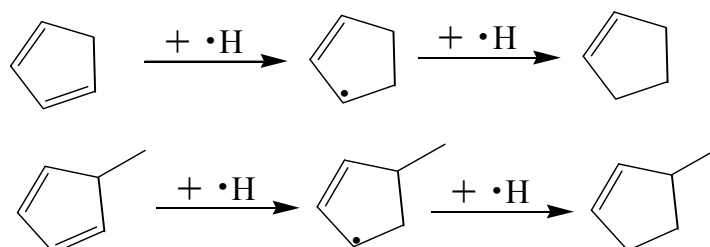
Les réactions du 1-méthylindène conduisent au dihydronaphtalène puis au naphtalène ou aux radicaux cyclopentadiényles stabilisés par résonance. Ces radicaux cycliques en C₅ mènent principalement au cyclopentadiène par combinaison avec les atomes d'hydrogène. Les radicaux cyclopentadiényles mènent aussi, dans une moindre mesure, au méthylcyclopentadiène par combinaison avec les radicaux méthyles et à l'acétylène par ouverture du cycle :



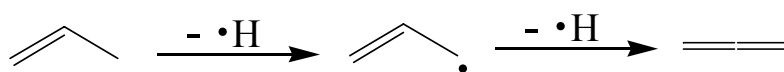
Une petite partie des radicaux cyclopentadiényles découle également de l'élimination CO des radicaux phénoxy :



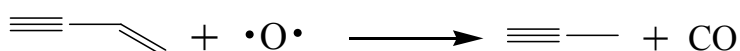
Le cyclopentène et le méthylcyclopentène dérivent, quant à eux, respectivement du cyclopentadiène et du méthylcyclopentadiène par addition d'un atome d'hydrogène suivie d'une combinaison avec le même atome :



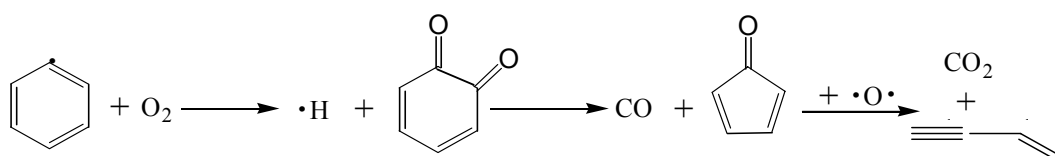
L'éthane, le propane et le méthanol sont formés par combinaison des radicaux méthyles avec respectivement eux-mêmes, les radicaux éthyles et les radicaux OH. Ceci explique pourquoi leurs formations n'aient pas beaucoup été affectées par la présence du n-butylbenzène. L'allène découle du propène par le biais de la formation du radical allyle stabilisé par résonance :



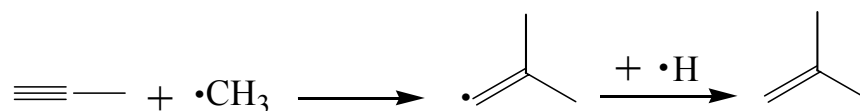
Le propyne est principalement formé par addition de l'atome d'oxygène sur le vinylacétylène :



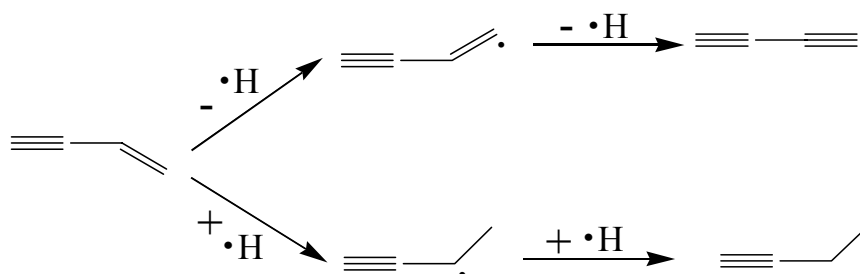
Le vinylacétylène est obtenu à partir de la cyclopentadiénone qui découle de la benzoquinone, un produit mineur de la réaction des radicaux phényles avec les molécules de dioxygène :



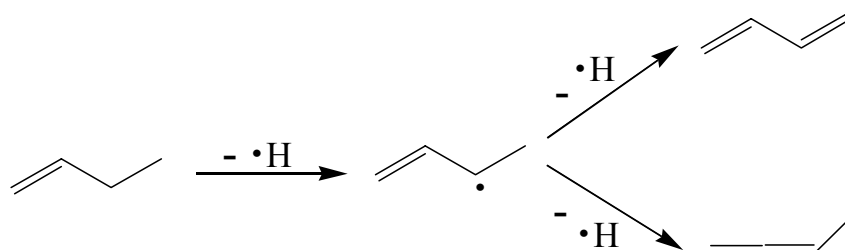
Les additions des radicaux méthyles sur le propyne conduisent aux radicaux iso-butyles dont la combinaison avec H est la principale source de production de l'iso-butène :



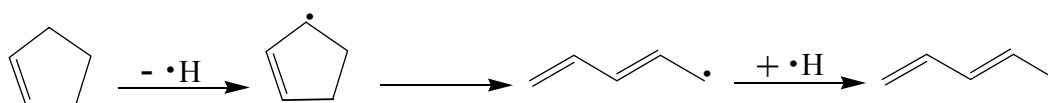
Le diacétylène et les butynes découlent du vinylacétylène par pertes ou additions successives d'un atome d'hydrogène :



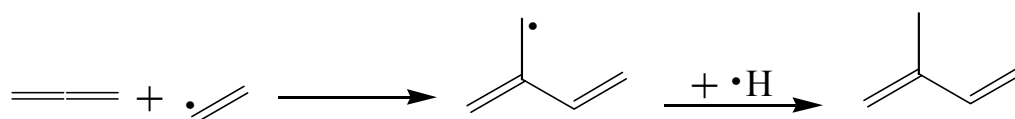
Le 1,2- et 1,3-butadiène sont obtenus à partir du radical 1-butèn-3-yle stabilisé par résonance lui-même produit par arrachage d'un atome d'hydrogène à partir du 1-butène :



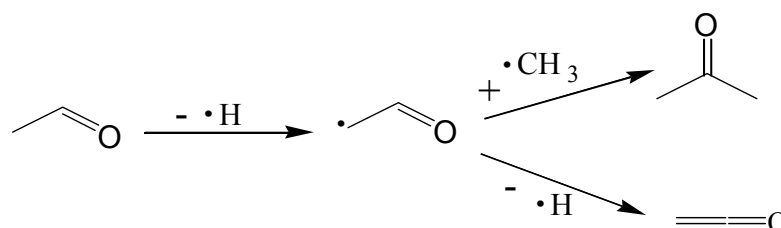
Le 1,3-pentadiène découle du cyclopentène après perte d'un atome d'hydrogène et ouverture du cycle :



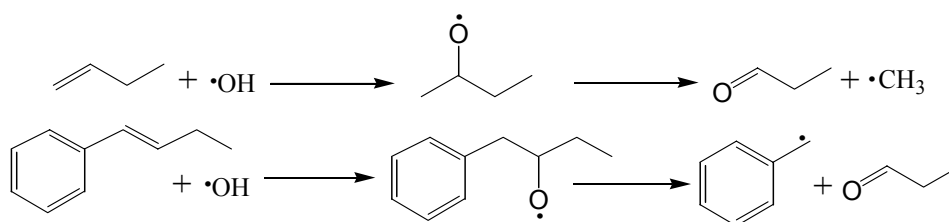
L'isoprène provient de l'addition des radicaux vinyles sur l'allène suivie d'une combinaison avec l'atome d'hydrogène :



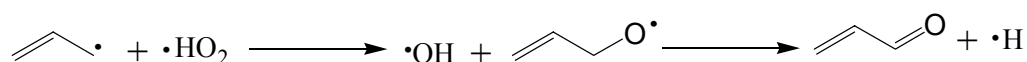
Le cétène et l'acétone découlent tous les deux du radical CH_3CO obtenu à partir de l'acétaldéhyde par perte d'un atome d'hydrogène :



Le propanal est produit par addition des radicaux OH sur le 1-butène ou sur les buténylbenzènes :



L'acroléine est, quant à elle, principalement obtenue par combinaison du radical allyle avec le radical hydroperoxyde :



IV.6 Conclusion

Cette étude présente de nouveaux résultats expérimentaux sur une flamme laminaire pauvre pré-mélangée de méthaneensemencée avec du n-butylbenzène. Elle présente, en outre, un nouveau mécanisme d'oxydation du n-butylbenzène mis au point pour la combustion des composés aromatiques substitués. Par ailleurs, cette molécule peut être considérée comme une molécule modèle d'une famille importante d'hydrocarbures dans la description d'un carburant Diesel.

Des profils de température ont été mesurés en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement. Les profils de fractions molaires ont été obtenus pour 55 espèces stables identifiées de C_0 à C_{10} comprenant les produits usuels en C_0 - C_2 de l'oxydation du méthane, 16 hydrocarbures en C_3 - C_5 , 7 composés oxygénés en C_1 - C_3 ainsi que 20 composés aromatiques : benzène, toluène, phénylacétylène, styrène, éthylbenzène, xylènes, allylbenzène, propylbenzène, cumène, méthylstyrènes, buténylbenzènes, indène, indane, naphtalène, phénol, benzaldéhyde, anisole, alcool benzylique, benzofurane et isomères du $C_{10}H_{10}$ (1-méthylindène, dihydronaphtalène et butadiénylbenzène). Plusieurs de ces espèces sont considérées comme des polluants toxiques tel que les composés oxygénés (acroléine, propanal, phénol...). Plusieurs de ces produits sont également reconnus comme des précurseurs de suies : c'est le cas de tous les composés aromatiques.

Dans l'ensemble, le modèle a permis de simuler correctement les profils de la plupart des produits mesurés en flamme, ainsi que ceux obtenus dans le réacteur à écoulement de Princeton (Brezinsky et al., 1986). Cependant, la simulation des profils de fraction molaire obtenus en flamme fait apparaître pour quatre espèces oxygénées, l'éthanol, le cétène, le phénol et le benzofurane un désaccord important (facteur 10 à 20) avec les résultats expérimentaux. La prédiction des profils de concentration des composés aromatiques bicycliques (indène, indane, naphtalène et benzofurane) pourrait être améliorée lorsqu'une meilleure connaissance de leur chimie sera disponible. Enfin, l'hypothèse de départ, sur laquelle le modèle a été construit, impliquant une attaque exclusive sur la chaîne alkyle et la très faible réactivité du noyau aromatique, est validée.

Ce travail a fait l'objet d'une publication dans le journal « *Combustion and Flame* ».

CHAPITRE V :
ETUDE DE L'OXYDATION DU
n-PROPYLCYCLOHEXANE EN FLAMME
LAMINAIRE PAUVRE DE PRE-MELANGE

L'objectif premier de ce travail était d'étudier expérimentalement la structure d'une flamme plate laminaire pré-mélangée de méthane dopée par du n-propylcyclohexane. Cette étude a été menée en flamme pauvre à une richesse de 0,68 proche de la richesse de la flamme de n-butylbenzène étudiée (en effet, d'un point de vue expérimental il a été difficile d'arriver à imposer exactement la richesse souhaitée de 0,74). Le second objectif de cette étude était d'utiliser les résultats expérimentaux obtenus en flamme pour tester à haute température un nouveau mécanisme d'oxydation du n-propylcyclohexane généré automatiquement à l'aide du logiciel EXGAS, puis corrigé manuellement, en se basant sur l'expérience acquise dans la génération automatique de modèles d'alcane (Buda et al., 2005), d'alcènes (Heyberger et al., 2002, Touchard et al., 2005-a, 2005-b) et de cycloalcane (Buda et al., 2006, Sirjean et al., 2007).

V.1 Conditions opératoires et analyses

Une flamme plate laminaire pré-mélangée a été stabilisée sur un brûleur Mac-Kenna à 6,7 kPa (50 Torr). Le débit et la vitesse du flux gazeux à la sortie du brûleur sont respectivement de 5,44 L/min et 49,2 cm/s à 333 K. Le mélange gazeux contient 7,1% (molaire) de méthane, 36,8% de dioxygène et 0,81% de n-propylcyclohexane correspondant à une richesse de 0,68 et un rapport $n\text{-C}_9\text{H}_{18}/\text{CH}_4$ de 11,4%. Le méthane utilisé a été fourni par Alphagaz-Air Liquide avec une pureté de 99,95%, le dioxygène et l'argon ont été fournis par Messer avec une pureté de 99,5% et 99,995% respectivement et le n-propylcyclohexane liquide a été fourni par Sigma-Aldrich avec une pureté supérieure à 99%. Une analyse du produit pur par chromatographie en phase gazeuse n'a permis de détecter aucune impureté présente en quantité notable.

Le tableau V-1 présente les conditions opératoires de la flamme de méthaneensemencée avec le n-propylcyclohexane.

Tableau V-1 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la flamme de méthaneensemencée au n-propylcyclohexane.

	P (Torr)	Q_{CH_4} TPN (L/min)	$Q_{\text{C}_9\text{H}_{18}}$ TPN (L/min)	Q_{O_2} TPN (L/min)	Q_{Ar} TPN (L/min)	Vitesse des gaz TPN (cm/s)	Rapport $\text{C}_9\text{H}_{18}/\text{CH}_4$	Rapport C/O	Dilution	Richesse
Flamme de n-propylcyclohexane	50	0,385	0,044 $\pm 0,002$	2,00	3,00	40,3	11,4% $\pm 0,5\%$	19,6% $\pm 0,5\%$	60%	0,68 $\pm 0,02$

Le dispositif expérimental de la flamme plate utilisé pour l'étude de l'oxydation du n-propylcyclohexane ainsi que les techniques d'analyses associées ont préalablement été décrits dans le chapitre II (§ II.2 et II.3).

La figure V-1 présente un chromatogramme type obtenu avec la colonne HP-1 utilisée uniquement pour identifier les composés lourds de l'oxydation du n-propylcyclohexane. Le benzène, le 1,3-cyclohexadiène, le cyclohexène et le méthylèncyclohexane sont les seuls composés lourds majoritaires identifiés lors de l'oxydation en flamme et en mélange pauvre du n-propylcyclohexane. Ces produits étant en outre détectables et quantifiables sur la colonne HP-Plot Q, celle-ci a été la seule colonne utilisée pour la quantification des hydrocarbures à plus de 3 atomes de carbone. Le toluène et le 1,4-cyclohexadiène ont été détectés et identifiés sur la colonne HP-1 mais n'ont pas été quantifiés.

La figure V-2 présente, elle, un chromatogramme type obtenu avec la colonne HP-Plot Q. Il est utile de rappeler que cette colonne est particulièrement adaptée à la séparation des composés légers allant de C₃ à C₅ et qu'elle peut, en outre, être utilisée jusqu'aux composés en C₆-C₇. Le n-propylcyclohexane (temps de rétention=50,2 min) a aussi été quantifié sur la colonne HP-Plot Q. Les espèces identifiées et quantifiées jusqu'aux C₅ sont les mêmes que celles identifiées et quantifiées lors de l'oxydation du n-butylbenzène (sauf pour le 1-pentène). Le cyclopentadiène est probablement un produit mineur de l'oxydation du n-propylcyclohexane mais n'a pas pu être quantifié car son pic est masqué par celui plus important du 1-pentène. Il est à noter, comme le montre la figure V-2, qu'un certain nombre de produits mineurs de l'oxydation du n-propylcyclohexane représentés par une série de petits pics n'ont pas pu être identifiés.

V.2 Résultats expérimentaux

Les profils de température ont été mesurés en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement. Les profils de fractions molaires ont été obtenus pour 38 espèces stables identifiées de C_0 à C_9 dont 7 composés oxygénés et un composé aromatique : le benzène.

La figure V-3 présente les profils de température expérimentaux obtenus en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement. En absence de sonde, les plus faibles températures mesurées au plus près du brûleur sont de l'ordre de 1200 K. Les températures les plus élevées ont été mesurées au niveau des gaz brûlés à partir de 4 mm au-dessus du brûleur et sont de l'ordre de 2000 K. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène à une richesse de 0,74 montre que les profils de température sont très proches.

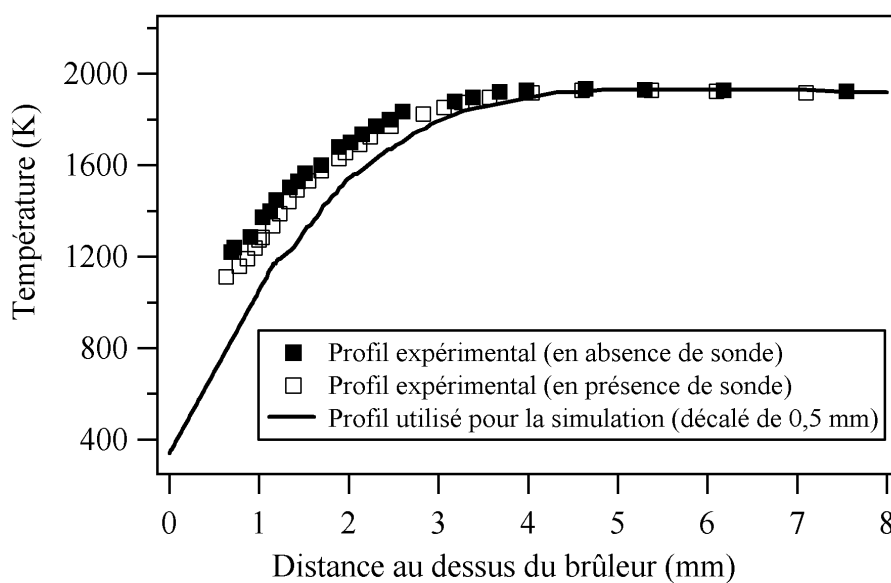


Figure V-3 : Profils de température mesurés en l'absence (symboles pleins) et en présence (symboles vides) de la sonde de prélèvement. Le profil de température moyen (trait continu) est le profil utilisé pour la simulation numérique avec un décalage de 0,5 mm par rapport au brûleur.

Pour l'ensemble des figures qui suivront, les symboles représentent les résultats expérimentaux et les lignes continues représentent les résultats de simulation. Pour les figures V-4 à V-9 et la figure V-11, les lignes continues correspondent à la simulation de la flamme de méthane ensemencée de n-propylcyclohexane et les lignes discontinues à la simulation d'une flamme de méthane pure à une richesse équivalente de 0,68.

La figure V-4 présente les profils de fraction molaire des deux combustibles (méthane et n-propylcyclohexane). Elle montre que le n-propylcyclohexane (fig. V-4b) est totalement consommé à proximité du brûleur (à 1,5 mm du brûleur) alors que le méthane (fig. V-4a) n'est lui entièrement consommé qu'au bout de 2,5 mm du brûleur. Rappelons que dans la flamme de n-butylbenzène, le n-butylbenzène et le méthane sont eux aussi entièrement consommés aux mêmes distances. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre des fractions initiales en hydrocarbure lourd différentes (9000 ppm pour le n-butylbenzène et 8000 ppm pour le n-propylcyclohexane). Cette différence est par ailleurs légèrement amplifiée par les nombres d'atomes de carbone respectifs (10 et 9).

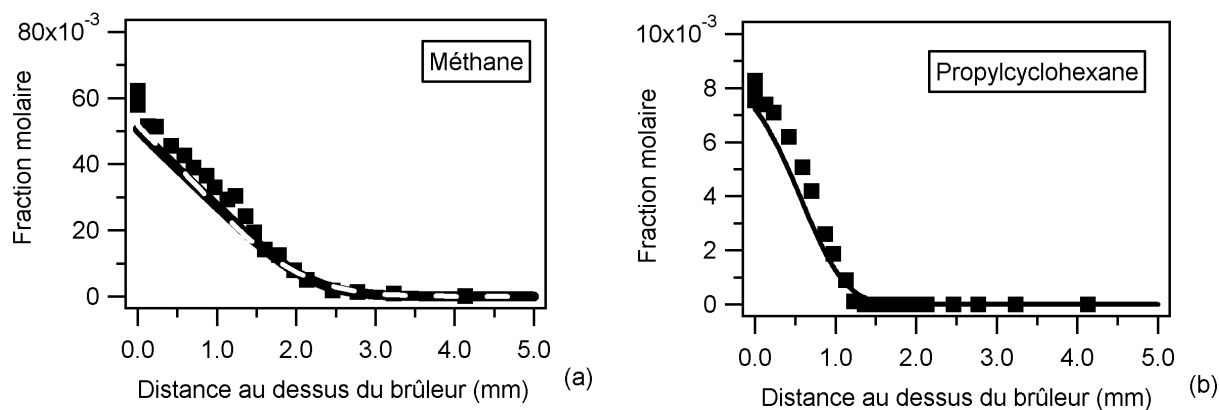


Figure V-4 : Profils de fraction molaire du méthane et du n-propylcyclohexane.

Les figures V-5 et V-6 présentent les profils de fraction molaire du dioxygène (fig. V-5a), du dihydrogène (fig. V-6a), de l'eau (fig. V-5b) et des principales espèces en C₀-C₂ impliquées dans la combustion du méthane (CO, CO₂ et C₂). La fraction molaire de l'eau a été obtenue par un bilan de matière sur l'oxygène. Dans cette flamme pauvre, les profils de concentration du monoxyde de carbone (fig. V-5c) et du dihydrogène (fig. V-6a) affichent un maximum marqué à 2 mm de hauteur. Les principaux produits finals sont, dans une large mesure, le dioxyde de carbone (fig. V-5d) et l'eau (fig. V-5b). L'éthylène (fig. V-6c) est la plus abondante des espèces intermédiaires et sa concentration maximale (4000 ppm) est atteinte à proximité du brûleur à environ 1,1 mm. Les profils de fraction molaire de l'éthane (fig. IV-6d) et de l'acétylène (fig. IV-6b) atteignent respectivement leur maximum à 1,3 mm et 1,5 mm au brûleur. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que les mêmes quantités en H₂O, H₂, CO et CO₂ ont été formées. En revanche, il est à noter que la flamme de n-propylcyclohexane produit deux fois plus d'éthylène et d'éthane et 1,2 fois plus d'acétylène que la flamme de n-butylbenzène. Ceci montre dans quelle mesure la décomposition du n-propylcyclohexane est une source importante de production d'éthylène.

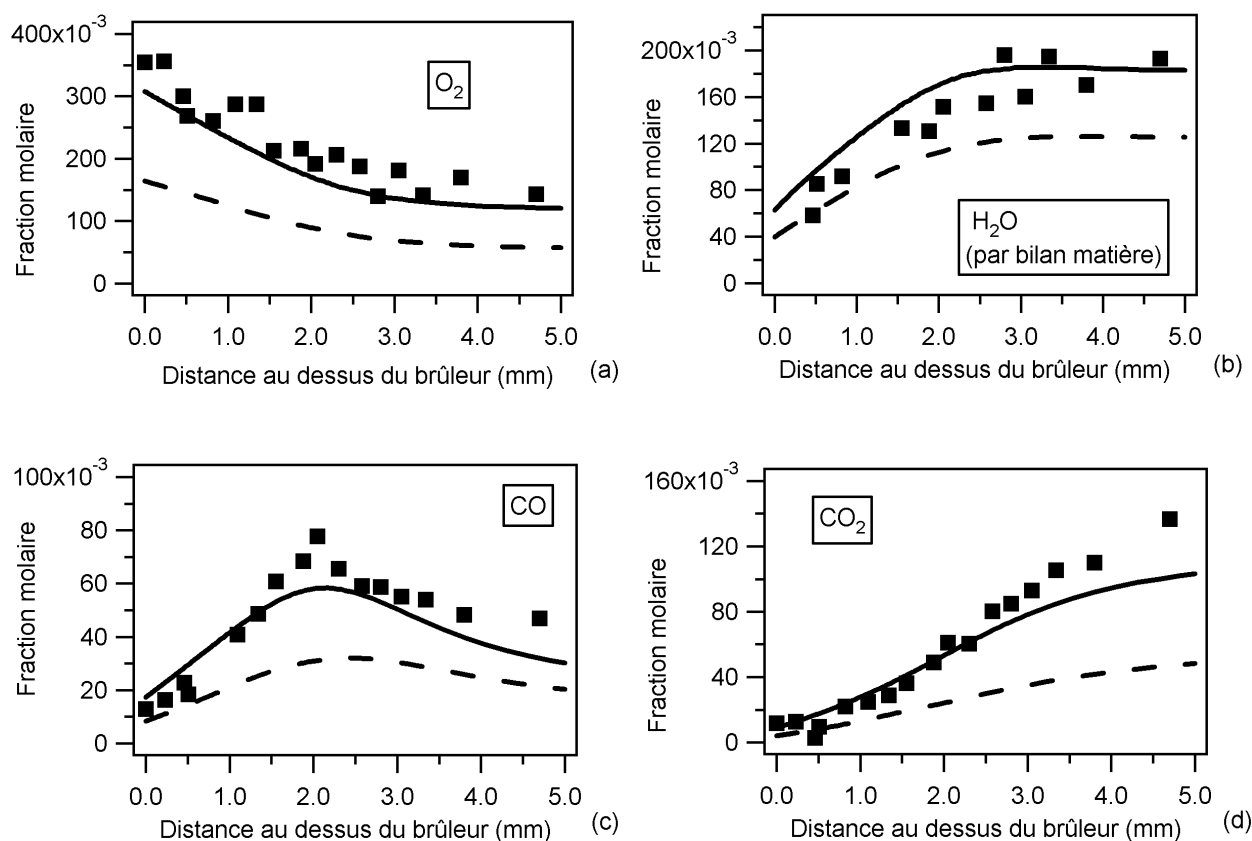


Figure V-5 : Profils de fraction molaire du dioxygène, de l'eau et des oxydes de carbone.

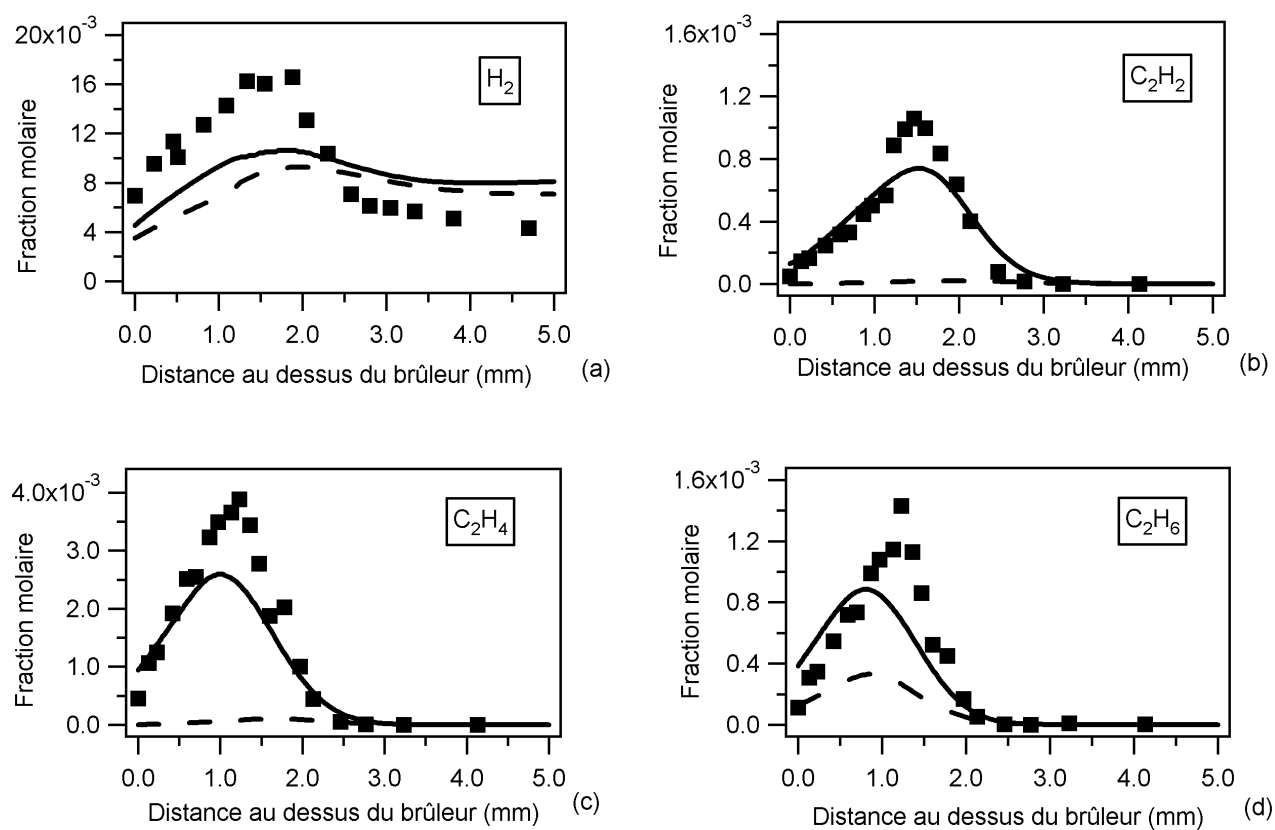


Figure V-6 : Profils de fraction molaire du dihydrogène et des espèces intermédiaires en C_2 .

La figure V-7 présente les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C_3 . Le propène (fig. V-7c) et le propane (fig. V-7d) sont formés en premier et présentent un maximum à 1,1 mm du brûleur. L'allène (fig. IV-7b) et le propyne (fig. IV-7a) affichent, eux, un maximum à 1,25 mm du brûleur. Le propène est l'un des produits majeurs de l'oxydation du n-propylcyclohexane en flamme et sa concentration maximale atteint 1300 ppm. Sa concentration est dix fois plus importante que celle du propane, 20 fois plus importante que celle du propyne et 30 fois plus importante que celle de l'allène. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que le propyne et l'allène sont produits en quantités équivalentes dans les deux flammes mais que les concentrations du propène et du propane sont deux fois plus importantes dans la flamme de n-propylcyclohexane.

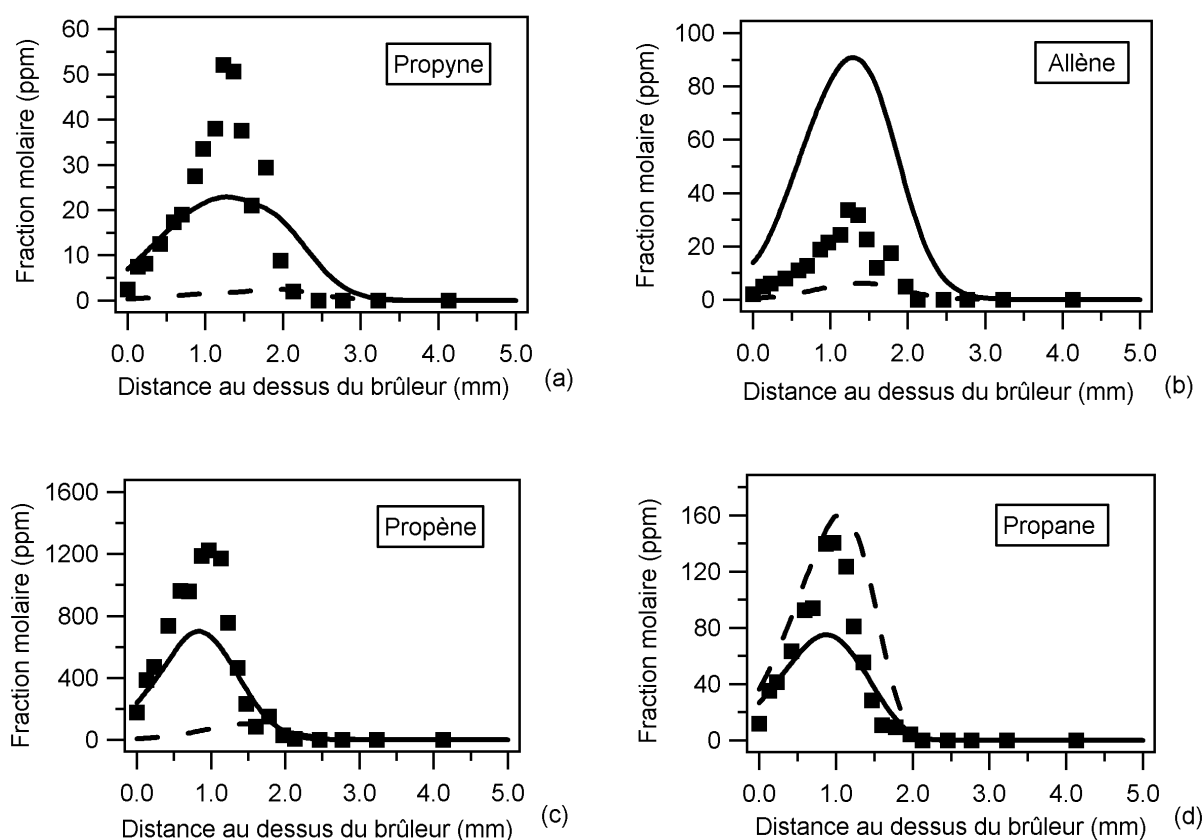


Figure V-7 : Profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C_3 .

Les figures V-8 et V-9 présentent les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C₄. Les butadiènes (fig. V-8a et V-8b), les butènes (fig. V-8c et V-8d), le 1-butyne (fig. V-9c) et le n-butane (fig. V-9e) sont produits en premier et atteignent leurs concentrations maximales à environ 1,1 mm du brûleur. Les profils de concentration du diacétylène (fig. V-9a), du vinylacétylène (fig. V-9b) et du 2-butyne (fig. V-9d) affichent, quant à eux, leurs maxima à 1,5 mm du brûleur. Le 1,3-butadiène, le 1-butène et l'iso-butène sont les composés C₄ majoritaires avec un maximum de concentration de l'ordre de 400, 200 et 90 ppm respectivement. Les butynes et le diacétylène sont, quant à eux, présents en très faible quantité (< 5 ppm). Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que les butadiènes et les butènes sont 5 fois plus produits dans la flamme de n-propylcyclohexane que dans la flamme de n-butylbenzène. En revanche, les concentrations du vinylacétylène et du diacétylène sont plus importantes d'un facteur environ 4 dans la flamme de n-butylbenzène que dans la flamme de n-propylcyclohexane. Les butynes sont, quant à eux, produits en quantités équivalentes dans les deux flammes alors que le n-butane est 2 fois plus produit dans la flamme de n-propylcyclohexane.

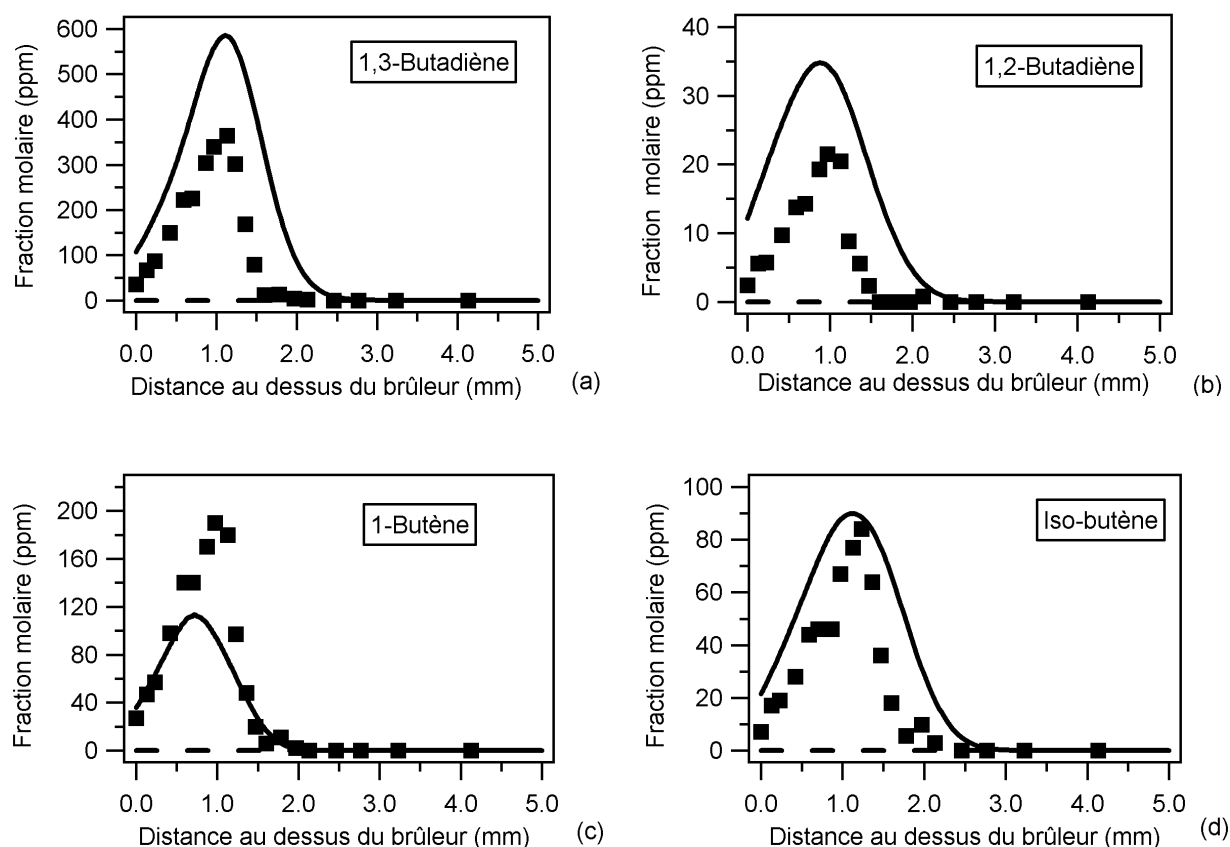


Figure V-8 : Profils de fraction molaire des butadiènes et des butènes.

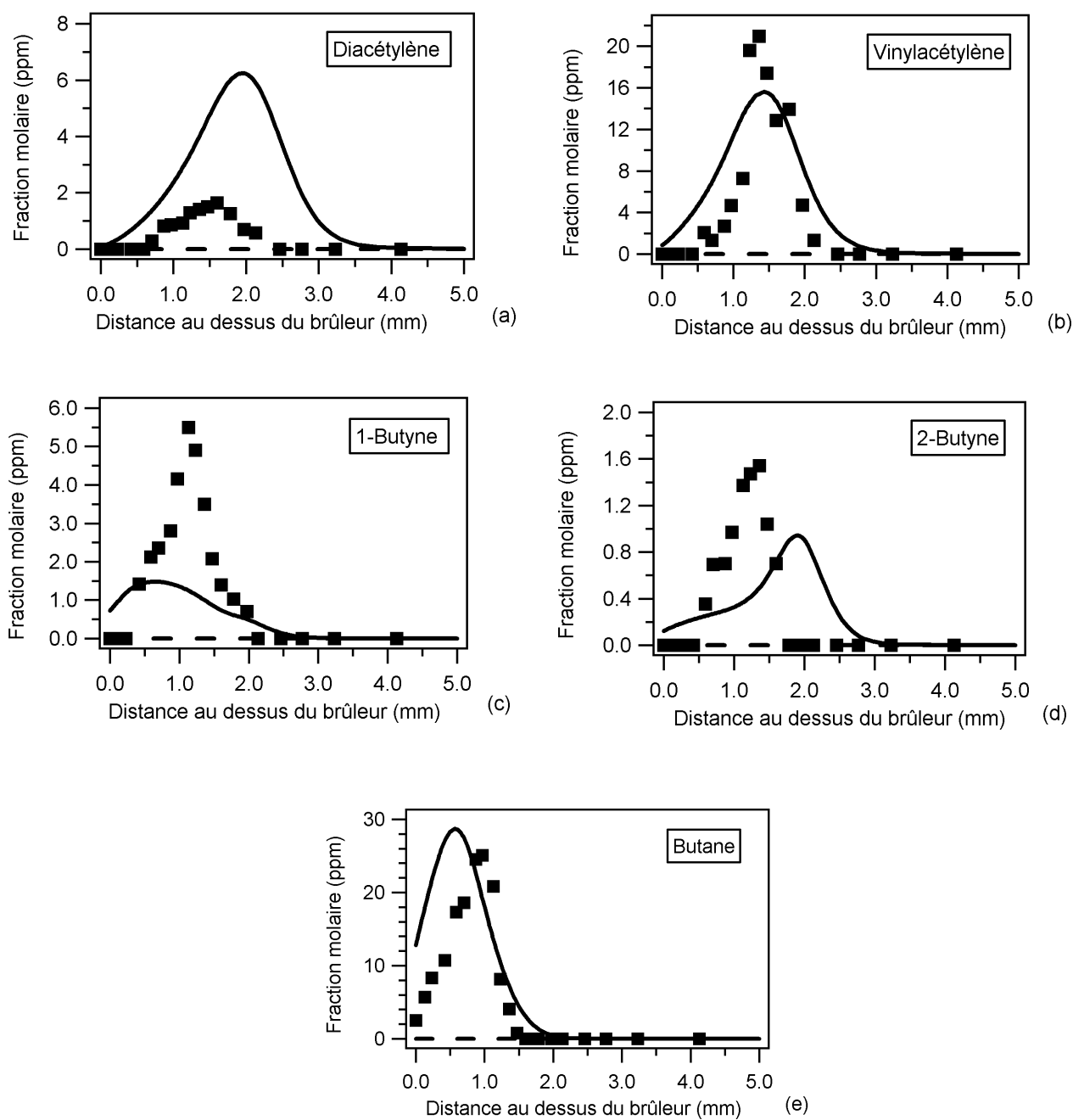


Figure V-9 : Profils de fraction molaire du diacétylène, du vinylacétylène, des butynes et du n-butane.

La figure V-10 présente les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C_5 . Ceux-ci atteignent leur maximum de concentration à 1,1 mm du brûleur. Ces quatre espèces sont présentes en quantités importantes et relativement équivalentes avec des pics de concentration de l'ordre de 80 à 100 ppm. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que le 1-pentène qui est un produit important de la flamme de n-propylcyclohexane, n'est pas produit dans la flamme de n-butylbenzène. En revanche, contrairement à la flamme de n-butylbenzène où le cyclopentadiène est un produit important, celui-ci n'a pas été quantifié dans la flamme de n-propylcyclohexane en raison de sa faible concentration. Pour le reste des C_5 : pentadiènes, isoprène et cyclopentène, leurs concentration sont 10 fois plus importantes en moyenne dans la flamme de n-propylcyclohexane que dans la flamme de n-butylbenzène.

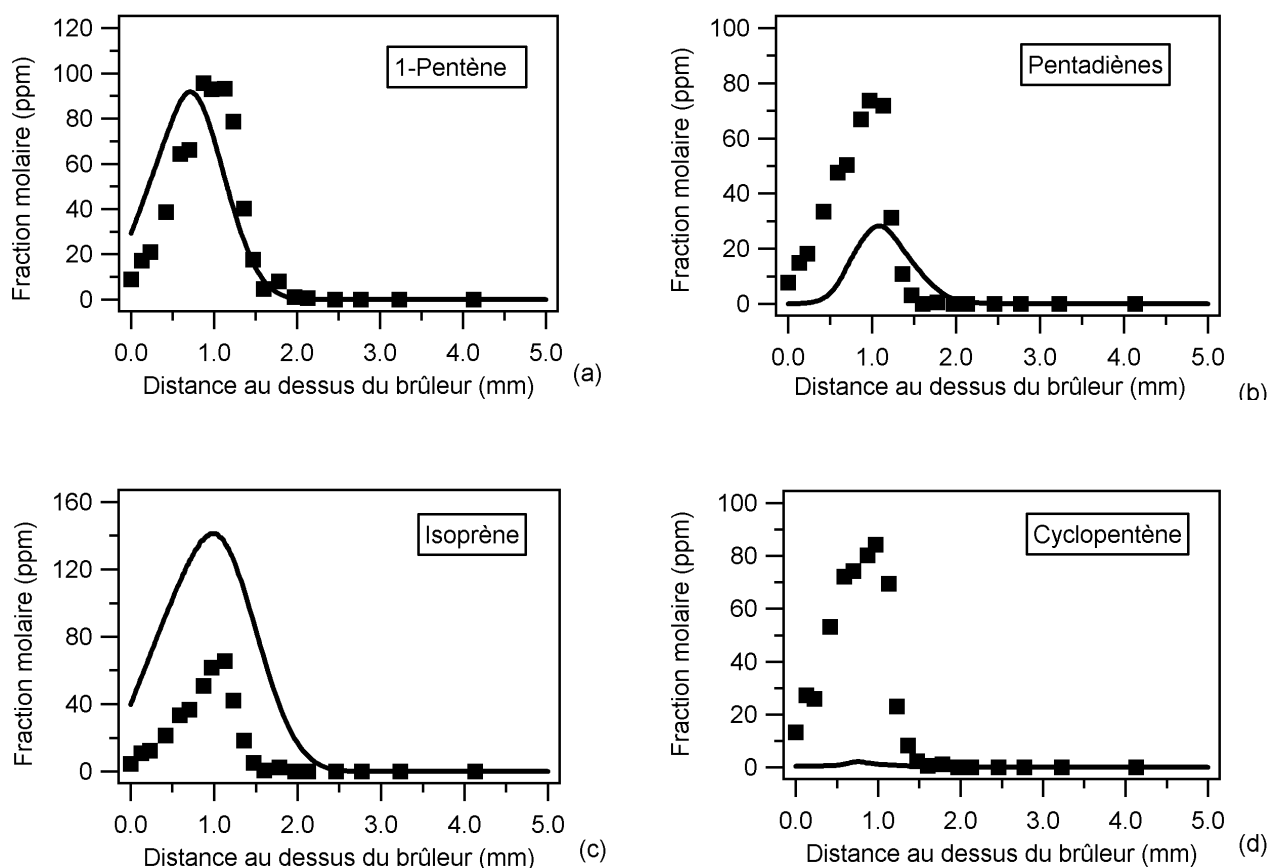


Figure V-10 : Profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C_5

La figure V-11 affiche les profils de fraction molaire des espèces oxygénées. Le méthanol (fig. V-11a), le cétène (fig. V-11b), l'acétaldéhyde (fig. V-11c), l'éthanol (fig. V-11d) et le propanal (fig. V-11f) sont des produits intermédiaires de la combustion du méthane. Ils sont produits très rapidement et atteignent leur concentration maximale à 1,1 mm du brûleur. Le profil de concentration de l'acroléine (fig. V-11e) affiche lui-aussi un maximum à 1,1 mm du brûleur. Les espèces les plus abondantes sont le méthanol et l'acétaldéhyde avec des pics de concentrations de 350 et 450 ppm respectivement. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que tous ces composés oxygénés sont nettement plus produits (facteur 1,5 à 2 en moyenne) dans la flamme de n-propylcyclohexane que dans celle de n-butylbenzène.

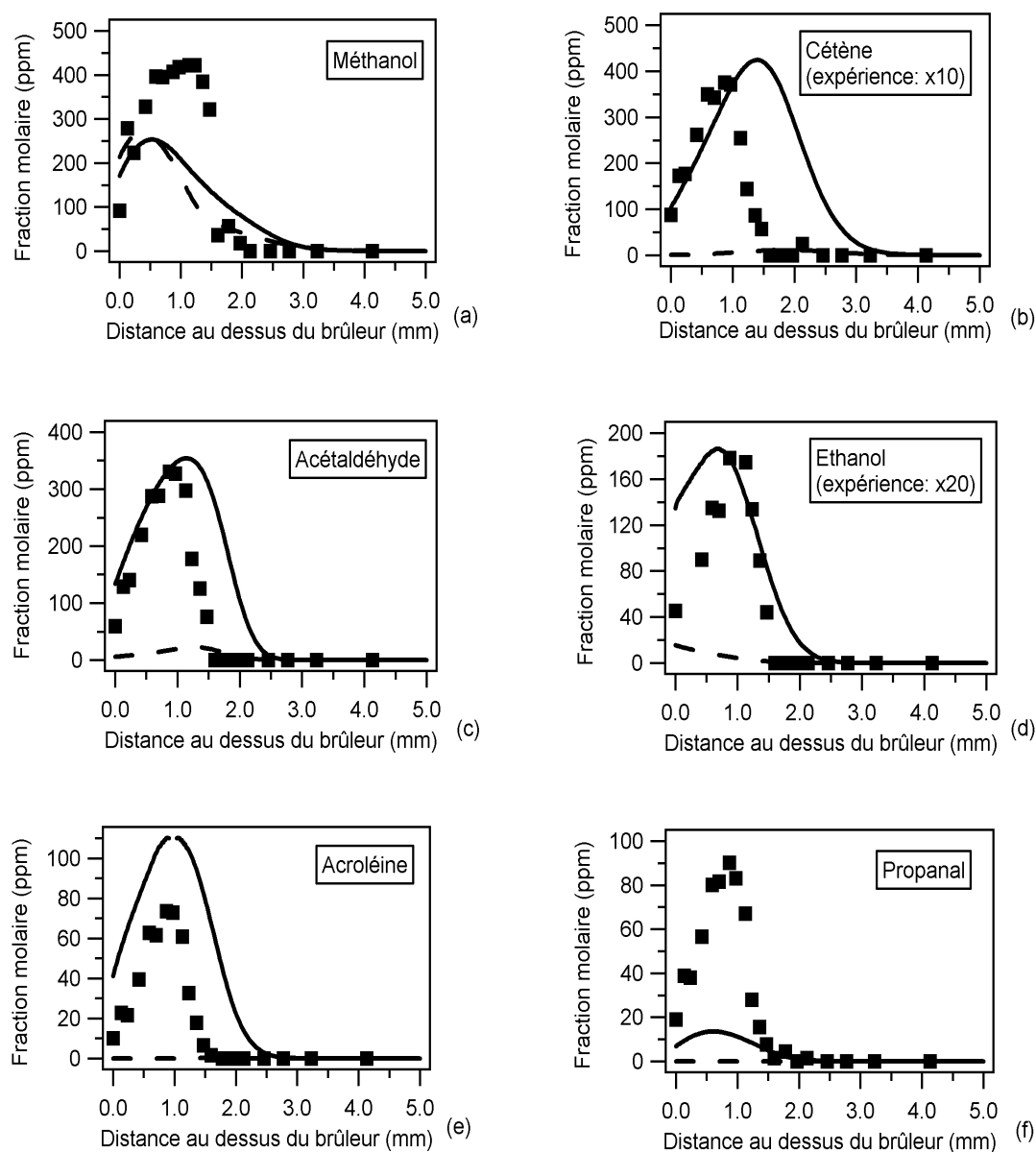


Figure V-11 : Profils de fraction molaire des espèces oxygénées.

La figure V-12 présente les profils de fraction molaire du méthylèncyclohexane (fig. V-12a) et des composés menant au premier noyau aromatique : cyclohexène (fig. V-12b), 1,3-cyclohexadiène (fig. V-12c) et benzène (fig. V-12d). Le méthylèncyclohexane et le cyclohexène sont formés en premier avec un maximum de concentration atteint à environ 0,8 mm. Ils sont suivis du 1,3-cyclohexadiène dont le maximum de concentration est atteint à 1,1 mm du brûleur. Le benzène est formé tardivement avec un pic de concentration atteint à environ 1,3 mm du brûleur. L'espèce la plus abondante est le cyclohexène avec un pic de concentration de 450 ppm puis, dans une moindre mesure, le méthylèncyclohexane et le benzène avec des pics de concentration de 200 ppm. Le 1,3-cyclohexadiène est présent en plus faible quantité avec un pic de concentration de 60 ppm. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que la flamme de n-propylcyclohexane ne produit pas de composés aromatiques en dehors du benzène. Celui-ci est par ailleurs 4 fois moins produit dans la flamme de n-propylcyclohexane que dans la flamme de n-butylbenzène.

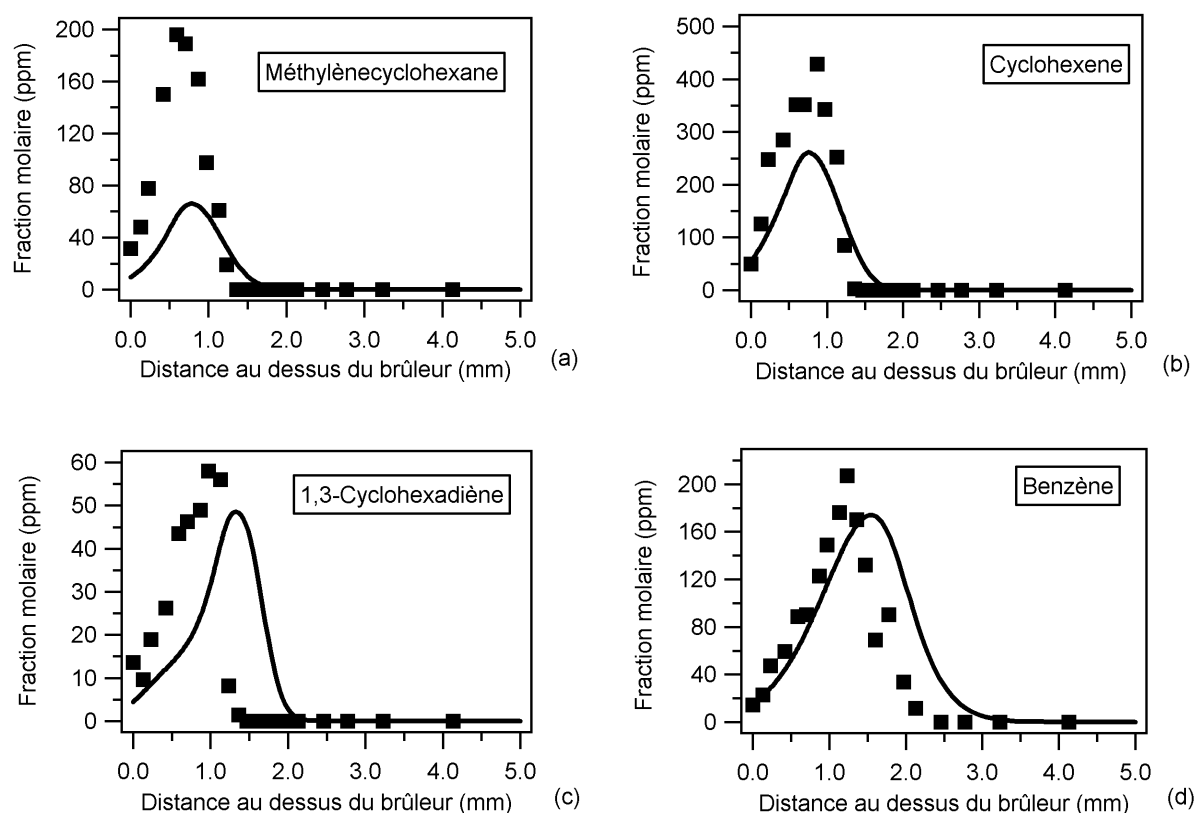


Figure V-12 : Profils de fraction molaire des espèces intermédiaires cycliques.

V.3 Génération du mécanisme d'oxydation à l'aide d'EXGAS

Le système EXGAS, développé par Warth (1999), permet de générer des modèles d'oxydation détaillés d'hydrocarbures (alcane, alcène, éthers, esters...). Le mécanisme produit comprend toutes les réactions qui correspondent aux règles chimiques choisies par l'utilisateur : amorçages, métathèses, additions, isomérisations, β -scissions, oxydations, décomposition en éthers cycliques, combinaisons... Le mécanisme est écrit sous le format de la bibliothèque CHEMKIN (Kee et al., 1993) et comprend toutes les données cinétiques et thermodynamiques des espèces prises en compte.

D'après la littérature (voir § I.3), les réactions élémentaires qui régissent l'oxydation des alkylcyclohexanes sont les mêmes que celles qui régissent l'oxydation des alcanes (Walker and Morley, 1997). Par conséquent, il a été possible de générer partiellement à l'aide d'une version améliorée du logiciel EXGAS un premier modèle d'oxydation du n-propylcyclohexane à haute température. Cela a été rendu d'autant plus facile qu'EXGAS avait déjà été étendu au cyclohexane et au cyclopentane (Buda et al., 2006, Sirjean et al., 2007). Néanmoins, il a été nécessaire de définir de nouvelles corrélations pour l'estimation des constantes cinétiques afin de prendre en compte l'ouverture du cycle et ses interactions avec la chaîne alkyle. Par ailleurs, la taille du mécanisme généré par EXGAS étant incompatible avec le module de calcul sur flamme (PREMIX), il a été nécessaire de réduire manuellement celui-ci afin de le rendre compatible avec la simulation.

Ce travail de modélisation, toujours en cours, a été effectué par Richard PORTER, post-doctorant au DCPR durant l'année 2007/2008, parallèlement à mon étude expérimentale. Une brève description du modèle développé et utilisé pour nos simulations en flamme est proposée dans ce chapitre.

V.3.1 Description du mécanisme généré

Le mécanisme d'oxydation généré par EXGAS pour le n-propylcyclohexane à haute température se décompose en trois parties :

- 1) Une base de réaction C₀-C₆ qui elle-même se décompose en trois parties :

✓ La base de réactions C₀-C₂ de Barbé et al. (1995) comprenant toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces qui contiennent au plus 2 atomes de carbone. Cette base peut-être ajoutée à tout mécanisme généré.

✓ La base de réactions C₃-C₅ de Fournet et al. (1999) rendant compte de la formation des premiers noyaux aromatiques à partir des hydrocarbures insaturés. Cette base est ajoutée automatiquement à tout mécanisme généré à haute température.

✓ Les sous-mécanismes d'oxydation du benzène (Da Costa et al., 2003) et du toluène (Bounaceur et al., 2005) permettant de rendre compte de la consommation de ces deux molécules aromatiques.

2) Un mécanisme primaire détaillé de consommation des réactifs incluant uniquement des réactions élémentaires. Les réactions primaires sont celles qui font réagir le réactif de départ et les radicaux qui en sont issus. Les réactifs et radicaux primaires sont soumis aux règles de génération choisies par l'utilisateur puis toutes les réactions élémentaires possibles sont écrites. Dans le cas de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane, les processus générés sont : les amorçages unimoléculaires par rupture des liaisons C-C ou C-H, les amorçages bimoléculaires avec l'oxygène, les décompositions des radicaux alkyles et alkényles par β -scissions, les oxydations des radicaux alkyles et alkényles avec le dioxygène, les isomérisations des radicaux alkyles et alkényles passant par un état de transition cyclique, les métathèses des atomes d'hydrogène alkyliques par des petits radicaux (H, O, OH, HO₂, CH₃...) et les combinaisons de petits radicaux. Les produits primaires stables formés sont globalisés, à savoir que les différents isomères de même formule brute et possédant les mêmes groupements fonctionnels sont écrits sous une forme unique. Il est important de noter que toutes les réactions des radicaux alkényles obtenus par ouverture du cycle lors de la décomposition d'un radical cycloalkyle sont générés automatiquement par EXGAS suivant les règles définies par Heyberger et al. (2002) et Touchard (2005-c). Pour limiter le nombre de ces réactions, qui composent la majeure partie du mécanisme primaire, seules les isomérisations des radicaux alkényles passant par un cycle de transition à 6 atomes ont été considérées, alors que pour les radicaux alkyles les isomérisations passant par des cycles de transition de 5 à 8 atomes ont été pris en compte.

3) Un mécanisme secondaire de consommation des produits primaires globalisés. Les réactions mises en jeu sont des réactions globales, et non plus élémentaires, de dégradation

des produits primaires pour donner de petites espèces contenues dans la base C₀-C₆ ou des radicaux présents dans le mécanisme primaire. Le système EXGAS considère que la vitesse des réactions globales est celle du premier processus élémentaire mis en jeu. La globalisation du mécanisme secondaire permet de limiter la taille du mécanisme afin de garder des dimensions compatibles avec les simulations.

Les données thermodynamiques de toutes les espèces sont calculées par le logiciel THERGAS (Muller et al., 1995) intégré à EXGAS.

Les données cinétiques des réactions proviennent :

- ✓ soit directement de la littérature,
- ✓ soit sont estimées à partir des corrélations proposées pour les alcanes et les alcènes par Buda et al. (2005), Heyberger et al. (2002) et Touchard et al. (2005-a, 2005-b),
- ✓ soit calculées dans le cas des isomérisations, combinaisons de radicaux libres et amorçages unimoléculaires par le logiciel KINGAS (Bloch-Michel, 1995) intégré à EXGAS.

V.3.2 Mécanisme primaire et données spécifiques au n-propylcyclohexane

La modélisation de l'oxydation du n-propylcyclohexane a nécessité la définition de nouvelles corrélations pour l'estimation de certaines constantes cinétiques, en particulier, celles des réactions rendant compte de l'ouverture du cycle et de ses interactions avec la chaîne alkyle. Ces réactions ont uniquement été traitées dans le mécanisme primaire. Le reste du mécanisme primaire traite des espèces linéaires obtenues après ouverture du cycle et pour lesquelles les règles de décomposition des radicaux alkényles ont été appliquées (Heyberger et al., 2002, Touchard, 2005-c)

Le tableau V-2 présente les réactions d'oxydation du n-propylcyclohexane (amorçages unimoléculaires, amorçages bimoléculaires et métathèses) et des radicaux cycliques qui en sont issus (isomérisations, β -scissions et oxydations avec O₂). Dans le cas des métathèses, seules les réactions avec les radicaux H, O, OH, HO₂ et CH₃ sont présentées dans ce tableau. Le tableau V-3 présente les noms, les structures chimiques et les enthalpies de formation des composés cycliques impliqués dans le mécanisme primaire du n-propylcyclohexane.

Les constantes cinétiques sont données sous la forme : $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$ en cc, mol, s, kcal.

Tableau V-2 : Réactions d'oxydation du n-propylcyclohexane et des radicaux propylcyclohexyles (A, E_a en cc, mol, s, kcal)

Réactions	A	n	E _a	No
Réactions du n-propylcyclohexane				
<i>Amorçages unimoléculaires par rupture d'une liaison C-H ou C-C sur la chaîne alkyle</i>				
RC1-C ₉ H ₁₇ #6+H $\rightleftharpoons$ propylcyclohexane	1,0x10 ¹⁴	0,0	0,0	(1)
RC2-C ₉ H ₁₇ #6+H $\rightleftharpoons$ propylcyclohexane	1,0x10 ¹⁴	0,0	0,0	(2)
RC3-C ₉ H ₁₇ #6+H $\rightleftharpoons$ propylcyclohexane	1,0x10 ¹⁴	0,0	0,0	(3)
RC-C ₆ H ₁₁ #6+C ₃ H ₇ $\rightleftharpoons$ propylcyclohexane	6,3x10 ¹²	0,0	0,0	(4)
RC1-C ₇ H ₁₃ #6+C ₂ H ₅ $\rightleftharpoons$ propylcyclohexane	6,3x10 ¹²	0,0	0,0	(5)
RC1-C ₈ H ₁₅ #6+CH ₃ $\rightleftharpoons$ propylcyclohexane	1,6x10 ¹³	0,0	0,0	(6)
<i>Amorçages unimoléculaires par rupture d'une liaison C-H sur le cycle</i>				
RC4-C ₉ H ₁₇ #6+H $\rightleftharpoons$ propylcyclohexane	1,0x10 ¹⁴	0,0	0,0	(7)
RC5-C ₉ H ₁₇ #6+H $\rightleftharpoons$ propylcyclohexane	1,0x10 ¹⁴	0,0	0,0	(8)
RC6-C ₉ H ₁₇ #6+H $\rightleftharpoons$ propylcyclohexane	1,0x10 ¹⁴	0,0	0,0	(9)
RC7-C ₉ H ₁₇ #6+H $\rightleftharpoons$ propylcyclohexane	1,0x10 ¹⁴	0,0	0,0	(10)
<i>Amorçages unimoléculaires par rupture d'une liaison C-C sur le cycle</i>				
propylcyclohexane $\rightarrow$ nonène	1,9x10 ²⁰	-0,64	94,5	(11)
<i>Amorçages bimoléculaires</i>				
propylcyclohexane+O ₂ $\rightleftharpoons$ RC1-C ₉ H ₁₇ #6+HO ₂	2,1x10 ¹³	0,0	53,8	(12)
propylcyclohexane+O ₂ $\rightleftharpoons$ RC2-C ₉ H ₁₇ #6+HO ₂	1,4x10 ¹³	0,0	51,6	(13)
propylcyclohexane+O ₂ $\rightleftharpoons$ RC3-C ₉ H ₁₇ #6+HO ₂	1,4x10 ¹³	0,0	51,6	(14)
propylcyclohexane+O ₂ $\rightleftharpoons$ RC4-C ₉ H ₁₇ #6+HO ₂	7,0x10 ¹²	0,0	52,4	(15)
propylcyclohexane+O ₂ $\rightleftharpoons$ RC5-C ₉ H ₁₇ #6+HO ₂	2,8x10 ¹³	0,0	52,4	(16)
propylcyclohexane+O ₂ $\rightleftharpoons$ RC6-C ₉ H ₁₇ #6+HO ₂	2,8x10 ¹³	0,0	52,4	(17)
propylcyclohexane+O ₂ $\rightleftharpoons$ RC7-C ₉ H ₁₇ #6+HO ₂	1,4x10 ¹³	0,0	52,4	(18)
<i>Métathèses</i>				
propylcyclohexane+H $\rightarrow$ RC1-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂	2,8x10 ⁷	2,0	7,7	(19)
propylcyclohexane+H $\rightarrow$ RC2-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂	9,0x10 ⁶	2,0	5,0	(20)
propylcyclohexane+H $\rightarrow$ RC3-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂	9,0x10 ⁶	2,0	5,0	(21)
propylcyclohexane+H $\rightarrow$ RC4-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂	4,2x10 ⁶	2,0	2,4	(22)
propylcyclohexane+H $\rightarrow$ RC5-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂	1,8x10 ⁷	2,0	5,0	(23)
propylcyclohexane+H $\rightarrow$ RC6-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂	1,8x10 ⁷	2,0	5,0	(24)
propylcyclohexane+H $\rightarrow$ RC7-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂	9,0x10 ⁶	2,0	5,0	(25)
propylcyclohexane+O $\rightarrow$ RC1-C ₉ H ₁₇ #6+OH	5,1x10 ¹³	0,0	7,9	(26)
propylcyclohexane+O $\rightarrow$ RC2-C ₉ H ₁₇ #6+OH	2,6x10 ¹³	0,0	5,2	(27)
propylcyclohexane+O $\rightarrow$ RC3-C ₉ H ₁₇ #6+OH	2,6x10 ¹³	0,0	5,2	(28)
propylcyclohexane+O $\rightarrow$ RC4-C ₉ H ₁₇ #6+OH	1,0x10 ¹³	0,0	3,3	(29)
propylcyclohexane+O $\rightarrow$ RC5-C ₉ H ₁₇ #6+OH	5,2x10 ¹³	0,0	5,2	(30)
propylcyclohexane+O $\rightarrow$ RC6-C ₉ H ₁₇ #6+OH	5,2x10 ¹³	0,0	5,2	(31)
propylcyclohexane+O $\rightarrow$ RC7-C ₉ H ₁₇ #6+OH	2,6x10 ¹³	0,0	5,2	(32)
propylcyclohexane+OH $\rightarrow$ RC1-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O	2,6x10 ⁶	2,0	0,5	(33)
propylcyclohexane+OH $\rightarrow$ RC2-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O	2,6x10 ⁶	2,0	-0,8	(34)
propylcyclohexane+OH $\rightarrow$ RC3-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O	2,6x10 ⁶	2,0	-0,8	(35)
propylcyclohexane+OH $\rightarrow$ RC4-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O	1,1x10 ⁶	2,0	-1,2	(36)
propylcyclohexane+OH $\rightarrow$ RC5-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O	5,2x10 ⁶	2,0	-0,8	(37)
propylcyclohexane+OH $\rightarrow$ RC6-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O	5,2x10 ⁶	2,0	-0,8	(38)
propylcyclohexane+OH $\rightarrow$ RC7-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O	2,6x10 ⁶	2,0	-0,8	(39)

propylcyclohexane+HO ₂ →RC1-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O ₂	6,0x10 ¹¹	0,0	17,0	(40)
propylcyclohexane+HO ₂ →RC2-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O ₂	4,0x10 ¹¹	0,0	15,5	(41)
propylcyclohexane+HO ₂ →RC3-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O ₂	4,0x10 ¹¹	0,0	15,5	(42)
propylcyclohexane+HO ₂ →RC4-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O ₂	2,0x10 ¹¹	0,0	14,0	(43)
propylcyclohexane+HO ₂ →RC5-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O ₂	8,0x10 ¹¹	0,0	15,5	(44)
propylcyclohexane+HO ₂ →RC6-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O ₂	8,0x10 ¹¹	0,0	15,5	(45)
propylcyclohexane+HO ₂ →RC7-C ₉ H ₁₇ #6+H ₂ O ₂	4,0x10 ¹¹	0,0	15,5	(46)
propylcyclohexane+CH ₃ →RC1-C ₉ H ₁₇ #6+CH ₄	3,0x10 ⁻¹	4,0	8,2	(47)
propylcyclohexane+CH ₃ →RC2-C ₉ H ₁₇ #6+CH ₄	2,0x10 ¹¹	0,0	9,6	(48)
propylcyclohexane+CH ₃ →RC3-C ₉ H ₁₇ #6+CH ₄	2,0x10 ¹¹	0,0	9,6	(49)
propylcyclohexane+CH ₃ →RC4-C ₉ H ₁₇ #6+CH ₄	1,0x10 ¹¹	0,0	7,9	(50)
propylcyclohexane+CH ₃ →RC5-C ₉ H ₁₇ #6+CH ₄	4,0x10 ¹¹	0,0	9,6	(51)
propylcyclohexane+CH ₃ →RC6-C ₉ H ₁₇ #6+CH ₄	4,0x10 ¹¹	0,0	9,6	(52)
propylcyclohexane+CH ₃ →RC7-C ₉ H ₁₇ #6+CH ₄	2,0x10 ¹¹	0,0	9,6	(53)

Réactions des radicaux cycliques propylcyclohexyles (C₉H₁₇#6)

Isomérisations des radicaux cycliques

RC1-C ₉ H ₁₇ #6↔RC3-C ₉ H ₁₇ #6	3,3x10 ⁹	1,0	37,0	(54)
RC1-C ₉ H ₁₇ #6↔RC4-C ₉ H ₁₇ #6	2,9x10 ⁸	1,0	19,4	(55)
RC1-C ₉ H ₁₇ #6↔RC5-C ₉ H ₁₇ #6	5,7x10 ⁸	1,0	12,3	(56)
RC1-C ₉ H ₁₇ #6↔RC5-C ₉ H ₁₇ #6	5,7x10 ⁸	1,0	15,4	(57)
RC1-C ₉ H ₁₇ #6↔RC6-C ₉ H ₁₇ #6	5,7x10 ⁸	1,0	17,4	(58)
RC1-C ₉ H ₁₇ #6↔RC7-C ₉ H ₁₇ #6	2,9x10 ⁸	1,0	26,6	(59)
RC2-C ₉ H ₁₇ #6↔RC4-C ₉ H ₁₇ #6	1,7x10 ⁹	1,0	35,0	(60)
RC2-C ₉ H ₁₇ #6↔RC5-C ₉ H ₁₇ #6	3,3x10 ⁹	1,0	19,4	(61)
RC2-C ₉ H ₁₇ #6↔RC5-C ₉ H ₁₇ #6	3,3x10 ⁹	1,0	20,4	(62)
RC2-C ₉ H ₁₇ #6↔RC6-C ₉ H ₁₇ #6	6,7x10 ⁹	1,0	20,3	(63)
RC2-C ₉ H ₁₇ #6↔RC7-C ₉ H ₁₇ #6	1,7x10 ⁹	1,0	23,1	(64)
RC3-C ₉ H ₁₇ #6↔RC5-C ₉ H ₁₇ #6	3,9x10 ¹⁰	1,0	19,8	(65)
RC3-C ₉ H ₁₇ #6↔RC6-C ₉ H ₁₇ #6	3,9x10 ¹⁰	1,0	21,6	(66)
RC3-C ₉ H ₁₇ #6↔RC7-C ₉ H ₁₇ #6	9,7x10 ⁹	1,0	21,6	(67)

β-scissions des radicaux cycliques par rupture C-H sur la chaîne alkyle

RC1-C ₉ H ₁₇ #6→propylèncyclohexane+H	1,5x10 ¹³	0,0	35,6	(68)
RC2-C ₉ H ₁₇ #6→propylèncyclohexane+H	1,0x10 ¹³	0,0	37,1	(69)
RC2-C ₉ H ₁₇ #6→propylèncyclohexane+H	1,5x10 ¹³	0,0	35,8	(70)
RC3-C ₉ H ₁₇ #6→propylèncyclohexane+H	1,5x10 ¹³	0,0	35,8	(71)
RC4-C ₉ H ₁₇ #6→propylèncyclohexane+H	1,5x10 ¹³	0,0	32,6	(72)

β-scissions des radicaux cycliques par rupture C-H sur le cycle

RC3-C ₉ H ₁₇ #6→propylcyclohexène+H	1,5x10 ¹³	0,0	33,1	(73)
RC4-C ₉ H ₁₇ #6→propylcyclohexène+H	3,0x10 ¹³	0,0	33,8	(74)
RC5-C ₉ H ₁₇ #6→propylcyclohexène+H	1,5x10 ¹³	0,0	35,8	(75)
RC5-C ₉ H ₁₇ #6→propylcyclohexène+H	1,5x10 ¹³	0,0	33,8	(76)
RC6-C ₉ H ₁₇ #6→propylcyclohexène+H	1,5x10 ¹³	0,0	35,8	(77)
RC7-C ₉ H ₁₇ #6→propylcyclohexène+H	3,0x10 ¹³	0,0	35,8	(78)

β-scissions des radicaux cycliques par rupture C-C sur la chaîne alkyle

RC1-C ₉ H ₁₇ #6→RC1-C ₇ H ₁₃ #6+éthylène	2,0x10 ¹³	0,0	28,7	(79)
RC2-C ₉ H ₁₇ #6→RC1-C ₆ H ₁₁ #6+propène	2,0x10 ¹³	0,0	27,7	(80)
RC3-C ₉ H ₁₇ #6→éthylèncyclohexane+CH ₃	1,5x10 ¹³	0,0	35,8	(81)
RC4-C ₉ H ₁₇ #6→méthylèncyclohexane+C ₂ H ₅	2,0x10 ¹³	0,0	28,7	(82)
RC5-C ₉ H ₁₇ #6→cyclohexène+C ₃ H ₇	4,0x10 ¹³	0,0	28,7	(83)

β-scissions des radicaux cycliques par rupture C-C sur le cycle

RC3-C ₉ H ₁₇ #6→R1C ₆ H ₁₁ //C ₃ H ₆	4,0x10 ¹³	0,0	28,7	(84)
RC4-C ₉ H ₁₇ #6→R1C ₅ H ₈ //CH ₂ /C ₃ H ₇	4,0x10 ¹³	0,0	29,5	(85)
RC5-C ₉ H ₁₇ #6→R1C ₅ H ₉ //C ₄ H ₈	2,0x10 ¹³	0,0	29,5	(86)
RC5-C ₉ H ₁₇ #6→R1C ₄ H ₇ //CH//CH ₂ /C ₃ H ₇	2,0x10 ¹³	0,0	29,5	(87)
RC6-C ₉ H ₁₇ #6→R4C ₈ H ₁₅ //CH ₂	2,0x10 ¹³	0,0	29,5	(88)
RC6-C ₉ H ₁₇ #6→R1C ₃ H ₅ /(C ₂ H ₃ //CH ₂)/C ₃ H ₇	2,0x10 ¹³	0,0	29,5	(89)
RC7-C ₉ H ₁₇ #6→R1C ₂ H ₃ /(C ₃ H ₅ //CH ₂)/C ₃ H ₇	4,0x10 ¹³	0,0	29,5	(90)

Oxydation des radicaux cycliques

RC1-C ₉ H ₁₇ #6+O ₂ →propylèncyclohexane+HO ₂	1,6x10 ¹²	0,0	5,0	(91)
RC2-C ₉ H ₁₇ #6+O ₂ →propylèncyclohexane+HO ₂	1,6x10 ¹²	0,0	5,0	(92)
RC2-C ₉ H ₁₇ #6+O ₂ →propylèncyclohexane+HO ₂	6,9x10 ¹¹	0,0	5,0	(93)
RC3-C ₉ H ₁₇ #6+O ₂ →propylèncyclohexane+HO ₂	1,6x10 ¹²	0,0	5,0	(94)
RC3-C ₉ H ₁₇ #6+O ₂ →propylèncyclohexane+HO ₂	4,5x10 ¹¹	0,0	5,0	(95)
RC4-C ₉ H ₁₇ #6+O ₂ →propylèncyclohexane+HO ₂	1,6x10 ¹²	0,0	5,0	(96)
RC4-C ₉ H ₁₇ #6+O ₂ →propylcyclohexène+HO ₂	3,2x10 ¹²	0,0	5,0	(97)
RC5-C ₉ H ₁₇ #6+O ₂ →propylcyclohexène+HO ₂	4,5x10 ¹¹	0,0	5,0	(98)
RC5-C ₉ H ₁₇ #6+O ₂ →propylcyclohexène+HO ₂	1,6x10 ¹²	0,0	5,0	(99)
RC6-C ₉ H ₁₇ #6+O ₂ →propylcyclohexène+HO ₂	3,2x10 ¹²	0,0	5,0	(100)
RC7-C ₉ H ₁₇ #6+O ₂ →propylcyclohexène+HO ₂	3,2x10 ¹²	0,0	5,0	(101)

Réactions des autres radicaux cycliques

RC-C ₆ H ₁₁ #6→cyclohexène+H	3,0x10 ¹³	0,0	35,3	(102)
RC-C ₆ H ₁₁ #6→R1C ₅ H ₉ //CH ₂	4,0x10 ¹³	0,0	29,5	(103)
RC-C ₆ H ₁₁ #6+O ₂ →cyclohexène+HO ₂	3,2x10 ¹²	0,0	5,0	(104)
RC1-C ₇ H ₁₃ #6↔RC3-C ₇ H ₁₃ #6	3,9x10 ¹⁰	1,0	19,8	(105)
RC1-C ₇ H ₁₃ #6↔RC4-C ₇ H ₁₃ #6	3,9x10 ¹⁰	1,0	21,6	(106)
RC1-C ₇ H ₁₃ #6↔RC5-C ₇ H ₁₃ #6	9,7x10 ⁹	1,0	21,6	(107)
RC1-C ₇ H ₁₃ #6→méthylèncyclohexane+H	1,5x10 ¹³	0,0	34,4	(108)
RC1-C ₇ H ₁₃ #6→R1C ₆ H ₁₁ //CH ₂	4,0x10 ¹³	0,0	29,5	(109)
RC1-C ₇ H ₁₃ #6+O ₂ →méthylèncyclohexane+HO ₂	4,5x10 ¹¹	0,0	5,0	(110)
RC1-C ₈ H ₁₅ #6→éthylèncyclohexane+H	1,5x10 ¹³	0,0	36,0	(111)
RC1-C ₈ H ₁₅ #6→RC-C ₆ H ₁₁ #6+éthylène	2,0x10 ¹³	0,0	27,7	(112)
RC1-C ₈ H ₁₅ #6+O ₂ →éthylèncyclohexane+HO ₂	1,6x10 ¹²	0,0	5,0	(113)
RC3-C ₇ H ₁₃ #6→méthylèncyclohexane+H	1,5x10 ¹³	0,0	35,8	(108)
RC3-C ₇ H ₁₃ #6→méthylèncyclohexane+H	1,5x10 ¹³	0,0	34,2	(108)
RC3-C ₇ H ₁₃ #6→R1C ₄ H ₇ /(CH ₃)/CH//CH ₂	2,0x10 ¹³	0,0	29,5	(109)
RC3-C ₇ H ₁₃ #6→R1C ₅ H ₉ //C ₂ H ₄	2,0x10 ¹³	0,0	29,5	(110)
RC3-C ₇ H ₁₃ #6→cyclohexène+CH ₃	2,0x10 ¹³	0,0	31,0	(111)
RC3-C ₇ H ₁₃ #6+O ₂ →méthylèncyclohexane+HO ₂	4,5x10 ¹¹	0,0	5,0	(112)
RC3-C ₇ H ₁₃ #6+O ₂ →méthylèncyclohexane+HO ₂	1,6x10 ¹²	0,0	5,0	(113)
RC4-C ₇ H ₁₃ #6→méthylèncyclohexane+H	3,0x10 ¹³	0,0	35,8	(114)
RC4-C ₇ H ₁₃ #6→R2C ₆ H ₁₁ //CH ₂	2,0x10 ¹³	0,0	29,5	(115)
RC4-C ₇ H ₁₃ #6→R1C ₃ H ₅ /(CH ₃)/C ₂ H ₃ //CH ₂	2,0x10 ¹³	0,0	29,5	(116)
RC4-C ₇ H ₁₃ #6+O ₂ →méthylèncyclohexane+HO ₂	3,2x10 ¹²	0,0	5,0	(117)
RC5-C ₇ H ₁₃ #6→méthylèncyclohexane+H	3,0x10 ¹³	0,0	35,8	(118)
RC5-C ₇ H ₁₃ #6→R1C ₂ H ₃ /(CH ₃)/C ₃ H ₅ //CH ₂	4,0x10 ¹³	0,0	29,5	(119)
RC5-C ₇ H ₁₃ #6+O ₂ →méthylèncyclohexane+HO ₂	3,2x10 ¹²	0,0	5,0	(120)

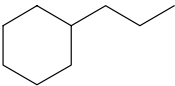
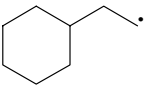
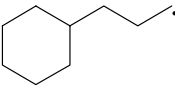
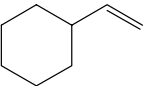
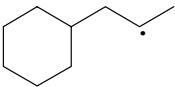
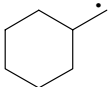
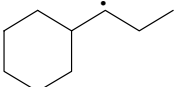
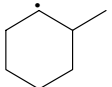
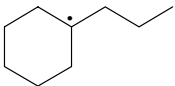
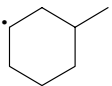
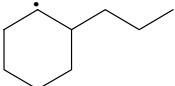
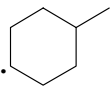
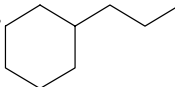
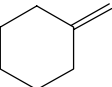
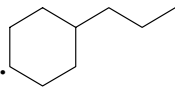
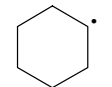
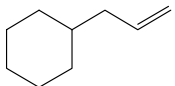
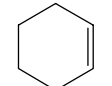
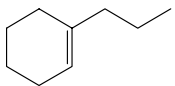
*“#” signifie que la molécule contient un cycle, “6” dans “#6” donne la taille du cycle (ici à 6 atomes).

*“RC” signifie “Radical Cyclique”, “1, 2, 3...” dans “RC1-C₉H₁₇#6, RC2-C₉H₁₇#6, RC3-C₉H₁₇#6...” désigne la position du point radicalaire sur le composé (voir tableau V-3).

*“R” signifie “Radical”, “1, 4” dans “R1C₆H₁₁//C₃H₆, R4C₈H₁₅//CH₂...” désigne la position du point radicalaire sur le composé.

Tableau V-3: Noms, structures chimiques et enthalpies de formation des composés cycliques impliqués dans le mécanisme du tableau V-2.

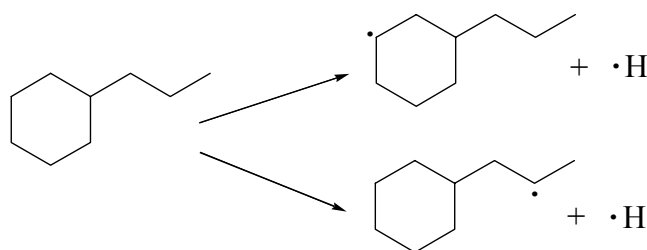
Les enthalpies de formation ont été calculées à 300 K et sont données en kcal/mol.

Espèces	Structure	$\Delta_f H$ (300K)	Espèces	Structure	$\Delta_f H$ (300K)
Propylcyclohexane		-45,3	Radical 2-cyclohexane-eth-1-yle (RC1-C ₈ H ₁₅ #6)		7,7
Radical 3-cyclohexaneprop-1-yle (RC1-C ₉ H ₁₇ #6)		3,5	Ethylèncyclohexane		-10,5
Radical 3-cyclohexaneprop-2-yle (RC2-C ₉ H ₁₇ #6)		1,3	Radical meth-1-ylcyclohexane (RC1-C ₇ H ₁₃ #6)		12,1
Radical 3-cyclohexaneprop-3-yle (RC3-C ₉ H ₁₇ #6)		1,3	Radical méthylcyclohex-2-yle (RC3-C ₇ H ₁₃ #6)		11,4
Radical 3-cyclohex-1-ylpropyle (RC4-C ₉ H ₁₇ #6)		2,1	Radical éthylcyclohex-3-yle (RC4-C ₇ H ₁₃ #6)		11,4
Radical 3-cyclohex-2-ylpropyle (RC5-C ₉ H ₁₇ #6)		2,1	Radical éthylcyclohex-4-yle (RC5-C ₇ H ₁₃ #6)		11,4
Radical 3-cyclohex-3-ylpropyle (RC6-C ₉ H ₁₇ #6)		2,1	Méthylèncyclohexane		-8,3
Radical 3-cyclohex-4-ylpropyle (RC7-C ₉ H ₁₇ #6)		2,1	Radical cyclohexyle (RC-C ₆ H ₁₁ #6)		17,9
Propylèncyclohexane		-15,4	Cyclohexène		-1,3
Propylcyclohexène		-19,3	-	-	-

V.3.2.1 Amorçages unimoléculaires

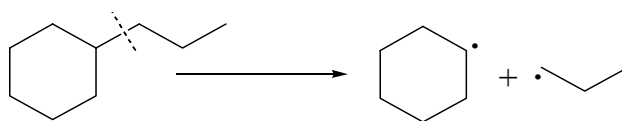
Trois types d'amorçages unimoléculaires ont été pris en considération dans l'oxydation du n-propylcyclohexane :

✓ Ceux produisant des radicaux propylcyclohexyles par rupture d'une liaison C-H sur le cycle ou sur la chaîne alkyle :



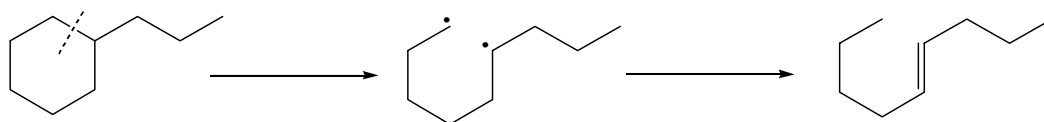
Ces réactions ont été écrites réversibles dans le sens des combinaisons (réactions 1-3 et 7-10) afin d'utiliser les données cinétiques de combinaison des radicaux alkyles et des atomes d'hydrogène proposées par Allara et Shaw (1980).

✓ Ceux produisant deux radicaux alkyles par rupture d'une liaison C-C de la chaîne alkyle :



Ces réactions ont aussi été écrites réversibles dans le sens des combinaisons (réactions 4-6) et leurs données cinétiques proviennent des données proposées par Allara et Shaw (1980) pour les combinaisons de radicaux alkyles.

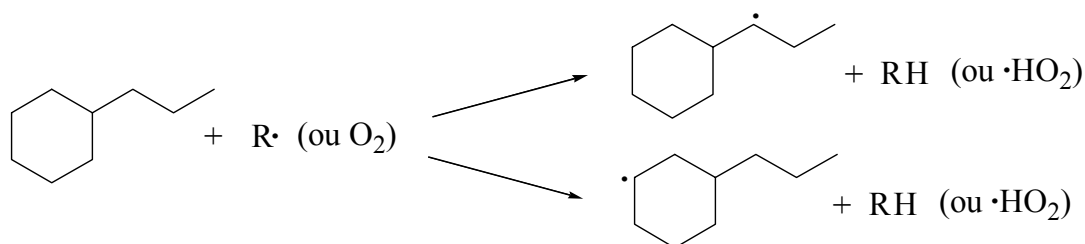
✓ Ceux impliquant une ouverture du cycle par rupture d'une liaison C-C du cycle à 6 atomes de carbone et conduisant à la formation d'un biradical :



Par analogie avec l'ouverture du cycle du cyclohexane menant à un biradical en C₆ puis, via une dismutation interne, au 1-hexène (Sirjean et al., 2006), les réactions d'amorçage unimoléculaires du n-propylcyclohexane par rupture d'une liaison C-C du cycle ont été globalisées et ont été supposées mener elles aussi directement, via une dismutation interne, au nonène (réaction 11). Les données cinétique proviennent, par analogie, de celles proposées par Sirjean et al. (2006) pour le cyclohexane.

V.3.2.2 Métathèses et amorçages bimoléculaires

Ces réactions produisent des radicaux propylcyclohexyles par arrachage d'un atome d'hydrogène par une molécule de dioxygène (réactions 12-18) ou par un petit radical (réactions 19-54). Deux types d'atomes d'hydrogène peuvent être arrachés, un atome d'hydrogène situé sur la chaîne alkyle (réactions 12-14, 19-21, 26-28, 33-35, 40-42 et 47-49) ou un atome d'hydrogène situé sur le cycle (réactions 15-18, 22-25, 29-32, 36-40, 43-46 et 50-53). On a ainsi par exemple :



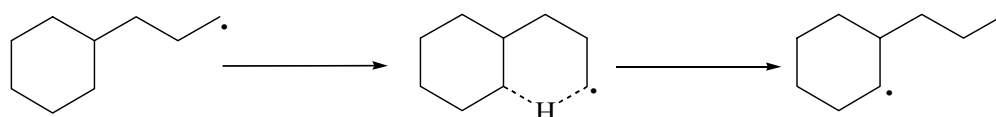
Sachant que l'énergie de liaison C-H diffère peu entre le cyclohexane (99,5 kcal/mol) et le site secondaire du n-butane (99,3 kcal/mol) (Buda et al., 2006), les paramètres cinétiques d'arrachage d'un atome d'hydrogène du n-propylcyclohexane ont été pris égaux à ceux proposés pour les composés acycliques par Buda et al. (2005).

V.3.2.3 Isomérisations des radicaux alkyles

L'isomérisation des radicaux alkyles implique un transfert interne de l'atome d'hydrogène via un état de transition cyclique. Deux types d'isomérisations ont été considérées dans le mécanisme d'oxydation du n-propylcyclohexane :

1) Celles des radicaux alkyles acycliques impliquant un état de transition à un cycle. Afin de limiter la taille du mécanisme généré, les isomérisations des radicaux alkényles acycliques ont été limitées à celles passant uniquement par un cycle de transition à 6 atomes (isomérisation dont l'énergie de tension du cycle est la plus faible : 1 kcal/mol).

2) Celles des radicaux alkyles cycliques impliquant un état de transition à deux cycles (réactions 54-67), comme par exemple la réaction :

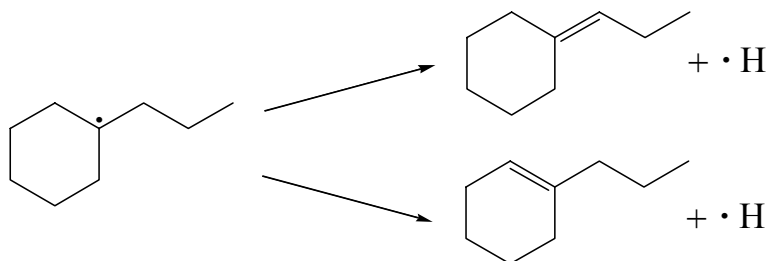


L'énergie d'activation de ce processus d'isomérisation a été calculée comme la somme de l'énergie l'arrachage d'un atome d'hydrogène alkyle par un radical et de l'énergie de tension du bicycle formé dans l'état de transition. Les valeurs des énergies d'arrachage d'un atome d'hydrogène alkyle proviennent des corrélations de Buda et al. (2005) pour les alcanes, celles des énergies de tension des bicycles formés proviennent de la littérature par analogie avec d'autres composés bicycliques de structure similaire.

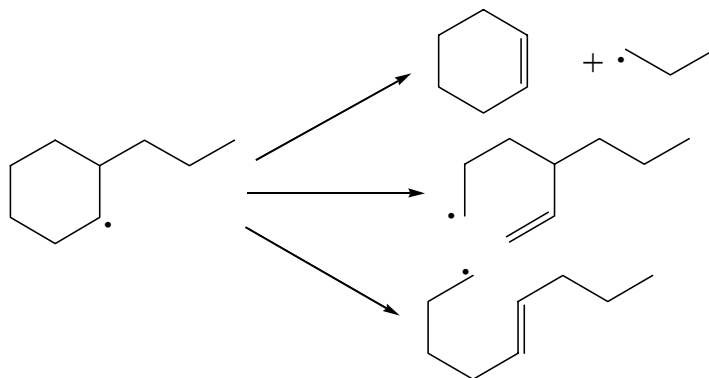
Le facteur pré-exponentiel des isomérisations a été calculé à l'aide de la formule approchée de O'Neal (Brocard et al., 1983).

V.3.2.4 Décompositions par β -scissions

Les décompositions des radicaux alkyles par β -scission impliquent la rupture d'une liaison C-C ou C-H sur le cycle à 6 atomes de carbone ou sur la chaîne alkyle. Les ruptures de liaison C-H sur la chaîne alkyle des radicaux propylcyclohexyles produisent des propylèncyclohexanes (réactions 68-72) et les ruptures de liaison C-H sur le cycle produisent des cycloalcènes (réactions 73-78). On a ainsi par exemple :



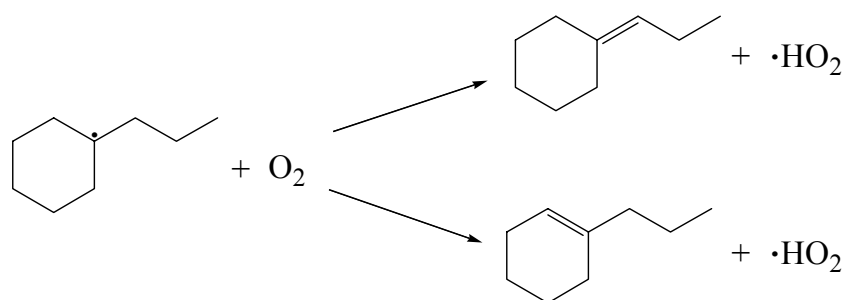
Les ruptures de liaison C-C sur la chaîne alkyle produisent des produits primaires insaturés : éthylène, propène, cyclohexène, méthylèncyclohexane... (réactions 79-83) et les ruptures de liaison C-C sur le cycle produisent des radicaux alkényles acycliques par ouverture du cycle (réactions 84-90). On a ainsi par exemple :



Les données cinétiques des réactions de β -scission par rupture d'une liaison C-C sur la chaîne alkyle proviennent des corrélations de Buda et al. (2005) pour les alcanes. Pour les autres β -scissions, les facteurs pré-exponentiels ont été évalués avec les mêmes règles que celles utilisées pour les radicaux alkyles acycliques (Buda et al., 2005). La valeur de l'énergie d'activation des réactions impliquant l'ouverture du cycle avec le point radicalaire situé sur le cycle provient, par analogie, de celle proposée (29,5 kcal/mol) par Sirjean et al. (2008) pour l'ouverture des radicaux cyclohexyles. Les énergies d'activation des réactions impliquant la rupture d'une liaison C-H ont été évaluées avec une corrélation de type Evans-Polanyi proposée par Herbinet et al. (2006).

V.3.2.5 Oxydations des radicaux alkyles cycliques

Les oxydations des radicaux alkyles cycliques impliquent l'arrachage par O_2 , en β du point radicalaire, soit d'un atome d'hydrogène situé sur la chaîne alkyle (réactions 91-96), soit d'un atome d'hydrogène situé sur le cycle (réactions 97-101) :



Comme pour les métathèses et les amorçages bimoléculaires, les données cinétiques de ces réactions ont été déduites des corrélations proposées par Buda et al. (2005) pour les composés acycliques.

V.3.3 Mécanisme secondaire

Les produits primaires majeurs de l'oxydation du n-propylcyclohexane sont des alcènes (éthylène, propène, 1-butène, 1,3-butadiène, 1-pentène, pentadiènes, hexadiènes...) et des cycloalcènes (cyclohexène, méthylènegcyclohexane, propylènegcyclohexane, propylcyclohexène...). Le système EXGAS a généré automatiquement des réactions globales de dégradation de ces produits primaires pour donner des petites espèces contenues dans la base C₀-C₆ ou de radicaux déjà présents dans le mécanisme primaire. Les règles chimiques et corrélations utilisées correspondent au premier processus élémentaire et sont celles définies par Heyberger et al. (2003) et Touchard et al. (2005-a et 2005-b) pour les alcènes : métathèses, additions d'un petit radical sur la double liaison...

En outre, il est à noter que le sous-mécanisme d'oxydation du cyclohexène, un produit primaire majeur de l'oxydation du n-propylcyclohexane, provient du mécanisme primaire de Dayma et al. (2003). Celui-ci a été intégré au mécanisme d'oxydation du n-propylcyclohexane afin de mieux prendre en compte la dégradation de cette espèce et les voies de formation qui mènent, par son intermédiaire, au benzène.

V.4 Comparaison simulation-expérience

Le mécanisme d'oxydation développé pour le n-propylcyclohexane à haute température a été testé sur les résultats obtenus en flamme. Des simulations de la flamme de méthane ensemencée par du n-propylcyclohexane ont été effectuées à l'aide du sous-programme PREMIX de CHEMKIN II (Kee et al., 1993). Le mécanisme utilisé pour la simulation se compose de 322 espèces et 2150 réactions. Pour compenser la perturbation induite par la sonde en quartz et le thermocouple, le profil de température utilisé pour la simulation est une moyenne entre les profils expérimentaux mesurés, décalé de 0,5 mm en direction des gaz brûlés pour un meilleur accord expérience-simulation (cf. figure V-3).

En outre, comme pour la flamme de n-butylbenzène, afin de dissocier l'effet dû à l'augmentation de la richesse et celui induit par la présence du n-propylcyclohexane, une simulation d'une flamme de méthane pur contenant 7,1% de méthane et 21,0% d'oxygène a été effectuée à une richesse de 0,68 (à savoir une richesse équivalente à celle de la flamme de n-propylcyclohexane). Les fractions molaires des principaux produits issus de cette flamme ont été calculées et les profils obtenus ont été ajoutés aux figures.

Les figures V-4 et V-5 présentent les résultats de simulation du modèle pour les réactifs et les principaux produits. Elles montrent que le modèle d'oxydation du n-propylcyclohexane reproduit de manière satisfaisante les profils de concentration des trois réactifs : CH_4 , n-propylcyclohexane, O_2 et des principaux produits : H_2O , CO_2 et CO . La simulation de la flamme de méthane pure à une richesse équivalente de 0,68 montre que le profil de fraction molaire du méthane reste identique. Toutefois, comme pour la flamme de n-butylbenzène, la plus faible quantité d'atomes de carbone contenue dans la flamme de méthane pure par rapport à la flamme dopée (rapport de 2) est bien reflétée par les profils de fraction molaire des oxydes de carbone.

La figure V-6 présente les résultats de simulation du modèle pour les principales espèces intermédiaires : H_2 , C_2H_4 , C_2H_2 et C_2H_6 . Les profils de fraction molaire des C_2 sont reproduits de manière satisfaisantes par le modèle. Cependant, il est à noter que comme pour la flamme de méthane pure et la flamme de n-butylbenzène, le modèle surestime d'un facteur environ 2 la formation du dihydrogène dans les gaz brûlés. La simulation de la flamme de méthane pur

montre que le profil de concentration du dihydrogène reste inchangé, que celui de l'éthane s'est accrue d'un facteur 2 (rapport correspondant à l'augmentation du nombre d'atomes de carbone entre la flamme dopée et la flamme de méthane pur) mais que la formation de l'éthylène et de l'acétylène a, quant à elle, augmenté lors de l'addition du n-propylcyclohexane d'un facteur beaucoup plus important que l'augmentation du nombre d'atomes de carbone. Ceci montre clairement dans quelle mesure ces produits proviennent de la décomposition du n-propylcyclohexane.

La figure V-7 présente les résultats de simulation du modèle pour les produits en C_3 . Les concentrations du propène, quatrième composé intermédiaire majeur de l'oxydation du n-propylcyclohexane, sont sous-estimées d'un facteur 1,5. Le modèle surestime les concentrations de l'allène d'un facteur 2,5 mais sous-estime les concentrations du propyne et du propane d'un facteur 1,5. La simulation de la flamme de méthane pur à une richesse équivalente montre que le propane proviendrait exclusivement de la combustion du méthane.

Les figures V-8 et V-9 présentent les résultats de simulation du modèle pour les composés en C_4 . Les butadiènes et les butènes, composés en C_4 les plus importants, sont relativement bien reproduits par le modèle avec une différence d'un facteur d'au plus 1,5. Le profil de fraction molaire du vinylacétylène est aussi relativement bien reproduit. Même si les profils de concentration des butynes et du diacétylène ne sont pas aussi bien reproduits que ceux des autres C_4 , l'ordre de grandeur (quelques ppm) reste lui bien estimé. Le profil de fraction molaire du n-butane est, quant à lui, assez bien reproduit par le modèle. La simulation de la flamme de méthane pur montre que tous ces produits proviennent de la décomposition du n-propylcyclohexane.

La figure V-10 présente les résultats de simulation du modèle pour les composés en C_5 . Le profil de fraction molaire du 1-pentène est bien reproduit par le modèle. Les concentrations des pentadiènes et de l'isoprène sont respectivement sous-estimées et surestimées d'un facteur 2. Le profil de fraction molaire du cyclopentène est sous-estimé par le modèle d'un facteur 50. Il est possible qu'il manque dans le mécanisme des voies de formation pour le cyclopentène mais il est aussi possible que le pic expérimental du cyclopentène soit confondu avec un autre produit important non identifié (composé en C_5 ou en C_6) ce qui expliquerait cette différence importante entre le modèle et l'expérience.

La figure V-11 présente les résultats de simulation du modèle pour les composés oxygénés. Les profils de fraction molaire du méthanol, de l'acétaldéhyde et de l'acroléine sont relativement bien reproduits par le modèle. En revanche, les concentrations du propanal, du cétène et de l'éthanol sont sous-estimées d'un facteur 3, 10 et 20 respectivement. Il est intéressant de noter que les modèles d'oxydation du n-propylcyclohexane et du n-butylbenzène surestiment avec le même écart les concentrations de l'éthanol et du cétène. La simulation de la flamme de méthane pur montre que seul le méthanol proviendrait exclusivement de la combustion du méthane.

La figure V-12 présente les résultats de simulation du modèle pour les composés cycliques. Les profils de concentration du méthylèncyclohexane et du cyclohexène, produits primaires majeurs de l'oxydation du n-propylcyclohexane, sont respectivement sous estimés d'un facteur 2,5 et 1,5. La formation du benzène et du 1,3-cyclohexadiène, produits secondaires de l'oxydation du n-propylcyclohexane via des déshydrogénations du cyclohexène, est, quant à eux, relativement bien estimée par le modèle.

Enfin, il est à noter que le modèle prédit la formation d'autres composés en quantité plus ou moins importante. La figure V-13 présente les profils de fraction molaire de ces produits. Ainsi le pic de concentration des hexadiènes est prédit à 250 ppm (fig. VI-13a), celui des heptadiènes et octadiènes à 60 ppm (fig. VI-13a), celui des propylcyclohexènes à 200 ppm (fig. VI-13b), celui des propylèncyclohexanes à 80 ppm et celui de l'éthylèncyclohexane à 30 ppm (fig. VI-13b). Malheureusement, en raison de la non-disponibilité dans le commerce de ces composés chimiques à l'état pur, ceux-ci n'ont pu être identifiés et quantifiés expérimentalement.

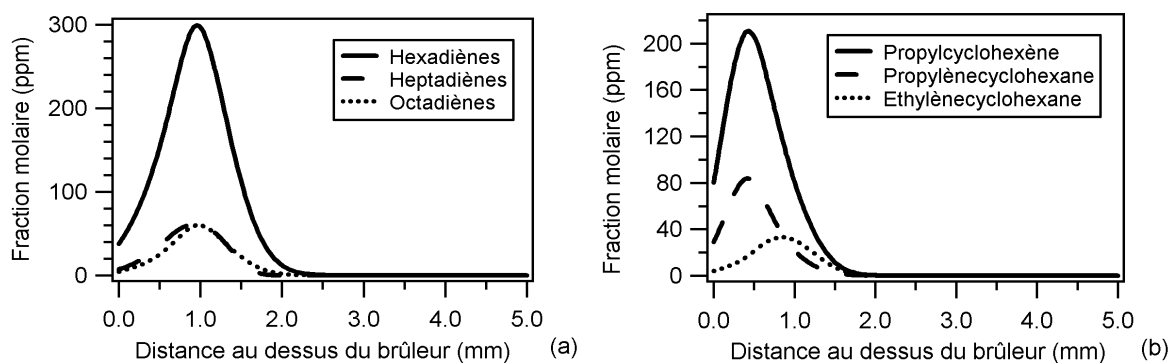


Figure V-13 : Profils de fraction molaire des composés prédits par le modèle en quantité importante mais non identifiés et quantifiés expérimentalement.

V.5 Discussion

La figure V-13 présente les principaux flux de consommation du n-propylcyclohexane en flamme à 1148 K correspondant à 90% de conversion du réactif.

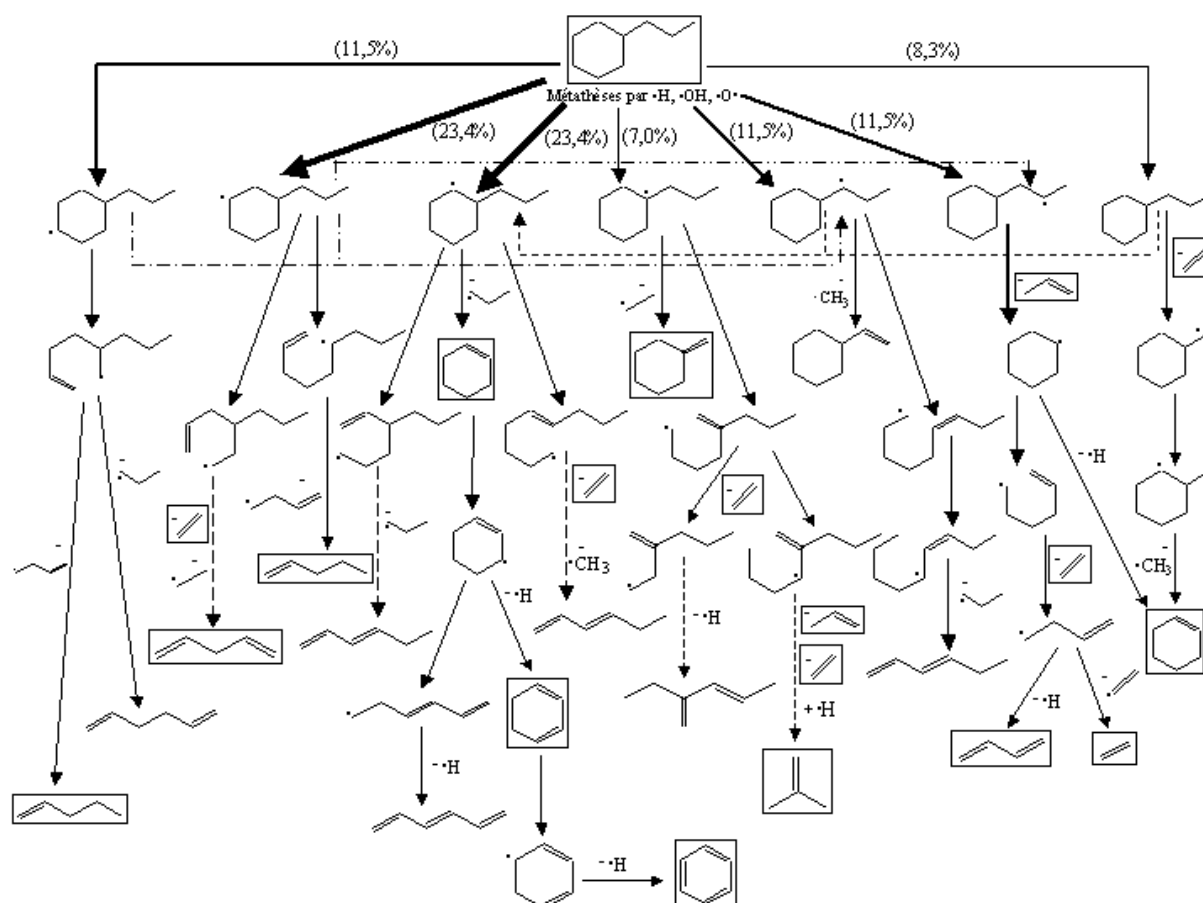
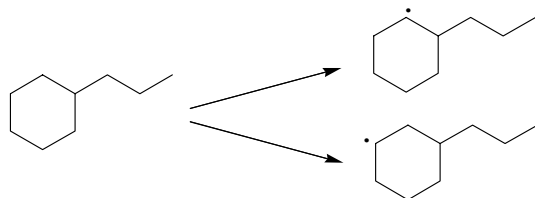
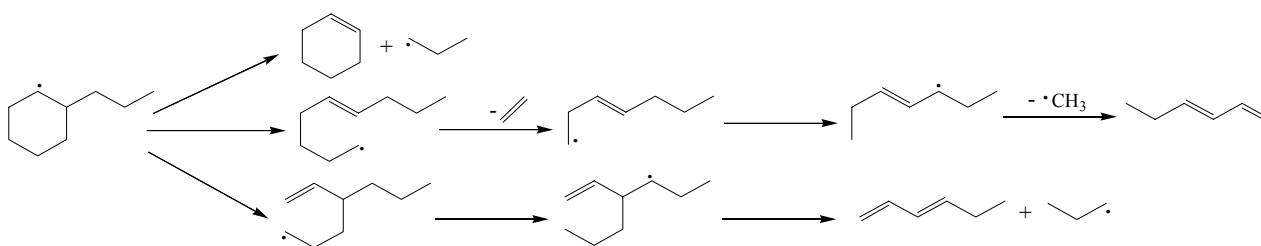


Figure V-14 : Analyse de flux de l'oxydation en flamme du n-propylcyclohexane à 1,13 mm du brûleur correspondant à une température de 1148 K et un taux de conversion de 90%. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à la quantité relative du flux. Les produits encadrés sont ceux qui ont été détectés et quantifiés en flamme.

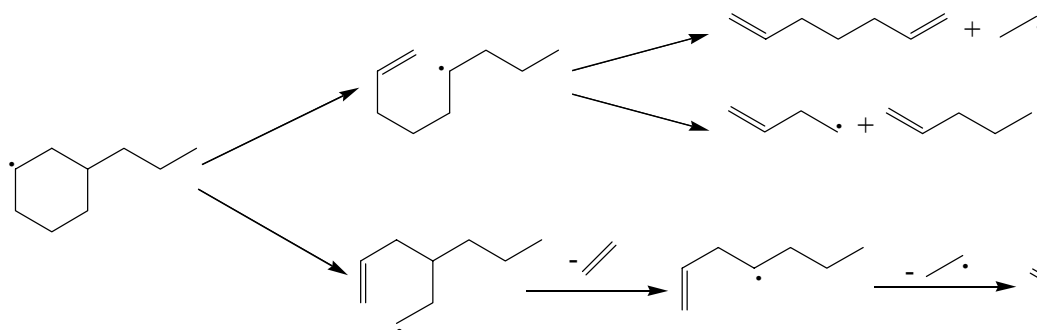
Dans les conditions de l'analyse de flux, le n-propylcyclohexane est principalement consommé par métathèses avec H, O et OH pour donner les radicaux cycliques alkyles 3-cyclohex-2-ylpropyle ($\text{RC}_5\text{C}_9\text{H}_{17}\#6$) et 3-cyclohex-3-ylpropyle ($\text{RC}_6\text{C}_9\text{H}_{17}\#6$) (47% du flux de consommation avec une répartition égale entre les deux radicaux) :



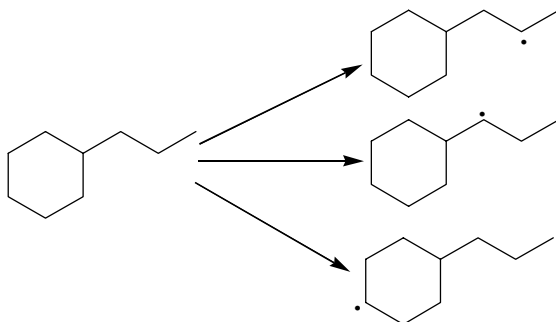
A cette température, le radical 3-cyclohex-2-ylpropyle se décompose principalement par β -scission en cyclohexène (détecté et quantifié à plus de 400 ppm) ou, via une ouverture du cycle et des isomérisations, en éthylène (détecté et quantifié à plus de 4000 ppm), 1,2-hexadiène et radical 1-propyle :



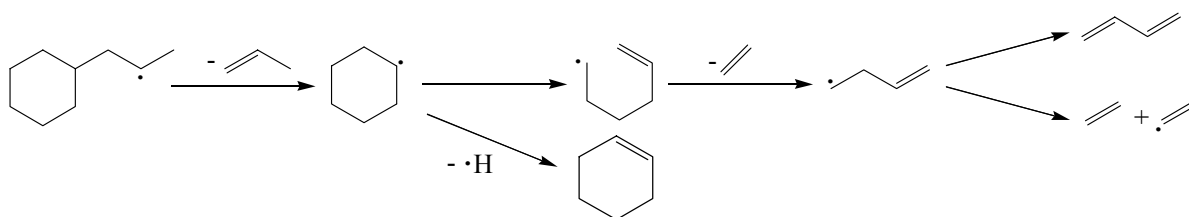
Le 3-cyclohex-3-ylpropyle peut s'isomériser en 3-cyclohexaneprop-2-yle ($\text{RC}_2\text{C}_9\text{H}_{17}\#6$) ou 3-cyclohexaneprop-3-yle ($\text{RC}_3\text{C}_9\text{H}_{17}\#6$) mais se décompose principalement, via une ouverture du cycle, en 1,5-heptadiène, 1-pentène (détecté et quantifié à 100 ppm) et 1-butène-4-yle ou éthylène et 1,4-pentadiène (détecté et quantifié à 80 ppm) :



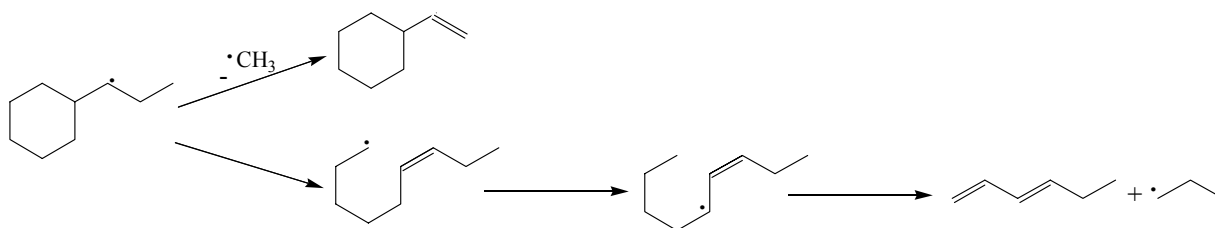
Le n-propylcyclohexane peut aussi être consommé par métathèses pour donner les radicaux 3-cyclohexaneprop-2-yle ($\text{RC}_2\text{C}_9\text{H}_{17}\#6$), 3-cyclohexaneprop-3-yle ($\text{RC}_3\text{C}_9\text{H}_{17}\#6$) et 3-cyclohex-4-ylpropyle ($\text{RC}_7\text{C}_9\text{H}_{17}\#6$) (34,5% du flux de consommation avec une répartition égale entre les trois radicaux) :



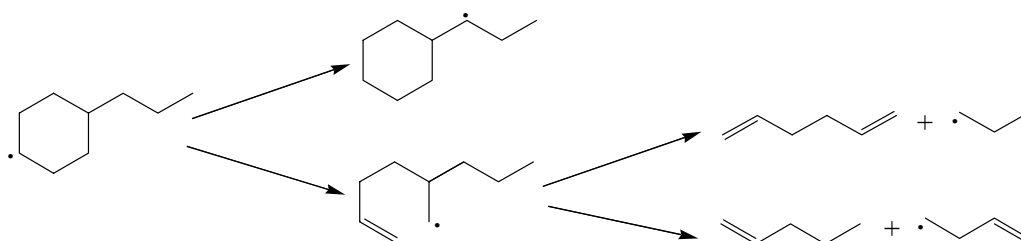
Le 3-cyclohexaneprop-2-yle se décompose essentiellement par β -scission pour donner du propène (détecté et quantifié à plus de 1200 ppm) et le radical cyclohexyle. Celui-ci se décompose principalement, via une ouverture du cycle, pour donner de l'éthylène et le radical 1-butèn-4-yle qui est à l'origine du 1,3-butadiène (détecté et quantifié à 400 ppm) mais aussi du cyclohexène :



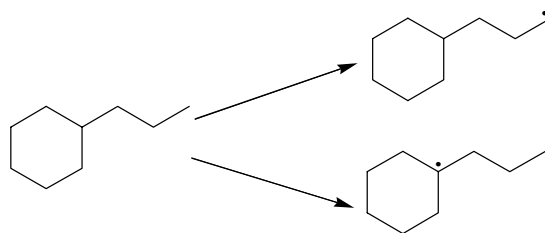
Le 3-cyclohexaneprop-2-yle se décompose essentiellement en éthylèncyclohexane ou, via une ouverture du cycle et isomérisation, en 1,3-hexadiène et radical 1-propyle :



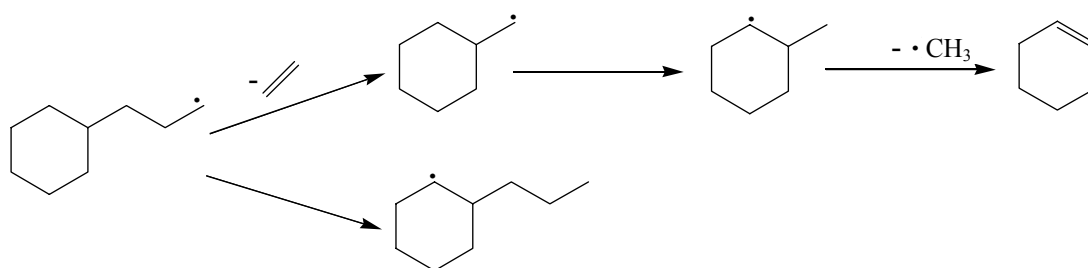
Le 3-cyclohex-4-ylpropyle s'isomérise soit en 3-cyclohexaneprop-3-yle, soit se décompose, via une ouverture du cycle, en 1-pentène ou 1,5-hexadiène :



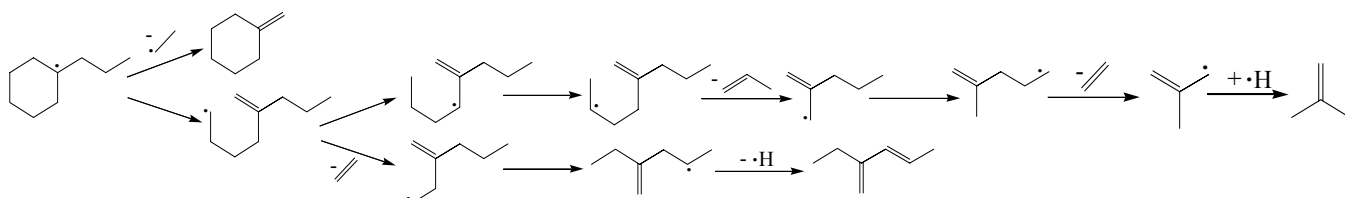
Enfin, le n-propylcyclohexane peut aussi être consommé par métathèses pour donner les radicaux 3-cyclohexaneprop-1-yle ($\text{RC1C}_9\text{H}_{17}\#6$) et 3-cyclohex-1-ylpropyle ($\text{RC4C}_9\text{H}_{17}\#6$) (15,3% du flux de consommation) :



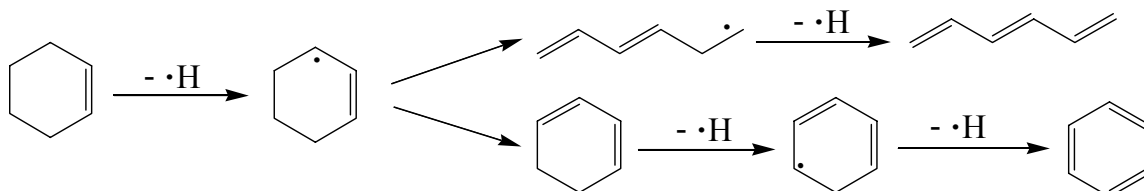
Le radical 3-cyclohexaneprop-1-yle se décompose soit en éthylène et radical cyclohexaneméth-1-yle soit s'isomérise en 3-cyclohex-2-ylpropyle. Le radical cyclohexaneméth-1-yle s'isomérise principalement en cyclohex-2-yleméthyle pour donner le cyclohexène :



Le radical 3-cyclohex-1-ylpropyle mène principalement au méthylènenecyclohexane (détecté et quantifié à 200 ppm) ou, via une ouverture du cycle et des isomérisations successives, à l'éthylène, au 4-méthylènehept-2-ène et à l'iso-butène (détecté et quantifié à plus de 100 ppm).



Enfin, il est à noter que l'analyse de flux à 1148 K montre que le benzène provient exclusivement de la dégradation du cyclohexène via des déshydrogénations successives qui mènent tout d'abord au radical stabilisé par résonance cyclohex-1-èn-3-yle puis au 1,3-cyclohexadiène et enfin au benzène. Le cyclohex-1-èn-3-yle peut en outre se décomposer par ouverture du cycle pour mener au 1,3,5-hexatriène :



Les autres produits détectés en flamme ne découlent pas directement de la dégradation du n-propylcyclohexane et sont probablement formés par les mêmes processus que ceux décrits dans la flamme de n-butylbenzène au chapitre IV (§ IV-5).

V.6 Conclusion

Cette étude présente de nouveaux résultats expérimentaux sur une flamme laminaire pauvre pré-mélangée de méthane ensemencée avec du n-propylcyclohexane, une molécule modèle représentative de la famille des naphènes dans le carburant Diesel. Par ailleurs, un nouveau mécanisme d'oxydation du n-propylcyclohexane à haute température, généré partiellement par le logiciel EXGAS, a été utilisé pour simuler les résultats expérimentaux obtenus en flamme. Ce mécanisme a été adapté manuellement pour tenir compte des réactions de certains composés cycliques et a permis d'obtenir dans les conditions de flamme un accord expérience-simulation satisfaisant pour de nombreuses espèces intermédiaires analysées.

Des profils de température ont été mesurés en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement. Les profils de fractions molaires ont été obtenus pour 38 espèces stables identifiées de C_0 à C_{10} comprenant les produits usuels en C_0 - C_2 de l'oxydation du méthane, 17 hydrocarbures en C_3 - C_5 , 7 composés oxygénés en C_1 - C_3 ainsi que 5 autres composés cycliques dont le benzène.

Une comparaison des résultats expérimentaux de la flamme de n-propylcyclohexane avec celle de n-butylbenzène montre que les alcènes et les diènes linéaires de C_2 à C_6 sont nettement plus importants dans la flamme de n-propylcyclohexane. Ceux-ci proviennent de la décomposition du n-propylcyclohexane par ouverture du cycle à 6 (ce qui n'est pas possible dans la flamme de n-butylbenzène en raison de la très faible réactivité du noyau aromatique). En revanche, cette même stabilité du noyau aromatique explique la présence importante de composés aromatiques dans la flamme de n-butylbenzène par rapport à la flamme de n-propylcyclohexane.

Dans l'ensemble, le modèle a permis de simuler correctement les profils de la plupart des produits mesurés en flamme. Cependant, comme pour la flamme de n-butylbenzène, la simulation des profils de fraction molaire obtenus en flamme de n-propylcyclohexane pour deux espèces oxygénées, l'éthanol et le cétène, fait apparaître un désaccord important avec les résultats expérimentaux. La prédiction satisfaisante du profil de fraction molaire du benzène et de ses précurseurs (1,3-cyclohexadiène et cyclohexène) met en évidence la voie de formation du benzène par déshydrogénations successives du cyclohexène et du 1,3-cyclohexadiène.

Ce travail a fait l'objet d'une publication soumise au journal « *Combustion and Flame* ».

CHAPITRE VI :
ETUDE EXPERIMENTALE DE
L'OXYDATION DE L'INDANE EN FLAMME
LAMINAIRE PAUVRE DE PRE-MELANGE

L'objectif de ce travail était d'étudier expérimentalement la structure d'une flamme plate laminaire pré-mélangée de méthane dopée par de l'indane. Cette étude a été menée en flamme pauvre à une richesse de 0,74. Le second objectif de cette étude sera, dans un travail ultérieur, d'utiliser les résultats expérimentaux obtenus en flamme pour développer un modèle cinétique détaillé d'oxydation de l'indane à haute température (sujet de post-doctorat en cours).

VI.1 Conditions opératoires et analyses

Une flamme plate laminaire pré-mélangée a été stabilisée sur un brûleur Mac-Kenna à 6,7 kPa (50 Torr). Le débit et la vitesse du flux gazeux à la sortie du brûleur sont respectivement de 5,44 L/min et 49,2 cm/s à 333 K. Le mélange gazeux contient 7,1% (molaire) de méthane, 36,8% de dioxygène et 0,90% d'indane correspondant à une richesse de 0,74 et un rapport C_9H_{10}/CH_4 de 12,75%. Le méthane utilisé a été fourni par Alphagaz-Air Liquide avec une pureté de 99,95%, le dioxygène et l'argon ont été fournis par Messer avec une pureté de 99,5% et 99,995 % respectivement et l'indane liquide a été fourni par Fluka avec une pureté de 97%. Une analyse du produit pur par chromatographie en phase gazeuse a permis de quantifier les impuretés présentes en quantité notable. Le tableau VI-1 donne l'analyse quantitative des produits identifiées dans le flacon d'indane.

Tableau VI-1 : Composition du flacon d'indane fourni par Fluka (analyse par CPG)

Composés	Fraction molaire	Composés	Fraction molaire
Indane	97,45 %	Propyltoluène	860 ppm
n-Propylbenzène	1276 ppm	n-Butylbenzène	804 ppm
Ethyltoluène	361 ppm	Diméthyléthylbenzène	8156 ppm
Méthylstyrènes	804 ppm	Méthylindane	233 ppm
Indène	194 ppm	$C_{10}H_{12}$	1609 ppm
Diéthylbenzène	472 ppm	Autres	8600 ppm

Le tableau VI-2 présente les conditions opératoires de la flamme de méthaneensemencée avec l'indane.

Tableau VI-2 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la flamme de méthaneensemencée à l'indane.

	P (Torr)	Q _{CH₄} TPN (L/min)	Q _{C₉H₁₀} TPN (L/min)	Q _{O₂} TPN (L/min)	Q _{Ar} TPN (L/min)	Vitesse des gaz TPN (cm/s)	Rapport C ₉ H ₁₀ /CH ₄	Rapport C/O	Dilution	Richesse
Flamme d'indane	50	0,385	0,049 ± 0,002	2,00	3,00	40,3	12,75% ± 0,5%	20,7% ± 0,5%	60%	0,67 ± 0,02

Dans cette étude, comme pour l'étude du n-butylbenzène, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures à plus de 3 atomes de carbone a été réalisée à l'aide de deux colonnes : une colonne capillaire HP-Plot Q (voir figure VI-1) adaptée à la séparation des composés légers (de C₃ à C₆) et une autre colonne capillaire HP-1 (voir figure VI-2) adaptée à la séparation des produits lourds (≥ C₆).

La figure VI-1 présente un chromatogramme type obtenu avec la colonne HP-Plot Q. Quatre espèces en C₃ (propyne, allène, propène et propane), huit espèces en C₄ (diacétylène, vinylacétylène, 1- et 2-butyne, 1,2-butadiène, 1,3-butadiène, 1-butène et iso-butène) et le cyclopentadiène ont ainsi pu être identifiées et quantifiées sur cette colonne. Il a en outre été possible de quantifier six espèces oxygénées : le méthanol, l'acétaldéhyde, l'acroléine, le cétène, le propanal et l'acétone. Pour le méthane, les C₂, les C₃, le 1,3-butadiène et les butènes, les étalonnages ont été réalisés à partir de l'analyse de chaque composé pur. Pour les autres espèces, la réponse du détecteur FID a été déterminée grâce à la méthode du nombre effectif de carbone (ECN) (Tranchant et al., 1982).

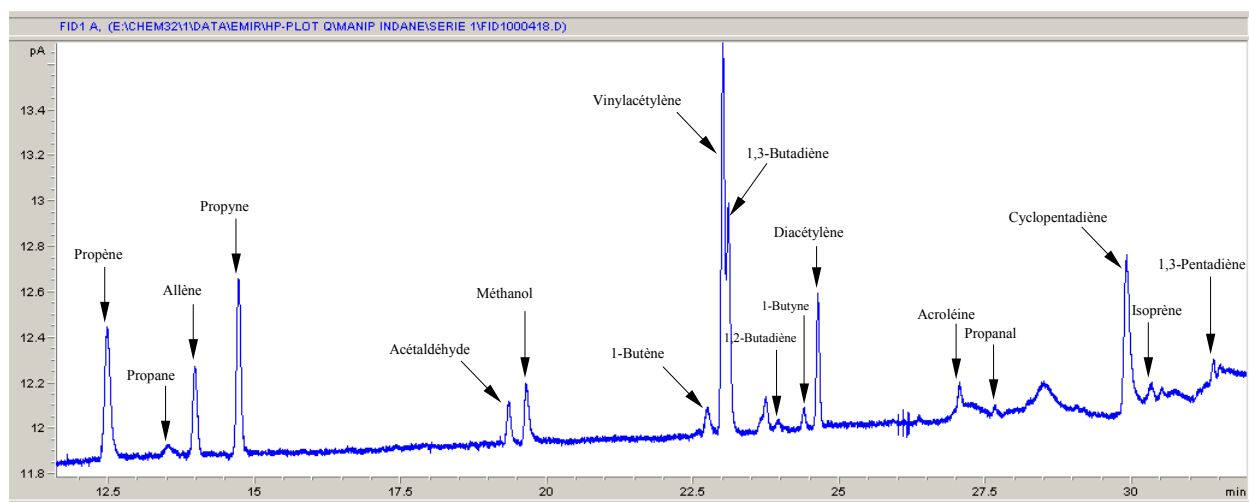


Figure VI-1 : Chromatogramme type obtenu avec la colonne HP Plot Q lors de l'oxydation en flamme de l'indane (distance au brûleur=1,98 mm, température de flamme=1600 K, programme de température du four utilisé: 333 K pendant 10 min, puis une rampe de 5 K/min jusqu'à 523 K).

La figure VI-2 présente un chromatogramme type obtenu avec la colonne HP-1. Deux espèces cycliques en C₆ (méthycyclopentène et méthylcyclopentadiène), une quinzaine de composés aromatiques monocycliques (benzène, toluène, phénylacétylène, styrène, éthylbenzène, xylènes, allylbenzène, n-propylbenzène, triméthylbenzènes, éthyltoluènes, méthylstyrenes, n-butylbenzène, éthyl- ou diméthylstyrenes...) et cinq composés aromatiques bicycliques (benzocyclobutane, indène, 1-méthylindane, 1-méthylindène et naphthalène) ont été identifiés comme les plus probables d'après leur spectre de masse et/ou d'après les temps de rétention des produits purs passés seuls en CPG. Plusieurs pics ont été observés pour les xylènes (l'isomère ortho a pu être séparé des 2 autres), les éthyltoluènes, les triméthylbenzènes, les méthylstyrenes et les composés en C₁₀H₁₂ et C₁₀H₁₀ (composés aromatiques à plusieurs chaînes alkyles). Trois composés oxygénés aromatiques (phénol, benzaldéhyde et benzofurane) ont aussi été identifiés et quantifiés. Il est à noter qu'il existe un certain nombre de pics minoritaires qui n'ont pu être identifiés dans cette flamme d'indane. Pour la plupart de ces produits lourds à faible tension de vapeur, les étalonnages ont été réalisés, soit à partir de l'analyse de chaque composé pur, grâce à la méthode décrite au chapitre II.3.2.2, soit en utilisant la méthode du nombre effectif de carbone (Tranchant et al., 1982).

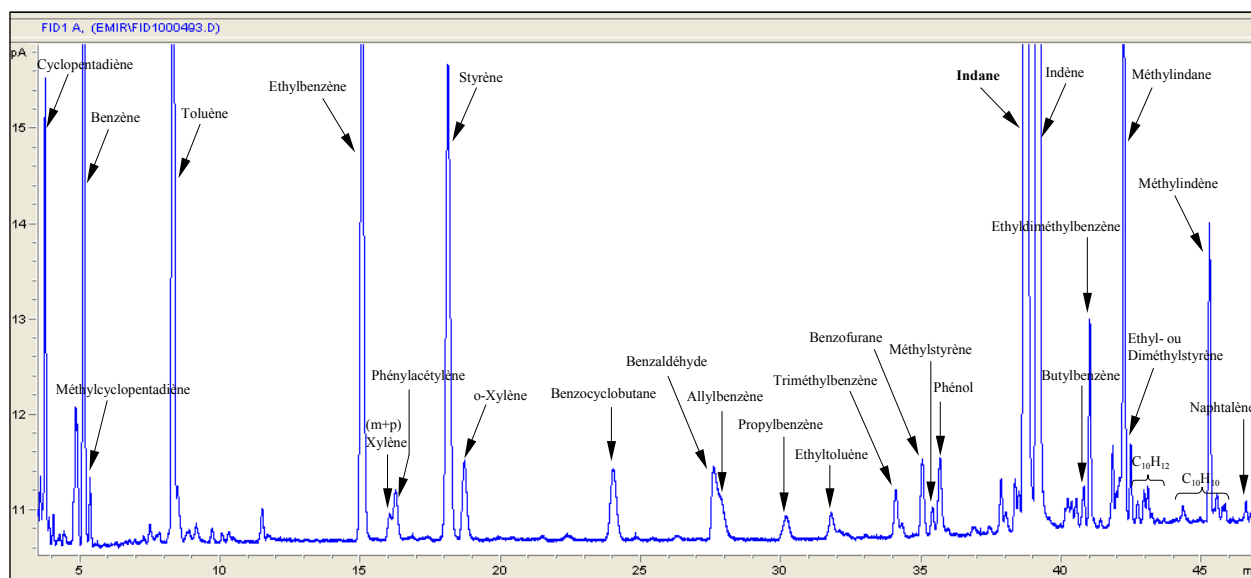


Figure VI-2 : Chromatogramme type obtenu avec la colonne HP-1 lors de l'oxydation en flamme de l'indane (distance au brûleur=2,70 mm, température de flamme=1800 K, programme de température du four utilisé: 313 K pendant 30 min, puis une rampe de 5 K/min jusqu'à 453 K).

VI.2 Résultats expérimentaux

Les profils de température ont été mesurés en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement. Les profils de fractions molaires ont été obtenus pour 44 espèces stables identifiées de C_0 à C_{10} dont 20 composés aromatiques et 9 composés oxygénés.

La figure VI-3 présente les profils de température expérimentaux obtenus en présence et en absence de sonde. Il est à noter que la présence de la sonde provoque une perturbation thermique conduisant à une température plus faible de la flamme. En absence de sonde, les plus faibles températures mesurées au plus près du brûleur (0,3 mm) sont de l'ordre de 1100 K. En raison de la faible épaisseur de la flamme pauvre et de la taille des thermocouples utilisés (200 μm de diamètre), il n'a pas été possible de descendre à moins de 0,3 mm du brûleur et de mesurer des températures plus basses. Les températures les plus élevées mesurées ont été atteintes à 5 mm du brûleur et sont de l'ordre de 2000 K. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène à une richesse équivalente de 0,74 montre que les profils de température sont très similaires.

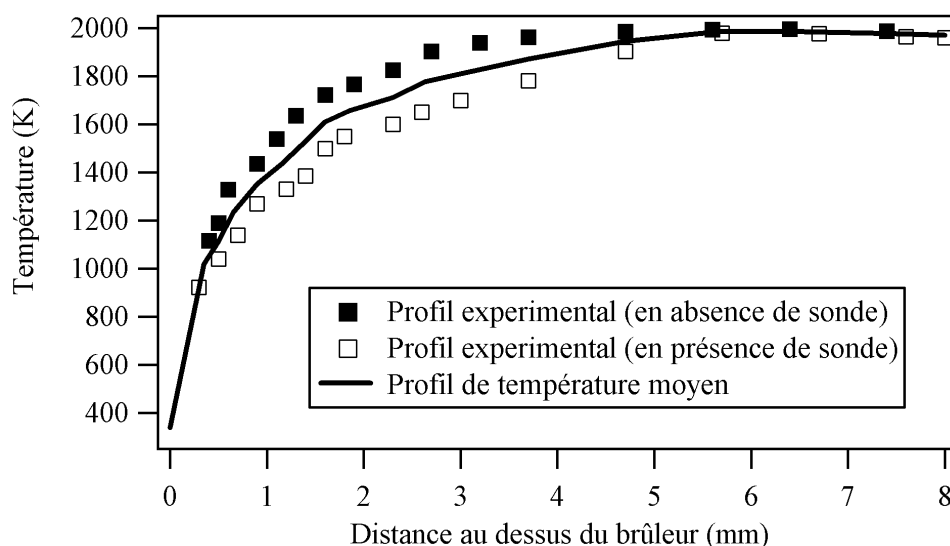


Figure VI-3 : Profils de température mesurés en absence (symboles pleins) et en présence (symboles vides) de sonde de prélèvement. Le trait continu représente le profil de température moyen.

La figure VI-4 présente les profils de fraction molaire des deux combustibles (méthane et indane). Elle montre que l'indane est totalement consommé à 2,0 mm du brûleur alors que le méthane n'est lui entièrement consommé qu'à 3 mm du brûleur. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que le n-butylbenzène et le méthane sont, quant à eux, entièrement consommés au bout de 1,5 et 2,5 mm du brûleur respectivement.

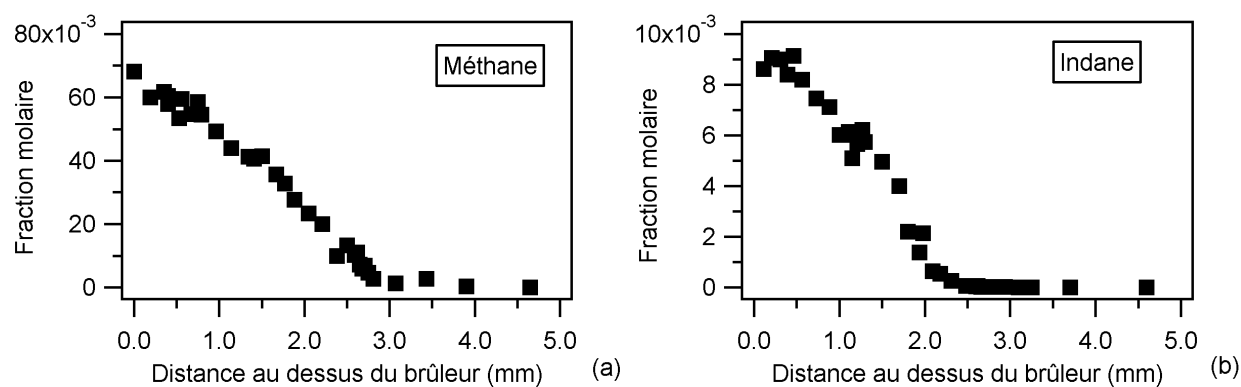


Figure VI-4 : Profils de fraction molaire du méthane et de l'indane.

La figure VI-5 présente les profils de fraction molaire du dioxygène, de l'eau (fig. VI-5a) et des oxydes de carbone (fig. VI-5b). La fraction molaire de l'eau a été obtenue par un bilan de matière sur l'oxygène. Dans cette flamme pauvre, le profil du monoxyde de carbone (fig. VI-5b) affiche un maximum marqué à 2,5 mm de hauteur. Il est à noter que celui-ci est décalé de 0,5 mm par rapport à la flamme de n-butylbenzène (pic de formation situé à 2,0 mm). Les principaux produits finaux sont, dans une large mesure, le dioxyde de carbone (fig. VI-5b) et l'eau (fig. VI-5a). Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que les mêmes quantités en H_2O , CO et CO_2 sont formées.

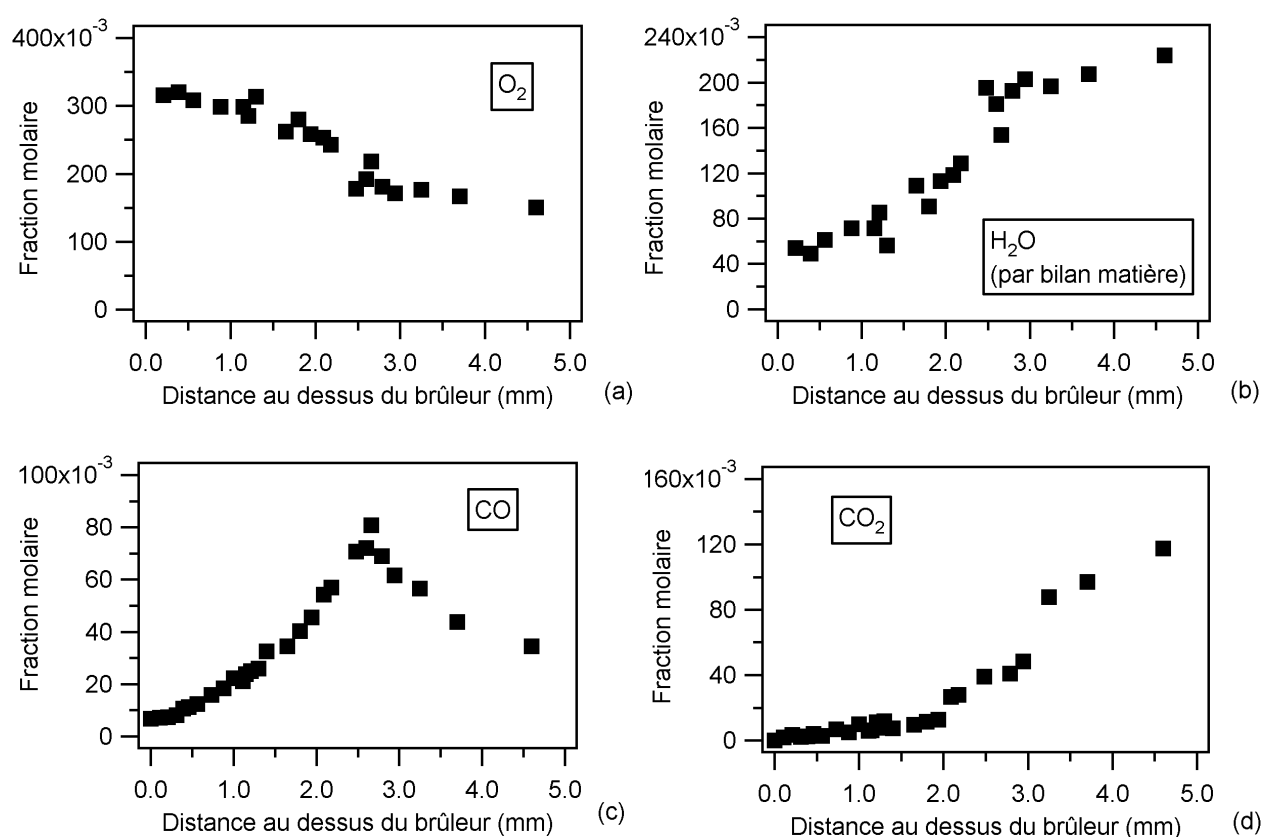


Figure VI-5 : Profils de fraction molaire du dioxygène, de l'eau et des oxydes de carbone.

La figure VI-6 présente les profils de fraction molaire du dihydrogène et des C_2 . Le dihydrogène (fig. VI-6a) affiche une concentration maximale de 18000 ppm marquée à 2,5 mm de hauteur. L'acétylène (fig. VI-6b) est la plus abondante des espèces intermédiaires hydrocarbonées et est le dernier C_2 produit. Sa concentration maximale (~ 2000 ppm) est atteinte à environ 2,5 mm du brûleur. L'éthylène (fig. VI-6c), dans cette flamme, est presque aussi abondant que l'acétylène. Il est formé en premier et sa concentration maximale (~ 1600 ppm) est atteinte à environ 2,0 mm du brûleur. Le profil de l'éthane (fig. VI-6d), qui provient de la combustion du méthane, atteint aussi son maximum de formation à 2,0 mm du brûleur et est présent en faible quantité par rapport à l'éthylène et l'acétylène (moins de 500 ppm). Il est à noter que par rapport à la flamme de n-butylbenzène, le dihydrogène, l'éthylène et l'éthane sont produits en quantités équivalentes mais plus tard dans la flamme. En revanche, la concentration de l'acétylène est deux fois plus importante dans la flamme d'indane. Il est donc probable que l'éthylène provient en grande partie de la décomposition de l'indane, tandis que l'acétylène est produit à la fois par l'oxydation de l'éthylène et par la décomposition directe de l'indane.

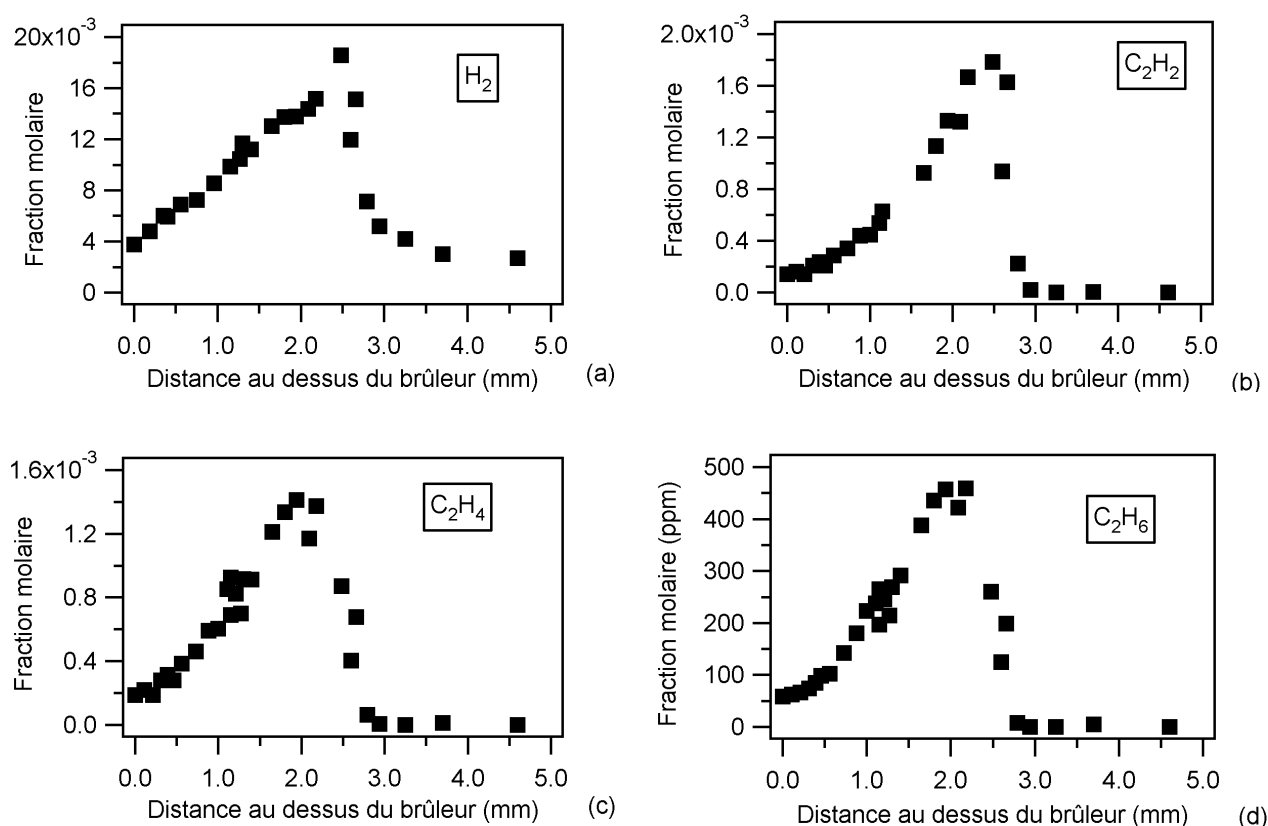


Figure VI-6 : Profils de fraction molaire du dihydrogène et des espèces intermédiaires en C_2

La figure VI-7 présente les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C₃. Le propène et le propane (fig. VI-7c et VI-7d) sont formés en premier et affichent leurs maximums à environ 2,0 mm du brûleur. L'allène et le propyne (fig. VI-7a et VI-7b) affichent leurs maxima à 2,3 mm du brûleur. Le pic du propène est le plus important (80 ppm) et est suivi en moindre quantité du propyne et de l'allène (respectivement 60 et 40 ppm). Le propane, qui est relativement peu produit (moins de 10 ppm), provient probablement pour une large part de la combustion du méthane. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que le propyne et l'allène sont produits en quantités équivalentes dans les deux flammes mais que les concentrations du propène et du propane sont 8 fois moins importantes dans la flamme d'indane ce qui peut se comprendre aisément de part la différence de structure entre les 2 molécules.

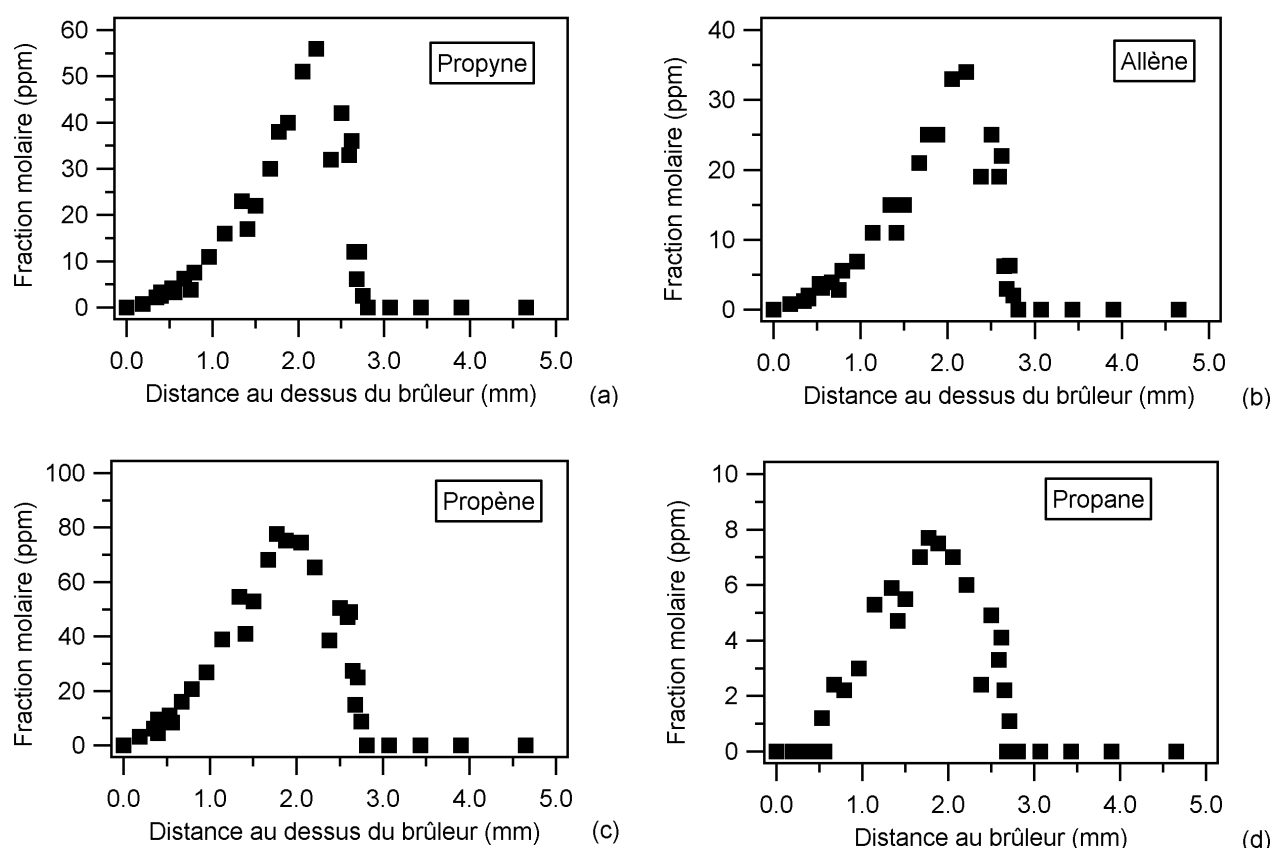


Figure VI-7 : Profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C₃ (propène, propane, propyne et allène).

La figure VI-8 présente les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C₄. Les butènes (somme du 1-butène et de l'iso-butène) (fig. VI-8g) sont produits en premiers et atteignent leurs concentrations maximales (30 ppm) à environ 1,8 mm du brûleur. Les profils de fraction molaire du vinylacétylène (fig. VI-8a), des butynes (fig. VI-8c et VI-8d) et des butadiènes (fig. VI-8e et VI-8b) affichent, eux, leurs maxima à 2,0 mm du brûleur. Le diacétylène (fig VI-8a) est, quant à lui, formé en dernier avec un pic de concentration situé à 2,3 mm. Le vinylacétylène et le 1,3-butadiène sont les composés C₄ majoritaires avec des maximums de concentration de 100 et 80 ppm respectivement. Les butynes sont minoritaires à moins de 5 ppm. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que les butadiènes et les butynes sont produits en quantité équivalentes dans les deux flammes. En revanche, les concentrations du vinylacétylène et du diacétylène sont plus importantes d'un facteur environ 2 dans la flamme d'indane que dans la flamme de n-butylbenzène.

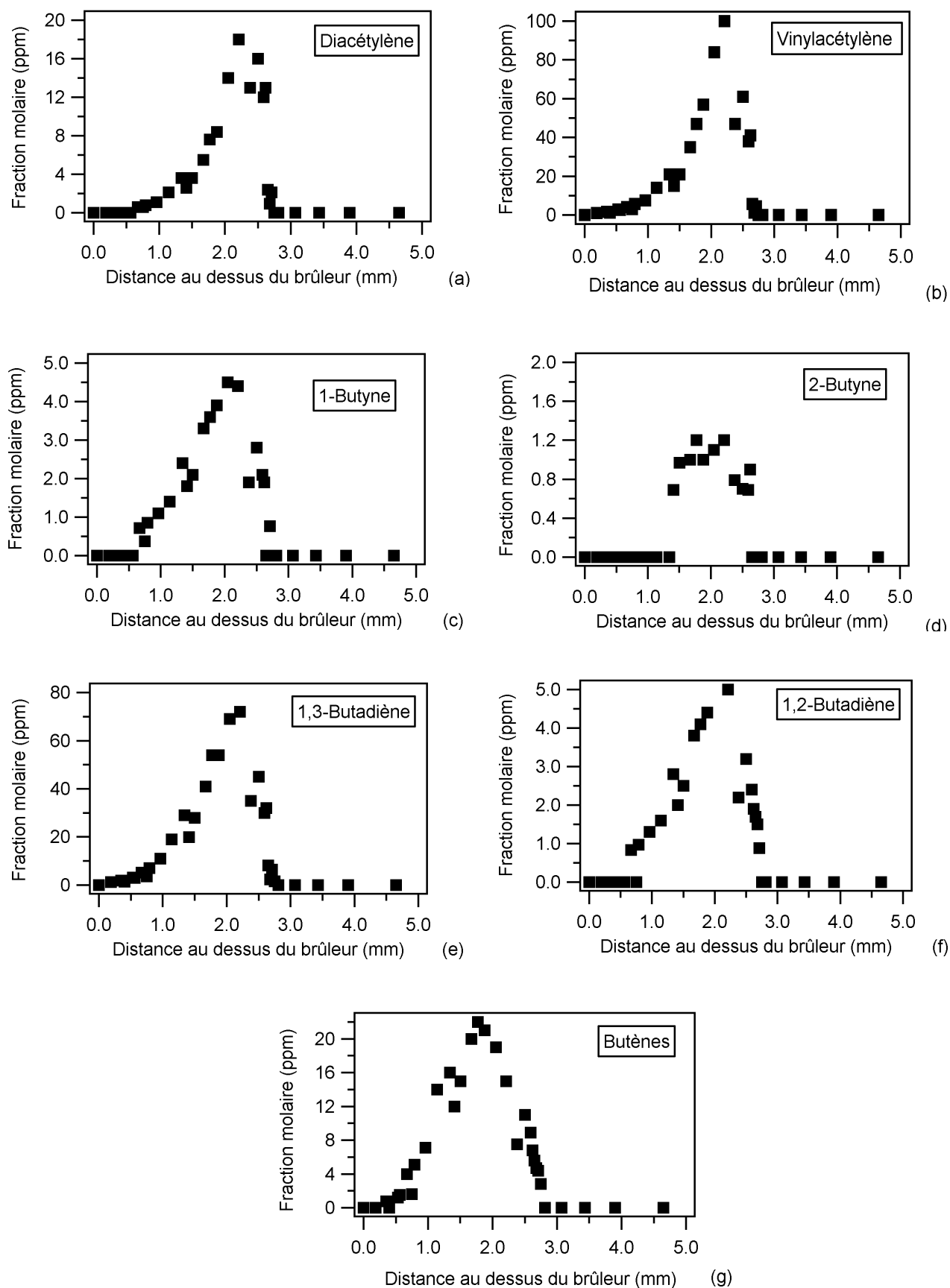


Figure VI-8 : Profils de fraction molaire des espèces intermédiaires en C_4 (butènes, butadiènes, vinylacétylène, diacétylène et butynes).

La figure VI-9 présente les profils de fraction molaire du cyclopentadiène (fig. VI-9a), du méthylcyclopentadiène (MCPD) (fig. VI-9b), du 1,3-pentadiène (fig. VI-9c) et de l'isoprène (fig. VI-9d). Le cyclopentadiène et le méthylcyclopentadiène (fig. VI-9a) affichent respectivement leur maximum de concentration à 2,3 et 2,0 mm au dessus du brûleur. Ce sont les espèces les plus abondantes de cette série avec des pics de concentration de 70 et 16 ppm respectivement. Le 1,3-pentadiène et l'isoprène affichent leur maximum de concentration à 2,0 mm du brûleur et sont produits à moins de 8 ppm. En outre, il est à noter que le cyclopentène a aussi été détecté dans la flamme d'indane mais sa concentration a été estimée à moins de 2 ppm. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que le cyclopentadiène et le méthylcyclopentadiène sont produits en quantité équivalente dans les deux flammes. En revanche, les concentrations du 1,3-pentadiène et de l'isoprène sont 2 fois moins importantes dans la flamme d'indane que dans la flamme de n-butylbenzène.

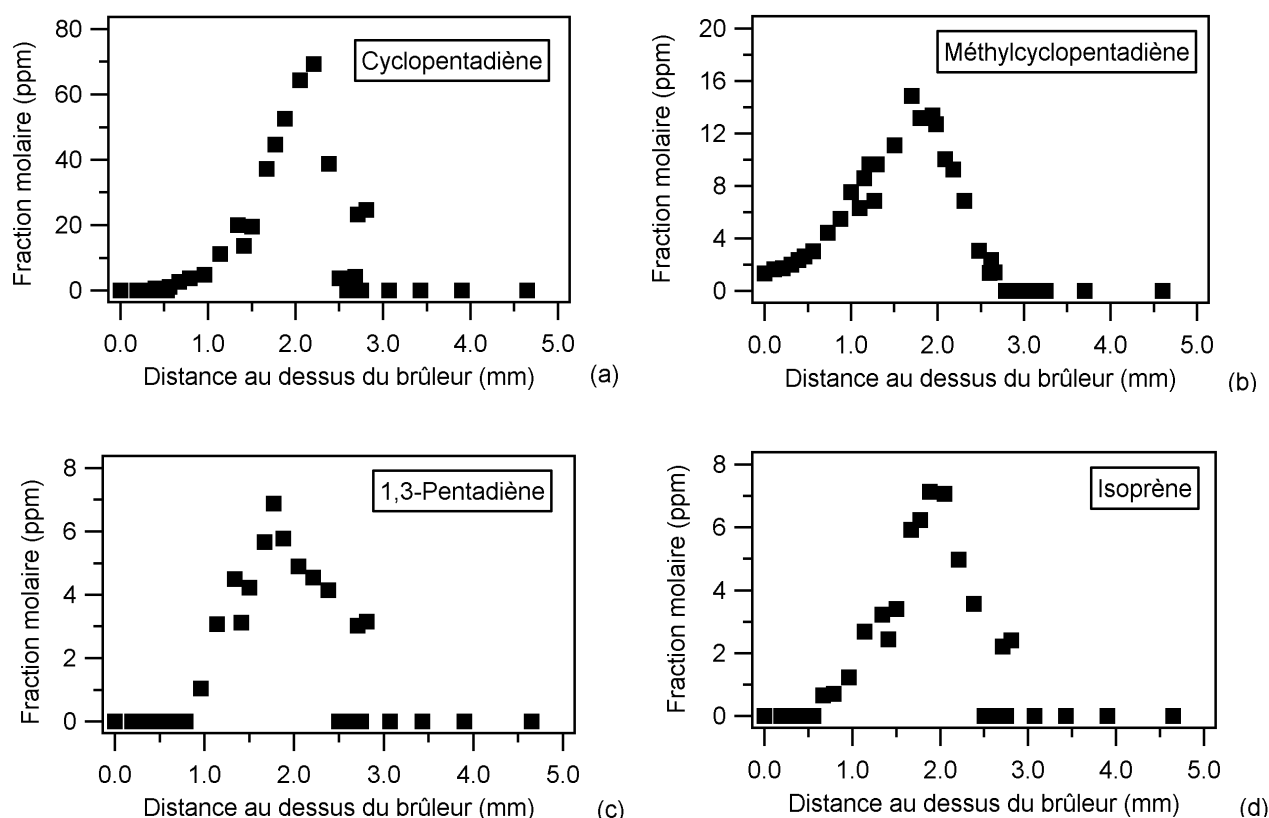


Figure VI-9 : Profils de fraction molaire des espèces intermédiaires non aromatiques en C₅-C₆ (cyclopentadiène, méthylcyclopentadiène, isoprène, 1,3-pentadiène et cyclopentène).

La figure VI-10 affiche les profils de fraction molaire des espèces oxygénées en C₁-C₃. Le méthanol (fig. VI-10a), le cétène (fig. VI-10b), le propanal (fig. VI-10c), l'acétaldéhyde (fig. VI-10d) et l'acétone (fig. VI-10f) sont des produits intermédiaires de la combustion du méthane. Ils sont produits rapidement et atteignent leurs concentrations maximales à 1,8 mm du brûleur. Le profil de l'acroléine (fig. VI-10e) affiche son maximum de concentration (14 ppm) à 2,0 mm du brûleur. Les espèces les plus abondantes sont le méthanol et l'acétaldéhyde avec des pics de concentrations de 160 et 50 ppm respectivement. Le cétène, le propanal et l'acétone sont peu abondants avec des concentrations inférieures à 10 ppm. Le profil de fraction molaire de l'éthanol n'est pas présenté mais celui-ci a été détecté à l'état de traces. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que tous ces oxygénés sont nettement moins produits (facteur 2 à 3 en moyenne) dans la flamme d'indane que dans celle de n-butylbenzène.

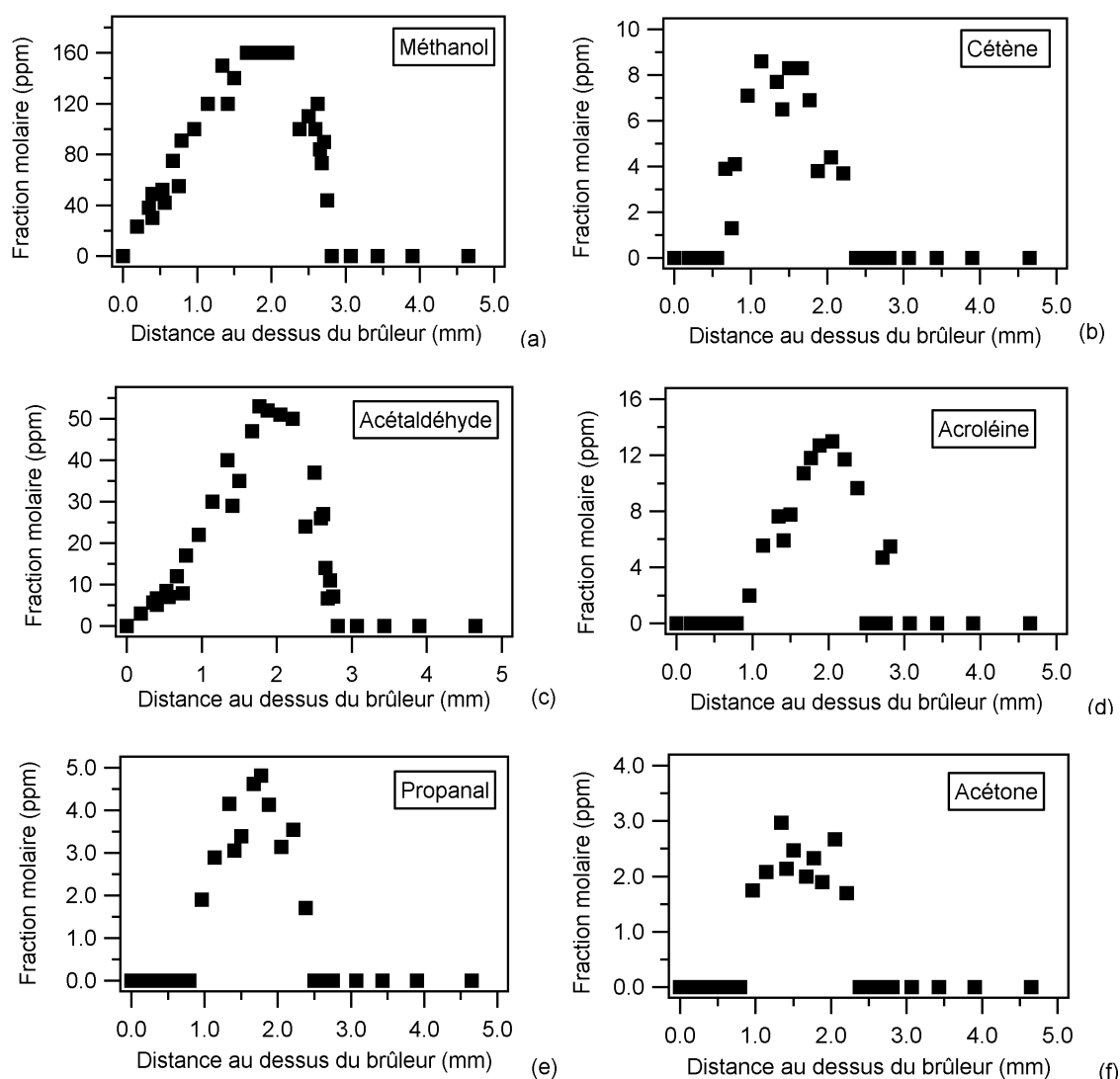
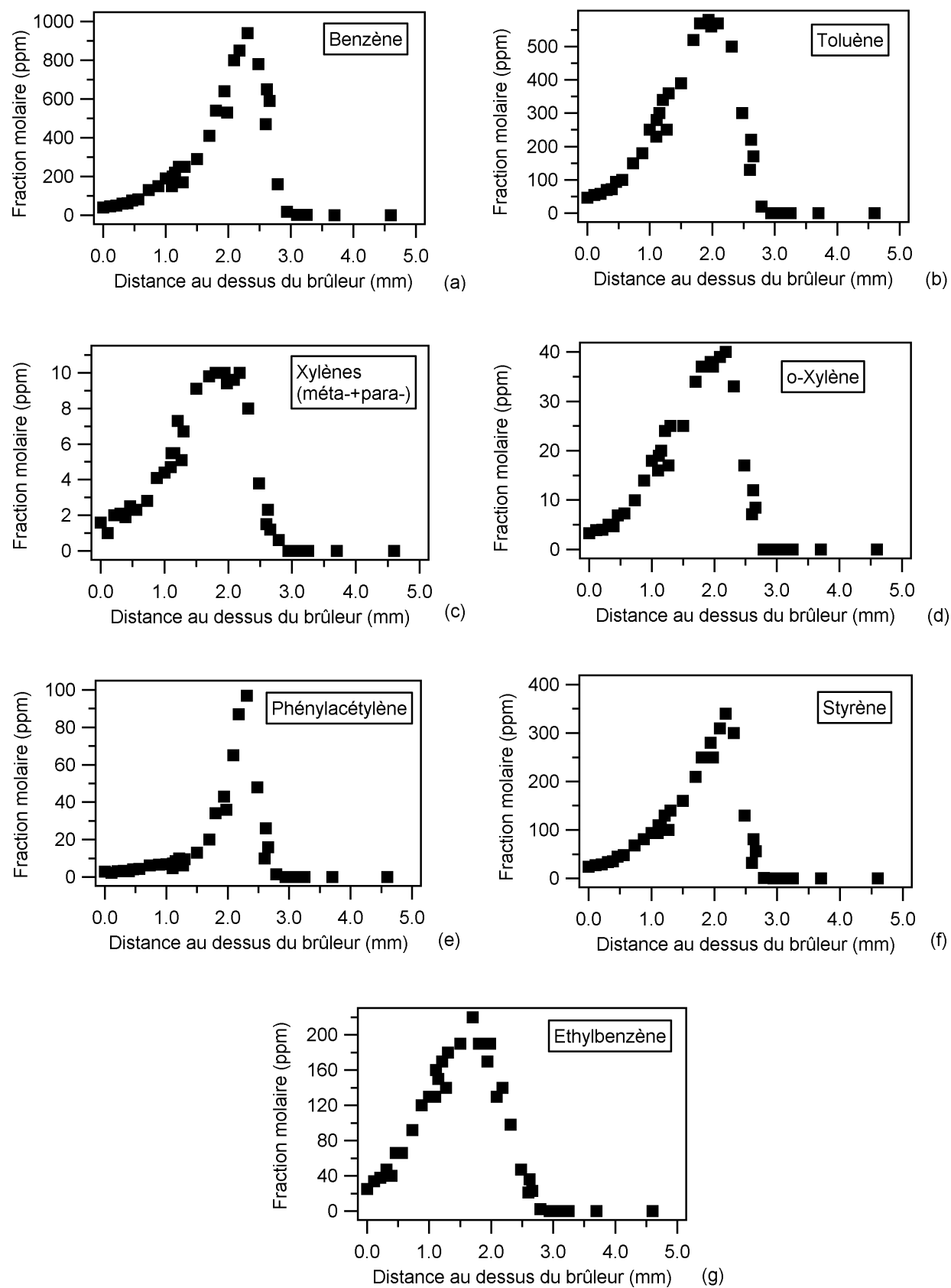


Figure VI-10 : Profils de fraction molaire des espèces oxygénées en C₁-C₃.

La figure VI-11 présente les profils de fraction molaire des produits aromatiques monocycliques en C₆-C₈. L'éthylbenzène (fig. VI-11g) est la première espèce formée (à environ 1,8 mm du brûleur). Le toluène (fig. VI-11b), les xylènes (fig. VI-11c et VI-11d) et le styrène (fig. VI-11f) sont formés en second avec des maxima de concentration atteints à environ 2,0 mm du brûleur. Ils sont suivis du benzène (fig. VI-11a) et du phénylacétylène (fig. VI-11e) dont les maxima de concentration sont atteints à environ 2,3 mm du brûleur. Les espèces les plus abondantes sont le benzène et le toluène avec respectivement des pics de concentration de 1000 et 600 ppm, puis le styrène et l'éthylbenzène avec des pics de concentration de 350 et 220 ppm respectivement. Ils sont suivis dans une moindre mesure par le phénylacétylène dont le pic de concentration atteint 100 ppm. Les xylènes sont, quant à eux, présents en plus faibles quantités avec des pics de concentration inférieurs à 40 ppm pour l'ortho-xylène et à 10 ppm pour les deux autres isomères (méta- + para-). Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que le benzène et le toluène sont produits en quantités équivalentes. En revanche, les fractions molaires des xylènes (en particulier l'ortho-xylène) et du phénylacétylène sont 4 à 5 fois plus élevées, alors que celles du styrène et de l'éthylbenzène sont 2 fois moins élevées dans la flamme d'indane.

Figure VI-11 : Profils de fraction molaire des aromatiques monocycliques en C₆-C₈.

Les figures VI-12 et VI-13 présentent les profils de fraction molaire des produits aromatiques monocycliques en C₉-C₁₀.

La figure VI-12 présente les profils de fraction molaire des composés aromatiques ayant plusieurs chaînes alkyles. Les méthylstyrènes (fig VI-12b) et les éthyltoluènes (fig VI-12c) affichent leur pic de concentration à 1,8 mm et sont formés à moins de 12 et 10 ppm respectivement. Il est à noter que les profils de fraction molaire des méthylstyrènes et des éthyltoluènes démarrent respectivement à 8 et 4 ppm car ceux-ci sont initialement présents en tant qu'impuretés dans le flacon d'indane (cf. tableau VI-1). Les triméthylbenzènes (fig. VI-12a) sont, quant à eux, produits un peu plus tard dans la flamme et affichent un pic de concentration de 16 ppm à 2 mm du brûleur. Les figures VI-12d et VI-12e présentent les profils de concentration du propyltoluène et du diméthyléthylbenzène respectivement. Ce sont deux impuretés présentes, dans le cas du diméthyléthylbenzène en quantité importante, dans le flacon d'indane (cf. tableau VI-1). La forme des profils (fraction molaire uniquement décroissante) laisse penser que ces composés, se comportant comme des réactifs, ne proviendraient pas de l'oxydation de l'indane en flamme. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que les méthylstyrènes sont produits en quantités équivalentes dans les 2 flammes mais que le reste de ces composés n'est pas formé dans la flamme de n-butylbenzène.

La figure VI-13 présente les profils de fraction molaire des composés aromatiques à une seule chaîne alkyle ainsi que les profils de fraction molaire des sommes des isomères du C₁₀H₁₂ (hors méthylindane) et du C₁₀H₁₀ (hors méthylindène). Le propénylbenzène (fig. VI-13a) et l'allylbenzène (fig VI-13b), deux isomères de l'indane, affichent leurs pics de concentration à 1,8 mm du brûleur et leur concentration maximale sont inférieures à 12 et 4 ppm respectivement. Les figures VI-13c et VI-13d présentent les profils de fraction molaire du propylbenzène et du butylbenzène. La forme des pics (profils décroissants au départ puis légèrement croissants après pour décroître à nouveau) laisse penser que ces espèces, présentes initialement en tant qu'impuretés dans l'indane liquide (cf. tableau VI-1), seraient aussi formées dans la flamme d'indane. Les fractions molaires de ces composés restent toutefois faibles : moins de 14 et 20 ppm pour le n-propylbenzène et le n-butylbenzène respectivement. En plus d'être des impuretés du flacon d'indane liquide (cf. tableau VI-1), les isomères des composés en C₁₀H₁₂ (fig. VI-13e) proviennent aussi de l'oxydation des composés en C₁₀H₁₄ (n-butylbenzène, diméthyléthylbenzène, propyltoluène...). Ils sont formés assez rapidement

avec un pic de formation situé à 1,5 mm du brûleur et des concentrations inférieures à 40 ppm. Les isomères du $C_{10}H_{10}$ proviennent, quant à eux, de l'oxydation des $C_{10}H_{12}$. Leur pic de formation est situé à 1,8 mm du brûleur et leur concentration maximale est inférieure à 10 ppm. Ils sont en outre probablement présents initialement en tant qu'impuretés dans le flacon d'indane liquide (cf. tableau VI-1). Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que cette catégorie de composés est très peu formée dans la flamme d'indane par rapport à la flamme de n-butylbenzène. Ceci s'explique par le fait que l'indane est un composé en C_9H_{10} alors que le n-butylbenzène est un composé en $C_{10}H_{14}$ qui par décomposition formera plus facilement des composés en C_{10} .

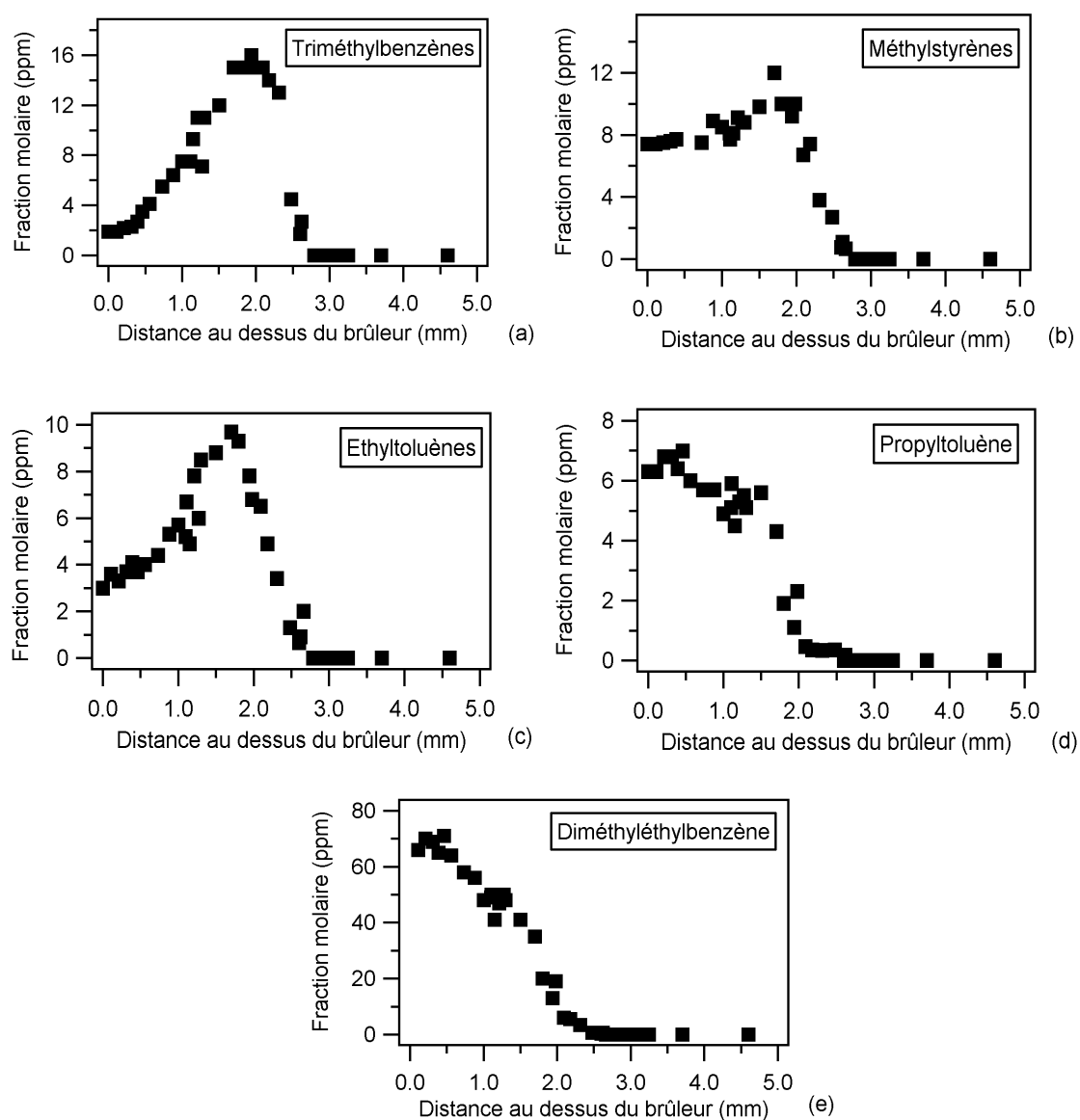


Figure VI-12 : Profils de fraction molaire des aromatiques monocycliques en C_9 - C_{10} avec plusieurs chaînes alkyles.

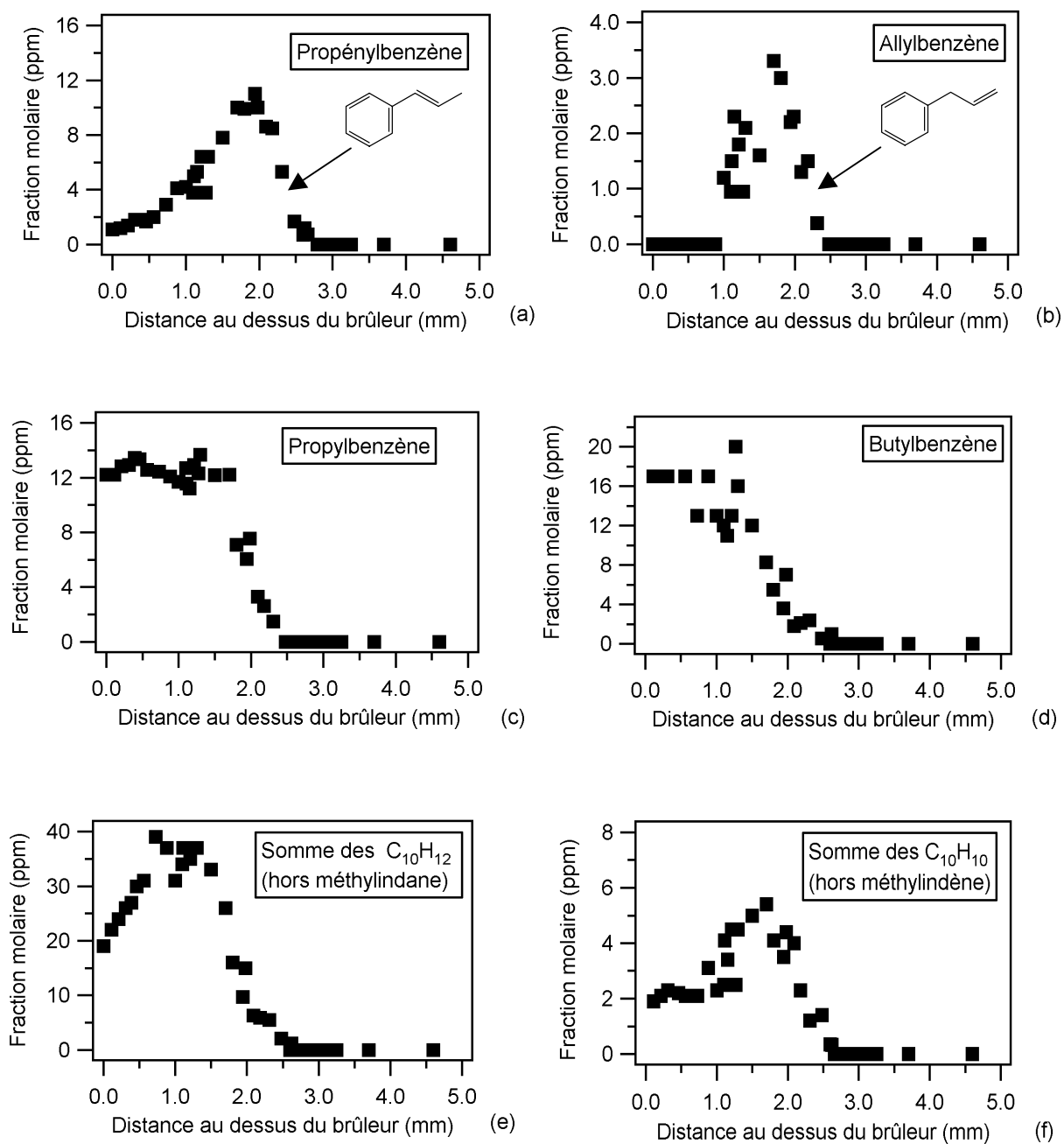


Figure VI-13 : Profils de fraction molaire des autres aromatiques monocycliques en C_9 - C_{10} .

La figure VI-14 présente les profils de fraction molaire des composés aromatiques bicycliques non oxygénés. L'indène (fig. VI-14a) et le 1-méthylindane (fig. VI-14c) sont formés en premier avec des pics de concentration atteints à environ 1,8 mm du brûleur. Ils sont suivis du benzocyclobutane (fig. VI-14b) et du 1-méthylindène (fig. VI-14d) dont les pics de concentration sont atteints à environ 2,0 mm du brûleur. Le naphtalène est l'espèce formée en dernier avec un pic de concentration atteint à environ 2,3 mm du brûleur. L'indène est le composé aromatique le plus abondant détecté dans cette flamme avec un pic de concentration de 1600 ppm. Il provient directement de l'oxydation de l'indane. Le 1-méthylindane, le 1-méthylindène et le naphtalène sont présents en beaucoup plus faible quantité que l'indène avec des concentrations respectivement inférieures à 100, 60 et 10 ppm. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que les concentrations des composés aromatiques bicycliques sont très importantes dans la flamme d'indane par rapport à la flamme de n-butylbenzène. Ceci est en effet dû à la nature bicyclique de l'indane qui lors de sa dégradation mène directement à l'indène (lui-même menant au 1-méthylindène) ou au 1-méthylindane. En revanche, il est à noter que le naphtalène est produit en quantité équivalente dans la flamme d'indane et de n-butylbenzène.

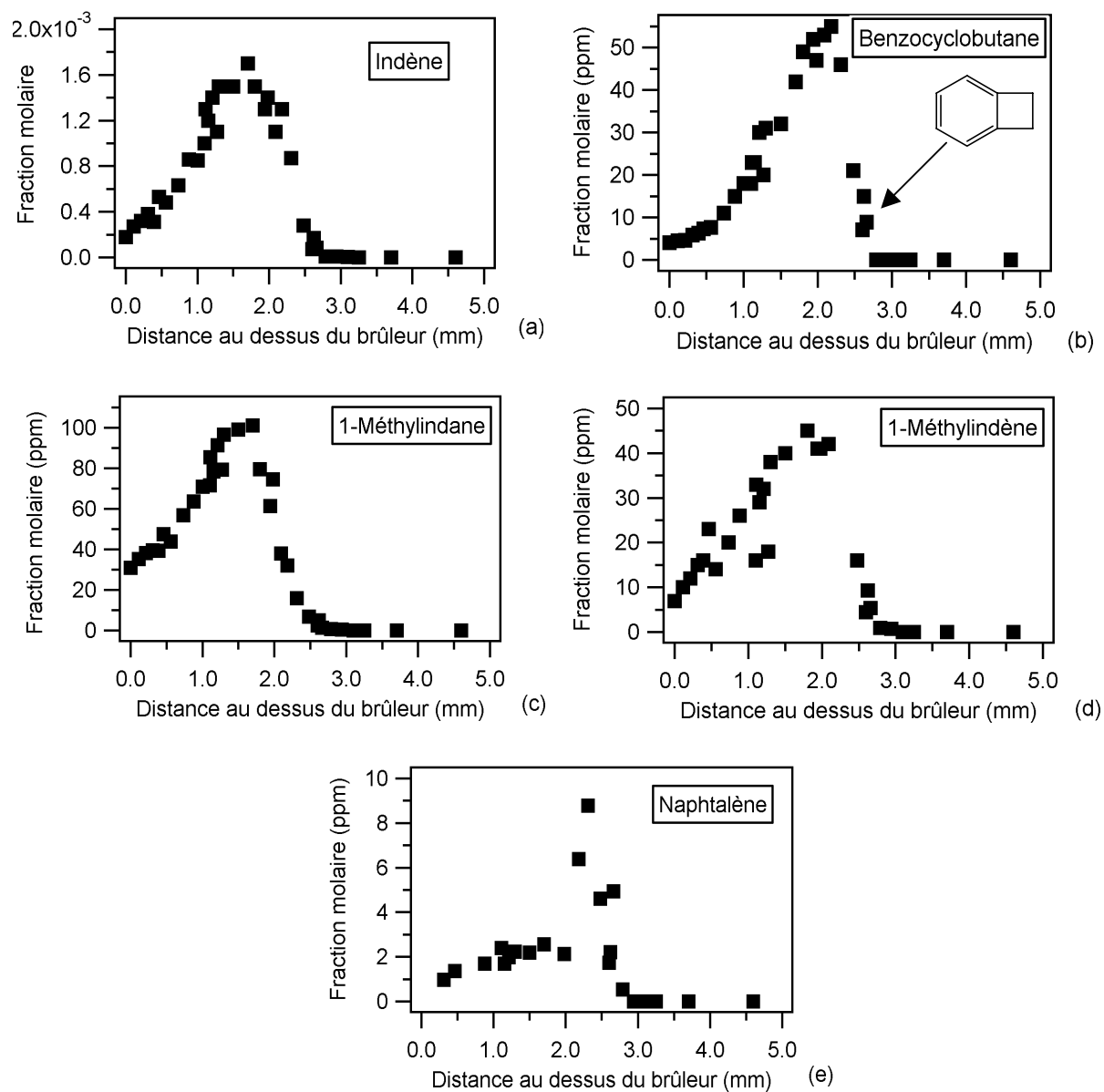


Figure VI-14 : Profils de fraction molaire des composés aromatiques bicycliques.

Enfin, la figure VI-15 présente les profils de fraction molaire des composés oxygénés aromatiques. Le benzaldéhyde est l'espèce la plus abondante avec un pic de concentration de 90 ppm. Il est formé en premier (maximum de formation situé à 2,0 mm du brûleur) et est suivi du phénol et du benzofurane dont les maximums de formation sont situés à environ 2,3 mm du brûleur. Ces derniers composés sont présents en plus faible quantité avec une concentration maximale inférieure à 50 ppm. Une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène montre que le benzaldéhyde est deux fois moins produit dans la flamme d'indane que dans la flamme de n-butylbenzène. En revanche, les concentrations du phénol et du benzofurane sont nettement plus importantes (facteur 5 et 10 respectivement) dans la flamme d'indane que dans la flamme de n-butylbenzène. Il est à noter que si l'alcool benzylique a été détecté et quantifié à plus de 15 ppm dans la flamme de n-butylbenzène, celui-ci n'a pu être identifié et quantifié dans la flamme d'indane en raison de son temps de rétention (38,5 min) trop proche de celui de l'indane (38,7 min). Le pic de l'alcool benzylique est probablement masqué par celui très important de l'indane.

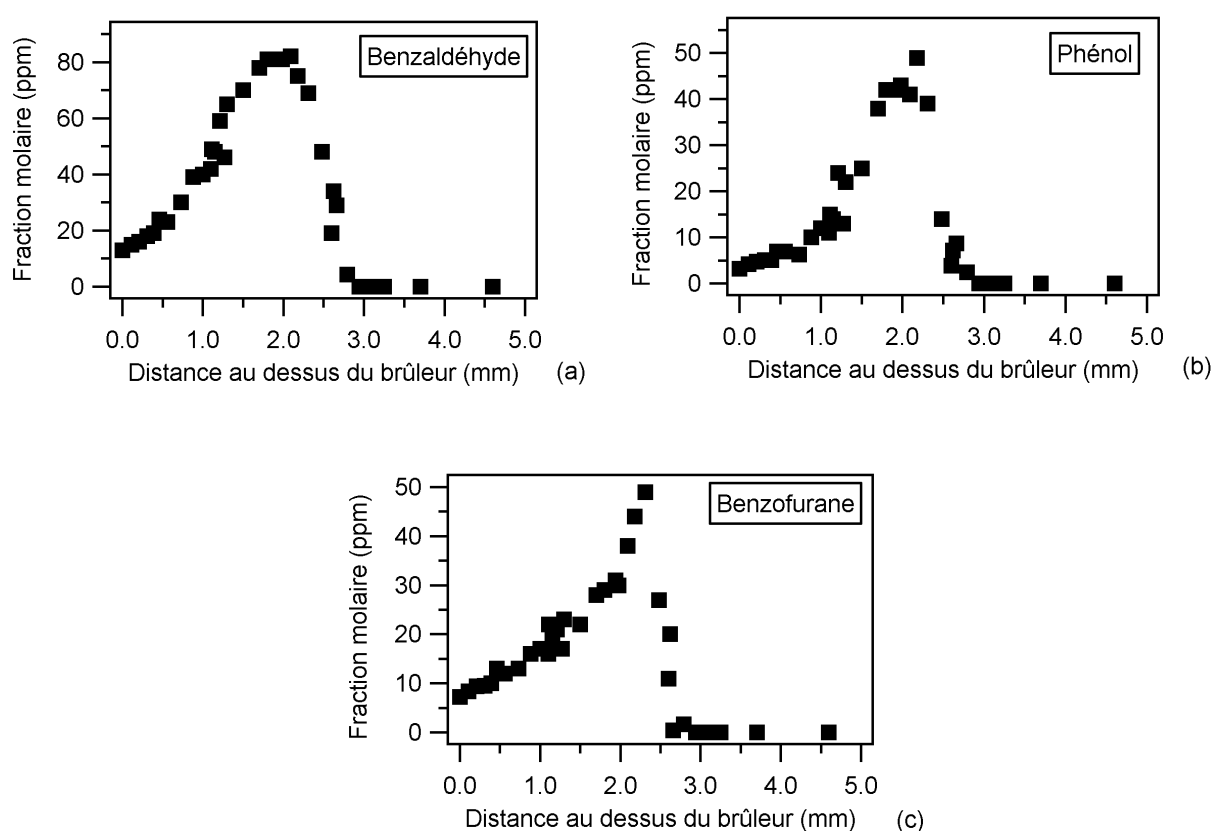
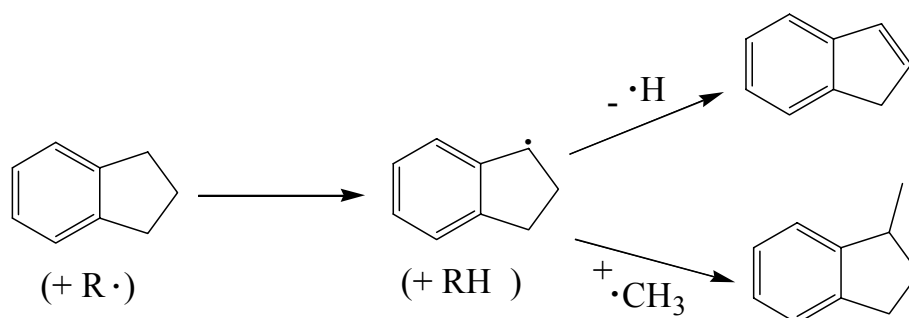
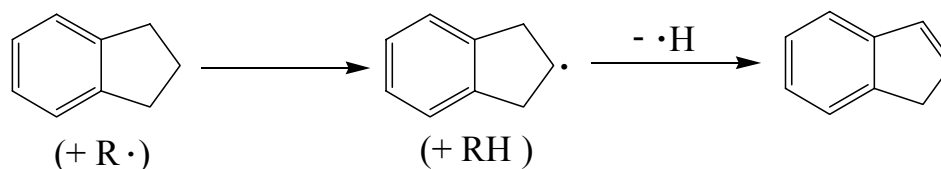


Figure VI-15 : Profils de fraction molaire des composés oxygénés aromatiques.

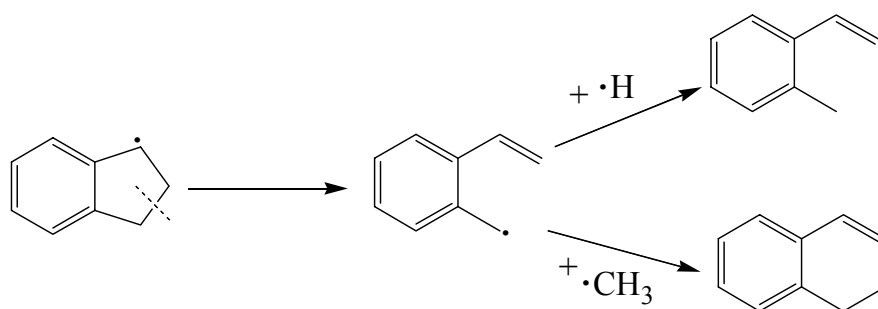
Dans les conditions de flamme, les principales voies de décomposition de l'indane sont probablement les pertes d'un atome d'hydrogène par métathèses produisant les radicaux 1-indanyle et 2-indanyle. Le radical 1-indanyle serait largement favorisé pour la double raison qu'il peut provenir de l'arrachage de deux fois plus d'atomes hydrogènes (4 au lieu de 2 pour le radical 2-indanyle) et qu'il est stabilisé par résonance. La formation plus importante des radicaux stabilisés par résonance (2/3 des atomes d'hydrogène pouvant réagir par métathèses) par rapport au n-butylbenzène (2/9 des atomes d'hydrogène pouvant réagir par métathèses) pourrait expliquer la réactivité plus faible observée pour l'indane qui se traduit par un décalage de 0,5 mm de la consommation des réactifs par rapport à la flamme de n-butylbenzène. Ceci est par ailleurs justifié expérimentalement par l'observation importante d'indène et de 1-méthylindane dont la principale source de production serait respectivement la décomposition par β -scission C-H du radical 1-indanyle ou sa combinaison avec le radical méthyle :



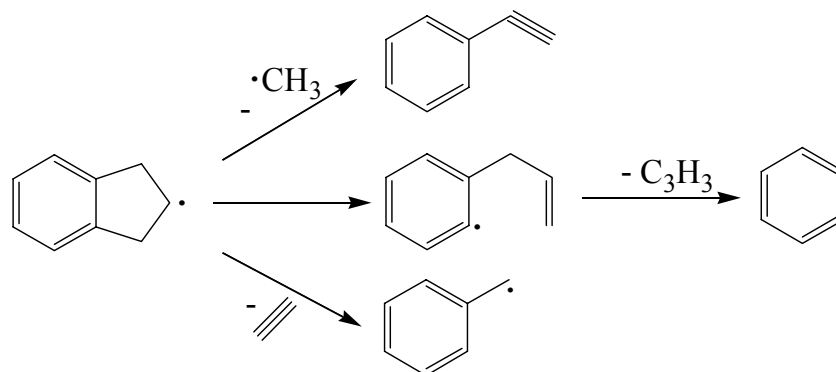
L'indène peut aussi provenir de la β -scission des atomes d'hydrogènes allyliques du radical 2-indanyle :



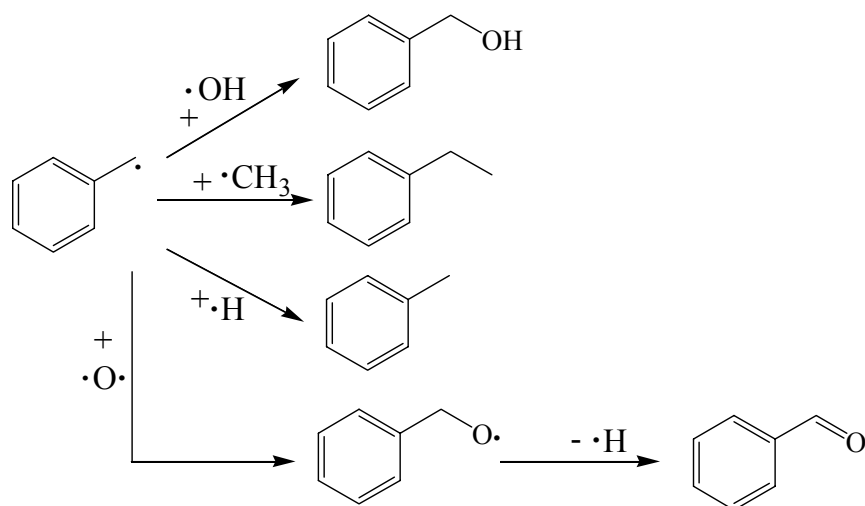
La β -scission par cassure d'une liaison C-C du 1-indanyle suivie d'une combinaison avec l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle expliquerait respectivement l'observation d'ortho-méthylstyrène et d'ortho-éthylstyrène (composé en $C_{10}H_{12}$) :



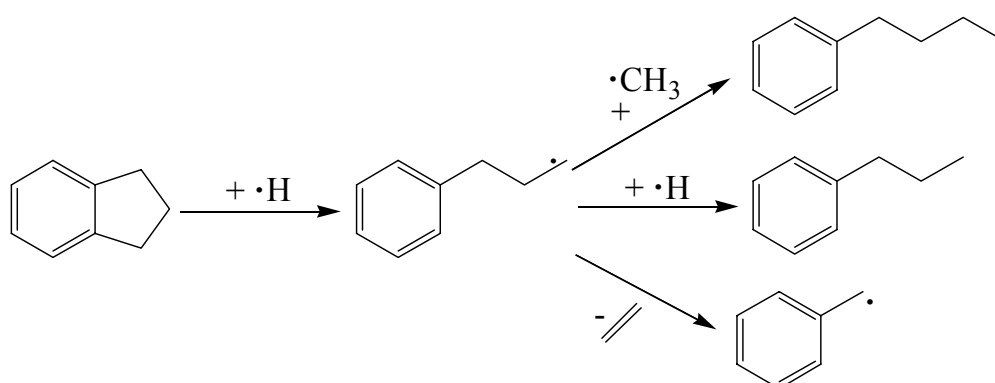
Enfin, d'après Dagaut et al. (2001), les radicaux 2-indanyles peuvent se décomposer en phénylacétylène et radical méthyle, en benzène et radical C_3H_3 ou en radical benzyle et acétylène. Néanmoins ces voies réactionnelles ne paraissent pas faciles car elles impliquent des transferts d'atome d'hydrogène :



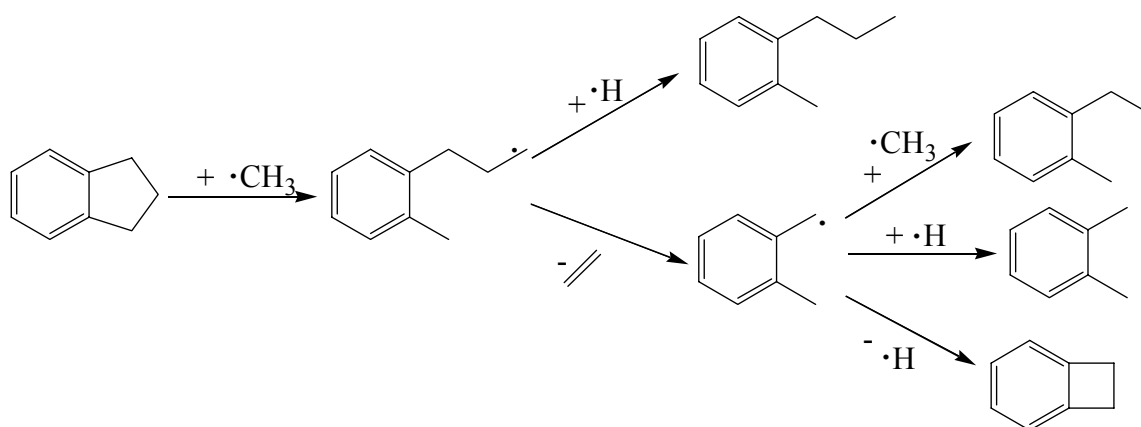
Le radical benzyle mène à l'alcool benzylique par combinaison avec le radical hydroxyle, au toluène par métathèse ou combinaison avec l'atome d'hydrogène, à l'éthylbenzène par combinaison avec le radical méthyle ou au benzaldéhyde par combinaison avec l'atome d'oxygène suivie d'une β -scission C-H :



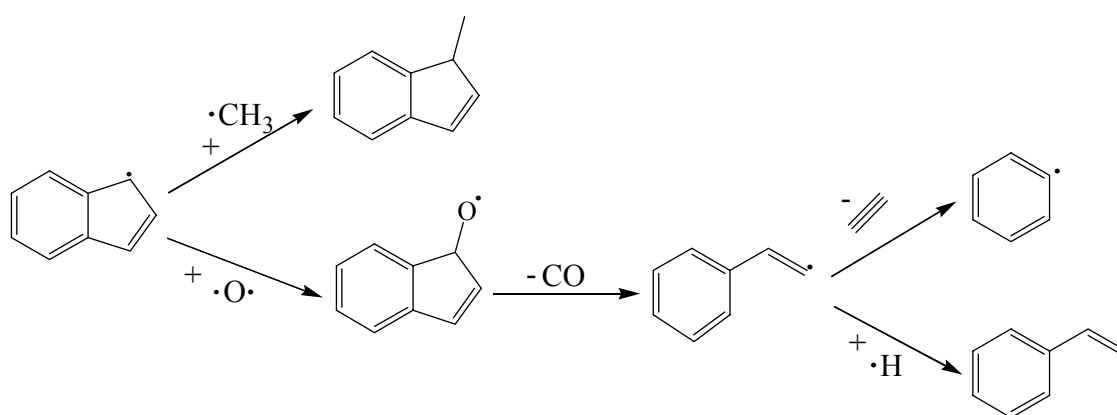
Les ipso-additions sur l'indane des atomes d'hydrogène expliqueraient, dans une large mesure, l'observation importante d'éthylène, de toluène, d'éthylbenzène mais aussi de propylbenzène et de butylbenzène. Cette réaction mènerait au radical 4-phénylprop-1-yle. Sa combinaison avec les atomes d'hydrogène et les radicaux méthyles donnerait respectivement le n-propylbenzène et le n-butylbenzène. La décomposition du radical 4-phénylprop-1-yle mènerait à l'éthylène et au radical benzyle, lui même la source du toluène et de l'éthylbenzène :



Les ipso-additions des radicaux méthyles sur l'indane pourraient, quand à eux, expliquer l'observation de l'ortho-xylène, du propyltoluène et de l'éthyltoluène. L'ipso-addition de CH_3 sur l'indane mènerait au radical benzylprop-1-yle qui par combinaison avec un atome d'hydrogène donnerait le propyltoluène. La décomposition par β -scission C-C du benzylprop-1-yle suivie d'une combinaison avec les atomes d'hydrogène et les radicaux méthyles donnerait l'éthylène et respectivement l'ortho-xylène ou l'éthyltoluène. La cyclisation du radical ortho-méthylbenzyle, via l'ortho-xylylène, pourrait, quant à elle, expliquer l'observation du benzocyclobutane :



La décomposition de l'indène mène par perte de l'atome d'hydrogène allylique à l'indényle. La combinaison du radical indényle avec le radical méthyle expliquerait l'observation du 1-méthylindène. L'oxydation de l'indényle donnerait l'indénonyl qui par l'élimination du groupement CO mènerait au radical 2-phénylvinyle. Celui-ci, par combinaison avec l'atome d'hydrogène, pourrait expliquer l'observation d'une quantité importante de styrène. En outre, sa décomposition en radical phényle et acétylène expliquerait la formation observée pour cet alcyne. Le radical 2-phénylvinyle peut aussi se décomposer en acétylène et radical phényle dont la combinaison avec H, OH ou CH₃ pourrait expliquer respectivement l'observation de benzène, phénol ou toluène :



L'observation des autres produits aromatiques détectés en flamme découlent probablement de l'oxydation de ces premiers produits primaires. Ainsi, la formation des autres xylènes (méta- et para-xylène) découlerait du toluène par ipso-addition des radicaux méthyles. Les triméthylbenzènes proviendraient eux de l'ortho-xylène par ipso-addition des radicaux méthyles. Les autres méthylstyrènes proviendraient eux aussi probablement de l'ipso-addition de radicaux méthyles avec le styrène. Le propénylbenzène et l'allylbenzène seraient issus, eux, de l'oxydation du propylbenzène. Les C₁₀H₁₂ proviendraient de l'oxydation des molécules en C₁₀H₁₄ (propyltoluène, diméthyléthylbenzène, butylbenzène...). De même, les composés en C₁₀H₁₀ proviendraient de l'oxydation des composés en C₁₀H₁₂. Enfin, le naphthalène découlerait par cyclisation ou déshydrogénation de la décomposition des molécules en C₁₀H₁₀.

Les autres espèces observées (cyclopentadiène, méthylcyclopentadiène, autres composés en C₃-C₅, oxygénés...) sont probablement formées de la façon analogue à ce qui a été décrit pour la flamme de n-butylbenzène au chapitre IV (§ IV-5).

VI.4 Conclusion

Cette étude visait à mieux comprendre la chimie impliquée dans la combustion des composés constitutifs du carburant Diesel, l'indane étant une molécule modèle des composés polycycliques constituant ce type de carburant. Cette étude présente de nouveaux résultats expérimentaux obtenus sur une flamme laminaire pauvre pré-mélangée de méthane ensemencée avec de l'indane. Elle présente, en outre, un schéma qualitatif global d'oxydation de l'indane capable d'expliquer la formation de la plupart des produits observés en flamme.

Des profils de température ont été mesurés en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement. Les profils de fractions molaires ont été obtenus pour une soixantaine d'espèces stables identifiées de C_0 à C_{10} . Les espèces quantifiées comprennent les produits usuels en C_0 - C_2 résultant de l'oxydation du méthane, 16 hydrocarbures en C_3 - C_5 , 6 composés oxygénés en C_1 - C_3 et 26 composés aromatiques : benzène, toluène, phénylacétylène, styrène, éthylbenzène, xylènes, benzocyclobutane, allylbenzène, propylbenzène, propyltoluène, triméthylbenzènes, éthyltoluènes, méthylstyrenes, butylbenzène, éthyldiméthylbenzène, composés en $C_{10}H_{12}$ et $C_{10}H_{10}$, indène, 1-méthylindane, 1-méthylindène, naphthalène, phénol, benzaldéhyde, benzofurane... Plusieurs de ces produits sont reconnus comme des précurseurs de suies : c'est le cas de tous les composés aromatiques.

En outre, une comparaison avec la flamme de n-butylbenzène à la même richesse de 0,74 a montré que la flamme d'indane produit nettement plus d'acétylène, de vinyl- et diacétylène, de xylènes, de phénylacétylène et de composés bicycliques tels que l'indène, le 1-méthylindane et 1-méthylindène. En revanche, la même quantité d'éthylène, de benzène, de toluène et de cyclopentadiène est produite dans les deux flammes. Enfin, il est à noter que les deux flammes mènent à la même quantité de naphthalène.

Par ailleurs, cette flamme fait actuellement l'objet d'une étude de modélisation par le Docteur Zhenyu TIAN afin de mettre au point un modèle cinétique détaillé d'oxydation à haute température de l'indane capable de reproduire les résultats expérimentaux obtenus en flamme.

Ce travail a fait l'objet d'une communication orale avec acte au « 7th international seminar of flame structure » le 15 septembre 2008 à Bruxelles (Belgique).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude visait à mieux comprendre la chimie impliquée dans la combustion des composés constitutifs du carburant Diesel et a porté sur l'analyse expérimentale et numérique de la structure de flammes d'hydrocarbures modèles du gazole. Une série de flammes laminaires pauvres pré-mélangées de méthane, d'oxygène, d'argon etensemencées successivement par du n-butylbenzène, du n-propylcyclohexane et de l'indane a été étudiée à 6,7 kPa (50 Torr) à une richesse comprise entre 0,67 et 0,74. Ces trois composés ont été sélectionnés car ils peuvent être considérés comme des molécules modèles de familles importantes d'hydrocarbures (alkylbenzènes, alkylcycloalcanes et composés naphténo-aromatiques) dans la description d'un carburant Diesel. Par ailleurs, les conditions opératoires ont été choisies de façon à se rapprocher au mieux des conditions du moteur HCCI : mélange pauvre et taux de dilution proche de celui de l'air. L'argon a été choisi comme diluant au lieu de l'azote afin de s'affranchir de la chimie de celui-ci.

Le volet expérimental de l'étude a permis de mesurer les profils de température (en présence et en l'absence de la sonde de prélèvement) ainsi que les profils de fractions molaires des espèces moléculaires stables par chromatographie en phase gazeuse. Les profils de concentration ont été obtenus pour plus d'une soixantaine de composés identifiés de C_0 à C_{10} comprenant les produits usuels en C_0 - C_2 de l'oxydation du méthane, les hydrocarbures en C_3 - C_5 , des composés oxygénés en C_1 - C_3 ainsi que des composés aromatiques monocycliques et bicycliques.

Une comparaison des résultats expérimentaux entre les 3 flammes étudiées montre certaines différences dans la formation des intermédiaires. Ainsi, en mélange pauvre, la flamme de n-propylcyclohexane se distingue des deux autres par l'absence, en dehors du benzène, de composés aromatiques et la présence importante de petits composés linéaires (tels que l'éthylène, le propène, le 1,3-butadiène...). Ceci est bien reflété par les teneurs du benzène et de l'éthylène dont les concentrations sont respectivement 5 fois moins et 3 fois plus importantes dans la flamme de n-propylcyclohexane que dans les 2 autres flammes (voir tableau 1). La flamme d'indane se distingue, quant à elle, de la flamme de n-butylbenzène par la présence plus importante d'acétylène, de phénylacétylène et de composés bicycliques (indène, benzocyclobutane, 1-méthylindane...). Elle se distingue aussi par la présence nettement moindre

de composés oxygénés (méthanol, acétaldéhyde, benzaldéhyde...) et de composés aromatiques à une seule chaîne linéaire (éthylbenzène, styrène, allylbenzène...). Le tableau 1 présente les pics de concentration des produits intermédiaires majeurs des trois flammes.

Tableau 1 : Fraction molaire maximales des produits intermédiaires majeurs mesurés dans les trois flammes étudiées (en ppm)

	Flamme de n-propylcyclohexane ($\Phi=0,68$)	Flamme de n-butylbenzène ($\Phi=0,74$)	Flamme d'indane ($\Phi=0,74$)
CO	80 000	80 000	80 000
H₂	16 000	16 000	16 000
Ethylène	4 000	2 200	1 600
Acétylène	1200	1000	2000
Ethane	1400	800	500
Propène	1200	700	80
Butènes	300	70	20
1,3-Butadiène	400	80	80
Vinylacétylène	20	70	100
Méthanol	400	300	160
Acétaldéhyde	350	200	50
Acroléine	80	40	15
1-Pentène	100	-	-
Cyclopentène	90	8	~ 2
Cyclopentadiène	?	60	70
Cyclohexène	400	-	-
1,3-Cyclohexadiène	60	-	-
Benzène	200	800	900
Toluène	~ 2	700	700
Ethylbenzène	-	400	200
Styrène	-	1000	350
Phénylacétylène	-	15	100
Allylbenzène	-	120	4
Xylènes	-	12	50
Benzaldéhyde	-	200	80
Indène	-	30	1600
Naphtalène	-	10	10
Autres composés bicycliques	-	20	200

Le volet numérique de cette étude a permis de mettre au point un modèle cinétique d'oxydation à haute température pour le n-butylbenzène et le n-propylcyclohexane. Le premier modèle a été développé manuellement alors que le second modèle a été généré partiellement par EXGAS puis corrigé manuellement par le Docteur Richard PORTER pour prendre en compte les réactions spécifiques à l'ouverture du cycle. Les deux modèles comptent plus de 200 espèces et plus de 1400 réactions. Ils se décomposent tous les deux en une base de réactions C_0 - C_2 (Barbé et al., 1995) comprenant toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces qui contiennent au plus 2 atomes de carbone, une base de réactions C_3 - C_5 (Fournet et al., 1999) rendant compte de la formation des premiers noyaux aromatiques à partir des hydrocarbures insaturés, des sous-mécanismes d'oxydation du benzène (Da Costa et al., 2003) et du toluène (Bounaceur et al., 2005) rendant compte de la consommation de ces deux molécules aromatiques, un mécanisme primaire détaillé de consommation des réactifs et des radicaux qui en sont issus ainsi qu'un mécanisme secondaire de consommation des produits primaires globalisés. Dans l'ensemble, les deux modèles ont permis de simuler avec un degré d'accord très satisfaisant les profils d'un grand nombre de produits mesurés en flamme. Cependant, la simulation des profils de fraction molaire obtenus pour quelques composés oxygénés (éthanol, cétène, phénol) fait apparaître un désaccord important (facteur 10 à 20) avec les résultats expérimentaux de la flamme. Dans le cas du n-butylbenzène, la prédiction des profils de concentration des composés aromatiques bicycliques (indène, indane, naphthalène et benzofurane) pourrait être améliorée lorsqu'une meilleure connaissance de leur chimie sera disponible. Pour chaque mécanisme utilisé, une analyse des chemins réactionnels a été réalisée et a permis d'identifier les principales voies d'oxydation. Dans le cas du n-propylcyclohexane, ceci a ainsi permis, avec la prédiction satisfaisante du profil de concentration du benzène et de ses précurseurs (1,3-cyclohexadiène et cyclohexène), de mettre en évidence la voie de formation du benzène par déshydrogénations successives du cyclohexène et du 1,3-cyclohexadiène.

Dans le cas de l'indane, aucun modèle d'oxydation détaillé n'a été développé au cours de cette thèse. En revanche, un schéma qualitatif global des principaux chemins réactionnels a été proposé afin d'expliquer l'observation de la plupart des produits détectés en flamme. Cette

flamme fait, par ailleurs, actuellement l'objet d'une étude de modélisation afin de mettre au point un modèle cinétique détaillé d'oxydation à haute température.

Parmi les perspectives qui peuvent être envisagées, il serait intéressant, d'un point de vue expérimental, d'étudier ces mêmes flammes à d'autres richesses afin de vérifier la validité du modèle :

- ✓ un mélange plus pauvre serait envisageable en réduisant l'ensemencement de la flamme de méthane (réduire la quantité de méthane est difficile car la flamme de méthane pur est déjà à la limite de sa stabilité) mais ceci aura pour conséquence d'entrer dans la limite de sensibilité du CPG pour certains produits,
- ✓ un mélange riche permettrait de mieux détecter et quantifier les précurseurs de suies ainsi que de mettre en évidence leurs voies de formation mais ceci nous éloignerait des conditions du moteur HCCI.

Il serait en outre intéressant à plus long terme de développer d'autres moyens d'analyses afin :

- ✓ de mieux quantifier les fractions molaires des composés oxygénés au moyen de la méthode IRTF ou d'un méthaneur,
- ✓ de mesurer les fractions molaires des espèces radicalaires présentes dans ces flammes pauvres au moyen de la méthode MBMS ou par fluorescence induite laser.

D'un point de vue théorique, il serait utile d'élargir dans le domaine de la basse température les modèles d'oxydation développés en ajoutant les principaux processus spécifiques à la basse température : addition d'oxygène sur les radicaux primaires, isomérisation des radicaux peroxy ($\text{ROO}\cdot$) en radicaux hydroperoxy ($\cdot\text{QOOH}$), 2^{ème} addition d'oxygène sur les radicaux hydroperoxy, décomposition des radicaux hydroperoxy et dihydroperoxy ($\cdot\text{OOQOOH}$) en agents de branchement, décomposition des radicaux hydroperoxy ($\cdot\text{QOOH}$) en éthers cycliques...

Il serait en outre important de réunir nos modèles avec ceux mis au point dans les trois autres thèses intégrées à ce projet puis de valider ces modèles cinétiques sur les différents

résultats expérimentaux obtenus dans les autres laboratoires (ICARE, PC2A) avec la machine à compression rapide, le réacteur parfaitement agité et le tube à onde de choc. Ce n'est qu'à ce moment là que ces modèles pourront être considérés comme suffisamment fiables et solides pour être extrapolables aux conditions moteurs. Néanmoins, même si nos modèles actuels ne rendent pas compte des délais d'auto-inflammation, ils peuvent être utilisés pour la prédiction des polluants à haute température.

Par ailleurs, il restera à regrouper les mécanismes développés individuellement pour chaque molécule en un mécanisme global capable de simuler l'oxydation d'un mélange modèle représentatif du carburant Diesel.

Enfin, il est à noter que le mélange de molécules modèles choisies pour représenter le carburant Diesel (à savoir n-décane, n-propylcyclohexane, n-butylbenzène et indane) ne couvre pas entièrement le spectre des constituants d'un gazole réel. Il pourrait ainsi être complété par une molécule modèle représentative des iso-paraffines (iso-décane), une molécule modèle représentative des naphthènes bicycliques (décaline) et une molécule modèle représentative des composés biaromatiques (naphtalène) (Guibet, 2000).

**LISTE DES PUBLICATIONS ET
COMMUNICATIONS ISSUES DE CE
TRAVAIL DE THESE**

PUBLICATIONS

POUSSE E., GLAUDE E., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2009)

A lean methane premixed laminar flames doped with components of diesel fuel. Part I : n-butylbenzène.

Combustion and Flame, sous presse, n° doi : 10.1016/j.combustflame.2008.09.012

POUSSE E., PORTER R., GLAUDE E., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2009)

A lean methane premixed laminar flames doped with components of diesel fuel. Part II : n-propylcyclohexane.

Combustion and Flame, en soumission

CONFERENCES INTERNATIONALES AVEC ACTE

POUSSE E., GLAUDE E., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2008)

Experimental study of the structure of a lean premixed indane/CH₄/O₂/Ar flame.

Communication orale au « 6th international seminar of flame structure », avec acte, Bruxelles (Belgique), le 15/09/2008

CONFERENCES SANS ACTE

POUSSE E., GLAUDE E., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2008)

Experimental and modeling study of the oxydation of n-propylcyclohexane in a laminar premixed flame.

Communication internationale par affiche au « 32^{ième} Symposium of combustion », Montréal (Canada), le 8/08/2008

POUSSE E., GLAUDE E., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2008)

Etude de l'oxydation du n-butylbenzène dans une flamme laminaire pré-mélangée de méthane/oxygène/argon.

Communication orale au séminaire 2008 de l'école doctorale RP2E, Nancy (France), le 17/01/2008

POUSSE E., GLAUDE E., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2007)

Etude expérimentale et théorique de l'oxydation du n-butylbenzène dans une flamme laminaire pré-mélangée de méthane/oxygène/argon.

Communication orale à la journée 2007 des doctorants du Groupement Français de Combustion, Orléans (France), le 22/11/2007

POUSSE E., GLAUDE E., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2007)

Etude expérimentale de l'oxydation du n-butylbenzène dans une flamme laminaire pré-mélangée de méthane/oxygène/argon.

Communication orale à la journée 2007 du groupe de cinétique et de photochimie de la Société Française de Chimie, Marseille (France), le 24/10/2007

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALLARA D.L., SHAW R.J. (1980)

A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules
Journal of Physical Chemistry Reference Data, vol 9, pp 523-559

ALZUETA M.U., GLARBORG P., DAM-JOHANSEN K. (2000)

Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of benzene
International Journal of Chemical Kinetics, vol 32, pp 498-522

BALES-GUERET C., CATHONNET M., BOETTNER J.C., GAILLARD F. (1992)

Experimental study and kinetic modeling of higher hydrocarbons oxidation in a jet-stirred flow reactor

Energy & Fuels, vol 6, pp 189-194

BARBE P., BATTIN-LECLERC F., CÔME G.M. (1995)

Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K
Journal de Chimie Physique, vol 92, pp 1666-1692

BARNARD J.A., IBBERSON V.J. (1965-a)

The gaseous oxidation of toluene. I - The general features of the reactions
Combustion and Flame, vol 9, pp 81-87

BARNARD J.A., IBBERSON V.J. (1965-b)

The gaseous oxidation of toluene. II- The analytical results
Combustion and Flame, vol 9, pp 149-157

BARNARD J.A., SANKEY B.M. (1968-a)

The slow combustion of the isomeric xylenes I- meta- and para-xylene
Combustion and Flame, vol 12, pp 345-352

BARNARD J.A., SANKEY B.M. (1968-b)

The slow combustion of the isomeric xylenes II- ortho-xylene
Combustion and Flame, vol 12, pp 353-359

BATTIN-LECLERC F., BOUNACEUR R., BELMEKKI N., GLAUDE P.A. (2006)

Experimental and modeling study of the oxidation of xylenes
International Journal of Chemical Kinetics, vol 38, pp 284-302

BATTIN-LECLERC F. (2008)

Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates
Progress in Energy and Combustion Science, vol 34, pp 440-498

BAULCH D.L., COBOS C.J., COX R.A., ESSER C., FRANK P., JUST T., KERR J.A.,
PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W., WARNATZ J. (1992)

Evaluated kinetic data for combustion modelling
Journal of Physical Chemistry Reference Data, vol 21, pp 411-750

BAULCH D.L., COBOS C.J., COX R.A., FRANK P., HAYMAN G.D., JUST T., KERR J.A., MURRELLS T.P., PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W., WARNATZ J. (1994)
Summary table of evaluated kinetic data for combustion modelling: supplement 1
Combustion and Flame, vol 98, pp 59-79

BECHTEL J.H., BLINT R.J., DASCH C.J., WEINBERGER D.A. (1981)
Atmospheric pressure premixed hydrocarbon-air flames : theory and experiment
Combustion and Flame, vol 42, pp 197-213

BELMEKKI N., GLAUDE P.A., DA COSTA I., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2002)
Experimental and modelling study of the oxidation of 1-butyne and 2-butyne
International Journal of Chemical Kinetics, vol 34, pp 172-183

BENNETT P.J., GREGORY D., JACKSON R.A. (1996)
Mechanistic studies on the combustion of isotopically labelled cyclohexane within a single cylinder internal combustion engine
Combustion Science and Technology, vol 115, pp 83-103

BENSON S.W. (1976)
Thermochemical kinetics
Edition John Wiley, 2nd edition, New York

BERG P.A., HILL D.A., NOBLE A.R., SMITH G.P., JEFFRIES J.B., CROSLEY D.R. (2000)
Absolute CH concentration measurements in low-pressure methane flames : comparisons with model results
Combustion and flame, vol 121, pp 223-235

BERMUDEZ G. AND PFEFFERLE L.D. (1995)
Laser ionization time-of-flight mass spectrometry combined with residual gas analysis for the investigation of moderate temperature benzene oxidation
Combustion and Flame, vol 100, pp 41-51

BIET J. (2004)
Etude expérimentale et numérique de la combustion en mélange pauvre des hydrocarbures légers
Thèse, Université d'Orléans, Orléans

BIET J., DELFAU J.L., PILLIER L., VOVELLE C. (2007)
Influence of CO₂ and H₂ on the chemical structure of a premixed lean methane-air flame
Proceedings of the European Combustion Meeting

BITTNER J.D. AND HOWARD J.B. (1980)
Composition profiles and reaction mechanism in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame
Proceeding of the Combustion Institute, pp 1105-1116

BLOCH-MICHEL V. (1995)

Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse

Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy

BONNE U., GREWER T., WAGNER H.G. (1960)

Messungen in der reaktionszone von wasserstoff – sauerstoff – und methan – sauerstoff – flammen

Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol 26, pp 93-110

BONNER B.H., TIPPER C.F.H. (1965)

The cool flame combustion of hydrocarbons 1-cyclohexane

Combustion and Flame, vol 9, pp 317-327

BORGHI R., CHAMPION M. (2000)

Modélisation et théorie des flammes

Editions Technip, p 157

BOUNACEUR R., DA COSTA I., FOURNET R., BILLAUD F., BATTIN-LECLERC F. (2005)

Experimental and modeling study of the oxidation of toluene

International Journal of Chemical Kinetics, vol 37, pp 25-49

BOUNACEUR R., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., JAY S., PIRES DA CRUZ A. (2007)

Kinetic modelling of a surrogate diesel fuel applied to 3D auto-ignition in HCCI engines

International Journal of Vehicle Design, vol 44, pp 124-142

BOWMAN C.T., HANSON R.K., DAVIDSON D.F., GARDINER W.C., LISSIANSKI V., SMITH G.P., GOLDEN D.M., FRENKLACH M., GOLDENBERG M. (1998)

GRI-Mech version 2.11

http://me.berkeley.edu/gri_mech/

BREZINSKY K., LINTERIS G.T., LITZINGER T.A., GLASSMAN I. (1984)

The high temperature oxidation of the methyl side chain of toluene

International Journal of Chemical Kinetics, vol 16, pp 1053-1074

BREZINSKY K. (1986)

The high-temperature oxidation of aromatic hydrocarbons

Progress in Energy and Combustion Science, vol 12, pp 1-24

BREZINSKY K., LINTERIS G.T., LITZINGER T.A., GLASSMAN I. (1986)

High temperature oxidation of n-alkyl benzenes

21st Symposium (International) on combustion/The Combustion Institute, pp 833-840

BROCARD J.C., BARONNET F., O'NEAL H.E. (1983)

Chemical kinetics of the oxidation of MTBE

Combustion and Flame, vol 52, pp 25-35

BUDA F., BOUNACEUR R., WARTH V., GLAUDE P.-A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005)

Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C₄ to C₁₀ between 600 and 1200 K

Combustion and Flame, vol 142, pp 170-186

BUDA F., HEYBERGER B., FOURNET R., GLAUDE P.A., WARTH V., BATTIN-LECLERC F. (2006)

Modeling of the gas-phase oxidation of cyclohexane

Energy & Fuels, vol 20, pp 1450-1459

BURCAT A., RUSCIC B. (2005)

Third millennium ideal gas and consensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables

Argonne National Laboratory, <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>

BURGOYNE J.H. (1937)

The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, I- The slow combustion of benzene, toluene, ethylbenzene, n-propylbenzene, n-butylbenzene, oxylene, m-xylene, p-xylene and mesitylene

Proceedings of the Royal Society of London, vol 161, pp 48-67

BURGOYNE J.H. (1939)

The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons. II- The ignition of aromatic hydrocarbons at high temperatures

Proceedings of the Royal Society of London, vol 171, pp 421-433

BURGOYNE J.H., TANG T.L. AND NEWITT D.M. (1940-a)

The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, III- Ignition and cool flame characteristics

Proceedings of the Royal Society of London, vol 174, pp 379-393

BURGOYNE J.H. (1940-b)

The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, IV- The kinetics of the slow combustion of benzene and its mono-alkyl derivatives at low temperature

Proceedings of the Royal Society of London, vol 174, pp 394-409

BURGOYNE J.H. (1940-c)

The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, V- The products of combustion of benzene and its mono-alkyl derivatives

Proceedings of the Royal Society of London, vol 175, pp 539-563

CAVALOTTI C, ROTA R, FARAVELLI T, RANZI E. (2007)

Ab-initio evaluation of primary cyclo-hexane oxidation reactions rates

Combustion and Flame, vol 31, pp 201-209

CHAI Y. AND PFEFFERLE L.D. (1998)

An experimental study of benzene oxidation at fuel-lean and stoichiometric equivalence ratio conditions

Fuel, vol 77, pp 313-320

COFFEE T.P. (1984)

Kinetic mechanisms for premixed, laminar, steady state methane/air flames

Combustion and Flame, vol 55, pp 161-170

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

CRUNELLE B., TURBIEZ A., PAUWELS J.F. (1999)

Chemical structure of methane and ethane flames

Journal de Chimie Physique, vol 96, pp 1146-1171

CURRAN H.J., GALLAGHER S.M., SIMMIE J.M. (2003)

A comprehensive modelling study of methane oxidation

Proceeding of the 1st European Combustion Meeting

<http://www.nuigalway.ie/chem/combust.htm>

DA COSTA I. (2001)

Étude cinétique de réactions de composés mono-aromatiques en tube à choc et en réacteur parfaitement agité

Thèse, Institut Polytechnique National de Lorraine, Nancy

DA COSTA I., FOURNET R., BILLAUD F., BATTIN-LECLERC F. (2003)

Experimental and modelling study of the oxidation of benzene

International Journal of Chemical Kinetics, vol 35, pp 503-524

DAGAUT P., RISTORI A., PENGLOAN G., CATHONNET M. (2001)

Kinetic effect of dimethoxymethane on the oxidation of indane

Energy & Fuels, vol 15, pp 372-376

DAGAUT P., PENGLOAN G., RISTORI A. (2002-a)

Oxidation, ignition and combustion of toluene : experimental and detailed kinetic modelling

Physical Chemistry and Chemical Physics, vol 4, pp 1846-1854

DAGAUT P., RISTORI A., EL BAKALI A., CATHONNET M. (2002-b)

Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of n-propylbenzene

Fuel, vol 81, pp 173-184

DAGAUT P., EL BAKALI A., RISTORI A. (2005)

The combustion of kerosene : experimental results and kinetic modelling using 1- to 3-component surrogate model fuels

Fuel 85, vol 7-8, pp 944-956

DAVIDSON D.F., GAUTHIER G.M., HANSON R.K. (2005)

Shock tube measurements of iso-octane/air and toluene/air at high pressure

Proceeding of the Combustion Institute, vol 30, pp 1175-1182

- DAVIS S.G., WANG H., BREZINSKY K., LAW C.K. (1996)
Laminar flame speeds and oxidation kinetics of benzene-air and toluene-air-flames
26th Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, pp 1025-1033
- DAVIS S.G., LAW C.K. (1998)
Determination of fuel structure effects on laminar flame speeds of C₁ to C₈ hydrocarbons
Combustion Science and Technology, vol 140, pp 427-449
- DAYMA G. (2003)
Etude cinétique de l'oxydation et de la combustion de précurseurs de suies
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy
- DAYMA G., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2003)
Experimental and modelling study of the oxidation of cyclohexene
International Journal of Chemical Kinetics, vol 35, pp 273-285
- DEFOEUX F., DIAS V., RENARD C., VAN TIGGELEN P.J., VANDOOREN J. (2005)
Experimental investigation of the structure of a sooting premixed benzene/oxygen/argon flame burning at low pressure
Proceedings of the Combustion Institute, vol 30, pp 1407-1415
- DELFAU J.-L., BOUHRIA M., REUILLON M., SANOGO O., AKRICH R., VOVELLE V. (1990)
Experimental and computational investigations of the structure of a sooting decane-O₂-Ar flame
23rd Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, pp. 1567-1572
- DETILLEUX V., VANDOOREN J. (2007)
Investigation in C₆H₆/O₂/Ar and C₆H₆/C₂H₂/O₂/Ar flames by molecular beam mass spectrometry
Proceedings of the 3rd European Combustion Meeting
- DIAU E.W.-G., SMITH G.P., JEFFRIES J.B., CROSLLEY D.R. (1998)
HCO concentration in flames via quantitative laser-induced fluorescence
Proceedings of the Combustion Institute, vol 27, pp 453-460
- DIXON-LEWIS G., WILLIAMS A. (1967)
Some observations on the combustion of methane in premixed flames
Proceedings of the Combustion Institute, vol 11, pp 951-958
- DIXON-LEWIS G., ISLAM S.M. (1982)
Flame modelling and burning velocity measurement
Proceedings of the Combustion Institute, vol 19, pp 283-291
- DOUTE C., DELFAU J.-L., AKRICH R., VOVELLE C. (1995)
Chemical structure of atmospheric pressure premixed n-decane and kerosene flames
Combustion Science and Technology, vol 106, pp 327-344

DUPONT L., EL BAKALI A., PAUWELS J.F., DA COSTA I., MEUNIER P., RICHTER H. (2003)

Investigation of stoichiometric methane/air/benzene (1.5%) and methane/air low pressure flames

Combustion and Flame, vol 135, pp 171-183

EL BAKALI A., BRAUN-UNKHOFF M., DAGAUT P., FRANK P., CATHONNE M. (2000)
Detailed kinetic reaction mechanism for cyclohexane oxidation at pressure up to ten atmospheres

28th Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, pp 1631-1638

EL BAKALI A., DAGAUT P., PILLIER L., DESGROUX P., PAUWELS J.F., RIDA A., MEUNIER P. (2004)

Experimental and modeling study of the oxidation of the naturel gas in a premixed flame, shock tube and jet-stirred reactor

Combustion and Flame, vol 137, pp 109-128

EL BAKALI A., PILLIER L., DESGROUX P., LEFORT B., GASNOT L., PAUWELS J.F., DA COSTA I. (2006)

NO prediction in natural gas flames using GDF-Kin 3.0 mechanism NCN and HCN contribution to prompt-NO formation

Fuel, vol 95, pp 896-909

EL BAKALI A., DUPONT L., LEFORT B., LAMOUREUX N., PAUWELS J.F., MONTERO M. (2007)

Experimental study and detailed modeling of toluene degradation in a low-pressure stoichiometric premixed CH₄/O₂/N₂ flame

Journal of Physical Chemistry, vol 111, pp 3907-3921

ELLIS C., SCOTT M., WALKER R.W. (2002)

Addition of toluene and ethylbenzène to mixtures of H₂ and O₂ at 773 K. Part II: formation of products and determination of kinetic data for H⁺ additive and for other elementary reactions involved

Combustion and Flame, vol 132, pp 291-304

EMDEE J.L., BREZINSKY K., GLASSMAN I. (1990)

Oxydation of o-xylene

23th Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, pp 77-84

EMDEE J.L., BREZINSKY K., GLASSMAN I. (1992-a)

High-temperature oxidation mechanisms of m- and p-xylene

Journal of Physical Chemistry A, vol 95, pp 1626-1635

EMDEE J.L., BREZINSKY K., GLASSMAN I. (1992-b)

A kinetic model for the oxidation of toluene near 1020 K

Journal of Physical Chemistry A, vol 96, pp 2151-2161

FRENKLACH M., WANG H., GOLDENBERG M., SMITH G.P., GOLDEN D.M., BOWMAN C.T., HANSON R.K., GARDINER W.C., LISSIANSKI V. (1995-a)
GRI-Mech, an optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion
Report N° GRI-95/0058.

FRENKLACH M., WANG H., YU C.L., GOLDENBERG M., BOWMAN C.T., HANSON R. K., DAVIDSON D.F., CHANG E.J., SMITH G.P., GOLDEN D.M., GARDINER W.C., LISSIANSKI V. (1995-b)
GRI-Mech version 1.2
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

FREUND H., OLMSTEAD W.N. (1989)
Detailed chemical kinetic modeling of butylbenzene pyrolysis
International Journal of Chemical Kinetics, vol 21, pp 561-574

FOURNET R., BAUGE J.C., BATTIN-LECLERC F. (1999)
Experimental and modelling study of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene
International Journal of Chemical Kinetic, vol 31, pp 361-369

FRISTROM R., GRUNFELDER C., FAVIN S. (1960)
Methane-oxygen flame structure. I- Characteristic profiles in a low-pressure, laminar, lean, premixed, methane-oxygen flame
Journal of Physical Chemistry A, vol 64, pp 1386-1392

FUKUTANI S., SAKAGUCHI K., KUNIOSHI N., JINNO H. (1991)
Combustion reactions in methane-air premixed flames
Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol 64, pp 1623-1631

GAÏL S., DAGAUT P. (2005-a)
Experimental kinetic study of the oxidation of p-xylene in a JSR and comprehensive detailed chemical kinetic modeling
Combustion and Flame, vol 141, pp 281-297

GAÏL S., DAGAUT P. (2005-b)
Meta and para-xylene oxidation: experimental results in a JSR, comprehensive kinetic modelling
Proceedings of the 2nd European Combustion Meeting

GAÏL S., DAGAUT P. (2007)
Oxidation of m-xylene in a JSR : experimental study and detailed chemical kinetic modelling
Combustion science and technology, vol 179, pp 813-844

GASNOT L., DESGROUX P., PAUWELS J.F., SOCHET L.R. (1999)
Detailed analysis of low-pressure premixed flames of $CH_4 + O_2 + N_2$: a study of prompt-NO
Combustion and Flame, vol 117, pp 291-306

GIERCZAK T., GAWLOWSKI J., NIEDZIELSKI J. (1986)
Mutual isomerisation of cyclopentyl and 1-penten-5-yl radicals
International Journal of Chemical Kinetic, vol 18, pp 623-637

GLAUDE P.A. (1999)

Construction automatique et validation de modèles cinétiques de combustion d'alcanes et d'éthers

Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy

GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., JUDENHERC B., WARTH V., FOURNET R., CÔME G.M., SCACCHI G. (2000)

Experimental and modelling study of the gas-phase oxidation of methyl and ethyl tertiary butyl ethers

Combustion and Flame, vol 121, pp 345-355

GRANATA S., FARAVELLI T., RANZI E. (2003)

A wide range kinetic modeling study of the pyrolysis and combustion of naphthenes

Combustion and Flame, vol 132, pp 533-544

GREGORY D., JACKSON R. A. AND BENNETT P.J. (1999)

Mechanisms for the formation of exhaust hydrocarbons in a single cylinder spark-ignition engine, fueled with deuterium-labeled ortho-, meta-, and para-xylene

Combustion and Flame, vol 118, pp 459-468

GRIECO W.J., LAFLEUR A.L., SWALLOW K.C., RICHTER P., TAGHIZADEH K., HOWARD J.B. (1998)

Fullerenes and PAH in low pressure premixed benzene/oxygen flames

Twenty Seventh Symposium (International) on Combustion, pp 1669-1675

GRIFFITHS J.F., HALFORD-MAW P.A., ROSE D.J. (1993)

Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine

Combustion and Flame, vol 95, pp 291-306

GUENICHE H.A., GLAUDE P.A., DAYMA G., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2006)

Rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons. Part I : allene and propyne

Combustion and Flame, vol 146, pp 620-634.

GUENICHE H.A., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2007)

Rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons. Part II : 1,3-butadiene

Combustion and Flame, vol 151, pp 245-261.

GUENICHE. H.A. (2007)

Compréhension de la formation des suies. Etude de la combustion de précurseurs des cycles aromatiques en flamme laminaire de pré-mélange

Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy

GUENICHE H.A., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2008)

Rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons. Part III : cyclopentene

Combustion and Flame, vol 152, pp 245-261.

GUIBET J.C. (1997)

Carburants et moteurs

Publications de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip, tome 1 & 2

GUIBET J.C. (2000)

Les carburants et la combustion

Techniques de l'ingénieur, Ref BM 2520

GULATI S.K., WALKER R.W. (1989)

Addition of cyclohexane to slowly reacting H_2 - O_2 mixtures at 480°C

Journal of Chemical Society, Faraday Trans 2, vol 85, pp 1799–1812

HANDFORD-STYRING S., WALKER R.W. (1995)

Addition of cyclopentane to slowly reacting mixtures of H_2+O_2 between 673 and 783 K : reactions of H and OH with cyclopentane and of cyclopentyl radicals

Journal of Chemical Society, Faraday Trans 2, vol 91, pp 1431–1438

HARVEY R., MACCOLL A. (1979)

The formation of C_2 hydrocarbons within methane-oxygen flames

Proceedings of the Combustion Institute, vol 17, pp 857-865

HECKMANN E., HIPPLER H., TROE V. (1996)

High temperature reactions and thermodynamic properties of phenyl radical

Proceedings of the Combustion Institute, vol 26, pp 543-550

HENNESSY R.J., ROBINSON C., SMITH D.B. (1986)

A comparative study of methane and ethane flame chemistry by experiment and detailed modelling

Proceedings of the Combustion Institute, vol 21, p 761-772

HERBINET O., SIRJEAN B., BOUNACEUR R., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI G., MARQUAIRE P.M. (2006)

Primary reactions of the thermal decomposition of tricyclodecane

Journal of Physical Chemistry A, vol 110, pp 11298-11314

HEYBERGER B. (2002)

Mécanismes de combustion d'alcanes, d'alcènes et de cyclanes

Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy

HEYBERGER B., BELMEKKI N., CONRAUD V., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2002)

Oxidation of small alkenes at high temperatures

International Journal of Chemical Kinetic, vol 34, pp 666-677

HIPPLER H., REIHS C., TROE J. (1990)

Shock tube absorption of the oxidation of benzyl radicals

Proceedings of the Combustion Institute, vol 23, pp 37-43

- HUGHES K.J., TURANYI T., CLAGUE A.R., PILLING M.J. (2001)
Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane
International Journal of Chemical Kinetic, vol 33, pp 513-538
<http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>
- INGHAM T., WALKER R.W., WOOLFORD R.E. (1994)
Kinetic parameters for the initiation reaction $RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$
Proceedings of the Combustion Institute, vol 25, pp 767-774
- ISHIWATARI M., YAGAH I N. (1977)
Pyrolysis of propylbenzene in the presence of hydrogen
Sekiyu Gakkai Shi, vol 20, p 237
- KAISER E.W., WALLINGTON T.J., HURLEY M.D., PLATZ J., CURRAN H.J., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (2000)
Experimental and modelling study of premixed atmospheric-pressure dimethyl ether-air flames
Journal of Physical Chemistry A, vol 104, pp 8194-8206
- KEE R. J., RUPLEY F.M., MILLER J.A. (1993)
Chemkin II. A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics
Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B
- KENT J.H. (1970)
A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples
Combustion and Flame, vol 14, pp 279-282
- KLAI S.E., BARONNET F. (1993-a)
Study of the homogeneous gas-phase oxidation of cyclohexane. I : Experimental study
Journal de Chimie Physique, vol 90, pp 1929-1950
- KLAI S.E., BARONNET F. (1993-b)
Study of the homogeneous gas-phase oxidation of cyclohexane. II: Reaction mechanism and modelling
Journal de Chimie Physique, vol 90, pp 1951-1998
- KLASSEN M.S., THOMSEN D.D., REISEL J.R., LAURENDEAU N.M. (1995)
Laser-induced fluorescence measurements of nitric-oxide formation in high-pressure premixed methane flames
Combustion Science and Technology, vol 110-111, pp 229-247
- KONNOV A. (2000-a)
Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons
Proceedings of the Combustion Institute, vol 28, Abstract Symposium Paper, p 317

KONNOV A. (2000-b)

Version 0.5

<http://homepages.vub.ac.be/~akonnov>

LAW M.E., WESTMORELAND P.R., COOL T.A., WANG J., HANSEN N., TAATJES C.A., KASPER T. (2007)

Benzene precursors and formation routes in a stoichiometric cyclohexane flame

Proceedings of the Combustion Institute, vol 31, pp 565–573

LAZZARA C.P., BIORDI J.C. ET PAPP J.F. (1973)

Concentration profiles for radical species in a methane-oxygen-argon flame

Combustion and Flame, vol 21, pp 371-382

LE CONG T., DAGAUT P. (2007)

Experimental and detailed kinetic modelling of the oxidation of natural gas, natural gas/syngas mixtures and effect of burnt gas

Proceedings of the 3rd European Combustion Meeting

LE CONG T., DAGAUT P., DAYMA G. (2008)

Oxidation of natural gas, natural gas/syngas mixtures and effect of burnt gas recirculation : experimental and detailed kinetic modelling

Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, vol 130, pp 41502-41512

LEIGH C.H. AND SWARC M. (1952)

The pyrolysis of propylbenzene and the heat of formation of the ethyl radical

Journal of Chemical Physical, vol 20, pp 403-406

LEMAIRE O., RIBAUOUR M., CARLIER M. AND MINETTI R. (2001)

The production of benzene in the low-temperature oxidation of cyclohexane, cyclohexene and cyclohexa-1,3-diene

Combustion and Flame, vol 127, pp 1971-1980

LITZINGER T.A., BREZINSKY K., GLASSMAN I. (1986-a)

The oxidation of ethylbenzene near 1060 K

Combustion and Flame, vol 63, pp 251-267

LITZINGER T.A., BREZINSKY K., GLASSMAN I. (1986-b)

Reactions of n-propylbenzene during gas phase oxidation

Combustion Science and Technology, vol 50, pp 117-133

LITZINGER T.A., BREZINSKY K., GLASSMAN I. (1986-c)

Gas-phase oxidation of isopropylbenzene at high temperature

Journal of Physical Chemistry A, vol 90, pp 508-513

LOFTUS J., SATTERFIELD C.N. (1965)

Mechanism of homogeneous gas-phase oxidation of o-xylene

Journal of Physical Chemistry A, vol 69, pp 908-918

- LOVELL A.B., BREZINSKY K., GLASSMAN I. (1988)
Benzene oxidation perturbed by NO₂ addition
Proceeding of the Combustion Institute, vol 22, pp 1063–1074
- LOZOVSKI V.A., DERZY I., CHESKIS S. (1998)
Radical concentration profiles in a low-pressure methane-air flame measured by intracavity laser absorption and cavity ring-down spectroscopy
Proceedings of the Combustion Institute, vol 27, pp 445-452
- MARINOV N. (1999)
A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation
International Journal of Chemical Kinetics, vol 31, pp 183-220
- MARINOV N.M., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., LUTZ A.E., VINCITORE A.M., SENKAN S.M. (1998)
Chemical kinetic modelling of a methane opposed-flow diffusion flame and comparison to experiments
Proceedings of the Combustion Institute, vol 27, pp 605-613
- MARCHAL A. (1997)
Étude de la contribution des familles chimiques constitutives des gazoles à la formation de polluants non réglementés
Thèse, Université d'Orléans, Orléans
- MATI K. (2005)
Cinétique de combustion du gazole à haute pression : étude expérimentale et modélisation
Thèse, Université d'Orléans, Orléans
- MATI K., RISTORI A., GAÏL S., PENGLOAN G., DAGAUT P. (2007)
The oxidation of a diesel fuel at 1–10 atm: experimental study in a JSR and detailed chemical kinetic modeling
Proceedings of the Combustion Institute, vol 31, pp 2939-2946
- MILNE T.A., GREENE F.T. (1966)
Mass-spectrometric studies of reactions in flames. II- Quantitative sampling of free radicals from one-atmosphere flames
Journal of Chemical Physics, vol 44, pp 2444-2449
- MITTAL G., SUNG C.J. (2007)
Auto-ignition of toluene and benzene at elevated pressures in a rapid compression machine
Combustion and Flame, vol 150, pp 355–368
- MULLER C., MICHEL V., SCACCHI G., COME G.M. (1995)
THERGAS : a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase
Journal de Chimie Physique, vol 92, pp 1154-1178

- MUSICK M., VAN TIGGELEN P.J., VANDOOREN J. (1996)
Experimental study of the structure of several fuel rich premixed flames of methane, oxygen and argon
Combustion and Flame, vol 105, pp 433–450
- NOGUEIRA M.F., FISHER E.M. (2003)
Effects of dimethyl methylphosphonate on premixed methane flames
Combustion and Flame, vol 132, pp 352
- ORME J., CURRAN H., SIMMIE J. (2006)
An experimental and modeling study of methyl cyclohexane pyrolysis and oxidation
Journal of Physical Chemistry A, vol 110, pp 114-131
- PAMIDIMUKKALA K.M., KERN R.D. (1986)
The high temperature pyrolysis of ethylbenzene
International Journal of Chemical Kinetics, vol 18, pp 1341-1353
- PEETERS J., MAHNEN G. (1973)
Reaction mechanisms and rate constants of elementary steps in methane-oxygen flames
Proceedings of the Combustion Institute, vol 14, pp 133-141
- PEETERS J., VINCKIER C. (1974)
Production of chemi-ions and formation of CH and CH₂ radicals in methane-oxygen and ethylene-oxygen flames
Proceedings of the Combustion Institute, vol 15, pp 969-977
- PENGLOAN G. (2001)
Étude cinétique de l'oxydation de composés aromatiques : application à la formation de polluants dans les moteurs automobiles
Thèse, Université d'Orléans, Orléans
- PERRIN D., RICHARD C., MARTIN R. (1988)
H₂S-promoted thermal isomerization of cis-2-pentene to 1-pentene and trans-2-pentene around 800 K
International Journal of Chemical Kinetics, vol 20, pp 621-632.
- PILLING M.J., TURANYI T., HUGHES K.J., CLAGUE A.R. (1996)
The leeds methane oxidation mechanism, version 1.3
<http://chem.leeds.ac.uk/Combustion/metan13.dat>
- PITZ W.J., NAIK C.V., MHAOLDUIN T.N., WESTBROOK C.K., CURRAN H.J., ORME J.P., SIMMIE J.M. (2007)
Modelling and experimental investigation of methylcyclohexane ignition in a rapid compression machine
Proceeding of the combustion institute, vol 31, pp 267-275
- RAO V.S., SKINNER G.B. (1989)
Formation of H and D atoms in the pyrolysis of toluene-d₈ and toluene- α,α,α -d₃ behind shock waves
Journal of Physical Chemistry A, vol 93, pp 1864-1869

REBICK C. (1980)

Frontiers of free radical chemistry

W.A. Pryor, Edition Academic Press, New York, pp 117-137

RIBAUCOUR M., ROUBAUD A., MINETTI R., SOCHET L.R. (2000)

The low-temperature autoignition of alkylaromatics : experimental study and modeling of the oxidation of n-butylbenzene

Proceedings of the Combustion Institute, vol 28, pp 1701-1707

RICHTER H., BENISH T.C., MAZYAR O.A., GREEN W.H., HOWARD J. (2000)

Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a nearly sooting premixed benzene flame

Proceedings of the Combustion Institute, vol 28, pp 2609-2618

RISTORI A., DAGAUT P., EL BAKALI A., PENGLOAN G., CATHONNET M. (2001-a)

Benzene oxidation : experimental results in a JSR and comprehensive kinetic modeling in JSR, shock-tube and flame

Combustion Science and Technology, vol 167, pp 223-256

RISTORI A., DAGAUT P., EL BAKALI A., CATHONNET M. (2001-b)

The oxidation of n-propylcyclohexane: experimental results and kinetic modeling

Combustion Science and Technology, vol 165, pp 197-228

ROBAUGH R., TSANG W. (1986)

Mechanism and rate of hydrogen atom attack on toluene at high temperatures

Journal of Physical Chemistry, vol 90, pp 4159-4163

ROUBAUD A., MINETTI R., SOCHET L.R. (2000-a)

Oxidation and combustion of low alkylbenzenes at high pressure: comparative reactivity and auto-ignition

Combustion and Flame, vol 121, pp 535-541

ROUBAUD A., LEMAIRE O., MINETTI R., SOCHET L.R. (2000-b)

High pressure auto-ignition and oxidation mechanism of o-xylene, o-ethyltoluene, and n-butylbenzene between 600 and 900 K

Combustion and Flame, vol 123, pp 561-571

SALOOJA K.C. (1965)

Studies of combustion processes leading to ignition of aromatic hydrocarbons

Combustion and Flame, vol 9, pp 121-129

SCHÖBEL-OSTERTAG A., BRAUN-UNKHOFF M., WAHL C., KREBS L. (2005)

The oxidation of benzene under conditions encountered in waste incinerators

Combustion and Flame, vol 140, pp 359-370

SCOTT M., WALKER R.W. (2002)

Addition of toluene and ethylbenzene to mixtures of H₂ and O₂ at 773 K. Part I: kinetics measurements for H and HO₂ reactions with the additives and a data base for H abstraction by HO₂ from alkanes, aromatics and related compounds

Combustion and Flame, vol 129, pp 365-377

- SETA T., NAKAJIMA M., MIYOSHI A. (2006)
High temperature reactions of OH radicals with benzene and toluene
Journal of Physical Chemistry A, vol 110, pp 5081-5090
- SHANDROSS R.A., LONGWELL J.P., HOWARD J.B. (1996)
Destruction of benzene in high temperature flames: chemistry of benzene and phenol
Proceedings of the Combustion Institute, vol 31, pp 711-719
- SILKE E.J., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., RIBAUCCOUR M. (2007)
Detailed chemical kinetic modeling of cyclohexane oxidation
Journal of Physical Chemistry A, vol 111, pp 3761-3775
- SIMMIE J.M. (2003)
Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbons fuel
Progress in Energy and Combustion Science, vol 29, pp 599-634
- SIRJEAN B. (2007).
Etude cinétique de réactions de pyrolyse et de combustion d'hydrocarbures cycliques par des approches de chimie quantique
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy
- SIRJEAN B., GLAUDE P.A., RUIZ-LOPEZ M.F., FOURNET R. (2006)
Detailed kinetic of the ring opening of cycloalkanes by CBS-QB3 calculations
Journal of Physical Chemistry A, vol 110, pp 12693-12704
- SIRJEAN B., GLAUDE P.A., RUIZ-LOPEZ M.F., FOURNET R. (2008)
Theoretical kinetic study of thermal unimolecular decomposition of cyclic alkyl radicals
Journal of Physical Chemistry A, sous presse
- SIRJEAN B., BUDA F., HAKKA H., GLAUDE P.A., FOURNET R., WARTH V., BATTIN-LECLERC F., RUIZ-LOPEZ M.F. (2007)
The autoignition of cyclopentane and cyclohexane in a shock tube
Proceedings of the Combustion Institute, vol 31, pp 277-284
- SIVARAMAKRISHNAN R., TRANTER R.S., BREZINSKY K. (2004)
High-pressure, high-temperature oxidation of toluene
Combustion and Flame, vol 139, pp 340-350
- SMITH G.P., GOLDEN D.M., FRENKLACH M., MORIARTY N.W., EITENEER B., GOLDENBERG M. and al. (1999)
GRI-Mech version 3.0
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- SMOOT L.D., HECKER W.C., WILLIAMS G.A. (1976)
Prediction of propagating methane-air flames
Combustion and Flame, vol 26, pp 323-342

- SUNG C.J., LI B., LAW C.K., WANG H. (1998)
Structure and sooting limits in counterflow methane/air and propane/air diffusion flames from 1 to 5 atmospheres
Proceedings of the Combustion Institute, vol 27, pp 1523-1530
- SUTTON J.A., WILLIAMS B.A., FLEMING J.W. (2008)
Laser-induced fluorescence measurements of NCN in low-pressure CH₄/O₂/N₂ flames and its role in prompt NO formation
Combustion and Flame, vol 153, pp 465-478
- TAN Y., DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C., BACHMAN J.S., CARLIER P. (1994)
Natural gas and blend oxidation and ignition: experiments and modelling
Combustion Science and Technology, vol 103, pp 133-151
- TANAKA S., AYALA F., KECK J.C., HEYWOOD J.B. (2003)
Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives
Combustion and Flame, vol 132, pp 219-239
- TAPPE M., SCHLIEPHAKE V., WAGNER H.G. (1989)
Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol 162, pp 129-145
- THOMSEN D.D., KULIGOWSKI F.F., LAURENDEAU N.M. (1999)
Modelling of NO formation in premixed, high-pressure methane flames
Combustion and Flame, vol 119, pp 307-318
- TOUCHARD S., BUDA F., DAYMA G., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005-a)
Experimental and modelling study of the oxidation of 1-pentene at high temperature
International Journal of Chemical Kinetics, vol 37, pp 451-463
- TOUCHARD S., FOURNET R., GLAUDE P.A., WARTH V., BATTIN-LECLERC F., VANHOVE G., RIBAUOUR M., MINETTI R. (2005-b)
Modelling of the oxidation of large alkenes at low temperature
Proceedings of the Combustion Institute, vol 30, pp 1073-1081
- TOUCHARD S. (2005-c)
Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy
- TRANCHANT J., GARDAIS J.F., GORIN P., SERPINET J., UNTZ G. (1982)
Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse
Editions Masson, Paris, France.
- TREGROSSI A., CIAJOLO A., BARBELLA R. (1999)
The combustion of benzene in rich premixed flames at atmospheric pressure
Combustion and Flame, vol 117, pp 553-561

TROE J. (1974)

Fall-of curves of unimolecular reactions

Berichte der Bunsengesellschaft Physical Chemistry, vol 78, p 478

TSANG W., HAMPSON R.F. (1986)

Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 1: methane and related compounds

Journal of Physical Chemistry Reference Data, vol 15, p 1087

TSANG W. (1988)

Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 3 : propane

Journal of Physical Chemistry Reference Data, vol 17, pp 887-951

TSANG W. (1991-a)

Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 4 : isobutane

Journal of Physical Chemistry Reference Data, vol 19, pp 1-68

TSANG W. (1991-b)

Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 5 : propene

Journal of Physical Chemistry Reference Data, vol 20, pp 221-273

TSATSARONIS G. (1978)

Prediction of propagating laminar flames in methane, oxygen, nitrogen mixtures

Combustion and Flame, vol 33, pp 217-239

TURBIEZ A., DESGROUX P., PAUWELS J.P., SOCHET L.R., POITOU S., PERRIN M. (1998)

GDF-KIN : a detailed kinetic mechanism for natural gas combustion modelling

Work In Progress poster, présenté au 27th Symposium (International) on Combustion

VASU S.S., PARIKH N.N., DAVIDSON D.F., HANSON R.K. (2007)

Methylcyclohexane oxidation : shock tube experiments and modeling over a wide range of pressures and temperatures

Proceedings of the 4th US Combustion Institute meeting

VENKAT C., BREZINSKY K., GLASSMAN I. (1982)

High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons

19th Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, pp 143-152

VOISIN D., MARCHAL A., REUILLON M., BOETTNER J.C., CATHONNET M. (1998)

Experimental and kinetic modelling study of cyclohexane oxidation in a JSR at high pressure

Combustion Science and Technology, vol 138, pp 137-158

WALKER R.W., MORLEY C. (1997)

Comprehensive chemical kinetics

M.J. Pilling Edition, Elsevier, New-York, vol 35

WANG L., JALVY P., BART R.B. (1994)

The effects of CH₃Cl addition on an atmospheric pressure fuel-lean CH₄/Air premixed laminar flat flame

Combustion Science and Technology, vol 97, pp 13-36

WARNATZ J. (1981)

The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames

Proceedings of the Combustion Institute, vol 18, pp 369-384

WARNATZ J. (1984)

Rate coefficient in the C/H/O system

In Combustion Chemistry, Gardiner W.C. Edition, Springer-Verlag, p 197

WARTH V., STEF N., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI G., CÔME G.M. (1998)

Computer-aided derivation of gas-phase oxidation mechanism: application to the modelling of the oxidation of n-butane

Combustion and Flame, vol 114, pp 81-102

WARTH V. (1999)

Conception et développement d'un logiciel de génération de mécanismes réactionnels d'oxydation et de combustion de substances organiques

Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy

WRIGHT F.J. (1960)

Gas phase oxidation of the xylenes. General kinetics

Journal of Physical Chemistry A, vol 64, pp 1944-1950

YAHYAOU M., HAKKA H., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F. (2008)

Experimental and modelling study of the autoignition of cyclopentane

International Journal of Chemical Kinetics, vol 40, pp 25-33

ZEELLENBERG A.P., DE BRUIJN H.W. (1965)

Kinetics, mechanism and products of the gaseous oxidation of cyclohexane

Combustion and Flame, vol 9, pp 281-295

ZEPPIERI S., BREZINSKY K., GLASSMAN I. (1997)

Pyrolysis studies of methylcyclohexane and oxidation studies of methylcyclohexane and methylcyclohexane/toluene blend

Combustion and Flame, vol 108, pp 266-286

ZHAO Z., LI J., KAZAKOV A., DRYER F.L., ZEPPIERI S.P. (2005)

Burning velocities and a high-temperature skeletal kinetic model for n-decane

Combustion Science and Technology, vol 177, pp 89-106

ANNEXES

ANNEXE A

Description du chromatographe n°1 (Agilent 6820) : Analyse et temps de rétention sur la colonne remplie Carbosphère

Tableau A-1 : Conditions d'analyse en chromatographie en phase gazeuse

Chromatographe	Agilent 6820 (G1180A) à détecteur FID et détecteur TCD (analyse en différé)
Boucle	Ampoule n° 33, V=3,5 ml $T_{\text{Ampoule}} = \text{Température ambiante } (\sim 25^{\circ}\text{C})$
Colonne	Carbosphère (colonne remplie : 80-100 mesh, 2m) L'argon est le gaz vecteur, $P_{\text{entrée colonne}} \sim 0,23-0,24 \text{ MPa}$ Rampe de température : $45^{\circ}\text{C} \rightarrow 2 \text{ min}$, $10^{\circ}\text{C/min} \rightarrow 250^{\circ}\text{C}$, $250^{\circ}\text{C} \rightarrow 10 \text{ min}$ Débit volumique d'argon : non mesuré
Détecteur FID	$T_{\text{détecteur}} = 250^{\circ}\text{C}$ $P(\text{H}_2) \sim 0,12 \text{ MPa}$ (1,2 Bar) $P(\text{Air}) \sim 0,26 \text{ MPa}$ (2,6 Bar) $P(\text{Ar}) \sim 0,26 \text{ MPa}$ (2,6 Bar)
Détecteur TCD	$T_{\text{détecteur}} = 250^{\circ}\text{C}$ Polarité négative lorsque l'argon est utilisé comme gaz vecteur

Tableau A-2 : Liste des molécules identifiées sur la colonne remplie carbosphère

Nom de la molécule	Formule développée	Formule brute	Détecteur	Temps de rétention (min)	Coefficient d'étalonnage utilisé ($A = CE * P_{p(\text{Torr})}$)
Dihydrogène	-	H ₂	TCD	2	~ 300
Dioxygène	O=O	O ₂	TCD	4	~ 150
Monoxyde de carbone	/C=O	CO	TCD	6	~ 120
Méthane	-	CH ₄	FID	8	~ 60 700
Dioxyde de Carbone	O=C=O	CO ₂	TCD	13	~ 250
Eau	H-O-H	H ₂ O	TCD	15	non quantifié
Acétylène		C ₂ H ₄	FID	17	~ 148 200
Ethylène		C ₂ H ₂	FID	19	~ 110 000
Ethane		C ₂ H ₆	FID	21	~ 114 000

ANNEXE B

Description du chromatographe n°2 (Agilent 6820) : Analyse et temps de rétention sur la colonne remplie Haysep

Tableau B-1 : Conditions d'analyse en chromatographie en phase gazeuse

Chromatographe	Agilent 6820 (G1180A) à uniquement détecteur FID (analyse en différé)
Boucle	Ampoule n°33, V=3,5 ml T_{Ampoule} =Température ambiante (~25°C)
Colonne	Haysep (colonne remplie : 100-120 mesh, 3m) N_2 est le gaz vecteur, $P_{\text{entrée colonne}}$ ~0,23 MPa Rampe de température: 40°C ->3 min, 30°C/min ->70°C, 70°C ->1 min, 1°C/min->250°C, 250°C->80 min Débit volumique de N_2 : non mesuré
Détecteur	$T_{\text{détecteur}}$ =250°C $P(H_2)$ ~0,20 MPa (2 bar) $P(\text{Air})$ ~0,25 MPa (2,5 bar) $P(N_2)$ ~0,25 MPa (2,5 bar)

Tableau B-2 : Liste des molécules identifiées sur la colonne remplie Haysep

Nom de la molécule	Formule développée	Formule brute	Temps de rétention (min)	Coefficient d'étalonnage utilisé ($A=CE*P_{p(Torr)}$)
Méthane	-	CH ₄	7,3	~ 31 200
Ethylène		C ₂ H ₄	13,1 (non séparé)	non quantifié
Acétylène		C ₂ H ₂		
Ethane		C ₂ H ₆	15,5	~ 62 400
Propène		C ₃ H ₆	35,2	~ 88 200
Propane		C ₃ H ₈	37,6	~ 74 900
Allène		C ₃ H ₄	39,4	~ 84 500
Propyne		C ₃ H ₄	40,7	~ 95 000
Cétène		C ₂ H ₂ O	49,5	~ 29 400
Méthanol		CH ₄ O	52,1	~12 500
Acétaldéhyde		C ₂ H ₄ O	57,2	~ 35 000

Iso-Butane		I-C ₄ H ₁₀	64,3	~ 94 000
Iso-Butène		I-C ₄ H ₈	67,4 (non séparé)	~ 100 000
1-Butène		1-C ₄ H ₈		
1,3-Butadiène		1,3-C ₄ H ₆	68,7	~ 95 000
Normo-Butane		N-C ₄ H ₁₀	70,8	~ 94 000
1,2-Butadiène		1,2-C ₄ H ₆	72,7	~ 95 000
1-Butyne		1-C ₄ H ₆	74,8	~ 108 100
Ethanol		C ₂ H ₆ O	80,8	~ 35 000
2-Butyne		2-C ₄ H ₆	84,5	~ 108 100
Acroléine		C ₃ H ₄ O	91,5	~ 66 500
Propanal		C ₃ H ₆ O	91,5	~ 70 000
Acétone		C ₃ H ₆ O	95,7	~ 70 000
1-Pentène		C ₅ H ₁₀	100	~ 125 600
Isoprène		C ₅ H ₈	103,5 (non séparé)	~ 120 000
2-Méthyl-2-Butène		C ₅ H ₁₀		
Cyclopentadiène		C ₅ H ₆	104 (non séparé)	~ 125 600
Cyclopentène		C ₅ H ₈		
Cyclopentane		C ₅ H ₁₀	107,5	~ 117 500
1,3-Pentadiène		C ₅ H ₈	108	~ 120 000
1-Hexène		C ₆ H ₁₂	129	~ 151 300
Benzène		C ₆ H ₆	134,4	-
1-Heptène		C ₇ H ₁₄	154,3	-

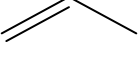
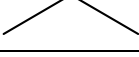
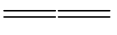
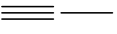
ANNEXE C

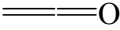
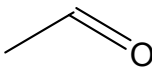
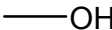
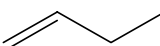
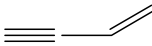
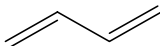
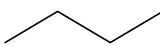
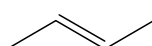
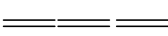
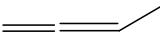
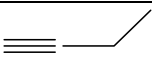
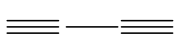
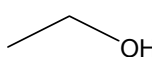
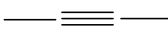
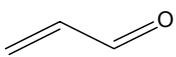
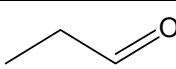
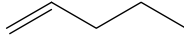
Description du chromatographe n°3 (Agilent 6850) : Analyse et temps de rétention sur la colonne capillaire HP-PLOT Q

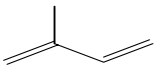
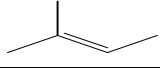
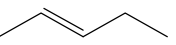
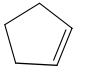
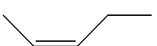
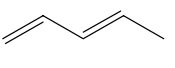
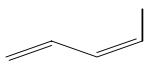
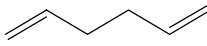
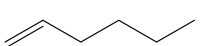
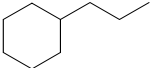
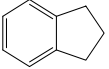
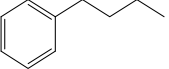
Tableau C-1 : Conditions d'analyse en chromatographie en phase gazeuse

Chromatographe	Agilent 6850 à détecteur FID (analyse en ligne)
Boucle	V=5 ml T _{boucle} =180°C
Injecteur	T _{inject} =250°C Split=1/100 (Débit total arrivant dans l'injecteur=205 ml/min)
Colonne	HP-Plot Q (colonne capillaire: 30 m x 0,32 mm x 0,20 µm) Gaz vecteur: He (P _{entrée colonne} =0,684 bar) Rampe de température: 60°C ->10 min, 5°C/min ->250°C, 250°C ->15 min Qv _{He, colonne} =2 ml/min (débit constant)
Détecteur:	T _{détecteur} =300°C Qv (H ₂)=30 ml/min Qv(Air)=400 ml/min Qv(He)=25 ml/min (=débit colonne+makeup)

Tableau C-2 : Liste des molécules identifiées sur la colonne capillaire HP-PLOT Q

Nom de la molécule	Formule développée	Formule brute	Temps de rétention (min)	Coefficient d'étalonnage utilisé (A=CE*Pp(Torr))
Méthane	-	CH ₄	2,52	~ 3 200
Ethylène		C ₂ H ₄	3,67	~ 6 000
Acétylène		C ₂ H ₂	3,83	~ 8200
Ethane		C ₂ H ₆	4,29	~ 6 300
Propène		C ₃ H ₆	12,38	~ 10 100
Propane		C ₃ H ₈	13,44	~ 9 200
Allène		C ₃ H ₄	13,89	~ 9 900
Propyne		C ₃ H ₄	14,62	~ 12 000

Cétène		C_2H_2O	16,39	~ 3 400
Acétaldéhyde		C_2H_4O	19,18	~ 3200
Méthanol		CH_4O	19,38	~ 1 300
Iso-Butane		C_4H_{10}	21,77	~ 7 000
Iso-Butène		C_4H_8	22,54	~ 7 000
1-Butène		C_4H_8	22,67	~ 13 200
Vinylacétylène		C_4H_4	22,93	~ 14 500
1,3-Butadiène		C_4H_6	23,04	~ 12 200
Normo-Butane		C_4H_{10}	23,48	~ 12 000
2-Butène ??		C_4H_8	23,63	~ 13 200
1,2,3-Butatriène ??		C_4H_4	23,71	~ 12 200
1,2-Butadiène		C_4H_6	23,89	~ 12 200
1-Butyne		C_4H_6	24,35	~ 14 000
Diacétylène		C_4H_2	24,59	~ 16 700
Ethanol		C_2H_6O	25,81	~ 4400
2-Butyne		$2-C_4H_6$	26,33	~ 14 000
Acroléine		C_3H_4O	26,94	~ 6 000
Propanal		C_3H_6O	27,56	~ 6 300
Acétone		C_3H_6O	28,08	~ 6 300
1-Pentène		C_5H_{10}	29,83	~ 16 600

Cyclopentadiène		C_5H_6	29,88	~ 15 400
Isoprène		C_5H_8	30,29 (non séparés)	~ 15 400
2-Méthyl-2-butène		C_5H_{10}		non quantifié
2-Pentène (trans ?)		C_5H_{10}	30,33	~ 16 600
Cyclopentène		C_5H_8	30,44	~ 16 600
2-Pentène (cis ?)		C_5H_{10}	30,49	~ 16 600
Cyclopentane		C_5H_{10}	31,19	~ 15 000
1,3-Pentadiène (trans?)		C_5H_8	31,36	~ 15 400
1,3-Pentadiène (cis?)		C_5H_8	31,47	
1,5-Hexadiène		C_6H_{10}	35,04	non quantifié
1-Hexène		C_6H_{12}	35,66	non quantifié
Benzène		C_6H_6	36,71	~ 13 300
Cyclohexane		C_6H_{12}	36,9 (non séparés)	~ 13 200
1,3-Cyclohexadiène		C_6H_8		~ 12 800
Cyclohexène		C_6H_{10}	37,25	~ 13 000
Méthylèncyclohexane		C_7H_{12}	41,3	~ 15 300
Toluène		C_7H_8	42,04	~ 15 600
Propylcyclohexane		C_9H_{18}	50,2	~ 20 800
Indane		C_9H_{10}	52,6	~ 21 000
Butylbenzene		$C_{10}H_{14}$	56,7	~ 22 100

ANNEXE D

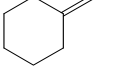
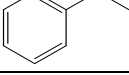
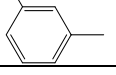
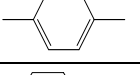
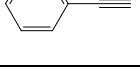
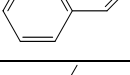
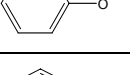
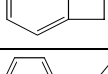
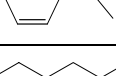
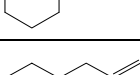
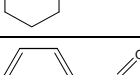
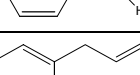
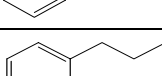
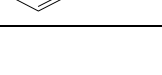
Description du chromatographe n°3 (Agilent 6850) : Analyse et temps de rétention sur la colonne capillaire HP-1

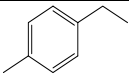
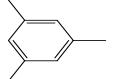
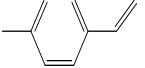
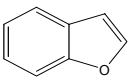
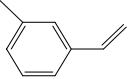
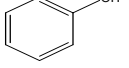
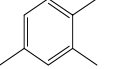
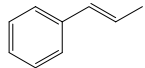
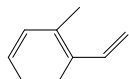
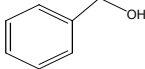
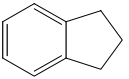
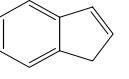
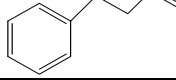
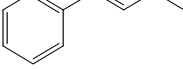
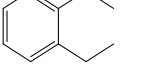
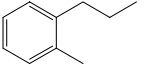
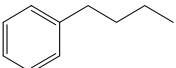
Tableau D-1 : Conditions d'analyse en chromatographie en phase gazeuse

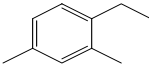
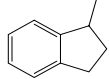
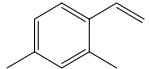
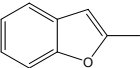
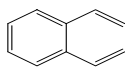
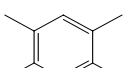
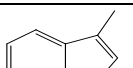
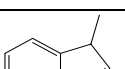
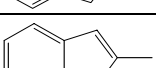
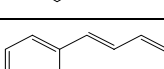
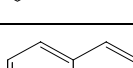
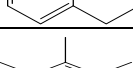
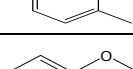
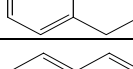
Chromatographe	Agilent 6850 à détecteur FID (analyse en ligne)
Boucle	V=5 ml T _{boucle} =180°C
Injecteur	T _{inject} =250°C Split=1/100 (Débit total arrivant dans l'injecteur=205 ml/min)
Colonne	HP-1 (colonne capillaire) Gaz vecteur: He (Qv _{He, entrée colonne} =1 ml/min) Rampe de température: 40°C ->30 min, 5°C/min ->180°C, 180°C ->10 min P _{colonne} =0,36 bar (pression constante)
Détecteur:	T _{détecteur} =300°C Qv (H ₂)=30 ml/min Qv(Air)=400 ml/min Qv(He)=23 ml/min

Tableau C-2 : Liste des molécules identifiées sur la colonne capillaire HP-1

Nom de la molécule	Formule développée	Formule brute	Temps de rétention (min)	Type d'identification	Coefficient d'étalonnage utilisé (A=CE*Pp(Torr))
Acétone		C ₃ H ₆ O	3,4	produit pur	non quantifié
Cyclopentadiène		C ₅ H ₆	3,7	produit pur	~ 20 000
Méthylcyclopentène		C ₆ H ₁₀	4,8	produit pur	~ 17 500
Benzène		C ₆ H ₆	5,1	produit pur	~ 17 550
Cyclohexane		C ₆ H ₁₂	5,2	produit pur	~ 17 300
Méthylcyclopentadiène		C ₆ H ₈	5,3	produit pur	~ 17 300
1,3-Cyclohexadiene		C ₆ H ₈	5,4	produit pur	non quantifié

Cyclohexène		C_6H_{10}	5,7	produit pur	non quantifié
1,4-Cyclohexadiène		C_6H_8	6,3	produit pur	non quantifié
Méthylèncyclohexane		C_7H_{12}	7,5	produit pur	non quantifié
Toluène		C_7H_8	8,3	produit pur	~ 20 300
Ethylbenzène		C_8H_{10}	15,1	produit pur	~ 23 400
m-Xylène		C_8H_{10}	16,1 (non séparés)	produit pur	~ 23 400
p-Xylène		C_8H_{10}		produit pur	~ 23 400
Phénylacétylène		C_8H_6	16,3	produit pur	~ 23 400
Styrène		C_8H_8	18,2	produit pur	~ 22 900
o-Xylène		C_8H_{10}	18,8	produit pur	~ 23 400
Anisole		C_7H_8O	21,6	produit pur	~ 18 200
Benzocyclobutane		C_8H_8	24,1	produit pur	~ 23 400
Cumène		C_9H_{12}	24,2	produit pur	~ 26 000
Propylcyclohexane		C_9H_{18}	24,6	produit pur	non quantifié
Allylcyclohexane		C_9H_{16}	27,4	produit pur	non quantifié
Benzaldéhyde		C_7H_6O	27,6	produit pur	~ 17 300
Allylbenzène		C_9H_{10}	27,7	produit pur	~ 26 000
Propylbenzène		C_9H_{12}	30,3	produit pur	~ 26 500

4-Ethyltoluène		C_9H_{12}	32,1	produit pur	~ 26 500
1,3,5-Triméthylbenzène		C_9H_{12}	33,1	produit pur	~ 26 500
1,4-Méthylstyrène		C_9H_{10}	35,0	produit pur	~ 25 750
Benzofurane		C_8H_6O	35,1	produit pur	~ 22 600
1,3-Méthylstyrène		C_9H_{10}	35,6	produit pur	~ 25 750
Phénol		C_6H_5OH	35,7	produit pur	~ 16 000
1,2,4-Triméthylbenzène		C_9H_{12}	35,8	produit pur	~ 26 500
Propénylbenzène		C_9H_{10}	38,4	produit pur	~ 26 000
1,2-Méthylstyrène		C_9H_{10}	38,6	produit pur	~ 25 750
Alcoolbenzyle		C_7H_7OH	38,6	produit pur	~ 18 500
Indane		C_9H_{10}	38,8	produit pur	~ 27 300
Indène		C_9H_8	39,3	produit pur	~ 27 300
4-Phényl-1-butène		$C_{10}H_{12}$	39,7	produit pur	~ 29 100
4-Phényl-2-butène		$C_{10}H_{12}$	40,3	GC-MS	~ 29 100
Diéthylbenzène		$C_{10}H_{14}$	40,4	produit pur	~ 28 750
Propyltoluène		$C_{10}H_{14}$	40,6	GC-MS	~ 28 750
Butylbenzène		$C_{10}H_{14}$	40,9	produit pur	~ 28 750

4-Ethyl-m-xylène		$C_{10}H_{14}$	42,2	produit pur	non quantifié
1-Méthylindane		$C_{10}H_{12}$	42,3	GC-MS	~ 29 650
2,4-Diméthylstyryène		$C_{10}H_{12}$	43,25	produit pur	~ 29 650
2-Méthylbenzofurane		C_9H_8O	43,3	produit pur	non quantifié
Divinylbenzène		$C_{10}H_{10}$	43,8	produit pur	non quantifié
1,2,4,5-Tétraméthylbenzène		$C_{10}H_{14}$	44,2	produit pur	non quantifié
3-Méthylindène		$C_{10}H_{10}$	45,0	GC-MS	~ 29 250
1-Méthylindène		$C_{10}H_{10}$	45,3	GC-MS	~ 29 250
2-Méthylindène		$C_{10}H_{10}$	45,6	GC-MS	~ 29 250
1,3-Butadiènylbenzène		$C_{10}H_{10}$	45,75	GC-MS	~ 28 200
Dihydronaphtalène		$C_{10}H_{10}$	45,8	produit pur	~ 28 200
1,2,3,4-Tétrahydronaphtalène		$C_{10}H_{12}$	45,9	produit pur	non quantifié
Isochromane		$C_9H_{10}O$	46,5	produit pur	non quantifié
Naphtalène		$C_{10}H_8$	46,6	produit pur	~ 28 200

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jacques VANDOOREN, Professeur, Université Catholique de Louvain, Belgique

Monsieur Christian VOVELLE, Directeur de Recherche, ICARE-CNRS, Orléans

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur POUSSE Emir

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude cinétique de la combustion en flamme prémélangée de molécules modèles
présentes dans les gazoles"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 09 décembre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



Etude cinétique de la combustion en flamme prémélangée de molécules modèles présentes dans les gazoles

Le moteur HCCI pourrait être une alternative intéressante aux procédés de combustion conventionnels. Néanmoins, le contrôle de la combustion reste difficile dans ce moteur car, contrairement au moteur essence et Diesel, celui-ci est directement contrôlé par la chimie d'oxydation du combustible. Une connaissance très précise des modèles cinétiques détaillés de l'oxydation du carburant est donc indispensable pour pouvoir contrôler ce mode de combustion. L'objectif de cette thèse était de développer et valider expérimentalement des modèles cinétiques d'oxydation à haute température de 3 molécules modèles du gazole en utilisant un brûleur à flamme plate laminaire comme dispositif expérimental. Cette étude présente de nouveaux résultats expérimentaux obtenus sur une flamme laminaire pauvre pré-mélangée de méthane ensemencée respectivement avec du n-butylbenzène, du n-propylcyclohexane et de l'indane. Un modèle cinétique d'oxydation a été développé et validé à haute température pour le n-butylbenzène et un autre a été validé en flamme pour le n-propylcyclohexane. Dans l'ensemble, ces modèles ont permis de simuler correctement les profils de la plupart des produits mesurés en flamme. Par ailleurs, un modèle cinétique qualitatif d'oxydation pour l'indane a été proposé.

Mots clés : flamme laminaire de pré-mélange, combustion, oxydation, méthane, n-butylbenzène, n-propylcyclohexane, indane, modèle cinétique, carburant Diesel, moteur HCCI.

Kinetic combustion studies of surrogate diesel fuel molecules in premixed flames

The HCCI engine could be an interesting alternative to conventional combustion processes. However, the control of the combustion remains difficult in this engine because, unlike the gasoline and diesel engine, it is directly related to the chemical oxidation of fuel. The development of accurate detailed kinetic models of the oxidation of fuel is therefore essential to control this mode of combustion. The aim of this PhD was to develop and experimentally validate high temperature kinetic oxidation models for 3 molecules representative of diesel fuel by using a flat flame burner experimental device. This study presents new experimental results obtained in a lean laminar premixed methane flame seeded respectively with n-butylbenzene, n-propylcyclohexane and indane. A kinetic oxidation model was developed and validated at high temperature for n-butylbenzene and another one was validated in flame for n-propylcyclohexane. Overall, the models correctly simulated the profiles of most products measured in the flames. Moreover, a qualitative kinetic model for the oxidation of indane has been proposed.

Keywords : premixed laminar flame, combustion, oxidation, methane, n-butylbenzene, n-propylcyclohexane, indane, kinetic model, diesel fuel, HCCI engine.