

Étude de l'oxydation en phase gazeuse de composants des gazoles et des biocarburants diesel

Mohammed Hichem Hakka

▶ **To cite this version:**

Mohammed Hichem Hakka. Étude de l'oxydation en phase gazeuse de composants des gazoles et des biocarburants diesel. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT : 2010INPL001N . tel-01748792

HAL Id: tel-01748792
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748792

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.

THESE

Présentée à l'I.N.P.L.
Ecole Doctorale R.P.2E. : Ressources, Procédés, Produits, Environnement
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'I.N.P.L.
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Mohammed Hichem HAKKA
Ingénieur U.S.T.O.

Sujet :

Etude de l'oxydation en phase gazeuse de composants des gazoles et des biocarburants Diesel

Soutenue publiquement le 27 janvier 2010 devant la Commission d'Examen composée de :

Rapporteurs	M. A. CHAKIR	Université de Reims Champagne Ardenne
	M. S. CAVADIAS	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
Examinateurs	M. J. SIMMIE	National University of Ireland Galway
	M. F. GARIN	Université Louis Pasteur de Strasbourg
	M. A. PIRES DA CRUZ	I.F.P. – Rueil Malmaison
	M. P.A. GLAUDE	L.R.G.P. – Nancy
	M^{me} F. BATTIN-LECLERC	L.R.G.P. – Nancy

Remerciements

Au terme de mon travail de thèse qui s'est déroulé à l'ex Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR), appelé maintenant Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés (LRGP) après avoir fusionné avec d'autres laboratoires, je remercie M. Gabriel Wild, Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir accueilli au sein de l'unité qu'il dirige.

Je rends hommage et exprime mes vifs remerciements à Mme Férdérique Battin-Leclerc, Directrice de Recherche au CNRS, et à M. Pierre-Alexandre Glaude, Chargé de Recherche au CNRS, qui ont dirigé ma thèse et mon DEA. Grâce à leurs aides, soutiens et conseils j'ai pu atteindre les objectifs que je me suis fixés. Je les remercie également pour la confiance qu'ils m'ont témoignée tout au long des années qu'a duré ce travail.

Je tiens par ailleurs à témoigner toute ma reconnaissance à M. François Garin, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse ainsi qu'à M. Abdelkhaleq Chakir, Maître de conférences à l'Université de Reims Champagne Ardenne, et à M. Siméon Cavadias, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, qui ont bien voulu évaluer ce travail et accepté d'en être les rapporteurs.

De même, je suis très sensible à la présence dans ce jury de M. Jonh Simmie, Professeur à la National University of Ireland Galway.

Je remercie également M. Jean-Florant Genies, Ingénieur de Recherche à PSA-PEUGEOT-CITROEN d'avoir assisté à la soutenance de ma thèse.

Tous mes remerciements à M. Antonio Da Cruz, Ingénieur de Recherche à l'IFP de Rueil Malmaison qui a piloté le projet BIOKIN et qui a suivi de près mes travaux de thèse. Je profite pour remercier l'ensemble des partenaires du projet BIOKIN, à savoir : PREDIT, TOTAL, PSA-PEUGEOT-CITROEN, l'IFP, les laboratoires ICARE à Orléans et PC2A à Lille.

Je remercie M. Olivier Herbinet, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), de m'avoir transmis son savoir-faire en matière d'identification spectrométrique.

Je n'oublie pas de remercier mon ami M. Mohammed Yahyaoui, ancien Post-doc au DCPR, de m'avoir initié à la manip du réacteur auto-agité par jets gazeux et de m'avoir fait profiter de son expérience.

Je remercie Mme. Valérie Warth, Ingénieur de Recherche au CNRS, M. René Fournet, Professeur à l'ENSIC, et Joffrey Biet, ancien Post-doc au DCPR, de leur contribution au développement du logiciel EXGAS.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. Jean-Pierre Leclerc, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur Adjoint du LRGP, pour son soutien et ses qualités humaines. Son implication au développement des pays du sud me touche beaucoup.

Je remercie Mme. Céline Frochot, Chargé de Recherche au CNRS, pour sa sympathie et son ouverture d'esprit. Je lui en suis reconnaissant de m'avoir donné l'occasion d'enseigner.

Mes remerciements vont également à Mme. Lucie Coniglio-Jaubert, Maître de Conférences à l'ENSIC, à Mme. Ziegler-Devin Isabelle, Maître de conférences à l'ENSIC, à M. Paul-Marie Marquaire, Directeur de Recherche au CNRS, à M. Francis Billaud, Directeur de Recherche au CNRS, à M. Eric Schaer, Professeur à l'ENSIC, à M. Orfan Zahraa, Maître de Conférences à l'ENSIC, à M. Raphaël Schneider, Professeur à l'UHP, à M. Thibault Roques-Carmes, Maître de Conférences à l'ENSIC et à M. Serge Corbel, Chargé de Recherche au CNRS, pour leurs qualités humaines.

Je remercie l'ensemble du personnel administratif et technique du laboratoire et plus particulièrement Denise Hagnier, Nathalie Petitjean sans oublier Malik Boulefrekh pour leur professionnalisme et leurs qualités humaines.

Mes remerciements à mes collègues doctorants et post-doctorants, j'en citerai (en vrac) : Guillaume, Jie, Hayet, Jörg, Zhenyu, Sarah, Pierre, Marc, Benoît, Mehdi, Nidhal, Adnene, Patricia, Malgorzata, Audrey, Karim, Halima, Rémy, Fadi, Tahar.

Toute ma reconnaissance envers mes chers amis en particulier : Wahiba Taouali (*la décodeuse*), Ali Belmeziti (*chasseur de tigres*), Shaïl Piyaraly (*vous vous vous !!*) et Fatima Sunidar (*le grand cœur*) que je remercie pour leur présence à mes côtés tout au long des trois ans de ma thèse et leur réconfort dans les moments difficiles.

Je tiens à remercier les chers amis de ma famille en particulier : Saïd Aït Habib, Mohamed Aoumer, Mohamed Kessas, les Benslimane sans oublier les Belmeliani.

A mes chers parents à qui je dois tant et qui n'ont cessé de me témoigner affection, soutien et encouragement tout au long de mon existence. A ma grand-mère, à mon cher jeune frère Youcef et a sa fiancée, à mes chères sœurs, à ma fiancée, à mes beaux frères, à mon neveu Imad et mes nièces. Je leur exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance pour tout ce qu'ils ont fait pour moi et je leurs dédie le présent mémoire.

Pour finir une pensée à tous ceux qui souffrent face aux guerres, aux misères, aux catastrophes naturelles…

Table des matières

Introduction 1

I. Généralité sur les biocarburants 5

II. Les biocarburants pour les moteurs Diesel 7

III. Utilisation des EMHV dans les moteurs diesel 8

III.1. Production des EMHV 8

III.2. Composition et propriétés des carburants biodiesel 9

III.3. Performances des EMHV en tant que carburant 12

III.4. Impact des EMHV sur les émissions 13

Chapitre I — Oxydation des hydrocarbures – Etat de l'art 17

I. Mécanismes d'oxydation des hydrocarbures 19

II.1. Réactions d'amorçage 19

II.2. Autre types de réactions 19

II.2.1. Mécanisme d'oxydation à basse température 20

II.2.2. Mécanisme d'oxydation à haute température 22

II.2.3. Mécanisme d'oxydation à température intermédiaire et schéma général de l'oxydation des hydrocarbures 23

II.3. Zone du coefficient négatif de température 24

III. Etudes antérieures sur l'oxydation des alcanes lourds 25

III.1. Travaux existants sur l'oxydation du n-décane 25

III.2. Travaux relatifs à l'oxydation d'alcanes lourds (C > 10) 27

III.3. Récapitulatif des données expérimentales disponibles sur l'oxydation des alcanes lourds 28

III.4. Conclusion sur les travaux existant sur l'oxydation des alcanes lourds 29

IV. Etudes antérieures sur l'oxydation des esters méthyliques 29

IV.1. Travaux existant sur l'oxydation des esters méthyliques de petite taille 29

IV.2. Travaux existant sur l'oxydation des esters méthyliques plus lourds que le butanoate de méthyle 31

IV.3. Récapitulatif des données expérimentales disponibles dans la littérature sur l'oxydation des esters méthyliques 32

IV.3. Conclusion sur les travaux concernant l'oxydation des esters méthyliques 33

Chapitre II — Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse 35

I. Tube à onde de choc 37

I.1. Principe du tube à onde de choc 37

I.2. Le tube à onde de choc du DCPR 39

I.3. Mode opératoire 40

II. Dispositif expérimental pour l'étude de l'oxydation des hydrocarbures liquides 43

II.1. Synoptique du montage expérimental 43

II.2. Descriptif détaillé du montage expérimental 44

II.2.1. Dispositif de stockage et de dégazage de l'hydrocarbure 44

II.2.2. Dispositif d'alimentation du réacteur en mélange gazeux 44

II.2.2.1. Descriptif du dispositif 45

II.2.2.2. Etalonnage de l'ensemble RDM-liquide/Evaporateur 46

II.2.3. Dispositif réactionnel 46

II.2.3.1. Le réacteur auto-agité par jets gazeux 46

II.2.4. Dispositif de chauffage et mesure de la température 48

II.2.5. Contrôle de la pression 49

III. Techniques d'analyse des produits en sortie du réacteur 49

III.1. Analyse des produits lourds 50

III.1.1. Analyse qualitative des produits condensés 50

III.1.2. Analyse quantitative des produits condensés 50

III.1.2.1. quantification directe 50

III.1.2.2. quantification indirecte 52

III.2. Analyse des produits légers 54

III.2.1. Analyse en ligne 54

III.2.2. Analyse en différé 56

IV. Estimation de l'erreur sur les résultats expérimentaux 57

Chapitre III — Etude de l'oxydation d'alcanes à longue chaîne 59

I. Etude expérimentale de l'oxydation du n-décane en réacteur auto-agité par jets gazeux 61

I.1. Conditions opératoires 61

I.2. Réactifs et produits légers formés 62

I.3. Produits lourds formés 66

I.3.1. Démarches suivies pour l'identification des produits lourds 66

I.3.1.1. Rappel sur la nomenclature des éthers cycliques 67

I.3.1.2. Identification des espèces oxygénées 67

I.3.1.3. Identification des isomères du décène 72

I.3.2. Quantification des produits lourds et profils obtenus 74

II. Etude expérimentale de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane en réacteur auto-agité par jets gazeux 78

II.1. Conditions opératoires 78

II.2. Réactifs et espèces légères formées 78

II.3. Produits lourds 83

II.3.1. Identification des espèces oxygénées 84

II.3.2. Identification des oléfines 85

II.3.3. Quantification des produits lourds et profils obtenus 86

III. Etude comparative de l'oxydation du n-décane pur et du mélange n-hexadécane/n-décane 92

III.1. Comparaison de la réactivité 92

III.2. Comparaison des quantités d'espèces formées 92

IV. Modélisation de l'oxydation des alcanes lourds à basse température 97

IV.1. Description du système EXGAS-ALCANES 97

IV.2. Comparaisons entre simulations et résultats expérimentaux 101

V. Conclusion 109

Chapitre IV — Etude expérimentale de l'oxydation d'un ester méthylique à chaîne alkylique courte 111

I. Etude de l'oxydation du butanoate de méthyle à haute température 113

I.1. Domaine de l'étude 114

I.2. Etude paramétrique 114

I.3. Approche statistique 115

II. Etude de l'oxydation du butanoate de méthyle à moyenne et basse température 116

II.1. Conditions expérimentales de l'étude 116

II.2. Résultats obtenus 117

III. Modélisation de l'oxydation des esters méthyliques 121

III.1. Description de la version EXGAS-ESTERS 121

III.1.1. Changements effectués sur le mécanisme primaire 122

III.1.2. Changements opérés sur le mécanisme secondaire 124

III.2. Comparaison entre simulations et résultats expérimentaux 124

III.2.1. Auto-inflammation du butanoate de méthyle 125

III.2.1.1. Analyse des données obtenues en tube à choc 125

III.2.2. Oxydation du butanoate de méthyle 129

III.2.2.1. Analyse des voies réactionnelles importantes en réacteur auto-agité par jets gazeux 132

IV. Conclusion 133

Chapitre V — Etude de l'oxydation d'un ester méthylique saturé contenu dans les carburants biodiesel 135

I. Domaine de l'étude 137

II. Réactifs et espèces légères formées par l'oxydation du mélange 138

III. Espèces lourdes formées lors de l'oxydation du mélange 142

III.1. Procédure d'identification des espèces lourdes 142

III.1.1. Identification des espèces oxygénées 142

III.1.2. Identification des oléfines et des esters insaturés 145

III.2. Quantification des espèces lourdes formées et profils obtenus 150

IV. Mécanisme d'oxydation du palmitate de méthyle 160

IV.1. Comparaison entre simulation et expérience 160

V. Etude comparative de l'oxydation du palmitate de méthyle et du n-hexadécane en mélange avec le n-décane 166

V.1. Comparaison de la réactivité des deux molécules 166

V.2. Comparaison des quantités d'espèces produites 167

VI. Conclusion 171

Chapitre VI — Etude expérimentale de l'oxydation de l'oléate de méthyle – Ester méthylique insaturé présent dans les carburants biodiesel 173

I. Conditions expérimentales 175

II. Consommation des réactifs et formation des produits légers 176

III. Formation des produits lourds communs aux études précédentes 180

IV. Formation des produits lourds spécifiques à l'oléate de méthyle 183

V. Comparaison de l'oxydation de l'oléate de méthyle et du palmitate de méthyle en mélange avec le n-décane 189

V.1. Comparaison de la réactivité des deux molécules 189

V.2. Comparaison des fractions molaires des produits formés 189

VI. Conclusion 192

Conclusion générale et perspectives 193

Publications et communications relatives aux travaux de thèse 203

Références bibliographiques 207

Annexes 219

Annexes A 221

Annexes B 227

Annexes C 241

Annexes D 247

Introduction



Rudolf Diesel.

Rudolf Diesel (Grosser, 1978) est né à Paris en France, au 38 rue Notre-Dame de Nazareth en 1858, le deuxième d'une fratrie de trois enfants. Son père, Theodor Diesel, un relieur de métier, avait quitté sa ville natale d'Augsbourg (Royaume de Bavière) en 1848.

Diesel passe sa petite enfance en France, mais à la suite du déclenchement de la guerre franco-prussienne en 1870, la famille est forcée de quitter son pays, et immigre à Londres. Cependant, avant la fin de la guerre, la mère de Rudolf l'envoie à l'âge de douze ans vivre à Augsbourg avec son oncle et sa tante.

À l'âge de quatorze ans, Rudolf écrit à ses parents pour leur signifier son envie de devenir ingénieur. Il est ainsi diplômé avec les plus hautes distinctions par son maître d'étude de Munich en janvier 1880, et revient à Paris, où il aide son ancien professeur Carl Von Linde à la conception et à la construction d'un moyen moderne de réfrigération. Rudolf Diesel devient le directeur de l'usine à peine un an plus tard.

Carrière et recherches

En 1883, Rudolf Diesel, marié à Martha Flasche, continue d'œuvrer en faveur de Carl Von Linde, publiant de nombreux brevets en Allemagne et en France.

Au début de 1890, Rudolf Diesel obtient une franchise pour distribuer et vendre, au nord de l'Allemagne, les réfrigérateurs conçus par la société de Carl Von Linde et déménage avec son épouse et leurs trois enfants à Berlin. Pas autorisé à utiliser les brevets développés avec Carl Von Linde, Rudolf Diesel cherche à développer de nouvelles idées dans un domaine extérieur à celui de la réfrigération. Il se tourne tout d'abord vers la vapeur : ses recherches sur l'efficacité énergétique l'amènent à construire une machine à vapeur d'ammoniac. Il commence également à concevoir un moteur basé sur le cycle de Carnot, et en 1893, peu après que Gottlieb Daimler et Karl Benz aient inventé l'automobile en 1887, Diesel publie un traité intitulé *Theorie und eines rationellen construction en Wärmemotors zum Ersatz der Dampfmaschine und der heute bekannten Verbrennungsmotoren* (de la théorie et de la construction rationnelle d'un moteur thermique visant à remplacer la machine à vapeur et les moteurs à combustion connus aujourd'hui) qui est la base de son travail sur l'invention du moteur Diesel.

Durant la dernière décennie du XIX^{e} siècle, il développe l'idée d'un moteur à allumage par compression. Il reçoit un brevet pour ce procédé le 23 février 1893. Au début de 1897, alors

qu'il est employé à l'usine MAN à Augsbourg, il construit un prototype fonctionnel, qui deviendra le « *moteur Diesel* ». Son brevet est déposé sous le nom de « *moteur à huile lourde* », car c'est avec ce produit qu'il fonctionne. Les huiles lourdes sont des résidus de la distillation du pétrole brut après extraction des produits utilisés à l'époque : un tout petit peu d'essence, beaucoup de pétrole lampant et de produits de graissage (huiles et graisses).


PATENT-URKUNDE

AUF GRUND DER ANGEHEFTETEN BESCHREIBUNG UND ZEICHNUNG IST DURCH BESCHLUSS DES KAISERLICHEN PATENTAMTES

an Rudolf Diesel, Ingenieur, in Berlin

EIN PATENT ERTHEILT WORDEN.

GEGENSTAND DES PATENTES IST:

Arbeitsverfahren und Ausführungsart für Verbrennungskraftmaschinen.

ANFANG DES PATENTES: 28. Februar 1892.

DIE RECHTE UND PFLICHTEN DES PATENTINHABERS SIND DURCH DAS PATENTGESETZ VOM 7. APRIL 1891 (REICHS-GESETZBLATT FÜR 1891 SEITE 79) BESTIMMT.

ZU URKUND DER ERTHEILUNG DES PATENTES IST DIESE AUSFERTIGUNG ERFOLGT.

Berlin, den 23. Februar 1893.

KAISERLICHES PATENTAMT.

Bureau-Vorsteher des Kaiserlichen Patentamtes.

Brevet DRP 67 207, 23 février 1893.
(www.dieselduck.net)

Le premier moteur commercialisé, présenté en 1900 à l'Exposition universelle de Paris, a une cylindrée de 1 960 cm^3 tournant à 172 tr/min, et développe une puissance de 14,7 kW. Le Français Lucien-Eugène Inchauspé (1867-1930), invente en 1924 la pompe à injection, et fait grâce à cela du moteur Diesel un moteur performant. La production par Robert Bosch permet un développement rapide de ces moteurs. Les premières automobiles de tourisme à moteur Diesel sont une Mercedes en 1936, puis la Peugeot 402 en 1938.

Entre 1911 et 1912, Rudolf Diesel déclare que « ***le moteur diesel peut être alimenté avec des huiles végétales et sera en mesure de contribuer fortement au développement de l'agriculture des pays qui l'utiliseront*** » et prédit que « ***l'utilisation d'huiles végétales comme combustible liquide pour moteurs peut sembler insignifiante aujourd'hui*** », mais que « ***ces huiles deviendront bientôt aussi importantes que le pétrole et le goudron de charbon*** » (Pahl, 2008).

I. Généralité sur les biocarburants

D'ici 2030, le monde va faire face à une croissance significative de sa demande en énergie primaire qui nécessitera un recours accru aux énergies fossiles. Une telle évolution n'ira pas sans poser un certain nombre de problèmes :

- la consommation accrue d'énergies fossiles devrait entraîner une augmentation des émissions de gaz à effet de serre responsables d'importants changements du climat à la surface de la planète (Ballerini, 2006) ;
- concernant le pétrole, principale source d'énergie aujourd'hui, les ressources conventionnelles se raréfiant, la dépendance des pays consommateurs vis-à-vis des pays producteurs de pétrole ne fera que s'accentuer (Ballerini, 2006).

Dans ce contexte, le secteur des transports routiers, l'un des principaux responsables de l'augmentation de la demande d'énergie mondiale dans le futur et qui est, aujourd'hui, presque exclusivement dépendant des produits pétroliers, étudie toutes les options possibles pour un développement plus durable. Les carburants issus de la biomasse sont une de ces solutions.

Les biocarburants sont issus des matières végétales (biomasse) qui, pour leur croissance et leurs besoins en énergie, utilisent le carbone du gaz carbonique présent dans l'atmosphère, grâce au processus de la photosynthèse (cf. figure 1). La biomasse ainsi fabriquée est renouvelable, à la différence des énergies fossiles tels que le pétrole, le gaz naturel et le charbon qui, elles, sont en cours d'épuisement. Elle présente, également, le plus fort potentiel de croissance parmi les différentes sources d'énergie renouvelable et elle est produite localement. Dans la figure 1, l'utilisation de la biomasse comme source énergétique peut conduire à un bilan en CO_2 nul à condition que les processus intermédiaires, tel que la culture, le transport…etc., utilisent également une ressource renouvelable.

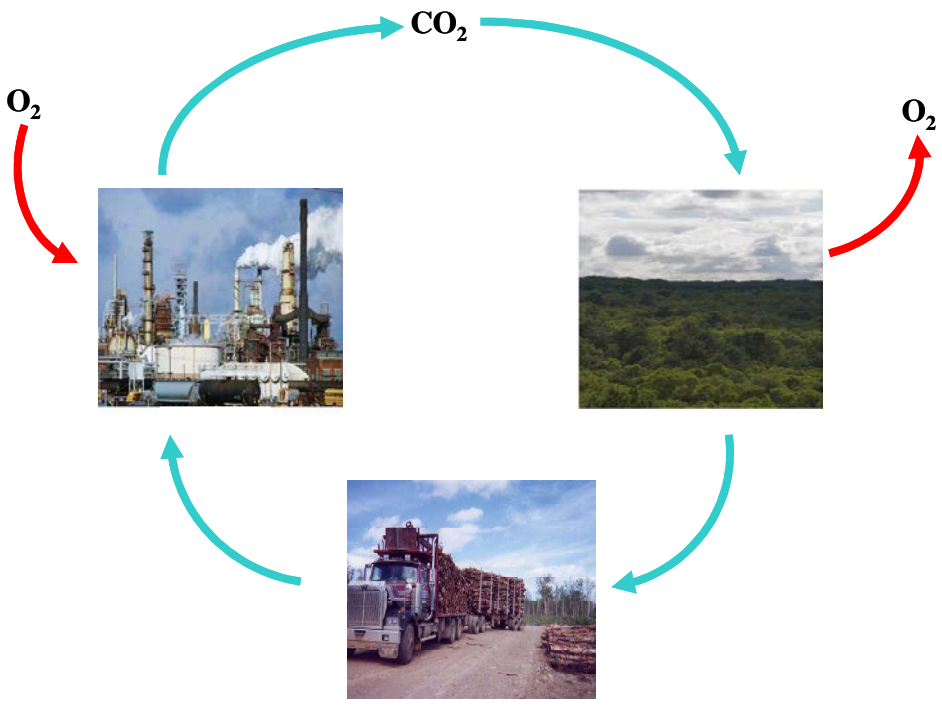


Figure 1 : La biomasse : bilan en CO_2 nul (Ballerini, 2007).

Les filières actuelles de production de biocarburants, dits de première génération (cf. figure 2), conduisent à deux grands types de produits :

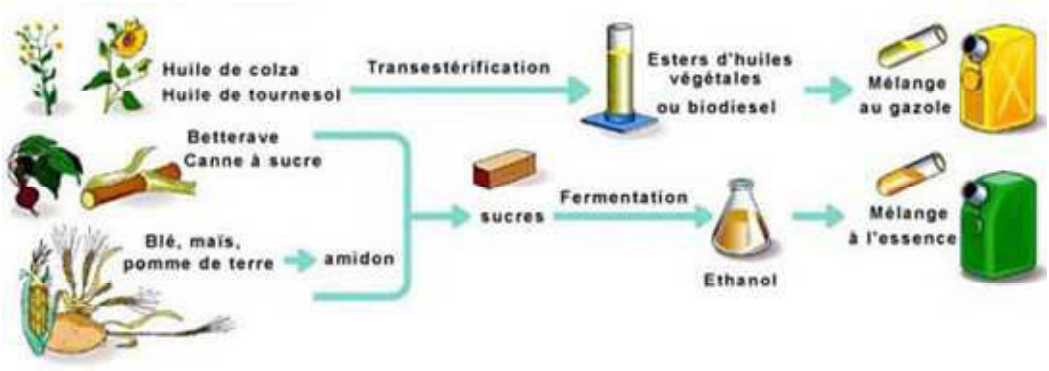


Figure 2 : Biocarburants de première génération – filière classique (Ballerini, 2007).

- le biodiesel, pour utilisation en mélange dans le gazole dans les moteurs Diesel ; il est constitué d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV), eux-mêmes fabriqués à partir d'huiles végétales (colza, tournesol, soja, palme) ;
- l'éthanol, issu de la fermentation des sucres contenus dans les plantes sucrières (betterave, canne à sucre) et dans les céréales telles que le blé, le maïs, l'orge. Il peut être employé directement, pur ou en mélange dans les essences, ou après transformation en ETBE (éthyltertiobutyléther).

Les perspectives de développement à moyen terme des biocarburants de première génération sont réelles, mais elles vont rencontrer des limitations en termes d'approvisionnement en matières premières, notamment dans le cas des huiles végétales. En effet, la disponibilité en surfaces cultivées avec ce type de productions agricoles va aller en s'amenuisant. Il est raisonnable de penser qu'avec l'accroissement prévisible de la population mondiale et malgré l'augmentation continue des rendements agricoles, la compétition entre les différents usages des ressources agricoles à des fins alimentaires, industrielles et énergétiques va aller en se durcissant. L'usage alimentaire demeurera toujours prioritaire.

Dans ces conditions, les biocarburants ne pourront constituer un complément sérieux à la fourniture d'énergie dans le secteur des transports qu'à la condition de diversifier les sources d'approvisionnement en matières premières d'origine végétale.

Pour cela, d'autres ressources existent, sous la forme de biomasse lignocellulosique : il s'agit essentiellement de résidus d'origine agricole (pailles, tiges de maïs), de résidus forestiers et de sous-produits de la transformation du bois. Ce ne sont là que quelques exemples ; les déchets organiques des industries papetières et agro-alimentaires représentent aussi d'importants gisements.

Deux voies principales de synthèse de biocarburants à partir de ces nouvelles ressources sont en cours de développement (cf. figure 3) :

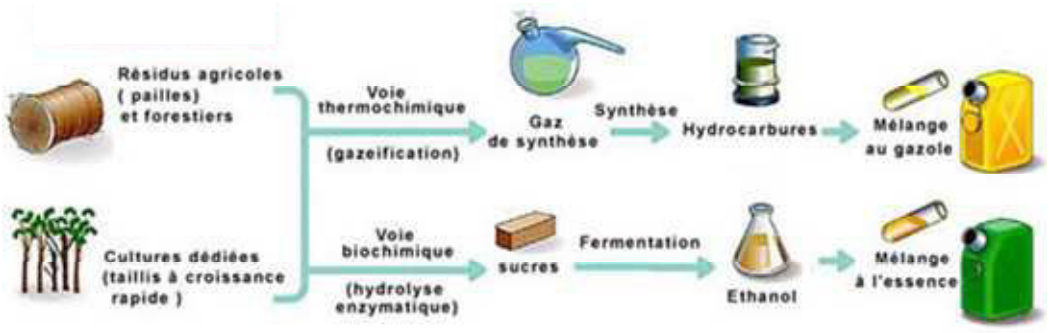


Figure 3 : Biocarburants de deuxième génération – filière du future (Ballerini, 2007).

- La voie thermochimique, encore appelée voie sèche. La biomasse est alors convertie soit en huile par pyrolyse, soit par gazéification, en un mélange riche en CO et H_2 (gaz de synthèse), qui après purification, peut être utilisé pour la production de carburants liquides via la voie de synthèse Fischer-Tropsch. Cette voie est plutôt destinée à produire du carburant pour moteurs Diesel ;
- la voie biochimique, encore appelée voie humide. Les deux principaux composants de la biomasse, la cellulose et les hémicelluloses, sont alors transformés en éthanol, tandis que le troisième constituant, la lignine, est utilisé pour fournir l'énergie nécessaire à la mise en œuvre du procédé de transformation.

II. Les biocarburants pour les moteurs Diesel

Parmi les biocarburants, le biodiesel est un carburant employé dans les moteurs Diesel en remplacement ou en complément du gazole. C'est actuellement le deuxième biocarburant utilisé dans le monde après l'éthanol, mais sa contribution est encore modeste, avec une production mondiale de seulement 3,7 millions de tonnes par an, soit à peine plus de 10 % de la production totale d'éthanol-carburant (Ballerini, 2007). Son avenir n'en est pas moins prometteur, essentiellement en Europe, déjà sa principale zone de consommation, en raison de la diésélisation importante du parc automobile : environ les 2/3 des nouvelles voitures immatriculées en Europe sont équipés d'une motorisation Diesel (Ballerini, 2007).

Le biodiesel est aujourd'hui essentiellement produit à partir d'huiles végétales (soja, palme, colza et tournesol), que l'on transforme par une réaction dite de *transestérification*, d'où son appellation scientifique d'esters méthyliques d'huiles végétales, EMHV.

III. Utilisation des EMHV dans les moteurs Diesel

Au début des années 1980, l'Institut Français du Pétrole (IFP), a montré (Ballerini, 2006) que la transestérification des huiles végétales débouche sur la production d'EMHV dont les propriétés permettent leur emploi comme carburant dans les moteurs Diesel, palliant ainsi à la plupart des inconvénients rencontrés lors de l'utilisation directe des huiles végétales. Durant les années 1990, la France a lancé un programme expérimental important (Ballerini, 2006), regroupant les constructeurs d'automobiles et de poids lourds, les raffineurs, les acteurs de la filière oléagineuse, l'IFP, l'Ademe et les Ministères de l'Agriculture et de l'Industrie et a permis d'incorporer de façon banalisée des EMHV dans le gazole à hauteur de 5 %.

III.1. Production des EMHV

Les esters méthyliques sont obtenus par réaction de transestérification des triglycérides avec le méthanol selon le schéma de la figure 4. Cette réaction est équilibrée. Elle s'effectue en présence d'un catalyseur.

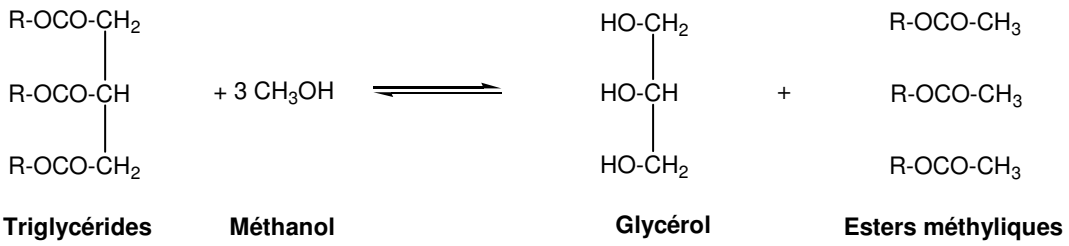


Figure 4 : Réaction globale de la transestérification (Agarwal, 2007).

La libération du glycérol n'est définitive qu'après les réactions consécutives de transetérification des triglycérides en diglycérides, puis en monoglycérides et la formation de la troisième molécule d'ester méthylique d'acides gras.

Cette réaction peut être effectuée par catalyse homogène, avec des catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel. Trois grandes classes de ce genre de catalyseurs existent :

- les catalyseurs basiques
  - hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux alcalins ou alcalino-terreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs …etc.) ;
  - amines de la famille des guanidines, par exemple.
- les catalyseurs acides
  - acides minéraux, HCl, H_2SO_4 ;
  - acides sulfoniques ;
  - résines échangeuses d'ions (acide fort) ;
  - zéolithes.

- les autres catalyseurs

  - alcoolates de titane, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OiPr)_4$ par exemple ;
  - oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb.

Les catalyseurs acides sont rarement utilisés du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles. Les alcoolates ou oxydes de métaux sont surtout employés pour la synthèse d'esters d'alcools lourds à partir de différentes coupes d'esters méthyliques d'acides gras.

La soude en solution méthanolique ou le méthylate de sodium sont les catalyseurs retenus pour la production des carburants biodiesel.

La réaction de transestérification peut aussi être conduite par catalyse hétérogène, avec des catalyseurs totalement insolubles dans les réactifs. Ceci présente des avantages significatifs en matière de respect de l'environnement. Elle répond aux critères associés aux nouveaux concepts de « chimie verte », car la pureté des produits obtenus, associée à des rendements de synthèse élevés, conduit à une disparition pratiquement totale de rejets polluants. De plus, l'absence de sels dans les produits de réaction n'impose pas, à la différence de la catalyse homogène, des traitements coûteux de purification, et élargit les possibilités de débouchés industriels de la glycérine, sans avoir à la purifier au préalable.

Le catalyseur développé par l'IFP, qui se présente sous forme d'extrudés est un aluminate de zinc de type spinelle[1] de formule brute $Zn\ Al_2\ O_4$. Ce catalyseur présente d'une part une grande stabilité dans le temps puisqu'aucune perte d'activité n'est observée après 1 an de fonctionnement, et d'autre part une bonne résistance à l'attrition.

III.2. Composition et propriétés des carburants biodiesel

Les carburants biodiesel sont composés d'un mélange d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV), saturés et instaurés, contenus à des proportions variables suivant la matière première utilisée pour la synthèse du carburant.

Le tableau 1 présente les proportions des EMHV contenus dans des carburants biodiesel issus de différentes sources végétales.

[1] Spinelle : à l'origine, oxyde mixte d'aluminium et de magnésium ; se rapporte aussi à l'association d'autres types d'oxydes métalliques.

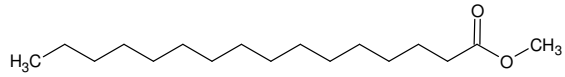
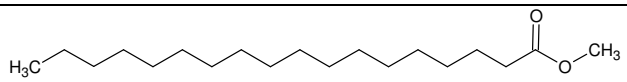
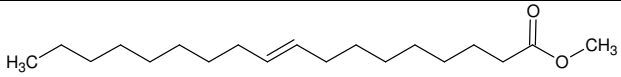
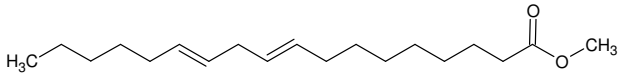
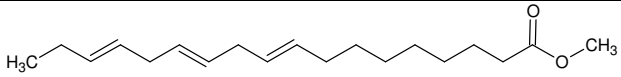
Tableau 1 : Teneurs en EMHV de quelques carburants biodiesel (Schönborn et al., 2009).

EMHV	RME[1]	PME[2]	JME[3]	TME[4]
C12:0	0,0	0,2	0,0	0,2
C14:0	0,1	1,1	0,0	1,2
C16:0	**4,6**	**43,0**	**12,6**	**18,9**
C16:1	0,3	0,2	0,8	2,1
C18:0	**1,8**	**4,7**	**5,9**	**8,9**
C18:1	**60,7**	**40,1**	**35,8**	**44,4**
C18:2	**19,1**	**9,5**	**28,8**	**15,7**
C18:3	**8,3**	**0,2**	**0,2**	**2,8**
C20:0	0,6	0,4	0,2	0,3
C20:1	1,4	0,2	0,1	0,8
C22:0	0,3	0,0	0,1	0,1
C22:1	0,3	0,0	0,0	0,0
C24:0	0,1	0,0	5,1	0,0
C24:1	0,1	0,0	0,1	0,0
Autre	0,4	0,4	0,0	1,8
Total	98,1	100,0	89,7	97,2
Total des composés saturés	7,5	49,4	23,9	29,6
Total des composés insaturés	90,2	50,2	65,8	65,8

[1] Ester méthylique d'huile de colza ; [2] Ester méthylique d'huile de palme ; [3] Ester méthylique d'huile de jatropha ; [4] Ester méthylique de suif.

Parmi l'ensemble des esters méthyliques présents, 5 se distinguent par leur proportion plus élevée. Il s'agit du palmitate de méthyle (C16:0), du stéarate de méthyle (C18:0), de l'oléate de méthyle (C18:1), du linoléate de méthyle (C18:2) et du linolénate de méthyle (C18:3). Le tableau 2 donne les noms et les formules développées de ces principaux esters méthyliques d'huiles végétales constituant les carburants biodiesel.

Tableau 2 : Principaux EMHV contenus dans les carburants biodiesel.

Nom de l'EMHV	Formule développée	Désignation technique
Palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$)		C16:0
Stéarate de méthyle ($C_{19}H_{38}O_2$)		C18:0
Oléate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_2$)		C18:1
Linoléate de méthyle ($C_{19}H_{34}O_2$)		C18:2
Linolénate de méthyle ($C_{19}H_{32}O_2$)		C18:3

Le tableau 3 présente les caractéristiques des esters méthyliques d'huile de colza, comparées à celles du gazole. La comparaison montre que les caractéristiques physico-chimique des deux carburants sont très proches, se qui confère aux esters méthyliques d'huile de colza une place privilégiées en Europe.

L'indice de cétane, paramètre utilisé pour évaluer la capacité d'un carburant Diesel à s'auto-enflammer, est voisin de ceux que l'on rencontre communément pour les gazoles, et qui doivent aujourd'hui être supérieurs à 51.

Pour ce qui concerne les caractéristiques de distillation, l'intervalle de distillation des EMHV classiquement rencontrés en Europe est compris entre 320 °C et 350 °C, les situant au niveau des fractions les plus lourdes de la coupe gazole. L'évolution des spécifications des gazoles conduit à terme à des niveaux de soufre inférieurs à 10 ppm et à un contrôle des teneurs en composés polyaromatiques. Toute base ne contribuant pas à l'accroissement de ces composés est intéressante.

Tableau 3 : Les principales caractéristiques des gazoles et esters méthyliques d'huile de colza (Ballerini, 2006, Schönborn et al., 2009).

Propriétés	**Gazole**	**Esters méthyliques de colza**
Composition (% masse)		
Carbone	84-87	81
Hydrogène	13-16	12
Oxygène	0	7
Densité à 15 °C (kg/l)	0,820-0,845	0,88
Point d'ébullition (°C)	170-360	355
Pression de vapeur à 38 °C (kPa)	< 1	< 1
Viscosité à 20 °C (mm^2/s)	2,0-4,5	3-6
Solubilité dans l'eau	< 50 ppm	130-160 µg/l à 20 °C
PCI[1] (MJ/kg)	~ 43	37
Point éclair (°C)	120	179
Indice de cétane	> 51	52

[1] Pouvoir Calorifique Inférieur : Energie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion de 1 kg d'hydrocarbure par l'oxygène.

La forte désulfuration des gazoles induit une réduction significative de leur pouvoir lubrifiant. Aujourd'hui, l'incorporation d'additifs permet de palier à cet inconvénient. Néanmoins, par le biais d'une incorporation d'EMHV, le pouvoir lubrifiant des gazoles à très basse teneur en soufre est très significativement amélioré. La viscosité est une caractéristique importante qui a un impact tant sur l'usure que sur les performances. En effet, le carburant Diesel a une mission de lubrification des éléments d'injection et la viscosité est une des caractéristiques de ces performances. De plus, la viscosité peut avoir un impact induit sur la pulvérisation, le calage de l'injection et la quantité injectée, ce dernier effet étant nettement plus sensible sur les technologies d'injection des années 1980. La viscosité des EMHV est très proche de celle des gazoles.

En raison des écarts de densité entre gazole et EMHV, un brassage méticuleux doit être effectué pour garantir un mélange homogène, bien que ces deux composants soient miscibles en toute proportion. Le carburant Diesel final mis sur le marché doit être en harmonie avec les spécifications des gazoles EN590.

Néanmoins, la nature chimique intrinsèque des esters méthyliques d'huile végétale induit certaines propriétés dont les conséquences doivent être maîtrisées. On citera particulièrement :

- la stabilité dans le temps : en fonction des origines des huiles, la répartition et les quantités respectives de chaînes insaturées (répartition entre chaîne oléique, chaîne linoléique et chaîne linolénique, respectivement C18:1, C18:2 et C18:3) peuvent être très différentes. Ces insaturations ont un impact sur la stabilité des esters au cours de leur stockage, que ce soit la stabilité à l'oxydation ou la stabilité thermique ;
- les caractéristiques à froid : Celles-ci sont très voisines de celles des gazoles mais restent au-dessus de celles des gazoles hiver et plus encore des gazoles grand froid, dont les températures limites de filtrabilité doivent être respectivement inférieurs à -15 °C et -20 °C.

Il est important de préciser que les esters méthyliques d'huiles végétales ont un pouvoir calorifique inférieur massique plus faible de 11 % que celui des gazoles et un pouvoir calorifique inférieur volumique plus faible de 7 %. Ceci a pour conséquence une consommation (exprimée en litres/100 km parcourus) plus importante d'environ 7 %. Enfin, notons que les esters ont un caractère hygroscopique plus marqué que les gazoles, ce qui peut modifier le comportement des mélanges en présence d'eau.

III.3. Performances des EMHV en tant que carburant

En raison de leur parfaite miscibilité dans le gazole et de leurs caractéristiques, différents modes d'utilisation sont pratiqués :

- EMHV5 : mélange banalisé contenant jusqu'à 5 % volume d'EMHV dans le gazole, distribué dans le cadre de la spécification EN590 ;
- EMHV30 : mélange composé de 70 % (volume) d'une coupe gazole et de 30 % volume d'EMHV. C'est un mélange distribué pour des flottes captives fonctionnant sous régime dérogatoire ;
- EMHV100 : utilisé pur dans des véhicules adaptés. Ce carburant est utilisé dans certains pays européens tels que l'Allemagne.

Pour chacun de ces mélanges, il est important d'examiner les conséquences de leur utilisation sur les performances du carburant final. Le mélange EMHV5 ne modifie pas les caractéristiques de combustion et d'injection, ni le comportement en endurance, ni le fonctionnement des systèmes de post-traitement. Il n'induit pas de dilution significative du lubrifiant et ne conduit pas à un accroissement de l'usure moteur. Dans le cas du carburant EMHV30, il existe une bonne adéquation avec les technologies moteurs, une parfaite compatibilité des systèmes d'injection, un déroulement de la combustion peu ou pas modifié, un fonctionnement des systèmes de post-traitement non affecté, très peu d'accroissement de

sensibilité à l'encrassement des injecteurs, une bonne compatibilité des matériaux et des évolutions de consommation en harmonie avec les variations de PCI.

Enfin lors de l'utilisation d'EMHV purs, les véhicules fonctionnent sans désagrément. Néanmoins, dans ce dernier cas, les constructeurs proposent des véhicules adaptés, notamment par modification du choix de certains matériaux polymères et par recalibration de la pompe d'injection pour tenir compte de la réduction du PCI.

III.4. Impact des EMHV sur les émissions

Les EMHV offrent un bilan environnemental positif. Ainsi, en terme de pollution locale, on enregistre avec eux une diminution quasi générale des émissions de polluants, qu'il s'agisse de particules, d'hydrocarbures imbrûlés ou d'oxydes de carbone : moins 15 à 30 % de rejets avec la formule à 5 % d'EMHV (Ballerini, 2007). Seuls les oxydes d'azote ont tendance à légèrement augmenter (moins de 5 % d'augmentation avec la formule à 20 % d'EMHV, Ballerini, 2007).

Les gains sont encore plus appréciables en termes de rejets de gaz à effet de serre (GES), particulièrement de CO_2, les émissions étant calculés sur l'ensemble du cycle de vie des EMHV, de leur production à leur utilisation. S'appuyant sur les deux études de *Price Waterhouse Coppers* (PWHC), réalisée à l'initiative de l'*Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie* (ADEME) et de la *Direction des Ressources Energétiques et Minières* (DIREM) et celle du *Centre Commun de Recherche de la Commission Européenne* (JRC) avec *The oil companies' european organization for environment, health and safety* (CONCAWE) et l'*European Concil for Automotive Research and Development* (EUCAR), l'utilisation des carburants biodiesel permet une réduction des GES par rapport aux solutions conventionnelles allant de 45 % (étude JRC) à 70 % (étude PWHC), ce qui représente, si l'on prend l'exemple de l'EMHV d'huile de colza 2,75 tonnes de CO_2 évitées par hectare (Ballerini, 2007).

Enfin, la consommation des carburants biodiesel permet d'économiser de l'énergie fossile dont on sait que les gisements ne sont pas inépuisables.

Ce travail de thèse fait partie d'un projet intitulé BIOKIN : Maîtrise de la combustion en mode Diesel et HCCI des mélanges biocarburants/gazoles, par une approche couplée de cinétique chimique détaillée et de mécanique des fluides numérique. Ce projet a fédéré 3 laboratoires de recherches, DCPR[1] à Nancy, PC2A[2] à Lille et ICARE[3] à Orléans, un institut de recherche national, l'IFP, et deux des principaux industriels français, TOTAL et PSA-PEUGEOT-CITROEN.

Le projet vise à une meilleure compréhension des phénomènes de base contrôlant la combustion de mélanges biocarburants/gazole dans les moteurs par la maîtrise et l'optimisation du processus de combustion dans les moteurs Diesel conventionnels ou à charge homogène (HCCI) alimentés en particulier par des biocarburants via le développement d'outils numériques validés par l'expérience.

Dans le cadre de ce projet, l'objectif du travail de cette thèse est défini autour des points suivants :

- obtenir des données expérimentales fiables sur l'oxydation de molécules modèles présentes dans le biocarburant et le gazole (*surrogate*) sur une large gamme de conditions opératoires proches de celles du fonctionnement des moteurs ;
- identifier et quantifier le plus grand nombre d'espèces, dont les polluants, formés par oxydation des molécules choisies ;
- valider des mécanismes cinétiques détaillés, générés par EXGAS, pour l'oxydation des molécules modèles choisies ;
- comprendre les voies de consommation des réactifs et de formation des produits à travers l'analyse des mécanismes validés ;
- comparer la réactivité des molécules modèles étudiées.

Le présent manuscrit s'articule autour de 6 chapitres et une conclusion générale, dont voici le descriptif :

Le chapitre I donne l'apport théorique nécessaire à la compréhension des phénomènes d'oxydation des hydrocarbures. Une étude bibliographique détaillée sur l'oxydation des alcanes et des esters méthyliques lourds y figure et permet de justifier le travail de cette thèse.

Le chapitre II décrit les dispositifs expérimentaux utilisés durant ce travail, à savoir un tube à onde de choc et un réacteur auto-agité par jets gazeux, ainsi que les différentes méthodes d'analyse et de quantification des espèces formées.

Afin de modéliser l'oxydation du gazole, il est essentiel de choisir une ou un ensemble de molécules modèles pouvant le représenter. Notre choix s'est porté sur l'étude de deux molécules présentes dans le gazole, le n-décane et le n-hexadécane. Le chapitre III présente les nouveaux résultats expérimentaux obtenus sur l'oxydation de ces deux molécules en réacteur auto-agité par jets gazeux et décrit la toute récente version du logiciel EXGAS-

[1] Département de Chimie Physique des Réactions

[2] PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère

[3] Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement

ALCANE. Une comparaison de la réactivité des deux alcanes étudiés est présentée. Enfin, deux modèles d'oxydation du n-décane pur et en mélange avec le n-hexadécane ont été générés et des simulations confrontées aux résultats expérimentaux.

Le chapitre IV est consacré à l'étude d'un des plus simples esters méthyliques, le butanoate de méthyle $C_5H_{10}O_2$. Une étude expérimentale de son oxydation a été menée en tube à onde de choc et en réacteur auto-agité par jets gazeux. La nouvelle version EXGAS-ESTER est décrite et un modèle de l'oxydation du butanoate de méthyle a été généré, validé et analysé.

Parmi les 5 EMHV présents en quantités importantes dans les carburants biodiesel, nous en avons sélectionnés deux pour notre étude. Le chapitre V présente les premiers résultats expérimentaux de l'étude de l'oxydation d'un ester méthylique saturé présent dans les carburants biodiesel : le palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$) en mélange avec le n-décane. Un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation de ce mélange a été généré avec la version du logiciel EXGAS-ESTER, ce qui a permis de faire des simulations afin de valider le mécanisme. Enfin, une comparaison entre les résultats de l'oxydation de ce mélange et de celui du n-hexadécane/n-décane, étudié précédemment, a permis de mettre en lumière les différences, pouvant exister, lors de l'oxydation d'un alcane et d'un ester méthylique.

Le deuxième ester méthylique étudié est l'oléate de méthyle ($C_{19}H_{34}O_2$). Les résultats sur l'oxydation de cet ester méthylique (également présent dans les carburants biodiesel et comportant une insaturation) en mélange avec le n-décane sont rassemblées dans le chapitre VI. L'effet de la double liaison sur l'oxydation a été abordé et une comparaison entre l'ester méthylique saturé, le palmitate de méthyle, et l'ester méthylique insaturé, l'oléate de méthyle, y est présentée.

Notons que pour la bonne compréhension des modèles cinétique utilisés en simulation, ce manuscrit décrit en détails les améliorations apportées au logiciel EXGAS, même si ce développement n'a pas fait parti de mon travail de thèse.

Enfin, une conclusion générale rassemble les points essentiels de ce travail de thèse. Une comparaison des résultats relatifs aux composés du gazole et du carburant biodiesel étudiés est présentée et certaines perspectives ouvertes par ce travail de thèse sont présentées.

Chapitre I

Oxydation des hydrocarbures – Etat de l'art

Après une présentation des bases théoriques et des différents régimes d'oxydation qui existent, ce chapitre présente une revue bibliographique des principaux travaux réalisés sur l'oxydation des alcanes lourds et des esters méthyliques.

I. Mécanismes d'oxydation des hydrocarbures

La réaction ci-dessous est une réaction d'oxydation globale, elle recouvre un nombre très important de réactions élémentaires ; par conséquent, elle ne permet pas la description des phénomènes complexes liés à l'oxydation à basse température des composés organiques.

$$C_xH_yO_Z + (x + \frac{1}{4}y - \frac{1}{2}z)O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{1}{2}yH_2O \qquad (I.1)$$

Les réactions élémentaires intervenant dans un mécanisme détaillé sont généralement regroupées dans quatre types de réactions : amorçages, propagations, ramifications et terminaisons.

II.1. Réactions d'amorçage

Au court d'un processus d'amorçage, un alcane RH forme un radical R• alkyle, soit par rupture d'une liaison C-C, soit par arrachage d'un atome d'hydrogène par réaction avec l'oxygène suivant :

$$R \rightarrow R'\bullet + R''\bullet \qquad (I.2)$$

$$RH \rightarrow R\bullet + H\bullet \qquad (I.3)$$

$$RH + O_2 \rightarrow R\bullet + HO_2\bullet \qquad (I.4)$$

A basse température, les radicaux alkyles sont principalement formés par la réaction I.4. Lorsque la température augmente, la réaction I.2 devient aussi une source importante de formation de ces radicaux. La nature exacte de la réaction I.4 reste cependant discutée. Sa sensibilité à la nature et à l'étendue relative des parois a conduit *Benson et Nangia (1979)* à penser que cet amorçage pourrait se faire plutôt par des processus hétérogènes qu'en phase gazeuse.

II.2. Autre types de réactions

Les radicaux alkyles R• réagissent différemment selon la température. Il existe trois régimes distincts : un régime de basse température en dessous de 650 K environ, un régime intermédiaire allant de 650 à 1000 K et un régime de haute température au-dessus de 1000 K. La chimie de chacune de ces zones, les produits et espèces intermédiaires formés, ainsi que la réactivité globale du système diffèrent fortement, et les transitions entre chaque régime donnent lieu à d'intéressants phénomènes chimiques. Les limitations précises des zones dépendent du combustible, de la pression et du procédé.

II.2.1. Mécanisme d'oxydation à basse température

Le schéma de basse température, élaboré par *Fish, (1968 a)* et repris depuis par *Pollard, (1977)*, *Cox et Cole, (1985)* puis par *Walker et Morley, (1997)* dans leurs études respectives des phénomènes d'oxydation à basse température, propose deux processus de propagation concurrents :

- le radical alkyle peut s'additionner sur la molécule d'oxygène O_2 pour donner un radical peroxyalkyle ROO• (*Fish, 1968 b*). Ce radical, selon sa taille et sa structure, peut s'isomériser par transfert d'un atome d'hydrogène du groupement alkyle vers le deuxième atome d'oxygène contenant un électron célibataire. Le nouveau radical formé est un radical hydroperoxyalkyle •QOOH. Ce dernier, peut s'additionner une deuxième fois sur l'oxygène moléculaire et former le radical dihydroperoxyalkyle •OOQOOH ou se décomposer en espèces moléculaires et en nouveaux radicaux. Les éthers cycliques et les composés carbonylés représentent la majeure partie des produits stables formés par ce processus. Les réactions présentées ci-dessous résument le mécanisme d'oxydation à basse température selon ce modèle.

$$R\bullet + O_2 \leftrightarrows ROO\bullet \quad (I.5)$$

$$ROO\bullet \leftrightarrows \bullet QOOH \quad (I.6)$$

$$\bullet QOOH \rightarrow \text{produits} + \bullet X \quad (I.7)$$

$$\bullet QOOH + O_2 \leftrightarrows \bullet OOQOOH \quad (I.8)$$

$$\bullet X + RH \rightarrow \bullet R + XH \quad (I.9)$$

$$ROO\bullet \rightarrow \text{produits minoritaires} \quad (I.10)$$

- une seconde voie conduit à la formation de l'alcène conjugué et du radical HO_2• pouvant par la suite réagir avec le réactif ; l'oxydation de cet alcène contribue pour une part non négligeable à la formation de produits oxygénés.

$$R\bullet + O_2 \rightarrow \text{alcène} + HO_2\bullet \quad (I.12)$$

$$RH + HO_2\bullet \rightarrow R\bullet + H_2O_2 \quad (I.13)$$

Le mécanisme d'oxydation à basse température est schématisé sur la figure I.1. Il gouverne différents phénomènes de combustion tels que les flammes froides et l'auto-inflammation. Il correspond également à la gamme de température dans laquelle la plupart des procédés d'oxydation partielle d'hydrocarbure sont opérés.

Une réaction de branchement conduit, à partir d'un radical, à la formation de deux voire trois radicaux, contribuant à l'augmentation de la réactivité globale du système, pouvant aller jusqu'à l'auto-inflammation. Ainsi, ROOH est un agent de branchement dégénéré, et le radical •OOQOOH (issu d'une deuxième addition du radical •QOOH sur l'oxygène) conduit à des agents de branchement dégénéré. En effet, toutes ces espèces porteuses d'une fonction hydroperoxyde réagissent par rupture de la liaison O-OH suivie de la décomposition des

radicaux formés, en espèces de petite taille. Lorsque la réaction primaire progresse, les agents de branchement s'accumulent progressivement dans le milieu réactionnel, entrainant une augmentation des vitesses d'amorçages secondaires et, par conséquent, l'auto-accélération de la réaction globale.

A basse température, la voie privilégiée d'oxydation des hydrocarbures est l'addition sur l'oxygène d'un radical alkyle, formant le radical peroxy ROO• (cf. réaction I.5), qui s'isomérise en radical hydroperoxy alkyle •QOOH (cf. réaction I.6). Ce radical s'additionne à nouveau sur l'oxygène (cf. réaction I.8) et se décompose pour donner finalement deux radicaux •OH, un radical oxygéné R''• et une molécule, généralement un aldéhyde X (cf. réactions 14, 15)

$$\bullet OOQOOH \rightarrow \mathbf{\bullet OH} + R'(CO)(OOH) \qquad (I.14)$$

$$R'(CO)(OOH) \rightarrow \mathbf{\bullet OH} + X + \mathbf{R''\bullet} \qquad (I.15)$$

Les radicaux •OH formés accélèrent grandement la réactivité globale du système. Comme suggéré par *Corre et al., (1992)*, cet enchaînement réactionnel explique l'apparition de flammes froides.

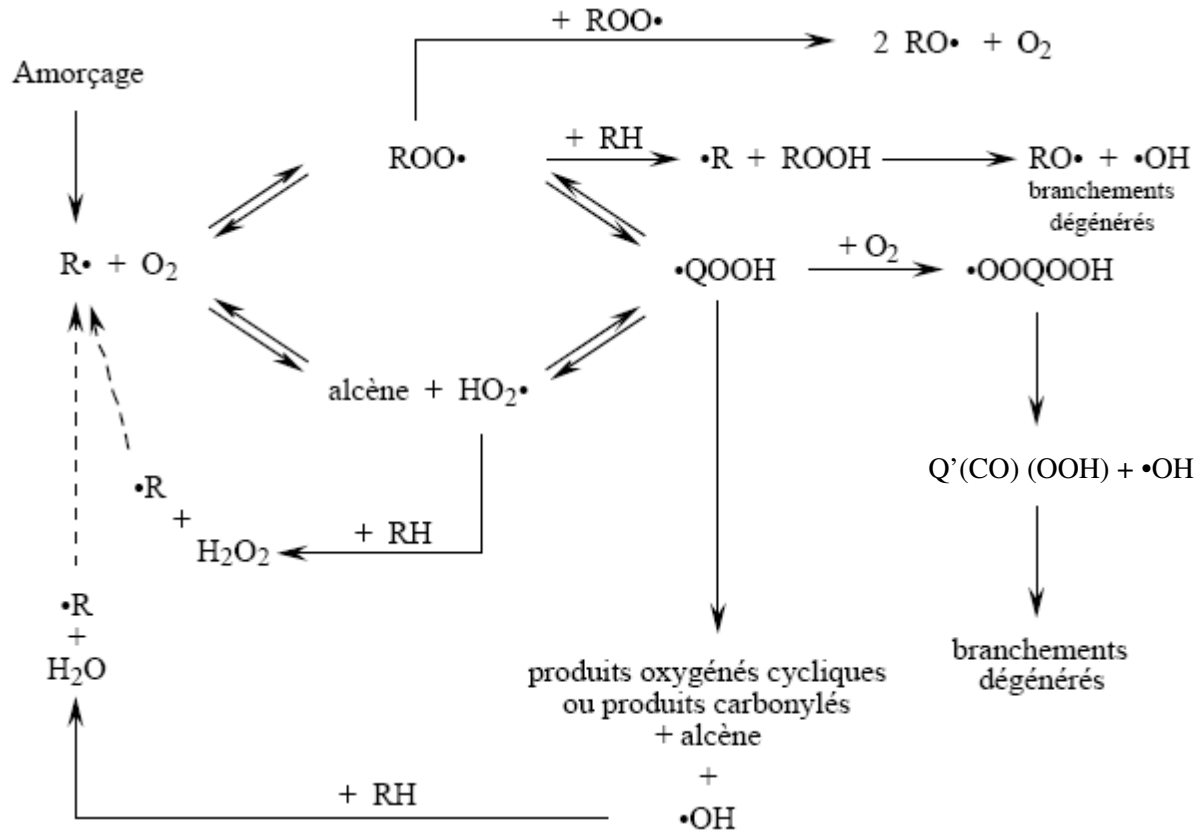


Figure I.1 : Oxydation des radicaux alkyles à basse température et dans le régime d'oxydation intermédiaire.

II.2.2. Mécanisme d'oxydation à haute température

Le mécanisme de basse température a cependant des limites. En effet, la réaction d'addition du radical alkyle sur l'oxygène est réversible. Lorsque la température augmente, l'équilibre thermodynamique de cette réaction se déplace, si bien qu'au-delà d'environ 800 K, le mécanisme d'oxydation proposé à basse température ne peut plus s'appliquer. La concentration des radicaux peroxy ROO• n'est plus suffisante pour qu'un tel schéma réactionnel puisse rendre compte de la consommation du réactif. Un schéma dit de « haute température » a été développé simultanément par *Warnatz, (1983)* et Westbrook et Pitz (*Pitz et al., 1984* ; *Axelsson et al., 1986* ; *Westbrook et al., 1987*).

Dans ce modèle de haute température, les radicaux alkyles issus du réactif par la réaction I.2, se décomposent en alcènes et en petits radicaux tels que H• et CH_3• par rupture de la liaison entre deux atomes de carbone ou entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène. Le radical méthyle, peu réactif, participe plutôt aux processus de terminaison, tandis que H• participe à de nombreuses étapes de propagation et de branchement. L'atome d'hydrogène peut, en effet, réagir avec l'oxygène par une réaction de branchement qui produit les radicaux •OH et •O• suivant :

$$H\bullet + O_2 \leftrightarrows \bullet OH + \bullet O\bullet \qquad (I.16)$$

L'addition de H• sur la molécule de d'oxygène produit également le radical hydroperoxyle qui, par transfert d'un atome d'hydrogène avec le réactif forme l'agent de branchement dégénéré H_2O_2, qui est également formé par réaction entre deux radicaux HO_2•. H_2O_2 se décompose rapidement pour donner deux radicaux •OH aux températures supérieures à 850 K.

$$H\bullet + O_2 (+ M) \leftrightarrows HO_2\bullet (+ M) \qquad (I.17)$$

$$HO_2\bullet + RH \rightarrow H_2O_2 \rightarrow 2\ \bullet OH \qquad (I.18)$$

$$2\ HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (I.19)$$

Après les réactions d'amorçage (cf. réactions I.2 et I.4), le mécanisme de haute température peut être schématisé de la manière suivante, où le radical •OH est le porteur de chaîne :

$$\bullet R \rightarrow \bullet H + \text{produits} \qquad (I.20)$$

$$\bullet R \rightarrow \bullet R' + \text{produits} \qquad (I.21)$$

$$\bullet CH_3 + \bullet R \rightarrow \text{produits de teminaison} \qquad (I.22)$$

$$HO_2\bullet + RH \rightarrow H_2O_2 + \bullet R \qquad (I.18)$$

$$H_2O_2 (+M) \rightarrow 2\ \bullet OH (+M) \qquad (I.24)$$

$$\bullet H + O_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet O\bullet \qquad (I.16)$$

$$RH + \bullet OH \rightarrow \bullet R + H_2O \qquad (I.26)$$

II.2.3. Mécanisme d'oxydation à température intermédiaire et schéma général de l'oxydation des hydrocarbures

En général, on considère que le mécanisme de basse température s'applique en dessous de 650 K, tandis que le domaine de validité du mécanisme de la haute température n'est atteint qu'au-dessus de 1000 K. Entre ces deux domaines de températures, aucun des deux mécanismes précédents ne peut être négligé et la chimie est gouvernée par les réactions de HO_2• et H_2O_2. C'est également dans cette zone intermédiaire que survient en général le phénomène du coefficient négatif de température (CNT), qui sera abordé ultérieurement. Le mécanisme d'oxydation des alcanes peut donc s'écrire comme une combinaison des différents modèles. La figue I.2 représente l'oxydation des radicaux alkyles tant à basse qu'à haute température.

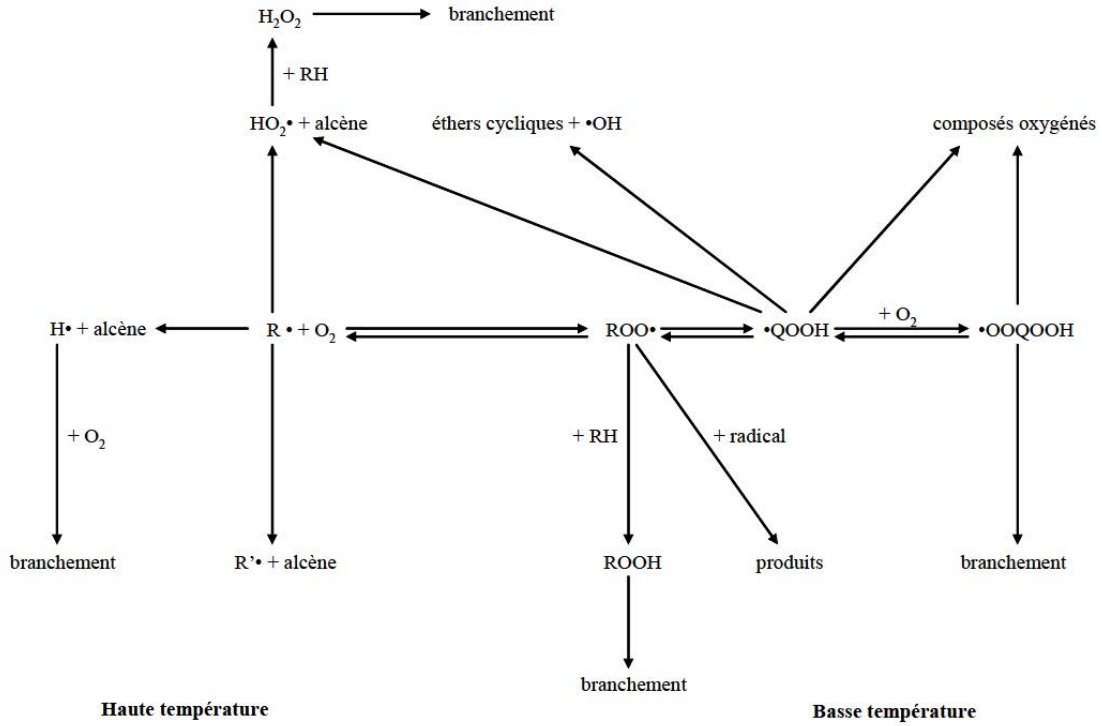


Figure I.2 : Oxydation des radicaux alkyles à haute et basse température.

Les différents processus élémentaires mis en oeuvre dans les séquences de propagation et de terminaison sont les suivants :

- addition des radicaux R• et •QOOH sur l'oxygène ;
- isomérisation des radicaux R•, ROO•, •QOOH et •OOQOOH ;
- décomposition des radicaux R• et •QOOH ;
- oxydation des radicaux R• et •QOOH par réaction avec O_2 ;
- décomposition des radicaux •QOOH en éthers cycliques ;
- arrachage d'un atome d'hydrogène du réactif (métathèse) par un radical ;
- recombinaison et dismutation des radicaux.

II.3. Zone du coefficient négatif de température

Aux températures intermédiaires, où les mécanismes de basse et de haute température sont tous deux importants, il existe une région dite du « coefficient négatif de température (CNT) », dans laquelle la réactivité globale du système diminue lorsque la température augmente. A pression atmosphérique le CNT est généralement situé entre 600 et 800 K ; sa température d'apparition et son étendue dépendent de la nature de l'hydrocarbure étudié, de sa concentration et de la pression du milieu. A titre d'exemple, la figure I.3 représente la variation de la fraction molaire de n-décane lors de l'étude de son oxydation en réacteur auto-agité par jets gazeux. On constate l'existence d'une zone de coefficient négatif de température entre 650 et 800 K.

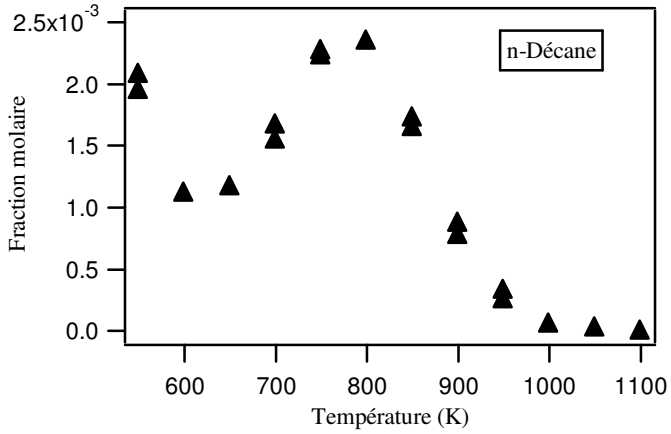


Figure I.3 : Fractions molaires résiduelles du n-décane en fonction de la température lors de l'étude d'oxydation du n-décane en réacteur auto-agité par jets gazeux (cf. chapitre III).

Le CNT est dû à une transition chimique de l'oxydation entre le régime de basse température et le régime intermédiaire, durant laquelle la vitesse des réactions de branchement produisant •OH, très réactif, diminue pendant que la production de radicaux HO_2•, moyennement réactifs, augmente (cf. réaction I.17).

Lorsque la température atteint 650 K, l'équilibre de la deuxième addition sur l'oxygène (cf. réaction I.8), se déplace vers la décomposition des radicaux •OOQOOH en O_2 et •QOOH. La décomposition de ce dernier, produit alors des éthers cycliques suivant la réaction I.7 et des radicaux •OH. De même, l'équilibre de la réaction I.5 est déplacé, augmentant la formation de R• au dépend de ROO•. La réaction I.12 prend alors de l'importance. Ainsi, la diminution de la réactivité dans la zone du CNT est due à un déplacement de l'équilibre vers le sens des réactions qui produisent moins de radicaux réactifs •OH et davantage de radicaux HO_2•, peu réactifs dans à ces températures.

A la fin de la zone du CNT, la réactivité augmente à nouveau avec la température. En effet, la formation de HO_2• conduit à la formation de H_2O_2 (cf. réaction I.18), très peu réactif dans le CNT, mais qui commence à se décomposer pour donner deux radicaux hydroxyles (cf. réaction I.24) au-dessus de 800 K (température dépendant de la pression et de la composition du mélange). La production de ces radicaux très réactifs entraîne ainsi une nouvelle augmentation de la réactivité.

III. Etudes antérieures sur l'oxydation des alcanes lourds

Dans ce qui suit, nous présentons une revue bibliographique des travaux de combustion réalisés sur les alcanes lourds. Nous avons préféré faire un classement en deux parties ; une première partie concernant uniquement les nombreux travaux sur le n-décane et une seconde relative aux alcanes contenant plus de dix atomes de carbone qui ont été beaucoup moins étudiés.

III.1. Travaux existants sur l'oxydation du n-décane

S'il existe dans la littérature beaucoup de travaux sur l'oxydation des alcanes contenant moins de 10 atomes de carbone, présents dans les essences, très peu de données relatives à l'oxydation des alcanes lourds (nombre d'atomes de carbone supérieur à 10), qui sont présents dans le carburant Diesel, sont disponibles.

Delfau et al. (1991) ont étudié l'oxydation de n-décane dilué dans l'argon en flamme plate laminaire à basse pression. La structure de la flamme a également été modélisée à partir d'un mécanisme cinétique détaillé. Ce mécanisme a été construit par ajout de certaines réactions de formation d'espèces en C_2 à un précédent mécanisme d'oxydation de l'acétylène en flamme qui reproduit d'une manière correcte la formation des premiers cycles aromatiques. Avec des changements mineurs dans les paramètres cinétiques, le mécanisme prédit d'une manière précise les quantités d'espèces en C_2, C_4 et du benzène formés par la flamme de n-décane.

Dagaut et al. (1994) ont étudié expérimentalement l'oxydation du n-décane en réacteur auto-agité par jets gazeux sur une large gamme de températures, de 500 à 1150 K, à 10 atm et pour des richesses de 0,1 à 1,5. Différents produits de la réaction ont été identifiés y compris des éthers cycliques formés à basse température. Un modèle cinétique détaillé de l'oxydation du n-décane à haute température a permis de reproduire les résultats obtenus au-dessus de 900 K.

Pfahl et al. (1996) ont mesuré les délais d'auto-inflammation du n-décane dans un tube à onde de choc chauffé à 373 K. Les délais d'auto-inflammation ont été mesurés à des températures comprises entres 700 et 1300 K, à haute pression (13 et 50 bar) et à une richesse de 1. Les résultats ont montré que le processus d'auto-inflammation du n-décane était similaire à celui du n-heptane, étudié précédemment (Ciezki et al., 1993), avec une flamme froide à basse température suivie d'une auto-inflammation à plus haute température. Ces résultats ont été utilisés pour valider un mécanisme réactionnel d'oxydation du n-décane écrit en langage LISP (Nehse et al., 1996). La comparaison a montré que le modèle reproduit bien la transition entre la basse et la haute température incluant la zone du coefficient négatif de température.

Battin-Leclerc et al. (2000) ont utilisé une version EXGAS validée pour l'oxydation du n-butane, du n-heptane et du n-octane et ont généré un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation du n-décane dans le but de reproduire les données obtenues par Delfau et al. (1991) en flamme laminaire et par Dagaut et al. (1994) en réacteur auto-agité par jets gazeux. L'étude a couvert une large gamme de températures comprises entres 500 et 1600 K.

Zeppieri et al. (2000) ont étudié la pyrolyse et l'oxydation du n-décane dans le réacteur à écoulement de Princeton. L'étude de l'oxydation du n-décane était menée à une température de 1019 K, à pression atmosphérique, pour une concentration de 1452 ppm de n-décane, pour une richesse de 1 et des temps de passage atteignant 150 ms. Les auteurs ont aussi développé un mécanisme réduit capable de reproduire les quantités des espèces quantifiées.

Les concentrations des radicaux OH ont été mesurées par Davidson et al. (2001) en tube à onde de choc lors de l'auto-inflammation de quatre alcanes différents dont le n-décane. Les expériences ont été réalisées entre 1357 et 1784 K, à des pressions entre 2,02 et 3,80 atm, avec des concentrations en réactifs de 300-2000 ppm et des richesses de 0,8 à 1,2. Une comparaison de ces données avec des simulations effectuées à partir d'une variété de mécanismes d'oxydation des alcanes a révélé que la plupart de ces modèles n'étaient pas capables de reproduire avec précision les profils des radicaux OH.

Horning et al. (2002) ont mesuré les délais d'auto-inflammation du propane, du n-butane, du n-heptane et du n-décane en tube à onde de choc pour des températures comprises entre 1300 et 1700 K et des pressions allant de 1 à 6 atm. La composition des mélanges variait entre 2 et 20 % en O_2 et des richesses de 0,5 à 2. Afin de déterminer la fraction molaire du réactif avec plus de précision, l'équipe a utilisé une technique laser pour mesurer la fraction molaire du réactif par absorption in-situ. Une étude paramétrique a montré une forte similarité entre les délais d'auto-inflammation des quatre alcanes étudiés.

En partant du modèle proposé par Battin-Leclerc et al. (2000), Buda et al. (2005) ont développé un modèle unifié permettant de prédire les délais d'auto-inflammation du n-butane, de n-pentane, de l'iso-pentane, du néo-pentane, du 2-méthyle pentane, du n-heptane, de l'iso-octane, du n-décane et du mélange n-heptane/iso-octane. Le mécanisme généré pour l'oxydation du n-décane a été validé grâce à des données expérimentales de Pfahl et al. (1996). La comparaison simulation-expérience a montré que malgré des pressions différentes (12 et 50 bar), le mécanisme reproduisait d'une manière satisfaisante les délais d'auto-inflammation du n-décane.

Les délais d'auto-inflammtion du n-décane dilué dans de l'argon ont été mesurés par Olchanski et Burcat (2006) en tube à choc chauffé pour une série de mélange contenant entre 0,49 et 1,5 % de n-décane et entre 4,16 et 23,25 % de d'oxygène. Les températures d'auto-inflammation étaient comprises entre 1239 et 1616 K et les pressions entre 1,82 et 10 atm. Ces données expérimentales ont été comparées à des simulations réalisées grâce à des mécanismes cinétiques détaillés disponibles dans la littérature. Cependant, ces derniers ne permettaient pas de reproduire les délais mesurés et un nouveau modèle a été proposé.

Dagaut et al. (2006) ont étudié l'oxydation du n-décane en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 900 et 1300 K, à 1 atm, pour une teneur en n-décane de 700 ppmv, pour différentes richesses variant entres 0,5 et 2 et un temps de passage de 0,07 s. Plusieurs espèces d'oxydation ont été identifiées et quantifiées : des oléfines de l'éthylène à l'octène, des composés oxygénés comme l'acroléine ou le formaldéhyde. Le n-décane a été utilisé comme molécule modèle du kérosène et les résultats ont servies à la validation d'un mécanisme réactionnel détaillé comportant 209 espèces et 1673 réactions.

Zhukov et al. (2008) ont mesurés les délais d'auto-inflammtion du n-décane en tube à choc chauffé à 373 K pour des températures comprises entres 800 et 1300 K et des pressions

atteignant 80 atm. Quatre modèles proposés par la littérature ont été testés puis analysés par les auteurs.

Lors de la thèse de Mr. Crochet (2008) une étude de l'oxydation de carburants modèles des gazoles a été menée en machine à compression rapide. Parmi ces carburants, le n-décane a été choisi et étudié sur une gamme de températures après compression comprises entre 607 et 708 K, à richesse 0,3, 0,4 et 0,5 et pour des pressions après compression de 3,43 à 7,77 bar. Un nombre important de produits ont été identifiés et quantifiés. On peut citer : des alcènes (1-heptène, 1-octène, 1-nonène, 1-décène, 2-, 3- et 4-décène), des aldéhydes (propanal, butanal, pentanal, hexanal, 2-hexénal, heptanal et 2-buténal), des éthers cycliques (2-méthyl-oxolane, 2-propyl-oxolane, 2-butyl-oxolane, 2,5-dipropyl-oxolane, 2-butyl,5-éthyl-oxolane, 2-pentyl,5-méthyl-oxolane et 2-hexyl-oxolane), des cétones (1-hexèn-3-one et butan-2-one). La modélisation de l'oxydation de cette molécule a aussi été abordée.

Kumar et al. (2009) ont mesuré les délais d'auto-inflammation de différents mélanges n-décane/oxygène en machine à compression rapide entre 635 et 770 K, pour des richesses de 0,5 à 2,2, pour des taux de dilution molaires $N_2/(O_2 + N_2)$ variant entre 0,79 et 0,95 et à des pressions après compression de 7 à 30 bar. Une auto-inflammation précédée d'une flamme froide a été observée pour toutes les températures et les pressions d'étude. L'étude à montré que la richesse a une forte influence sur le délai d'auto-inflammation total mais pas sur le délai de flamme froide. En plus le délai de flamme froide dépend moins de la pression après compression comparé au délai d'auto-inflammation total. Il semblerait que seule la température après compression ait à un effet notable sur le délai de flamme froide. Ces résultats ont été simulés grâce au mécanisme cinétique détaillé développé par Westbrook et al. (2009).

III.2. Travaux relatifs à l'oxydation d'alcanes lourds (C > 10)

Ristori et al. (2001) ont réalisé une étude expérimentale et théorique de l'oxydation du n-hexadécane, molécule modèle du carburant Diesel. Les expériences ont été menées en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 1000 et 1250 K, à 1 atm, pour des richesses de 0,5, 1 et 1,5. Ils ont identifié et quantifié beaucoup d'espèces : H_2, CO, CO_2, CH_2O, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_4 (allène et propyne), C_3H_8, C_3H_6, acroléine, 1-C_4H_8, 2-C_4H_8 (cis- et trans-), 1,3-C_4H_6, 1,2-C_4H_6, 1-butèn-3-yne (vinylacétylène), 1-pentène, 1-hexène, 1-heptène, 1-octène, 1-nonène et 1-décène. Les alcènes supérieurs au décène (jusqu'au $C_{15}H_{30}$) ont été détectés mais n'ont pu être quantifiés en raison de leur faible concentration. Ces résultats expérimentaux ont servis à la validation d'un mécanisme détaillé de l'oxydation du n-hexadécane qui comporte 242 espèces et 1801 réactions (Fournet et al. 2001).

Agosta et al. (2004) se sont intéressé à l'étude de l'oxydation de composés représentant un carburéacteur, le JP-8. Parmi les composés étudiés, le n-dodécane a été retenu comme molécule modèle des alcanes linéaires. Les expériences ont été menées dans un réacteur à écoulement, à basse et moyenne température entre 600 et 900 K, à 8 atm, pour des fractions molaires en n-dodécane comprises entre 454 et 680 ppm, pour des richesses variant entre 0,2 et 0,3 et un temps de passage fixe de 120 ms. L'équipe s'est intéressée uniquement aux profils de CO qui renseigne sur la réactivité globale puisqu'il n'est converti qu'en très faibles quantités en CO_2 dans cette zone de température. Les résultats de cette étude ont été utilisés pour valider un modèle semi-détaillé, développé au *Politecnico di Milano* par Ranzi et al.

(2001), de l'oxydation de molécules pures ou en mélange parmi lesquelles figure le n-dodécane.

Lenhert et al. (2005) ont étudié l'oxydation de plusieurs espèces lourdes pures ou en mélange dans un réacteur à écoulement. Parmi ces molécules, figure le n-dodécane qui a été étudié dans les mêmes conditions que lors de l'étude d'Agosta et al. (2004). Les résultats ont montré l'apparition d'une zone de coefficient négatif de température à partir de 683 K. L'étude à permis d'identifier et de quantifier quelques espèces d'oxydation du n-dodécane : CO, CO_2, méthane, éthylène, 1-propène, acétaldéhyde, 1-butène, 2-propènal, propanal, 3-butène-2-one, butanal, 1-pentène, pentanal, 1-hexène, hexanal, 1-heptène, heptanal, 1-octène, octanal, 1-nonène, 1-décène et plusieurs isomères du dodécène. Les résultats ont été comparés à des simulations réalisées en utilisant le mécanisme globalisé développé par Ranzi et al. (2001). Le modèle reproduit correctement le profil du n-dodécane mais surestime la formation des espèces légères produites.

Westbrook et al. (2009) ont développé un mécanisme cinétique détaillé de la pyrolyse et de l'oxydation de 9 alcanes linéaires incluant le n-octane, le n-nonane, le n-décane, le n-undécane, le n-dodécane, le n-tridécane, le n-tétradécane, le n-pentadécane et le n-hexadécane. Ces mécanismes sont valables pour les hautes et les basses températures. Ils ont été validés sur un nombre important de résultats disponibles dans la littérature.

III.3. Récapitulatif des données expérimentales disponibles sur l'oxydation des alcanes lourds

Le tableau I.2 présente un résumé des travaux expérimentaux sur l'oxydation des alcanes contenant au moins 10 atomes de carbone.

Tableau I.2 : Etudes expérimentales de l'oxydation d'alcanes contenant au moins 10 atomes de carbone.

Alcane	Appareillage	Température (K)	Pression (bar)	Richesse	Références
n-Décane	RPA[1]	500-1150	10	0,1-1,5	Dagaut et al. (1994)
	TC[2]	700-1300	13 et 50	1	Pfahl et al. 1996
	TE[3]	1019	1,00	1	Zeppieri et al. (2000)
	TC	1357-1784	2,00-3,85	0,8-1,2	Davidson et al. (2001)
	TC	1300-1700	1,00-6,00	0,5-2	Horning et al. (2002)
	TC	1239-1616	1,80-10,00	0,489-0,893	Olchanski et Burcat (2006)
	RPA	900-1300	1,00	0,5-2	Dagaut et al. (2006)
	MCR[4]	607-708	3,43-7,77	0,3, 0,4, 0,5	Crochet (2008)
	TC	800-1600	10,00-81,00	0,5-1	Zhukov et al. (2008)
	MCR	635-770	7-30	0,5-2,2	Kumar et al. (2009)
n-Dodécane	TE	600-900	8,10	0,2-0,3	Agosta et al. (2004)
	TE	600-900	8,10	0,2-0,3	Lenhert et al. (2005)
n-Hexadécane	RPA	1000-1250	1,00	0,5, 1, 1	Ristori et al. (2001)

[1] Réacteur auto-agité par jets gazeux ; [2] Tube à onde de choc ; [3] Tube à écoulement ; [4] Machine à compression rapide.

III.4. Conclusion sur les travaux existant sur l'oxydation des alcanes lourds

Cette étude bibliographique a montré qu'il existe très peu de données expérimentales sur l'oxydation des alcanes lourds dans la littérature et encore moins pour les alcanes avec un nombre d'atomes de carbone supérieur à 10. Ceci nous a poussé à combler le manque existant, en choisissant d'étudier l'oxydation, à basse, moyenne et haute température, de deux alcanes lourds présents dans le carburant Diesel ; le n-décane et le n-hexadécane.

IV. Etudes antérieures sur l'oxydation des esters méthyliques

Nous avons synthétisé les principaux travaux disponibles dans la littérature concernant l'oxydation des esters méthyliques, que nous avons classés en deux groupes. Le premier est celui des études consacrées aux esters méthyliques de petite taille, notamment au butanoate de méthyle, et le second pour toutes les molécules plus lourdes.

IV.1. Travaux existant sur l'oxydation des esters méthyliques de petite taille

Parmi les esters méthyliques, le butanoate de méthyle a fait ces dernières années l'objet de beaucoup d'intérêt tant sur le plan expérimental que théorique. En effet, sa chaîne alkyle courte lui confère des propriétés physico-chimiques qui facilitent son étude expérimentale (vapeur saturante importante) et théorique (mécanisme contenant un nombre de réactions limité) en comparaison avec l'étude des molécules réelles du biodiesel.

En 1956, l'oxydation du butanoate de méthyle a été étudiée en réacteur statique par Parsons et al. grâce à la mesure de la pression. Ces résultats ont servi à valider le premier modèle détaillé de l'oxydation du butanoate de méthyle et du méthanoate de méthyle (Fisher et al., 2000).

Plus récemment, Gaïl et al. (2007) ont proposé un mécanisme d'oxydation du butanoate de méthyle validé sur des résultats expérimentaux obtenus sur une large gamme de conditions : en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 800 et 1350 K, à forte dilution, à richesse φ = 1,13, pour un temps de passage τ = 0,07 s et à pression atmosphérique, en réacteur à écoulement entre 500 et 900 K, à 1,266 MPa, à forte dilution, à des richesse de 0,35 et 1, pour un temps de passage de 1,8 s et en flamme de diffusion à contre courant.

Metcalfe et al. (2007) ont étudié expérimentalement et théoriquement l'auto-inflammation du butanoate de méthyle et du propanoate d'éthyle en tube à choc entre 1100 et 1670 K, à des pressions de 1 et 4 atm. Le modèle proposé a récemment été modifié pour simuler des résultats expérimentaux du propanaote d'éthyle obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 750 et 1100 K, à une dilution de 0,1 %, des richesses de 0,3, 0,6, 1 et 2, et un temps de passage de 0,7 s (Metcalfe et al., 2009).

Dooley et al. (2008) ont étudié l'auto-inflammation du butanoate de méthyle en tube à choc entre 1250 et 1760 K, à 1 et 4 atm, pour des concentrations en réactif de 1 et 1,5 % et des richesses comprises entre 0,25 et 1,5 et en machine à compression rapide entre 640 et 949 K, à 10, 20 et 40 atm, pour des concentrations en réactif de 1,59 et 3,13 % et des richesses de 0,33, 0,5, et 1. Ces résultats, ainsi que d'autres issus de la littérature (Gaïl et al.,

2007), ont été utilisés pour valider un nouveau modèle proposé pour l'oxydation du butanoate de méthyle.

L'étude de l'auto-inflammation de deux esters, butanoate de méthyle et propanoate d'éthyle, a été réalisée en machine à compression rapide par Walton et al. (2009) à des températures comprises entre 935 et 1117 K, des pressions entre 4,7 et 19,6 atm et des richesses de 0,3-0,4. Ces auteurs ont également proposés un nouveau modèle de l'oxydation des deux esters étudiés, qui découle du mécanisme de Metcalfe et al. (2007).

Farooq et al. (2009) se sont intéressés à l'étude de la décomposition (pyrolyse) de trois esters : l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle et le butanoate de méthyle en tube à choc à des températures allant de 1260 à 1653 K, des pressions de 1,4 à 1,7 atm et des concentrations en réactifs de 2-3 %.

Gaïl et al. (2008) ont étudiés l'effet de la double liaison et de la fonction ester lors de la combustion des esters méthyliques. Leur choix s'est porté sur l'étude de l'oxydation de deux esters en réacteur auto-agité par jets gazeux et en flamme de diffusion à contre courant, le crotonate de méthyle $C_5H_8O_2$, un ester méthylique insaturé et le butanoate de méthyle $C_5H_{10}O_2$. En réacteur auto-agité par jets gazeux, le travail a été effectué à des températures variant entre 850 et 1400 K, à pression atmosphérique, dans un milieu dilué, à des richesses de 0,375 et 0,75 avec un temps de passage de 0,07 s. Les expériences en flamme de diffusion à contre courant ont été réalisées à pression atmosphérique, avec un flux de comburant, constitué de 42 % O_2 et 58 % N_2 et un flux de réactif composé de 4,7 % d'ester dilué dans 95 % de N_2. La comparaison entre les résultats relatifs aux deux espèces a montré une réactivité similaire des deux esters avec des quantités d'espèces insaturées (acétylène, allène, propyne et 1,3-butadiène) plus importantes dans le cas où le crotonate de méthyle est le réactif.

Très récemment Akih-Kumgeh et al., (2009) ont étudié l'oxydation du butanoate de méthyle en tube à onde de choc à des températures comprises entres 1060 et 1700 K, à des pressions de 1, 4 et 10 atm, pour des teneurs en réactif de 0,5 à 3,1 % et des richesses de 0,5 à 1,5. L'effet de la pression, de la dilution en argon et de la richesse sur l'auto-inflammation du butanoate de méthyle a été abordé dans cette étude.

Enfin, des mesures des délais d'auto-inflammation de plusieurs esters méthyliques ainsi que des carburants biodiesel réels réalisées par Vaughn et al. (2006) dans une chambre d'auto-inflammation avec injection de gouttelettes (température jusqu'à 1273 K), ont démontré que des esters méthyliques à longues chaînes alkyliques tel que le décanoate de méthyle, le dodécanoate de méthyle, l'oléate de méthyle et le biodiesel issu de l'huile de soja ont une réactivité proche, alors que celle du butanoate de méthyle est plus faible. Ceci confirme que le butanoate de méthyle n'est pas une molécule modèle adéquate pour représenter la combustion des carburants biodiesel.

Ces études ont permis d'accéder à une meilleure compréhension de la chimie particulière de la fonction ester et de démontrer que le butanoate de méthyle n'est pas un bon substituant (*surrogate*) aux carburants biodiesel en raison de la courte longueur de sa chaîne alkyle et de sa chimie qui est conditionnée, presque totalement, par l'effet du groupement ester.

IV.2. Travaux existant sur l'oxydation des esters méthyliques plus lourds que le butanoate de méthyle

Contrairement au butanoate de méthyle, il existe très peu de données expérimentales sur l'oxydation des esters méthyliques à plus longue chaîne. Dagaut et al. (2007) ont étudier l'oxydation d'esters méthyliques d'huile de colza (RME) en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 800 et 1400 K, à 1 et 10 atm, à 0,05 % de réactif, pour des richesses entres 0,25 et 1,5 et pour des temps de passage de 0,07 et 0,1 s. Une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les alcanes étudiés précédemment (Ristori et al., 2001 et Dagaut et al., 2006) ont montré une forte similarité entre la réactivité des esters méthyliques dérivés de l'huile de colza et celle des alcanes. Ce constat à conduit l'équipe à choisir le n-hexadécane comme molécule représentant le biocarburant (*surrogate*) et à utiliser le modèle développé par Ristori et al. (2001) pour simuler les résultats de l'oxydation des esters méthyliques d'huile de colza.

Contrairement à l'étude précédente, Dagaut et Gaïl (2007) ont pu observer des esters méthyliques insaturés lors de l'étude de l'effet de l'ajout du biocarburant issu de l'huile de colza (RME) sur l'oxydation du kérosène Jet-A-1 en réacteur auto-agité par jets gazeux dans les conditions : 740-1200 K, 10 atm, composition du mélange Jet A-1/biocarburant (RME) 80/20 en mol. et richesses de 0,5 à 1,5.

La formation des esters insaturés a également été observée par Pedersen et al. (1999) durant l'étude de l'oxydation du biocarburant issu de l'huile de colza (RME) en réacteur tubulaire à 823 K. L'équipe a constaté que la présence des esters méthyliques insaturés favorise la formation d'espèces intermédiaires comme les 1-alcènes, les dienes et le benzène. Par ailleurs, le groupement carbonyle de la fonction ester contribue à la formation des aldéhydes.

Plus récemment, Szybist et al. (2007) ont étudié l'oxydation du décanoate de méthyle en moteur CFR. Un nombre important de produits de la réaction ont été détectés par FTIR et par GC-MS y compris des esters méthyliques saturés et insaturés, des acides carboxyliques et d'autres espèces oxygénées.

Herbinet et al. (2008) ont développé un modèle d'oxydation du décanoate de méthyle couvrant les basses et hautes températures. Il n'a pas été validé à cause du manque de données expérimentales qui existe dans la littérature. Ce modèle a été réduit, puis utilisé par Seshadri et al. (2009) pour reproduire l'oxydation du décanoate de méthyle en flamme laminaire non prémélangée.

HadjAli et al. (2009) ont étudié l'auto-inflammation, en machine à compression rapide, d'une série d'esters méthyliques allant du butanoate de méthyle à l'heptanoate de méthyle. L'étude a été menée à basse température de 650 à 850 K et à des pressions comprises entres 4 et 20 bar.

Schönborn et al. (2009) ont réalisé une série d'expériences sur un moteur de recherche doté d'un cylindre unique afin d'étudier l'influence de la structure moléculaire des esters (laurate de méthyle, myristate de méthyle, palmitate de méthyle, stéarate de méthyle, oléate de méthyle, linoléate de méthyle, béhénate de méthyle et oléate d'éthyle) sur la combustion de carburants biodiesel. Ils ont aussi étudié la combustion de quatre différents carburants biodiesel issus des l'huiles de palme, de colza, de jatropha et de suif afin de comprendre

l'effet de la structure des molécules les constituant sur leur combustion. Il a été observé que le délai d'auto-inflammation du carburant biodiesel est fortement influencé par la structure moléculaire des esters méthyliques le constituant. L'augmentation de la longueur de chaine et des insaturations des esters méthyliques entraîne une diminution dans les délais d'auto-inflammation. Aussi, il a été observé que l'émission des particules de suies est fortement corrélée avec le nombre d'insaturation des esters méthyliques.

IV.3. Récapitulatif des données expérimentales disponibles dans la littérature sur l'oxydation des esters méthyliques

Le tableau I.3 regroupe les principaux travaux expérimentaux sur l'oxydation des esters méthyliques disponibles dans la littérature.

Tableau I.3 : Principaux travaux d'oxydation des esters méthyliques contenant au moins 4 atomes de carbone.

Ester méthylique	Appareillage	Température (K)	Pression (bar)	Richesse/Teneur	Références
Butanoate	RPA[1]	800-1350	1,00	1,13	Gaïl et al. (2007)
	Réacteur piston	500-900	12,70	0,35 et 1,5	
	Flamme de diffusion à flux opposé	500-900	1,00	0,35 et 1,5	
	TC[2]	1100-1670	1,00 et 4,00	0,25-1,5	Metcalf et al. (2007)
	TC	1250-1760	1,00 et 4,00	0,25-1,5	Dooley et al. (2008)
	MCR[3]	640-949	10,00, 20,00 et 40,00	0,33, 0,5 et 1	
	MCR	935-1117	4,76 et 19,9	0,3-0,4	Walton et al. (2009)
	TC	1060-1700	1,00, 4,00 et 10.00	0,5-1,5	Akih-Kumgeh et al. (2009)
Crotonate et butanoate	RPA	850-1400	1,00	0,375 et 0,75	Gaïl et al. (2007)
Décanoate, dodécanoate, oléate et biodiesel issu de l'huile de soja	Chambre d'auto-inflammation avec injection de gouttelettes	Jusqu'à 1273	1	-	Vaughn et al. (2006)
Butanoate, Pentanoate, hexanoate et heptanoate	MCR	650-850	4-20	1	Hadj-Ali et al. (2009)
Esters d'huile de colza (RME)	RT[4]	823	-	-	Pedersen et al. (1999)
Esters d'huile de colza (RME)	RPA	800-1400	1.013 et 10.133	0,25-1,5	Dagaut et al. (2007)
Décanoate	Moteur CFR	-	Taux de compression de l'indice d'octane moteur réglable sur une plage de 4,00 à 13,75	-	Szybist et al. (2007)
Laurate, myristate, palmitate, stéarate, oléate, linoléate, béhénate	Moteur de recherche	-	450 (pression d'injection)	-	Schönborn et al. (2009)

[1] Réacteur auto-agité par jets gazeux ; [2] Tube à choc ; [3] Machine à compression rapide ; 4 Cooperative Fuel Research ; [4] Réacteur tubulaire.

IV.3. Conclusion sur les travaux concernant l'oxydation des esters méthyliques

Il ressort de cette revue bibliographique que les travaux sur l'oxydation du butanoate de méthyle sont assez nombreux en comparaison avec ceux des esters méthyliques plus lourds et beaucoup plus difficiles à étudier. Nous avons, ainsi, été tentés d'étudier tout d'abord l'oxydation du butanoate de méthyle pour passer ensuite à l'étude de molécules lourdes contenues dans les carburants biodiesel. Le palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$), ester méthylique saturé présent à hauteur de 4,6 % (masse) dans le carburnat biodiesel issu de l'huile de colza, a été choisi comme molécule modèle des esters méthyliques saturés. Molécule majoritaire constituant 60,7 % (masse) du biodiesel dérivé de l'huile de colza, l'oléate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_2$) qui est la molécule modèle des esters méthyliques insaturés, a aussi été étudiée dans ce travail de thèse.

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse

Afin d'étudier expérimentalement l'oxydation de composés contenus dans les carburants ou les biocarburants purs ou en mélanges, sur une large gamme de conditions de températures et de pressions, plusieurs dispositifs expérimentaux existent. Nous avons utilisé lors de nos travaux deux appareillages distincts : un tube à onde de choc pour des conditions de hautes pressions et de hautes températures et un réacteur auto agité par jets gazeux qui permet de travailler à moyenne et basse température à pression atmosphérique.

I. Tube à onde de choc

Le premier dispositif décrit est le tube à onde de choc qui permet d'accéder à des conditions de pressions et de températures élevées.

I.1. Principe du tube à onde de choc

Un tube à onde de choc est un système qui permet de chauffer adiabatiquement, en un temps très court, un mélange gazeux sous l'effet d'une onde de choc. Le passage de cette onde provoque l'élévation instantanée de la température et de la pression dans le gaz d'étude. Cette élévation est trop rapide (~ 10^{-10} s) pour que les molécules puissent diffuser vers la paroi froide du tube, le réacteur est ainsi parfaitement adiabatique et les réactions hétérogènes sont négligeables. Notons que la durée d'observation, à température et pression constantes, dépend de la longueur du tube, des propriétés thermodynamiques des gaz et de la célérité de l'onde de choc.

Le tableau II.1 présente les différents indices utilisés dans les schémas représentant le tube à onde de choc.

Tableau II.1 : Indexation de l'état des gaz intervenant dans les expériences menées en tube à onde de choc.

Indice et notation	Désignation
P_1, T_1	Gaz échantillon à l'état initial
P_2, T_2	Gaz échantillon derrière l'onde de choc incidente
P_3, T_3	Gaz piston dans la région située entre la surface de contact et le faisceau de détente
P_4, T_4	Gaz piston à l'état initial
P_5, T_5	Gaz échantillon derrière l'onde de choc réfléchie

Un tube à onde de choc est constitué de deux parties : une partie haute pression (tube moteur) que l'on rempli avec un gaz piston et une partie basse pression (tube de travail) où l'on place l'échantillon gazeux à étudier. Le gaz piston est introduit à une pression P_4 et une température T_4 et l'échantillon à étudier à une pression P_1 et une température T_1. Généralement $T_4 = T_1$, la température ambiante.

Ces deux parties sont séparées par un diaphragme qui se rompt sous la poussée du gaz piston. Après rupture de cette membrane, une série d'ondes de compression se propage dans le gaz à basse pression où elles s'accélèrent et se rattrapent (*Pitchard, 1960 ; Gaydon et al., 1967)*. Elles aboutissent ainsi à former une surface de discontinuité appelée « onde de choc »

qui sépare les gaz frais des gaz choqués dont la température et la pression s'élèvent instantanément. Simultanément, dans le gaz piston, une onde de détente se propage à vitesse supersonique en sens inverse. Le gaz piston et le gaz étudié sont séparés par une surface de contact qui se déplace plus lentement que l'onde de choc.

Comme on peut le voir sur la figure II.1, le choc incident porte les gaz frais d'une pression et température initiale (P_1, T_1) à une pression et température (P_2, T_2) plus élevées. Le gaz piston, du fait du passage de la détente en sens inverse, voit sa pression et sa température diminuer isentropiquement jusqu'aux valeurs P_3 et T_3. Les ondes de choc et de détente ont également pour effet de mettre le gaz moteur et le gaz d'étude en mouvement. Initialement au repos ($u_1 = u_4 = 0$), la vitesse de ces gaz devient u_2 pour l'échantillon et u_3 pour le gaz piston. L'équilibre mécanique impose alors $P_2 = P_3$ et $u_2 = u_3$.

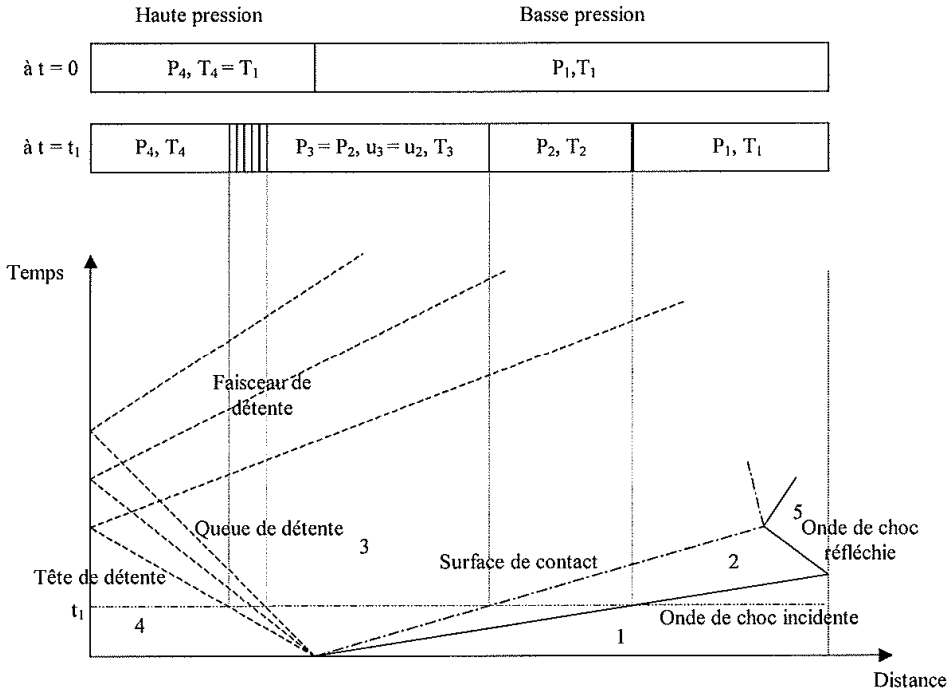


Figure II.1 : Diagramme de propagation des ondes dans un tube à onde de choc.

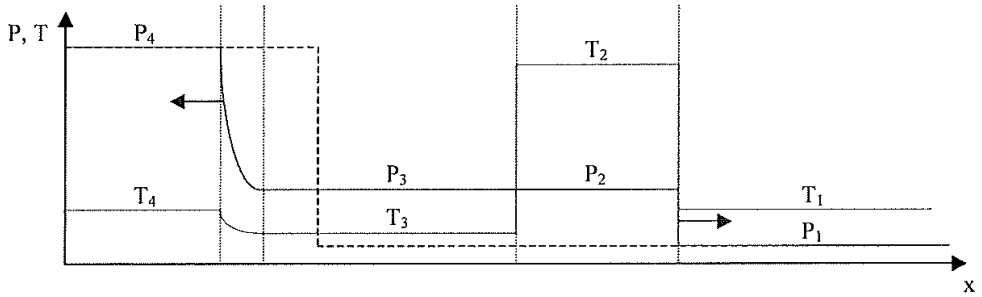


Figure II.2 : Schéma de l'évolution de la température et de la pression le long du tube, à l'instant t_1 (trait pleins) par rapport à t_0 (trait pointillé).

La figure II.2 nous permet de visualiser l'évolution de la température et de la pression le long du tube à onde de choc après la rupture de la membrane. Lorsque l'onde de choc incidente arrive à l'extrémité du tube, elle est réfléchie en une nouvelle onde de choc qui comprime et chauffe à nouveau le mélange le portant à une pression P_5 et une température T_5.

L'intensité du choc dépend essentiellement de la vitesse du son dans les deux gaz et du rapport de leurs chaleurs spécifiques.

La célérité de l'onde de choc est déduite à partir des enregistrements des signaux délivrés par les capteurs de pression placés au voisinage de l'extrémité du tube basse pression, en déterminant l'intervalle de temps écoulé entre le passage de l'onde de choc devant chaque capteur. A partir de cette célérité, des conditions initiales du mélange combustible et des propriétés thermodynamiques des gaz (*Bradley, 1963*), l'état des gaz derrière l'onde de choc réfléchie est calculé à l'aide d'un programme informatique. Par résolution des équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et d'énergie dans le cas de gaz parfaits, les paramètres de choc (pression, température, quantité de mouvement) sont calculés par un procédé itératif sur la température (cf. annexe A).

I.2. Le tube à onde de choc du DCPR

Sur la photographie de la figure II.3 apparaît le tube à onde de choc du Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR) et son environnement. Cet appareillage a été utilisé lors de précédents travaux concernant l'auto-inflammation de différentes molécules en C_3, C_4, C_5, C_6 et C_7 (*Baugé, 1998 ; Belmekki, 2001 ; Da Costa, 2001 ; Dayma, 2003 ; Buda, 2006 ; Yahyaoui et al., 2008*).



Figure II.3 : Photographie du tube à onde de choc et de son environnement proche.

La figure II.4 est un schéma présentant les caractéristiques du montage.

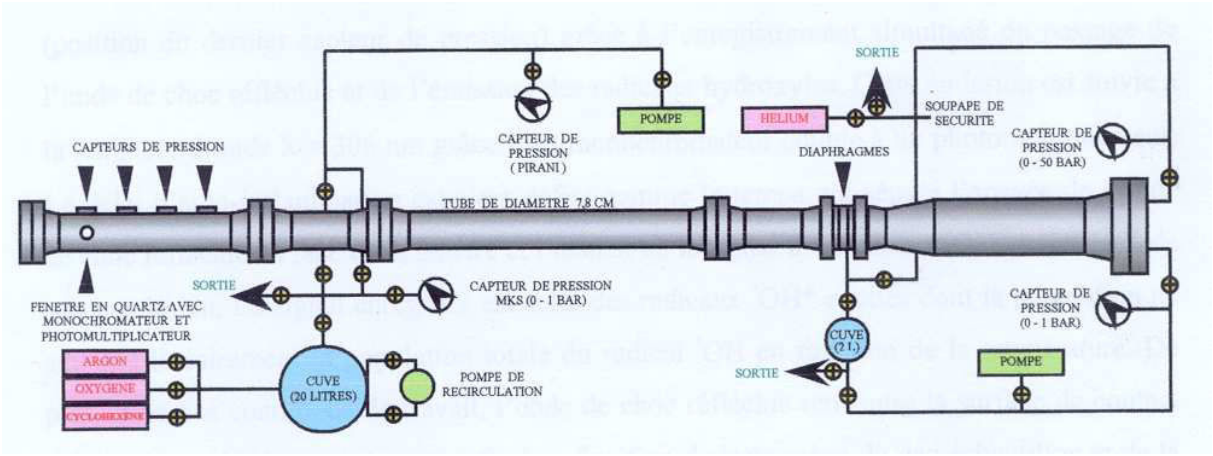


Figure II.4 : Schéma du tube à onde de choc utilisé au DCPR.

La partie basse pression du tube a une longueur de 400,6 cm et un diamètre intérieur de 7,8 cm. Elle est reliée à une pompe à palettes, à la cuve dans laquelle le mélange gazeux est préparé, ainsi qu'au réseau de distribution d'argon permettant d'effectuer une purge avant le pompage. Les quatre capteurs piézoélectriques de pression qui affleurent à la paroi intérieure du tube sont espacés de 15 cm. Un dispositif comprenant une fenêtre en quartz transparent aux UV, un monochromateur (Ealing 82415) et un photomultiplicateur Hamamatsu E 717-21 permet de suivre l'émission des radicaux hydroxyles.

La partie haute pression, de 90 cm de longueur et de 12,82 cm de diamètre intérieur, est reliée à une pompe à palettes, au réseau de distribution d'hélium (gaz piston) et à une remise à l'air (purge).

Le compartiment intermédiaire, de 5,2 cm de longueur et de 5,8 cm de diamètre intérieur, placé entre les deux parties précédentes, est délimité par deux membranes de «Terphane» d'une épaisseur de 75 µm qui résistent à environ 4 bar de pression statique. Cette partie est reliée à une pompe à palettes, à une remise à l'air et au réseau d'introduction du gaz piston. D'autre part, ce compartiment est également relié à une chambre dans laquelle le vide a préalablement été établi : l'ouverture d'une vanne permet la rupture des diaphragmes par un abaissement brutal de la pression.

La mesure d'un délai d'auto-inflammation, à pression et température données, s'effectue derrière l'onde de choc réfléchie à 1 mm de l'extrémité du tube (position du dernier capteur de pression). On suit l'inflammation grâce à l'émission des radicaux excités OH^*. L'influence des effets de parois sur le délai d'auto-inflammation est généralement considérée comme négligeable.

I.3. Mode opératoire

L'ensemble du tube est pompé à l'aide des trois pompes à palettes jusqu'à l'obtention d'un vide de l'ordre de 10^{-2} Torr. On introduit ensuite 1 atm d'argon dans la partie basse pression. En quelques minutes l'argon est évacué à l'aide des trois pompes : le tube est purgé deux fois de cette façon avant chaque tir.

Le mélange gazeux à étudier est préparé par la méthode des pressions partielles dans la cuve reliée à la partie basse pression. Lorsque la pression est de 10^{-2} Torr, on introduit le mélange gazeux dans une cuve de 20 L sous une pression d'environ 790 Torr (105 kPa). On peut considérer que la précision est de l'ordre d'environ 5 % sur la composition du mélange.

Le tableau II.2 présente la pureté des gaz utilisés lors des expériences en tube à onde de choc.

Tableau II.2 : Puretés des gaz utilisés en tube à onde de choc.

Nature du gaz (Air Liquide)	Pureté (%)	Impuretés (ppm V)
Hélium U	> 99,995	$O_2 < 2$; $C_nH_m < 1,5$; $H_2O < 3$
Argon C	> 99,995	$O_2 < 2$; $C_nH_m < 1,5$; $H_2O < 3$
Oxygène C	> 99,95	$H_2O < 5$; $CH_4 < 0.5$

Entre 100 et 300 Torr de mélange gazeux à étudier est d'abord introduit dans la partie basse pression du tube pour chaque expérience. On introduit ensuite environ 2,5 bar d'hélium dans la partie haute pression ainsi que dans le compartiment intermédiaire. On poursuit alors le remplissage de la partie haute pression jusqu'à atteindre 5,3 bar.

Une fois le tube isolé, le tir est déclenché par l'ouverture de la vanne conduisant à l'éclatement des membranes. L'onde de choc se forme alors rapidement dans le gaz échantillon à une distance d'environ 50 cm de la seconde membrane puis se propage jusqu'à l'extrémité du tube où elle est réfléchie portant, ainsi, les gaz à une température T_5 et une pression P_5.

La figure II.5 présente la superposition du profil de pression obtenu par le capteur le plus proche de l'extrémité du tube et du profil d'émission de OH (λ=306 nm) obtenu au même endroit.

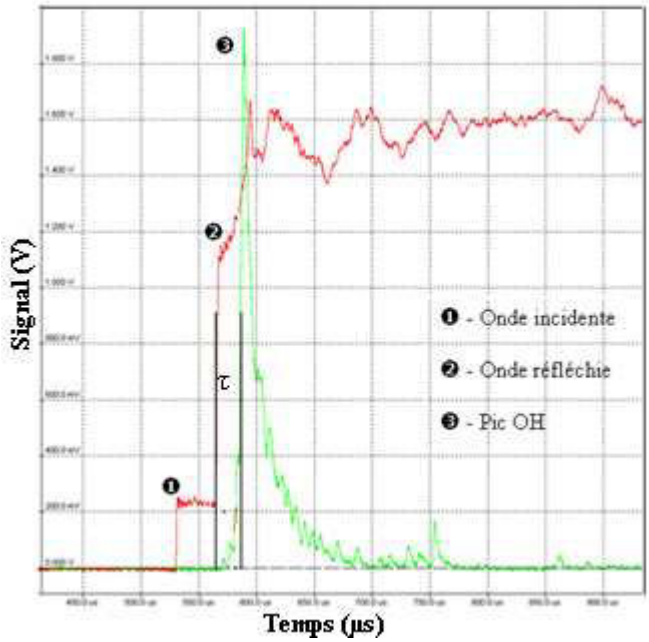


Figure II.5 : Exemple de signaux obtenus dans l'étude du mélange butanoate de méthyle (MB)-oxygène-argon à φ = 1 ; X_{MB} = 0,5 % ; P_1 = 23,2 kPa .

On définit le délai d'auto-inflammation comme le temps écoulé entre le deuxième saut de la courbe de pression (4ème capteur de pression) et l'accroissement à 50 % du signal d'émission des radicaux hydroxyles. Le signal fourni par le dernier capteur de pression laisse apparaître un troisième saut. Ce dernier est dû à l'élévation brutale de la pression qui se produit au moment de la libération de chaleur par l'auto-inflammation. Dans ces conditions, on pourrait envisager de se servir de ce saut pour mesurer le délai d'auto-inflammation, cependant il est souvent trop faible et mal défini pour permettre une détermination précise. On peut enfin considérer l'erreur faite sur la mesure du délai d'auto-inflammation comme étant inférieure à 3 µs. Cette estimation tient compte des temps de réponse des capteurs piézoélectriques, du photomultiplicateur ainsi que des cartes d'acquisition et de l'erreur sur la lecture.

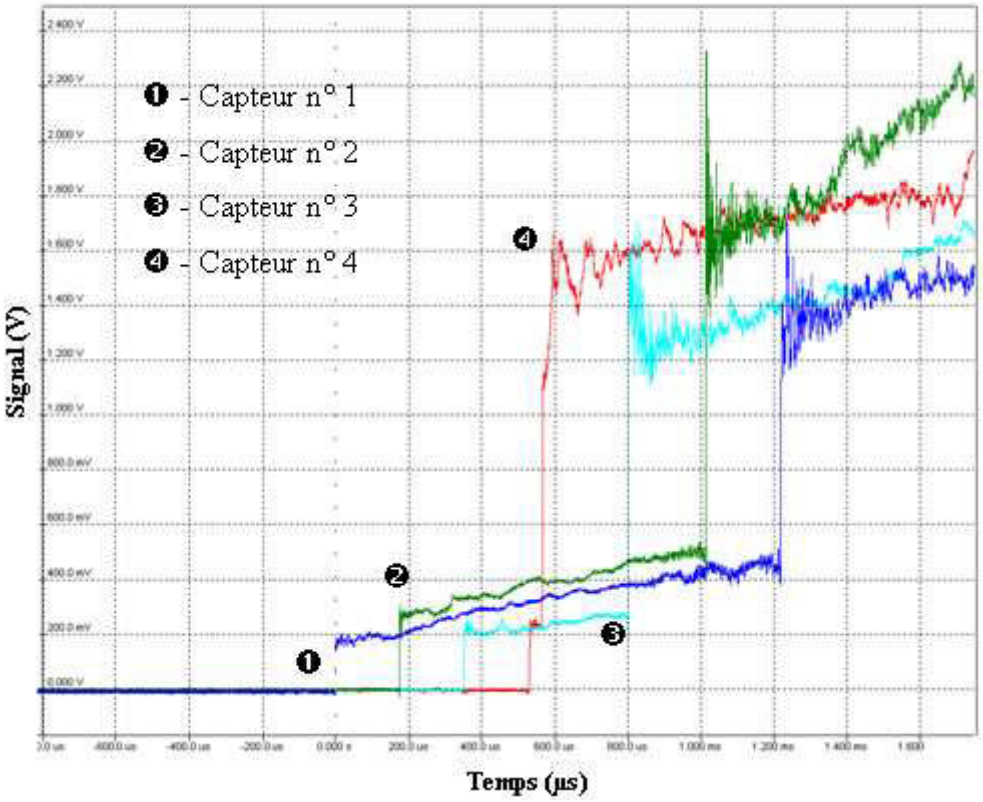


Figure II.6 : Signaux des quatre capteurs de pression pour l'étude du mélange butanoate de méthyle (MB)-oxygène-argon à $\varphi = 1$; $X_{MB} = 0.5$ % ; $P_1 = 23{,}2$ kPa .

La figure II.6 illustre l'enregistrement des signaux délivrés par les quatre capteurs de pression en fonction du temps. Ils permettent de calculer la célérité de l'onde de choc incidente en notant l'intervalle de temps s'écoulant entre l'apparition de deux sauts successifs. La moyenne des trois temps ainsi obtenus (quelques dizaines de µs) est ensuite utilisée par un programme de calcul (décrit en annexe A) pour déterminer les paramètres de pression et de température derrière l'onde de choc réfléchie. On considère, en général, que l'erreur réalisée sur la détermination de la température T_5 est d'environ 20 K.

Du fait que le tube à onde de choc du DCPR n'est pas chauffé, on ne peut étudier, sur ce dispositif, que les molécules qui ont une tension de vapeur assez élevée (typiquement supérieure à 10 ou 15 Torr à 20 °C).

II. Dispositif expérimental pour l'étude de l'oxydation des hydrocarbures liquides

En plus des travaux en tube à onde de choc, nous avons choisi d'étudier durant ce travail l'oxydation de molécules pures ou en mélange dans un réacteur auto-agité par jets gazeux, proche d'un réacteur idéal parfaitement agité, ce qui simplifie l'étude cinétique.

II.1. Synoptique du montage expérimental

La figure II.7 décrit le schéma du montage expérimental utilisé dans nos travaux, nous pouvons, ainsi, distinguer 4 zones principales :

- l'alimentation en hydrocarbure (zone 1) ;
- le dispositif de mélange et d'évaporation de l'hydrocarbure (zone 2) ;
- la zone d'addition de l'oxygène, de préchauffage du mélange gazeux et de réaction (zone 3) ;
- la zone de prélèvement des produits de la réaction et leurs analyses (zone 4).

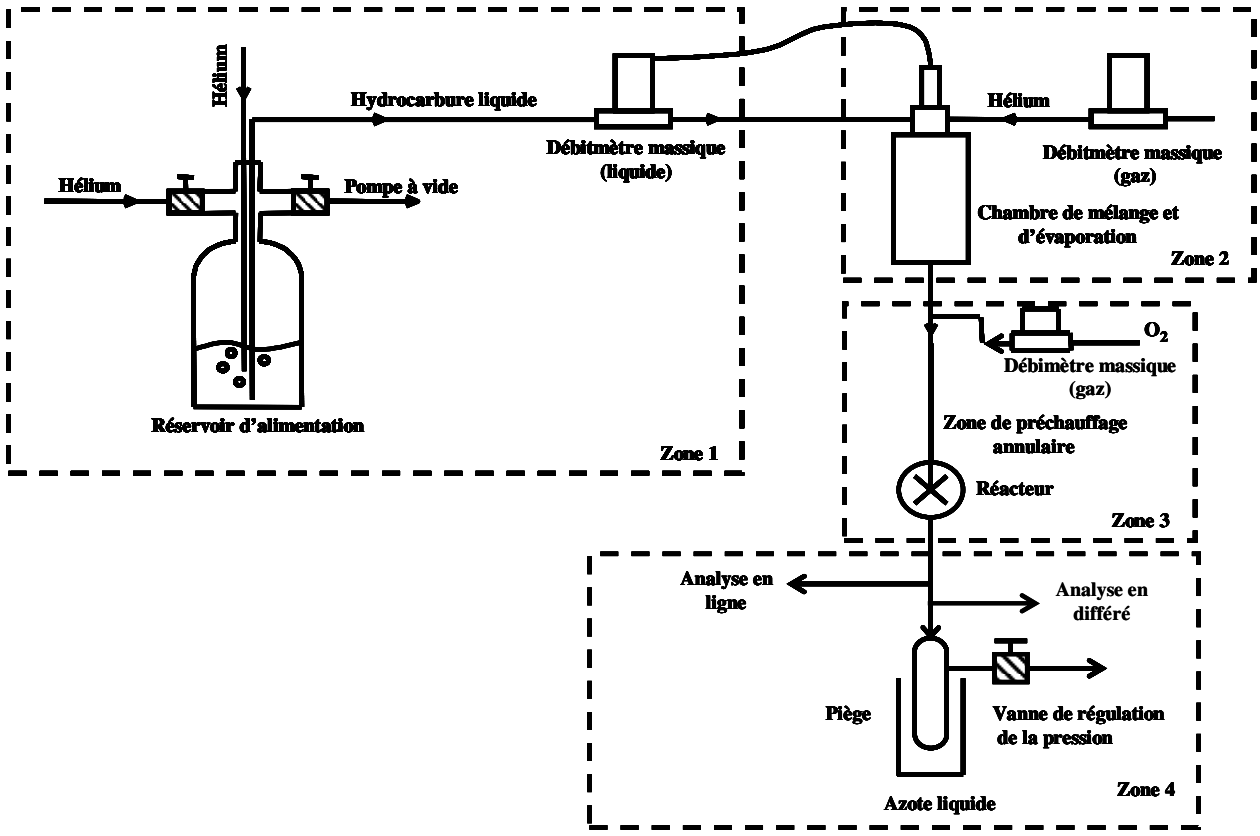


Figure II.7 : Schéma du montage expérimental.

II.2. Descriptif détaillé du montage expérimental

Nous détaillons ici les parties constituants le montage expérimental et leurs rôles lors de l'étude expérimentale.

II.2.1. Dispositif de stockage et de dégazage de l'hydrocarbure

Un réservoir en pyrex d'un volume d'environ 1 L permet de stocker l'hydrocarbure liquide à étudier. Le couvercle du réservoir est constitué d'un ensemble de vannes et de tubes permettant le dégazage de l'hydrocarbure afin d'éliminer les traces d'oxygène dissout.

Cette opération s'effectue en deux temps :

- on procède, tout d'abord, à un dégazage de l'hydrocarbure avec de l'hélium, via le tube plongeant dans le liquide (1) (figure II.8), afin de débarrasser l'hydrocarbure de l'oxygène dissous ;

- ensuite, à l'aide d'une pompe reliée au réservoir d'alimentation, la pression est abaissée au-dessus du liquide.

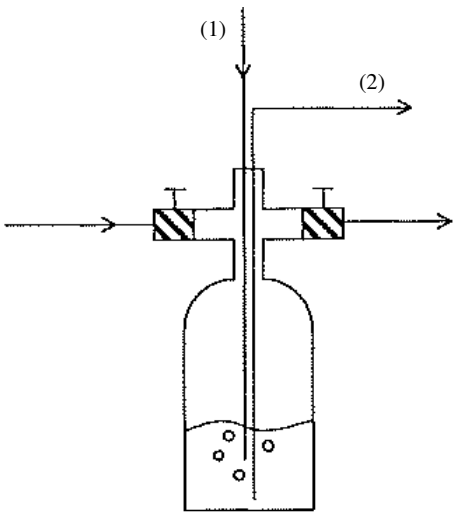


Figure II.8 : Dispositif de stockage et de dégazage de l'hydrocarbure.

Après cette étape, on applique une pression d'environ 2 bar d'hélium qui pousse le liquide à l'intérieur du tuyau (2) relié à un régulateur de débit massique liquide pour l'alimentation du réacteur.

II.2.2. Dispositif d'alimentation du réacteur en mélange gazeux

Ce dispositif est un ensemble de trois régulateurs de débit massique (1 liquide et 2 gaz) et d'un évaporateur. Il permet de constituer un mélange gazeux composé d'hydrocarbure, d'oxygène et d'hélium afin d'alimenter le réacteur.

II.2.2.1. Descriptif du dispositif

La figure II.9 est un schéma présentant le dispositif d'alimentation du réacteur en hydrocarbure et en gaz inerte (l'oxygène est injecté en aval de ce dispositif) fourni par la société Bronkhorst (HIGH-TECH B.V).

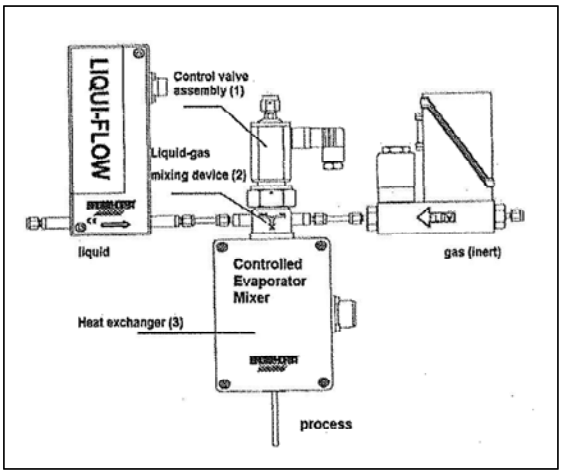


Figure II.9 : Dispositif de mélange et d'évaporation de l'hydrocarbure liquide.

a) Le régulateur de débit massique liquide (RDM-liquide)

Relié d'un côté au réservoir de stockage, maintenu à 2 bar, et de l'autre côté à l'évaporateur, le régulateur de débit massique liquide permet de faire passer la quantité voulue de l'hydrocarbure vers l'évaporateur.

Nous avons été contraints lors de nos travaux d'utiliser deux RDM-liquide afin de travailler dans les gammes de débits des produits utilisés. En effet, pour l'étude du butanoate de méthyle nous avons utilisé un RDM-liquide d'une gamme de 0-25 g/h. Par contre pour les molécules plus lourdes (n-décane, n-hexadécane et palmitate de méthyle) leurs viscosités élevées et leur exothermicité pendant la réaction nous a imposer de travailler dans des conditions plus diluées et par conséquent de choisir un RDM-liquide de gamme plus restreinte (0-10 g/h).

b) Le régulateur de débit massique gaz pour le diluant (RDM-gaz)

Nous avons choisi de diluer notre mélange réactionnel avec de l'hélium en raison de sa température de liquéfaction inférieure à celle de l'azote liquide, utilisé comme moyen de refroidissement du piège en sortie du réacteur.

Un RDM-gaz de type EL-Flow (Bronkhorst) de 2 NL/min connecté à l'évaporateur régule le débit d'hélium nécessaire à la dilution de l'hydrocarbure, l'entrainant, sous forme d'un spray, dans un échangeur de chaleur.

c) L'évaporateur

Cet élément constitué de deux étages, permet, dans un premier temps, le mélange du produit liquide et du diluant sous forme de spray grâce à un jet turbulent (swirl), et ensuite l'évaporation du spray dans un échangeur de chaleur maintenu à une température supérieure à celle du spray.

Afin de s'assurer de l'évaporation de la totalité du spray, nous avons maintenu l'échangeur de chaleur à la température d'ébullition du produit liquide.

d) Le régulateur de débit massique gaz pour l'oxygène (RDM-gaz)

Le dernier élément constituant le dispositif d'alimentation du réacteur en mélange gazeux est le RDM-gaz qui fourni l'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'hydrocarbure. Ce RDM de type EL-Flow (Bronkhorst) de 1 NL/min est placé en aval de l'évaporateur.

II.2.2.2. Etalonnage de l'ensemble RDM-liquide/Evaporateur

Cet ensemble doit être étalonné avant chaque campagne expérimentale. La température du réacteur est fixée à 473 K (de telle manière que le combustible reste à l'état gazeux mais ne se dégrade pas). On piège pendant 16 min l'hydrocarbure en sortie du réacteur dans un piège baignant dans de l'azote liquide. A l'aide de la méthode de l'étalon interne (décrite plus loin), on calcule la quantité piégée et, de ce fait, le débit réel correspondant à la consigne.

II.2.3. Dispositif réactionnel

Le dispositif réactionnel est le cœur du montage expérimental. C'est un réacteur auto-agité par jets gazeux muni d'un dispositif permettant le chauffage, la régulation et la mesure de la température du réacteur et de la zone de préchauffage.

II.2.3.1. Le réacteur auto-agité par jets gazeux

Conçu par *Matras et Villermaux (1973)*, ce type de réacteur a été utilisé lors de nombreuses études réalisées au sein du laboratoire (*Chambon et al. (1987) ; Marquaire et al (1999) ; Da Costa et al. (2003) ; Dayma et al. (2003) ; Ziegler et al. (2005a) ; Herbinet et al. (2007)*).

Comme on peut l'observer sur la figure II.10, c'est un réacteur sphérique en quartz équipé en son centre d'un injecteur en forme de croix.



Figure II.10 : Réacteur auto agité par jets gazeux.

Le tableau ci-dessous nous donne les dimensions du réacteur.

Tableau II.3 : Dimensions du réacteur auto-agité par jets gazeux utilisé.

Volume (cm^3)	**Diamètre (mm)**	**Diamètre intérieur des tuyères (mm)**	**Envergure de la croix d'injection (mm)**
92	50	0,3	26

Sur la figure II.11 nous pouvons distinguer les différentes parties qui constituent le réacteur auto agité par jets gazeux. Le mélange gazeux est introduit, au sein du réacteur, via quatre tuyères disposées aux extrémités de l'injecteur en forme de croix. Quatre jets turbulents (du fait du faible diamètre des tuyères) et perpendiculaires les uns par rapport aux autres sont créés. La turbulence, la perpendicularité des jets ainsi que la sphéricité du réacteur assurent un mélange efficace et un taux de recyclage interne correct, nous rapprochant, ainsi, du réacteur idéal.

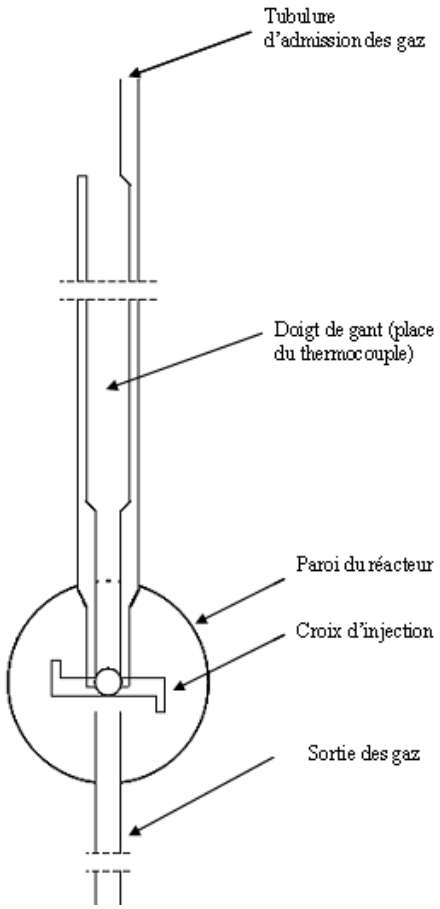


Figure II.11: Schéma du réacteur auto agité par jets gazeux.

II.2.4. Dispositif de chauffage et mesure de la température

Avant de parvenir dans la zone réactionnelle, les gaz sont chauffés progressivement jusqu'à la température de réaction pour éviter des gradients de température pouvant modifier la cinétique de la réaction.

La zone de préchauffage est constituée de deux tubes concentriques en quartz espacés d'environ 0,5 mm. Ce dimensionnement permet d'avoir un chauffage très rapide des gaz et un temps de passage très court par rapport au temps de passage dans le réacteur, nous permettant de considérer comme négligeables les réactions pouvant avoir lieu dans cette zone (*Chambon et al. (1987)*).

Le mélange gazeux passe par trois zones de chauffage :

- une première zone de chauffage maintenue à une température de 100 K en dessous de la température de réaction ;
- une seconde zone de chauffage à la température de réaction ;
- le réacteur chauffé à la température de la réaction.

Dans les trois parties citées, le chauffage est assuré par des résistances Thermocoax (de 2 mm de diamètre) comportant des gaines en Inconel, enroulées autour des trois zones de chauffage. L'ensemble est calorifugé avec de la laine de quartz.

Le contrôle et la mesure de la température sont assurés par trois régulateurs électroniques à thyristor de très faible temps de réponse et des thermocouples de type K. Un thermocouple supplémentaire, de type K, glissé dans le doigt de gant au centre de la croix d'injection, nous permet de connaître la température au sein du réacteur et de la comparer à celle au niveau de la paroi du réacteur. En effet, l'exothermicité de la réaction entraîne un gradient de température entre la paroi du réacteur et le milieu réactionnel (plus chaud que la température de chauffage au niveau de la paroi du réacteur). Lors de nos travaux, nous avons été contraints de chercher les conditions opératoires d'oxydation qui assure un gradient de température inférieur ou égal à 6 K en dilluant fortement la concentration du réactif.

II.2.5. Contrôle de la pression

Nous avons travaillé en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique à environ 790 Torr. La pression était contrôlée à l'aide d'une vanne à pointeau placée avant l'évacuation des gaz. La mesure de la pression était assurée par un capteur de pression placé à la sortie du réacteur.

III. Techniques d'analyse des produits en sortie du réacteur

Afin d'identifier et de doser une large gamme de produits d'oxydation issus des différentes molécules lourdes étudiées, différents protocoles d'analyse (suivant la nature des espèces à analyser) ont été utilisés ; ils sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Techniques d'identification et de quantification utilisées.

Appareil	Détecteur	Colonne	Programme de température du Four	$T_{détecteur}$	$T_{injecteur}$	Gaz vecteur
Identification des composés condensables						
CPG - HP GCD	Spectromètre de masse	Capillaire-HP-5MS L=30 m	30 °C (30 min) - 2,5°/min - 250 °C (62 min)	250 °C	250 °C	He -débit colonne 0.5 ml/min, split 1/100
Quantification des composés en C_1, C_2, O_2, CO, CO_2 (analyse en ligne)						
CPG - Shimadzu GC-2014	FID-TCD	Remplie-Carbosphère L=3 m	60 °C (10 min) - 10°/min - 200 °C (10 min)	200 °C	200 °C	He-débit 25 ml/min splitless
Quantification des composés en C_3, C_4, C_5 (analyse en différé - ampoule)						
CPG - Agilent 6820	FID	Remplie-Haysep D L=3 m	40 °C (3 min) - 30 °/min - 70 °C (1min)- 1 °/min - 250 °C (80 min)	250 °C	25 °C (ampoule)	N_2
Quantification des composés condensables (piégeage à l'azote liquide)						
CPG - Agilent 6850	FID	Capillaire-HP-1MS L=30 m	45 °C (15 min) - 5°/min - 200 °C (10 min)	300 °C	250 °C	He -débit 102 ml/min splitless

III.1. Analyse des produits lourds

Les produits condensables en sortie du réacteur sont collectés dans un piège en pyrex baignant dans de l'azote liquide. Après une période de 16 min, le piège est réchauffé et de l'acétone et un étalon interne sont ajoutés. L'analyse du mélange liquide ainsi obtenu se fait en deux étapes :

III.1.1. Analyse qualitative des produits condensés

Dans un premier temps une analyse qualitative permettant d'identifier les produits condensés dans le piège est réalisée grâce à un chromatographe en phase gazeuse (CPG – Agilent 6850) équipé d'une colonne capillaire HP-5 MS couplé à un spectromètre de masse (Agilent 5973). La majorité des spectres de masse des composés formés sont disponible dans la base de données du spectromètre de masse (NBS75K). Cependant, pour un certain nombre de composés (éthers cycliques, esters insaturés), une analyse de leurs spectres de masse a été nécessaire pour les identifier. Plus de détails sur l'identification des produits seront fournis dans les chapitres qui vont suivre.

III.1.2. Analyse quantitative des produits condensés

Dans un deuxième temps les produits de réaction sont quantifiés au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG - Agilent 6850) doté d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne capillaire HP-1 MS. Le chromatographe est équipé, aussi, d'un injecteur automatique permettant l'injection des produits avec une très grande reproductibilité.

Du fait du nombre important et de la diversité des espèces (pas toujours disponibles dans le commerce), deux méthodes de quantification ont été nécessaires.

III.1.2.1. quantification directe

Dans le cas où l'espèce à quantifier est disponible dans le commerce, on effectue une quantification directe on se basant sur la méthode de l'étalon interne. Cette méthode consiste en l'ajout d'une quantité connue d'un étalon interne (dans notre cas 0,3 mL de n-octane).

Sur le chromatogramme de la figure II.12 on peut distinguer le pic d'acétone (solvant), du n-octane, du n-décane (réactif) ainsi que les différents pics des produits issus de l'oxydation du n-décane.

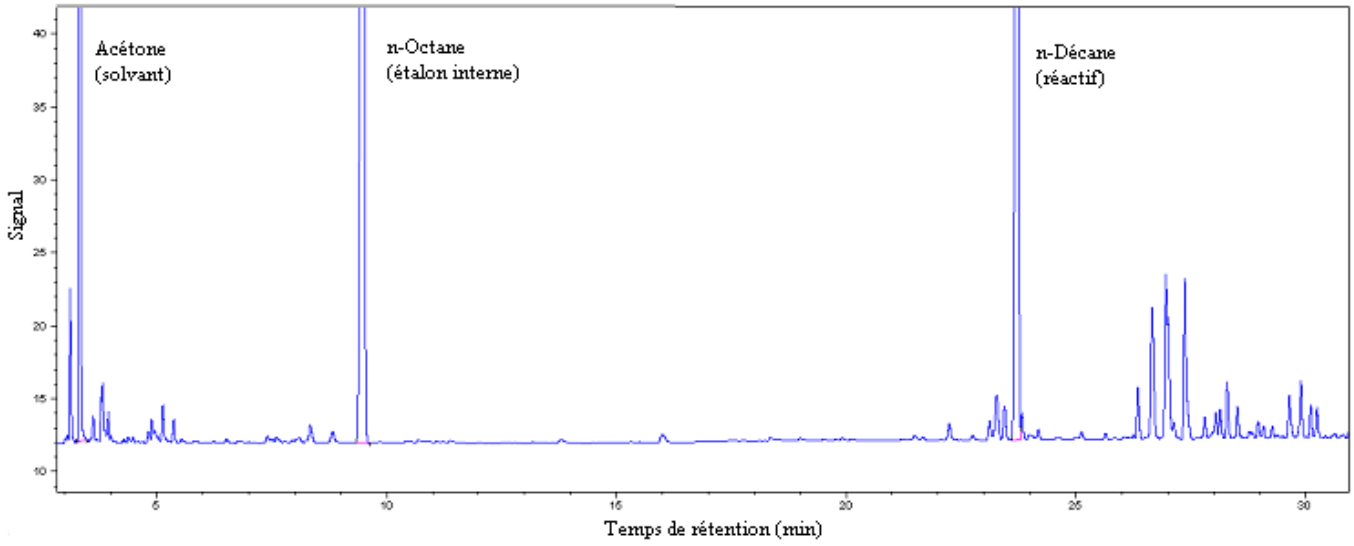


Figure II.12 : Chromatogramme des composés lourds obtenu lors de l'oxydation du n-décane à 650 K avec le CPG-Agilent 6850.

Le principe de l'étalonnage interne consiste à rapporter chacune des aires des pics du mélange à analyser à l'aire du pic obtenu par l'introduction d'une quantité connue dans le mélange d'une substance de référence. Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'analyse des mélanges liquides, dont le volume n'est a priori pas connu précisément.

On introduit une masse connue d'une substance étalon notée m_e dans le mélange de constituants à analyser. La masse d'un constituant i dans le mélange, notée m_i, est proportionnelle à l'aire du pic A_i sur le chromatogramme. Ainsi, on peut écrire :

$$m_i = k_i A_i \qquad \text{(II.1)}$$

où k_i est le coefficient de proportionnalité entre la masse et l'aire du pic du constituant.

De la même manière on peut écrire la relation qui lie la masse de l'étalon interne à l'aire de son pic, on obtient :

$$m_e = k_e A_e \qquad \text{(II.2)}$$

En faisant le rapport entre les deux relations précédentes (II.1) et (II.2), on obtient directement la masse du constituant i suivant la relation :

$$m_i = m_e \frac{k_i}{k_e} \frac{A_i}{A_e} \qquad \text{(II.3)}$$

Le rapport k_i/k_e est déterminé grâce à un étalonnage préalable du chromatographe avec des substances étalons.

Cette méthode procure l'avantage de s'affranchir de la connaissance du volume du mélange à analyser. Cependant, le choix de l'étalon doit répondre aux critères suivants :

- éluer dans une zone voisine des constituants à doser exempte de pic ;
- être, de préférence, de nature physique et chimique proche des composés à analyser ;
- la quantité d'étalon ajoutée doit être dans une gamme proche de celle des produits à analyser ;
- être inerte vis-à-vis de l'appareillage et de l'échantillon à analyser.

III.1.2.2. quantification indirecte

Du fait de la complexité de la structure de certaines espèces observées les rendant indisponibles dans le commerce (certains éthers cycliques et esters insaturés), nous avons dû utiliser une méthode connue sous le nom de méthode du nombre de carbone effectif (Effective Carbon Number, ECN, *Tranchant, 1982*). Cette méthode permet de calculer le coefficient de réponse d'un composé i en se basant sur le coefficient de réponse d'un produit de référence étalonné expérimentalement, le principe de cette méthode est le suivant :

✳ A chaque atome (de carbone ou d'oxygène dans notre cas) est affectée une valeur numérique qui dépend de son environnement chimique immédiat et de sa fonction (cf. tableau II.5). Ainsi pour chaque espèce i on obtient un coefficient ECN_i tel que le rapport $C_{r,i}/ECN_i$ est une constante.

Nous avons :

$$\frac{C_{r,i}}{ECN_i} = C^{ste} \qquad \text{(II.4)}$$

où

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

ECN_i : Nombre effectif d'atomes de carbone pour un composé i.

En connaissant à la fois $C_{r,i}$ et ECN_i pour au moins un composé, il devient possible de calculer ce rapport et d'avoir ainsi accès au coefficient de réponse des autres composés détectés.

En effet :

$$C_{r,i} = C_{r,Ref} \frac{ECN_i}{ECN_{Ref}} \qquad \text{(II.5)}$$

avec :

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

ECN_{Ref} : Nombre effectif d'atomes de carbone pour le composé de référence.

Le tableau II.5 fourni la valeur de la contribution au nombre d'atomes de carbone effectif des différents atomes d'une molécule.

Tableau II.5 : Valeur des ECN des atomes de carbone et de d'oxygène suivant leur position dans la molécule (*Tranchant, 1982*).

Atome	Type	Contribution (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	-1,00
O	Alcool primaire	-0,6
O	Alcool secondaire	-0,75
O	Alcool tertiaire ou Ester	-0,25

A titre d'exemple le tableau II.6 présente les valeurs du nombre de carbone effectif calculées pour des espèces possédant des fonctions chimiques différentes et étudiées durant ce travail.

Tableau II.6 : Valeur du nombre de carbone effectif pour quelques composés.

Nom du composé	Formule brute	ECN
n-Décane	$C_{10}H_{22}$	10,00
1-Décène	$C_{10}H_{20}$	9,90
3-Décanone	$C_{10}H_{20}O$	9,00
Décanal	$C_{10}H_{20}O$	9,00
2,5-Dipropyloxolane	$C_{10}H_{20}O$	9,00
9-Décènoate de méthyle	$C_{11}H_{20}O_2$	9,65

III.2. Analyse des produits légers

Deux types d'analyse des produits légers ont été réalisés. Le tableau II.7 liste ces espèces ainsi que leurs temps de rétention.

Tableau II.7 : Temps de rétention (en minute) des espèces légères.

Composé	Colonne Carbosphère	Colonne Haysep
O_2	3,2	-
CO	4,5	-
CO_2	17,7	-
CH_4	11,3	-
C_2H_2	22,9	-
C_2H_4	26,0	-
C_2H_6	29,1	-
C_3H_6	-	35,2
C_3H_8	-	37,6
a-C_3H_4 [1]	-	39,4
p-C_3H_4 [2]	-	40,7
C_4H_8	-	67,4
1,3- C_4H_6	-	68,7
n-C_4H_{10}	-	70,8
2- C_4H_6	-	72,7
1-C_5H_{10}	-	100,0
1-C_6H_{12}	-	129,0
CH_3OH	-	52,1
CH_3CHO	-	57,2
$\sum$ (C_3H_6O [3], C_3H_4O [4])	-	91,5

[1] **a-C_3H_4** : allène ; [2] **p-C_3H_4** : propyne ; [3]**C_3H_6O** : propanal ; [4]**C_3H_4O** : acroléine

III.2.1. Analyse en ligne

Une partie des produits gazeux a été analysée en ligne grâce à un chromatographe de type Shimadzu 2014 équipé d'une colonne remplie de type carbosphère, d'un détecteur catharomètre (TCD) permettant de d'analyser CO, CO_2 et O_2, et d'un détecteur FID pour l'analyse de CH_4 et des produits en C_2.

La figure II.13 présente un chromatogramme type obtenu lors d'une analyse des produits d'oxydation du n-décane à 950 K avec un détecteur FID.

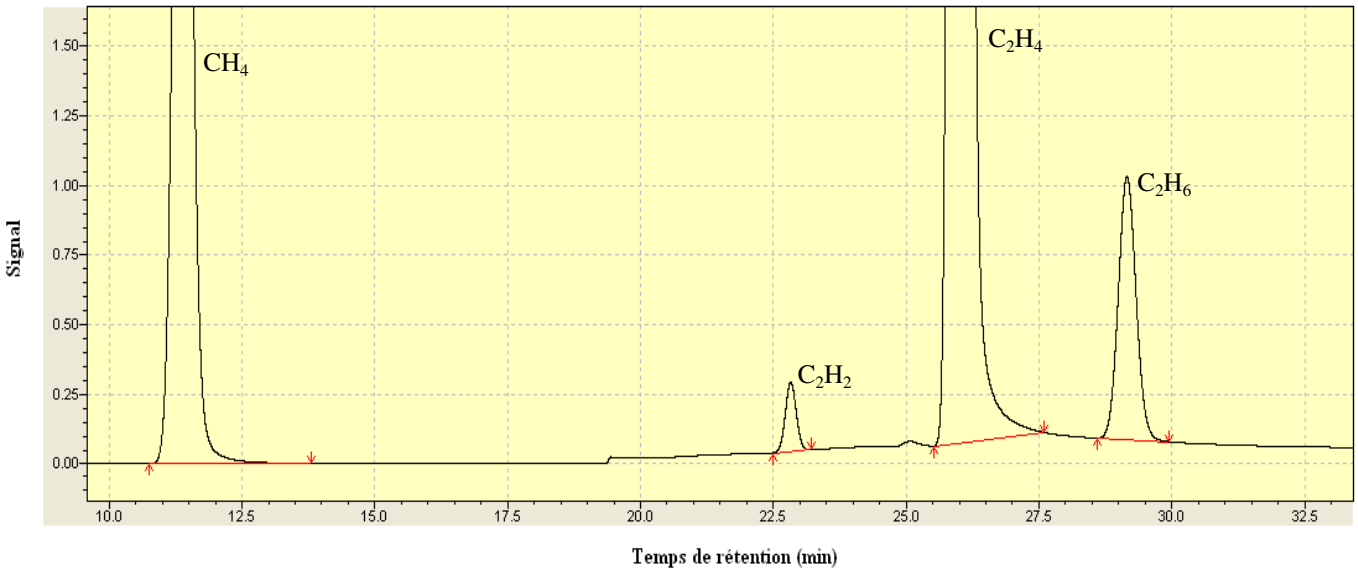


Figure II.13 : Chromatogramme de produits légers obtenus lors de l'oxydation du n-décane à 950 K (CPG-Shimadzu 2014, détecteur FID).

Sur la figure II.14 on distingue un chromatogramme obtenu pour la même analyse précédente (n-décane à 950 K) avec un détecteur type catharomètre (TCD).

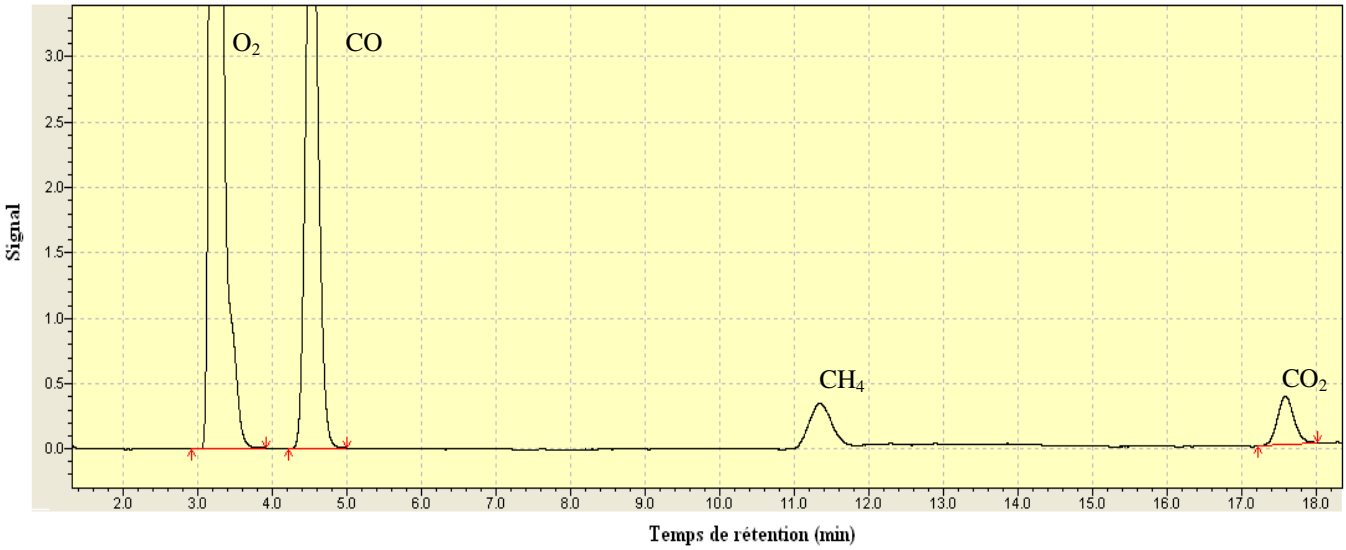


Figure II.14 : Chromatogramme de produits légers obtenus lors de l'oxydation du n-décane à 950 K (CPG-Shimadzu 2014, détecteur TCD).

Du fait de l'échelle choisie, les pics de certaines espèces figurant sur les chromatogrammes précédents n'apparaissent pas completement (bien qu'ils soient dans les domaines de linéarité des détecteurs respectifs).

Ces produits ont été étalonnés au moyen de bouteilles d'étalonnages. Il est important de réaliser l'étalonnage des produits en faisant varier la pression, au niveau de la boucle

d'échantillonnage, de manière à travailler dans les gammes de concentration des espèces formées.

III.2.2. Analyse en différé

Afin de doser les hydrocarbures possédant entre trois et cinq atomes de carbone, un chromatographe (Agilent 6820) muni d'une colonne remplie de type Haysep D et d'un détecteur FID a été utilisé.

Une ampoule chromatographique en pyrex a permis de récupérer le gaz en sortie du réacteur et de l'injecter dans le chromatographe.

Nous avons utilisé les coefficients de réponse déjà déterminés par Pousse (2009). La majorité de ces produits ont été quantifiés expérimentalement avec des bouteilles étalons, mais pour certains produits tels que le 1,2-butadienne la méthode du nombre de carbone effectif (*Tranchant, 1982*) a permis le calcul des coefficients de réponse.

Le chromatogramme de la figure II.15 est celui obtenu pour l'étude du n-décane à 950 K. Nous pouvons observer les divers produits analysés et leurs ordres de sortie de la colonne.

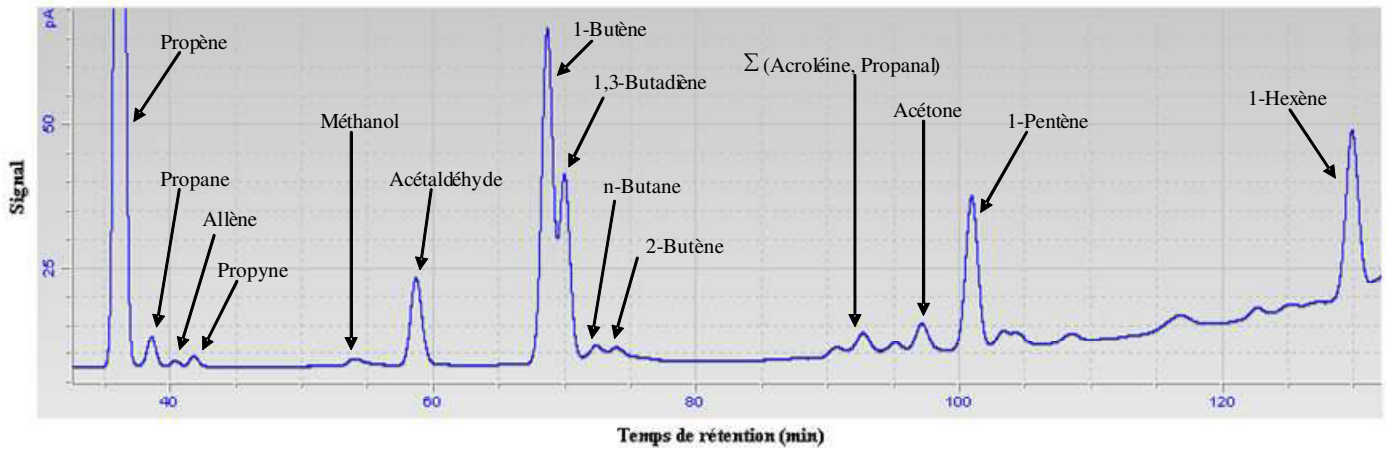
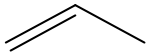
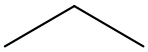
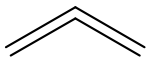
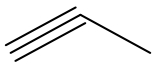
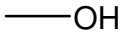
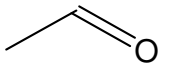
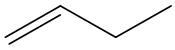
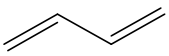
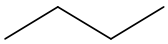
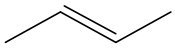
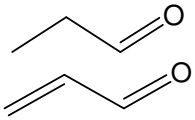
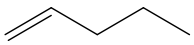


Figure II.15 : Chromatogramme de produits légers obtenu lors de l'oxydation du n-décane à 950 K (Agilent 6820, FID).

Il est à noter que les coefficients de réponse de ces différentes espèces sont regroupés dans le tableau II.8

Tableau II.8 : Coefficients de réponse des espèces C_3-C_6 et de quelques composés oxygénés.

Nom de la molécule	Formule développée	Formule brute	Coefficient d'étalonnage
Propène		C_3H_6	88 200
Propane		C_3H_8	74 900
Allène		a-C_3H_4	84 500
Propyne		y-C_3H_4	95 000
Méthanol		CH_4O	12 500
Acétaldéhyde		C_2H_4O	35 000
1-Butène		1-C_4H_8	100 000
1,3-Butadiène		1,3-C_4H_6	95 000
Normo-Butane		n-C_4H_{10}	94 000
2-Butène		2-C_4H_8	100 000
∑ (Propanal, acroléine)		C_3H_6O C_3H_4O	70 000
1-Pentene		C_5H_{10}	125 600
1-Hexene		C_6H_{12}	151 300

IV. Estimation de l'erreur sur les résultats expérimentaux

Les incertitudes sur les espèces analysées en ligne sont de ± 5 %, pour les autres espèces (>C_2) elles avoisinent les 10 %. Le bilan sur le carbone calculé entre l'entrée et la sortie du réacteur est de ± 10 % pour les conditions de haute température (≥ 1000 K) pour lesquelles la conversion était quasi-totale.

Sur les courbes présentées dans la suite de ce mémoire, les points de chaque condition ont été doublés, voire triplés, afin d'estimer expérimentalement la marge d'erreur. Dans l'ensemble, une bonne reproductibilité a été constatée bien qu'une plus grande incertitude apparaisse pour les composés dont les fractions molaires sont faibles, proches de la limite de détection.

Expérimentalement nous avons évalué la limite de détection du detecteur FID à environ 1 ppm et celle du TCD à 17 ppm. La limite de détection du CO_2 est plus élevée à cause du pic de l'eau qui s'étale sur sa zone d'élution ; nous l'avons estimée à environ 35 ppm.

Chapitre III

Etude de l'oxydation d'alcanes à longue chaîne

Bien que le gazole contienne 30 % (en masse) d'alcanes comportant entre 10 et 20 atomes de carbone (*Guibet, 1999*), il existe peu de données expérimentales sur leur oxydation comparé au cas des alcanes moins lourds ($C \leq 8$).

Notre choix s'est porté sur l'étude, en réacteur auto-agité par jets gazeux, de l'oxydation de deux alcanes lourds présents dans le gazole : le n-décane ($C_{10}H_{22}$, molécule modèle des paraffines présentes dans le gazole) et le n-hexadécane, ou cétane, ($C_{16}H_{34}$, molécule de référence pour l'estimation des indices de cétane). Le tableau III.1 donne leurs caractéristiques physico-chimiques. Une partie de résultats que j'ai obtenus a servi pour la validation des mécanismes cinétiques générés par la nouvelle version du logiciel Exgas dédiée aux alcanes lourds ($C \geq 10$; *Biet et al., 2008*).

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des alcanes étudiés (*Lefebvre, 1978 ; Guibet, 1999*).

Masse molaire (g/mole)	**d_4^{15} (liquide)** [1]	**Température d'ébullition à 1 atm (K)**	**Point éclair**[3] **(K)**	**Point d'inflammation**[4] **(K)**	**Indice de cétane**[5]	**P.C.I. à 25 °C (kcal/kg)** [6]
n-Décane ($C_{10}H_{22}$)						
142,29	0,734	447,1	319	483	76	10573
n-Hexadécane ($C_{16}H_{34}$)						
226,4	0,777	559,8 ; (291,1)[2]	408	474	100	10580

[1] Rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à 15 °C au poids du volume d'eau à 4 °C ;

[2] Température de fusion ;

[3] Température minimale à laquelle les vapeurs d'un liquide s'enflamment ;

[4] Température la plus basse à laquelle un liquide émet suffisamment de vapeurs pour former avec l'air ambiant un mélange inflammable dont la combustion une fois débutée puisse s'entretenir d'elle-même après retrait de la source d'allumage ;

[5] Evalue la capacité d'un carburant à s'auto-enflammer sur une échelle de 0 à 100 ;

[6] Energie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion de 1 kg d'hydrocarbure par l'oxygène ; elle est mesuré à 25 °C et exprimé en kcal.

I. Etude expérimentale de l'oxydation du n-décane en réacteur auto-agité par jets gazeux

Le premier alcane lourd étudié est le n-décane. Ce composé a ensuite été utilisé comme co-réactif pour l'oxydation du n-hexadécane. L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans l'annexe B.

I.1. Conditions opératoires

Nous avons choisi de faire varier la température sur un intervalle allant de 550 à 1100 K (incluant les zones de basse température, de coefficient négatif de température (CNT) et de haute température) tout en gardant fixe la concentration du réactif, la richesse, la pression au sein du réacteur et le temps de passage. Le tableau III.2 regroupe les conditions étudiées.

Tableau III.2 : Conditions opératoires de l'étude de l'oxydation du n-décane.

Hydrocarbure	HC (% mol.)	O_2 (% mol.)	He (% mol.)	φ	τ (s)	T (K)	P (kPa)
n-décane	0,23	3,568	96,202	1	1,5	550-1100	105

Le mélange alimentant le réacteur est constitué de n-décane, d'oxygène et d'hélium. Le n-décane est liquide à température ambiante, il a été fourni par Aldrich avec une pureté de 99 %, le comburant (oxygène) et le diluant (hélium) ont été fourni par Messer avec une pureté respective de 99,95 % et 99,995 %. L'analyse préalable du n-décane en chromatographie en phase gazeuse n'a révélée aucune impureté présente en quantité notable et susceptible d'interférer avec les produits de la réaction. Le mode opératoire et les techniques d'analyse utilisées sont décrits dans le chapitre II.

I.2. Réactifs et produits légers formés

La figure III.1 présente le profil du combustible (fractions molaire et conversion du n-décane) et du comburant (oxygène). Les profils montrent une zone de coefficient négatif de température prononcée, entre 600 et 800 K. Sur la figure III.1-b, la conversion du combustible varie entre 9,5 % à 550 K et 99,9 % à 1100 K en passant par un minimum après 750 K, à la fin de la zone du CNT, où la conversion est quasi nulle.

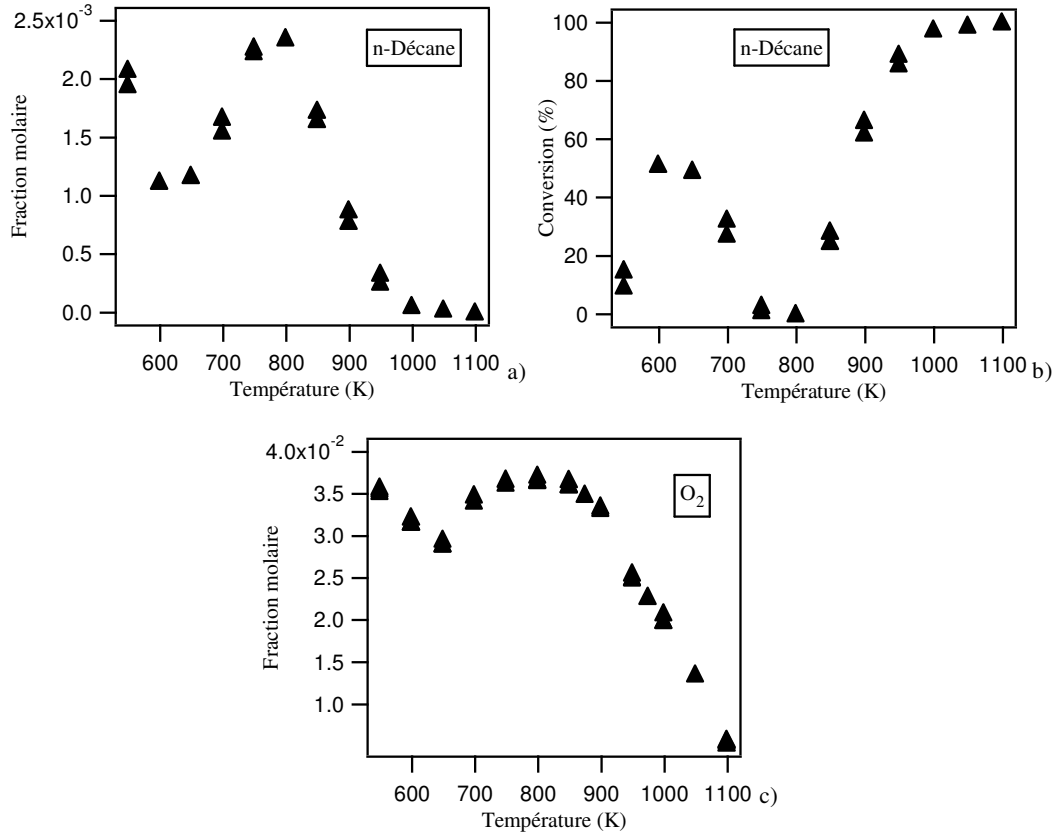


Figure III.1 : Profils des fractions molaires du n-décane et de l'oxygène et évolution de la conversion du n-décane en fonction de la température.

La figure III.2 illustre l'évolution des fractions molaires de CO et CO_2 en fonction de la température. Nous pouvons observer sur la figure III.2-a l'influence du coefficient négatif de température sur le profil de CO qui est formé en faibles quantités à basse température (atteignant un maximum à 650 K) et en quantités importantes à haute température affichant un maximum à 1050 K six fois plus important qu'à basse température. La figure III.2-b montre que CO_2 est formé exclusivement à haute température, à partir de 950 K, par oxydation de CO. En réalité, la formation de CO_2 est indécelable à basse température à cause de l'apparition du pic de l'eau sur le chromatogramme dans la zone d'élution du CO_2, augmentant ainsi la limite de détection du chromatographe pour ce dernier. CO et CO_2 sont les produits les plus abondants issus de l'oxydation du n-décane.

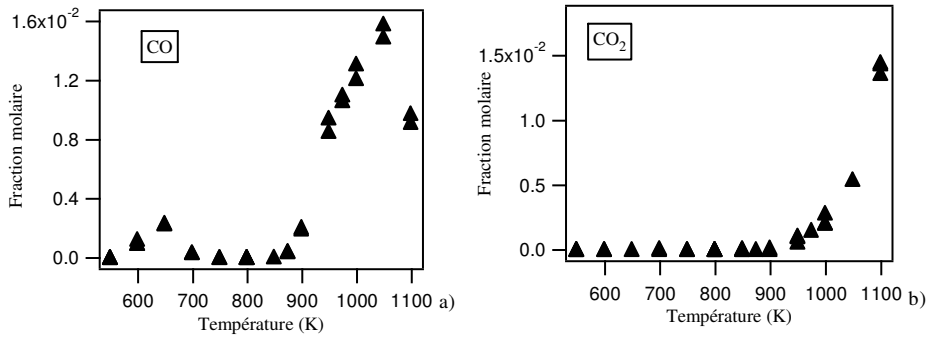


Figure III.2 : Profils des fractions molaires du monoxyde et dioxyde de carbone lors de l'oxydation du n-décane.

La figure III.3 présente le profil de CH_4 et des espèces en C_2. Nous pouvons observer que ces espèces intermédiaires sont formées exclusivement à haute température, excepté l'éthylène pour lequel des quantités de l'ordre de 300 ppm apparaissent au voisinage de 650 K. Parmi les trois composés en C_2, l'éthylène est le plus abondant.

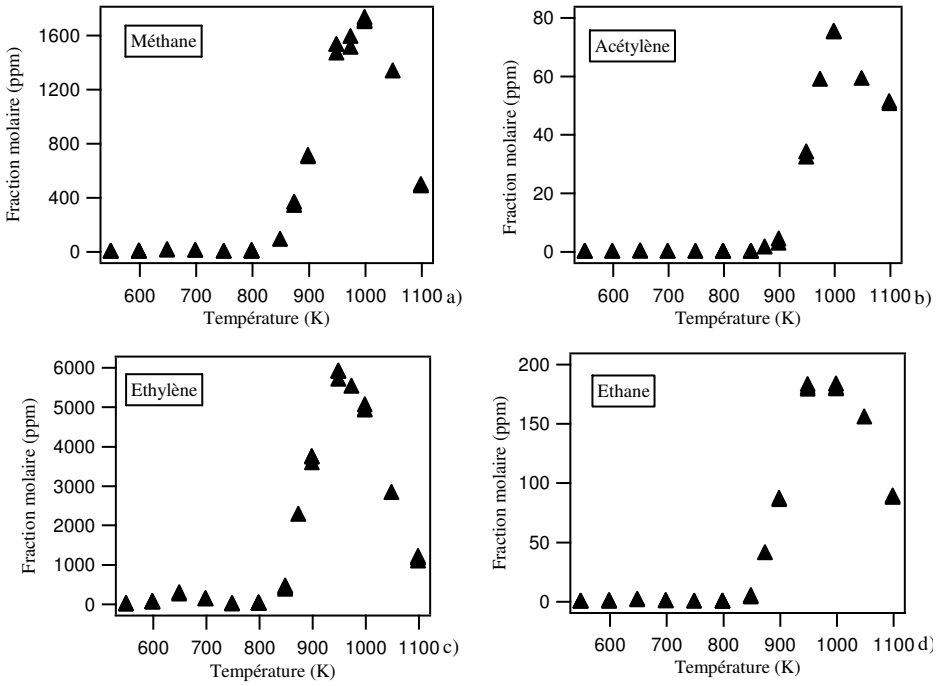


Figure III.3 : Profils des fractions molaires du méthane et des espèces en C_2 issus de l'oxydation du n-décane.

Quatre espèces en C_3 ont été observées, leurs profils sont présentés sur la figure III.4. Il s'agit du propane, du propène, de l'allène et du propyne. Le propène est l'espèce en C_3 majoritaire, elle est formée à basse et à haute température avec une concentration maximale à 650 et 950 K et un rapport de concentration entre les deux d'environ 6. Le propane est formé à haute température avec un maximum affiché à 1000 K, néanmoins une quantité de l'ordre de 1 ppm est observée au voisinage de 650 K. L'allène et le propyne sont formés, tous deux, uniquement à haute température, les quantités maximales sont observées à 950 K. Le profil de ces deux espèces montre que la concentration de propyne est deux fois plus élevée que celle d'allène pour toutes les températures étudiées. Enfin, contrairement au méthane et aux espèces en C_2, les espèces en C_3 ont tendance à être consommées presque totalement à 1100 K.

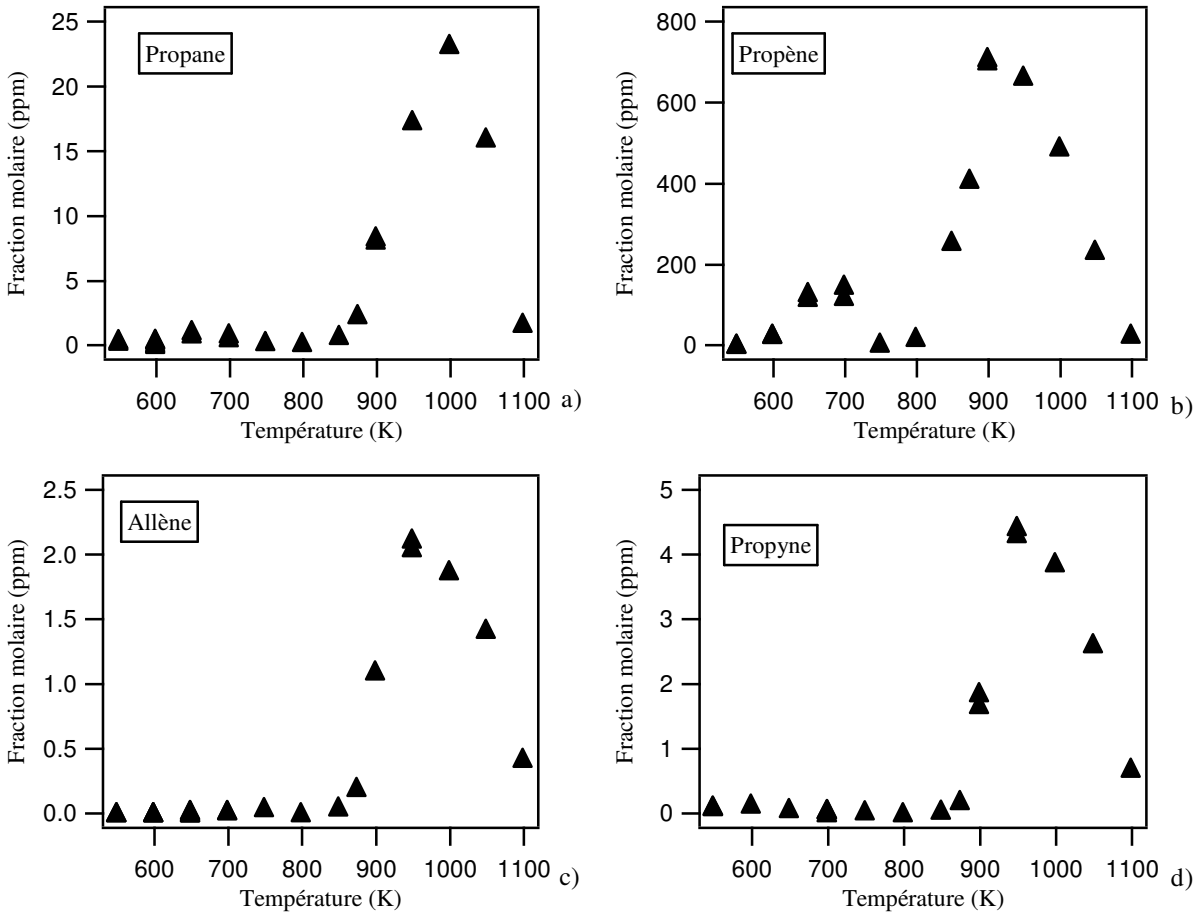


Figure III.4 : Profils des fractions molaires des espèces en C_3 formées lors de l'oxydation du n-décane.

La figure III.5 regroupe les profils des espèces en C_4. Ces espèces sont formées à basse et haute température, excepté le 1,3-butadiène qui n'est formé qu'à haute température. Les rapports des quantités maximales à haute et basse température sont d'environ 2,5 pour le butane, 4 pour le 1-butène et 3 pour le 2-butène. A 1100 K, toutes ces espèces intermédiaires sont consommées.

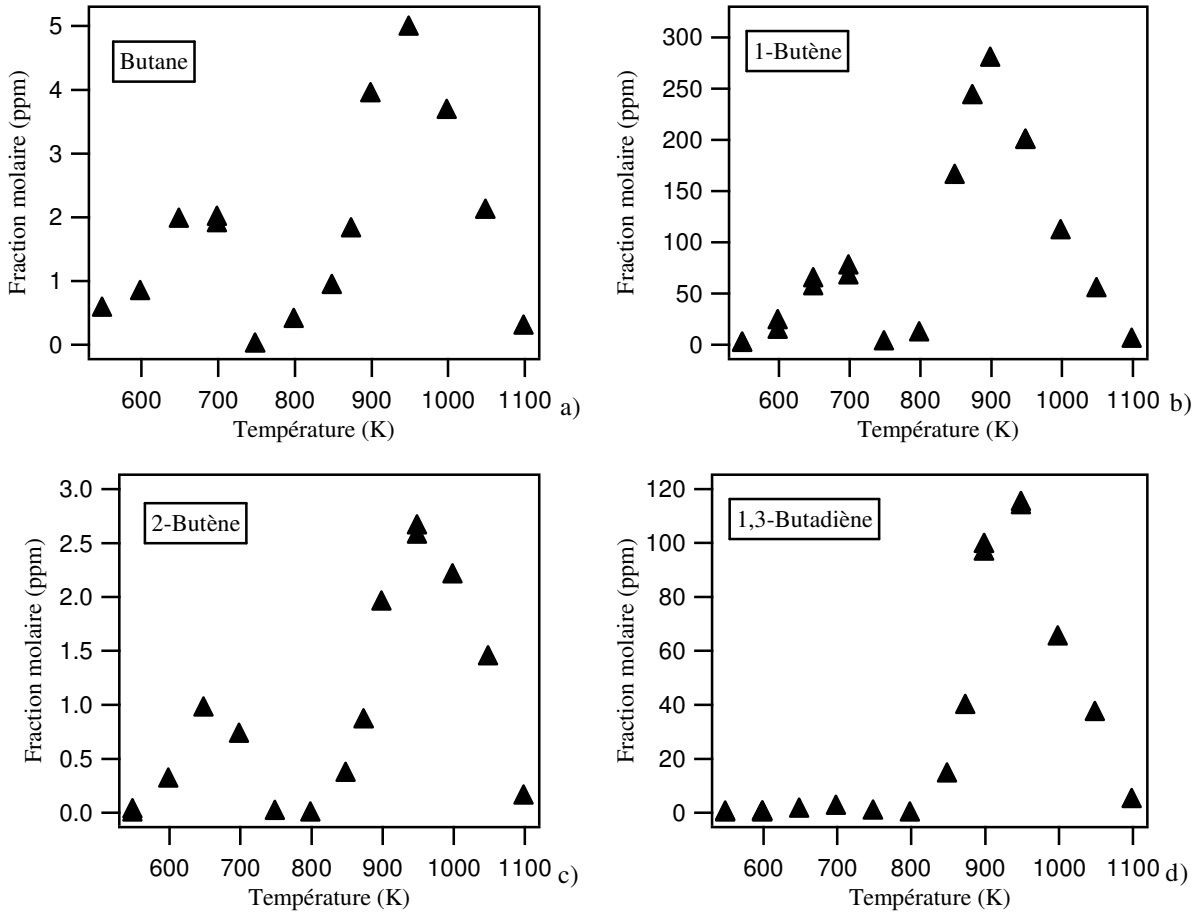


Figure III.5 : Profils des fractions molaires des espèces en C_4 produite lors de l'oxydation du n-décane.

La figure III.6 présente l'évolution de la fraction molaire des espèces oxygénées analysées en fonction de la température. Elles sont formées à basse et haute température pour des quantités pratiquement similaires. L'acétaldéhyde est l'espèce oxygénée la plus abondante. A 1100 K, ces espèces sont consommées presque totalement. Il est à noté que la colonne Haysep ne sépare pas le propanal (C_3H_6O) et l'acroléine (C_3H_4O).

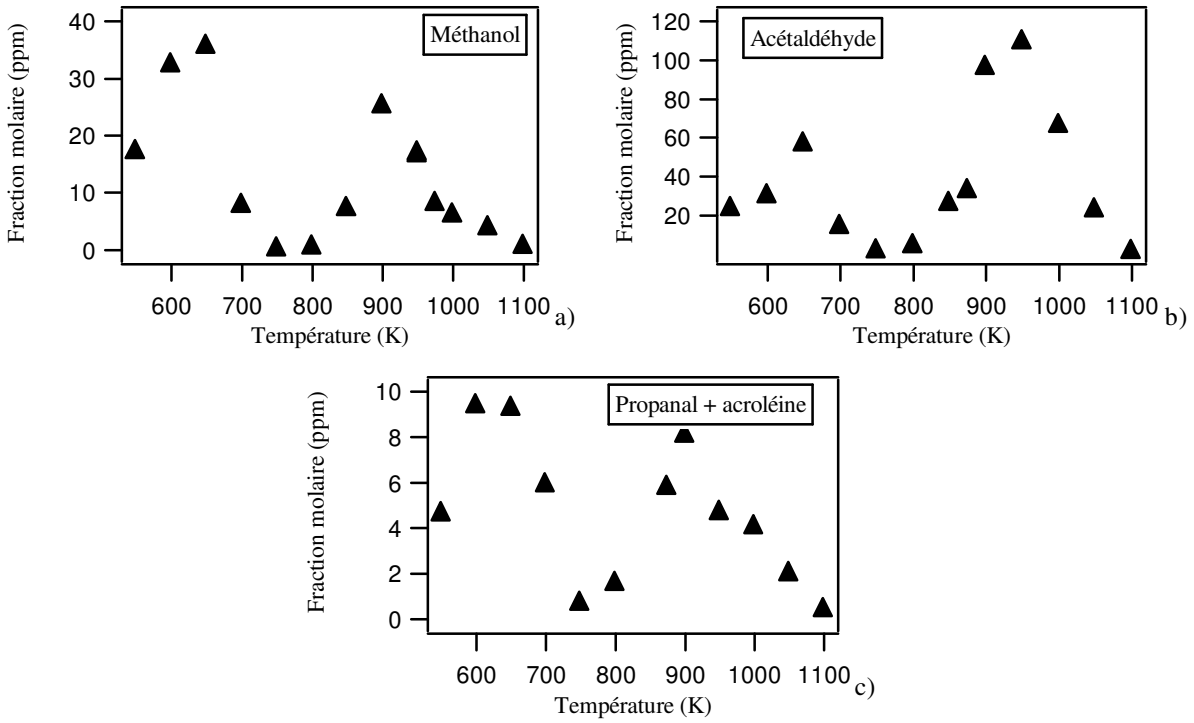


Figure III.6 : Profils des fractions molaires en fonction de la température des espèces oxygénées légères observées lors de l'oxydation du n-décane.

I.3. Produits lourds formés

La gamme de température étendue, incluant les basses, moyennes et hautes températures, a permis l'observation d'un nombre important de molécules comportant des fonctions chimiques variées. Ainsi il a été possible d'observer des alcènes, des cétones, des aldéhydes et des éthers cycliques avec différentes tailles de cycle.

I.3.1. Démarche suivie pour l'identification des produits lourds

A basse et moyenne températures (entre 500 et 1000 K), la formation de nombreuses molécules oxygénées caractéristiques a été observée ; il s'agit d'éthers cycliques, de décanones, du décanal et de l'octanal. La formation des différents isomères du décène a également été observée.

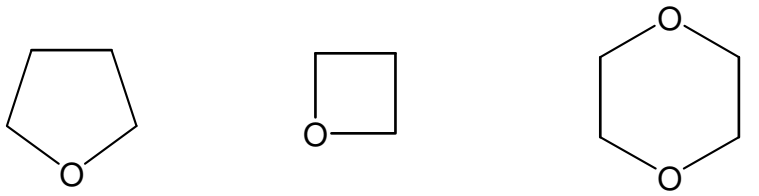
Comme les spectres de masse de la majorité des espèces oxygénées (les éthers cycliques) ne sont pas connus, l'identification a dû être réalisée grâce à l'interprétation des mécanismes de fragmentation de ces espèces en spectrométrie de masse par impact électronique.

I.3.1.1. Rappel sur la nomenclature des éthers cycliques

Les éthers cycliques sont des composés qui répondent à la définition générale des éthers : ils possèdent une séquence C-O-C, mais celle-ci est incorporée dans un cycle. Pour les nommer il faut préciser la présence de l'hétéroatome (l'oxygène) dans le cycle par l'usage du préfixe « oxa- ». Ensuite, la terminaison correspondant au nombre de carbones constituant le cycle est ajoutée (cf. tableau III.3). Lors de la fusion du préfixe et de la terminaison, il faut prendre soin de retirer le « a » qui fait l'union, par euphonie (pour éviter deux voyelles consécutives). Ainsi, pour un cycle saturé à six atomes contenant un oxygène, le préfixe oxa- et le suffixe –ane sont liés ce qui donne « oxane ». Quelques exemples sont présentés dans la figure III.7.

Tableau III.3 : Nomenclature des éthers cycliques (Johnson, 2003).

Grandeur du cycle (nombre de carbones)	Terminaison
3	-irane
4	-étane
5	-olane
6	-ane
7	-épane
8	-ocane
9	-onane
10	-écane



Oxolane Oxétane 1,4-Dioxane

Figure III.7 : Exemples de nomenclature des éthers cycliques.

I.3.1.2. Identification des espèces oxygénées

L'extrait de chromatogramme de la figure III.8 a été obtenu par analyse GC-MS d'un échantillon prélevé lors d'une expérience réalisée à une température de 650 K et un temps de passage de 1,5 s. On peut remarquer que certains composés possèdent des temps de rétention très proches et que les pics ne sont pas tous bien séparés. Par conséquent, quelques produits formés en faible quantité n'ont pas pu être identifiés. Les noms et les formules développées des espèces identifiées sont donnés dans le tableau III.4.

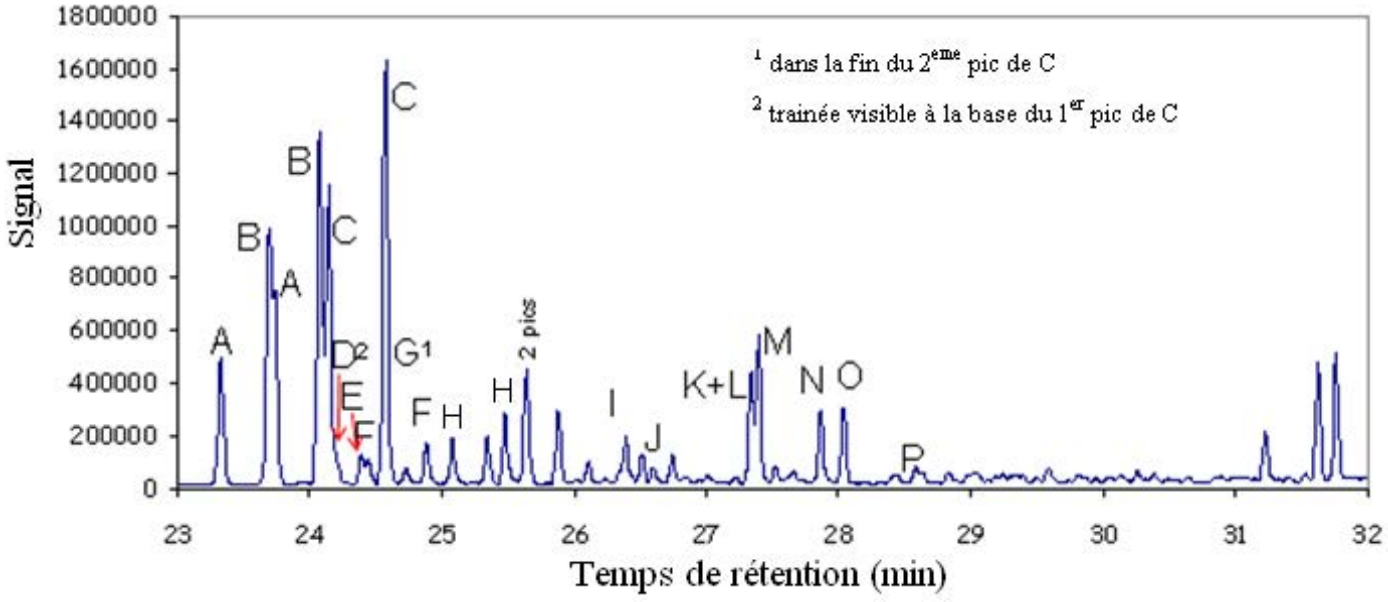


Figure III.8 : Chromatogramme des espèces oxygénées en C_{10} formées lors de l'oxydation du n-décane (T = 650 K, τ = 1.5 s, P = 790 Torr). Les molécules correspondant aux pics sont listées dans le tableau III.4.

Les pics A, B, C et M correspondent aux quatre éthers cycliques en C_{10} possédant un cycle à 5 atomes (4 atomes de carbone et un atome d'oxygène). Les pics D, G et J correspondent aux trois éthers cycliques en C_{10} possédant un cycle à 6 atomes. Enfin les pics E, F, H et I correspondent aux quatre éthers cycliques en C_{10} possédant un cycle à 4 atomes.

Il est intéressant de constater que la plupart de ces espèces apparaissent deux fois sur le chromatogramme de la figure III.8. Il s'agit d'isomères de conformation : la forme cis et la forme trans qui n'existent pas pour les éthers cycliques possédant un seul groupe alkyle (comme le 2-hexyl-oxolane par exemple).

Il est également intéressant de constater que, parmi ces espèces, les éthers cycliques possédant un cycle à 5 atomes sont ceux formés en plus grande quantité. Viennent ensuite ceux avec un cycle à 4 atomes, puis ceux avec un cycle à 6 atomes. Aucun éther cyclique avec un cycle à 3 atomes (oxirane) n'a été identifié lors de cette étude. Le spectre de masse de l'octyl-oxirane est disponible sur la base NIST et aucun pic du chromatogramme de la figure III.8 ne semble correspondre.

Tableau III.4 : Liste des espèces oxygénées en C_{10} identifiées.

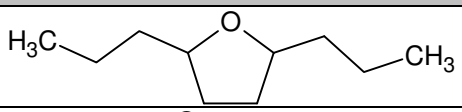
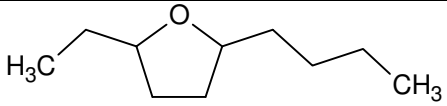
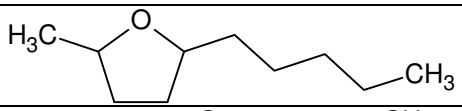
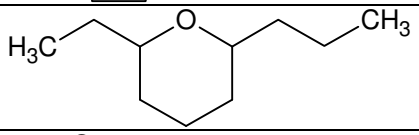
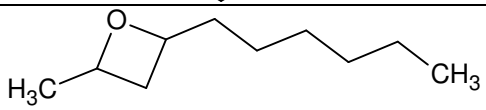
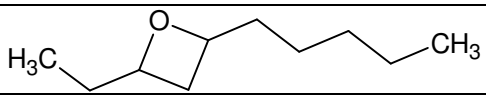
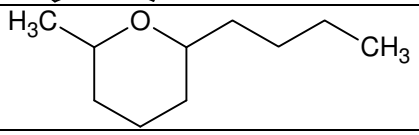
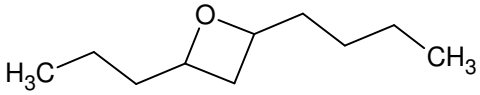
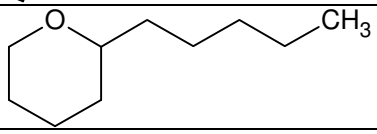
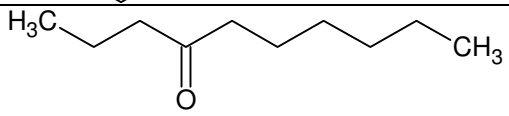
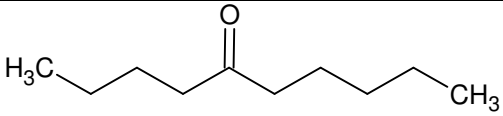
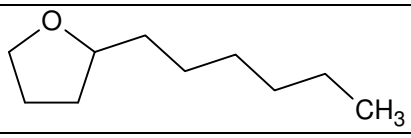
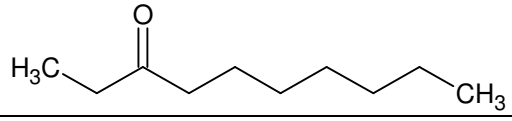
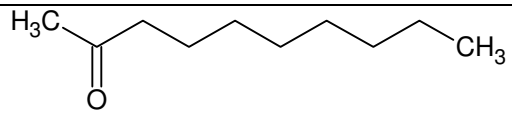
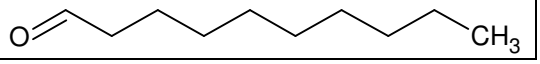
Désignation du pic sur la figure III.7	**Nom de l'espèce**	**Formule développée**
A	2,5-dipropyl-oxolane	
B	2-éthyl,5-butyl-oxolane	
C	2-méthyl, 5-pentyl-oxolane	
D	2-éthyl,6-propyl-oxane	
E	2-méthyl, 5-hexyl-oxétane	
F	2-éthyl,5-pentyl-oxétane	
G	2-méthyl,6-butyl-oxane	
H	2-propyl,5-butyl-oxétane	
I	2-heptyl-oxétane	
J	2-pentyl-oxane	
K	4-décanone	
L	5-décanone	
M	2-hexyl-oxolane	

Tableau III.4 : Liste des espèces oxygénées en C_{10} identifiées (suite).

Désignation du pic sur la figure III.8	Nom de l'espèce	Formule développée
N	3-décanone	
O	2-décanone	
P	décanal	

Le spectre de masse du 2,5-dipropyl-tétrahydofurane se trouve dans la base NIST. Il correspond bien au spectre de masse des deux pics A de la figure III.8. La formation des éthers cycliques avec un cycle à 5 atomes a également été observée lors de l'étude de l'oxydation du n-décane en machine à compression rapide par l'équipe du Professeur Minetti. Nos conclusions concernant l'identification de ces espèces rejoignent totalement celles de l'équipe du PC2A de Lille.

Les pics K, L, N et P sur le chromatogramme de la figure III.8 correspondent respectivement aux 4-, 5-, 3-, et 2-décanones. Le très petit pic P correspond au décanal. Les spectres de masse de ces espèces oxygénées sont disponibles et leur identification a été assez facile. Il est à noter que les temps de rétention de la 4- et de la 5-décanone sont très proches et que les pics ne sont pas bien séparés.

Il est à noter que les éthers cycliques, les cétones et le décanal identifiés, possèdent tous la même masse molaire de 156 $g.mol^{-1}$.

- Mécanismes de fragmentation des éthers cycliques au sein d'un spectromètre de masse à impact électronique

L'identification des éthers cycliques a été possible grâce à la compréhension des mécanismes de leur fragmentation lors de leur ionisation par impact électronique. La figure III.9 illustre ces règles de fragmentation qui ont été déduites de celles appliquées aux espèces oxygénées, telles que les cétones (*De Hoffmann et al., 1994*). L'ionisation d'un éther cyclique conduit à la formation d'un ion à charge positive comportant un point radicalaire situé sur l'atome d'oxygène. Cet ion-radical peut se décomposer par β-scission en deux fragments chargés positivement. Il est à noter que la β-scission ne se produit pas lorsque R_1 ou R_2 est un groupe méthyle ou un atome d'hydrogène (les énergies de liaison avec le cycle sont plus élevées).

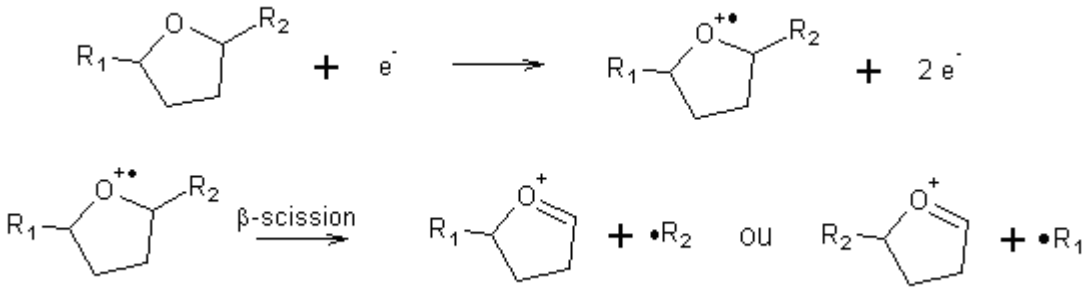
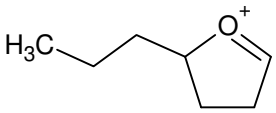
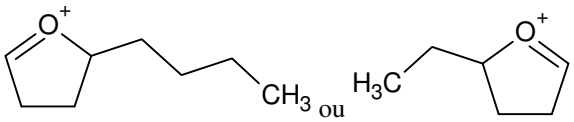
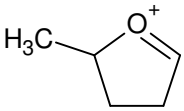
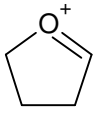


Figure III.9 : Règles de fragmentation des éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle au sein d'un spectromètre de masse à impact électronique.

Le tableau III.5 regroupe les fragments prévus issus des éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle (éthers cycliques A, B, C et M, tableau III.4) ; les spectres de masse obtenus sont en accord avec les règles énoncées plus haut, du fait de la présence des pics caractéristiques des éthers cycliques analysés. Les spectres de masse des différents éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle sont présentés dans l'annexe C.

Tableau III.5 : Fragments prévus lors de l'analyse des spectres de masse des éthers cycliques en C_{10} oxolane.

Ether cyclique	**Fragments obtenus suivant les règles présentées dans la figure III.9**	**Commentaires**
2,5-dipropyl-oxolane		Molécule symétrique, un fragment principal attendu (113 g.mol^{-1})
2-ethyl,5-butyl-oxolane		Deux fragments attendus (99 et 127 g.mol^{-1})
2-methyl,5-pentyl-oxolane		Un fragment principal attendu (85 g.mol^{-1})
2-hexyl-oxolane		Un fragment principal attendu (71 g.mol^{-1})

Etant donné que le spectre de masse du 2,5-dipropyl-oxolane était disponible dans la base de données "NBS75K", la règle de fragmentation a pu être vérifiée. La figure III.10 présente le spectre de masse du 2-éthyl,5-butyl-oxolane obtenu expérimentalement ; on peut distinguer deux pics correspondants aux deux principaux fragments (99 et 127 g.mol^{-1}). On peut observer aussi deux grands pics de masse 81 et 109 pouvant correspondre à une seconde fragmentation des deux principaux pics avec une perte d'un fragment de 18 g.mol^{-1}. Le

mécanisme conduisant aux deux seconds fragments n'a pas pu être déterminé mais correspondrait à la perte d'une molécule d'eau. Il est à noter que le spectromètre de masse du laboratoire ne permet pas de distinguer entre les isomères cis et trans.

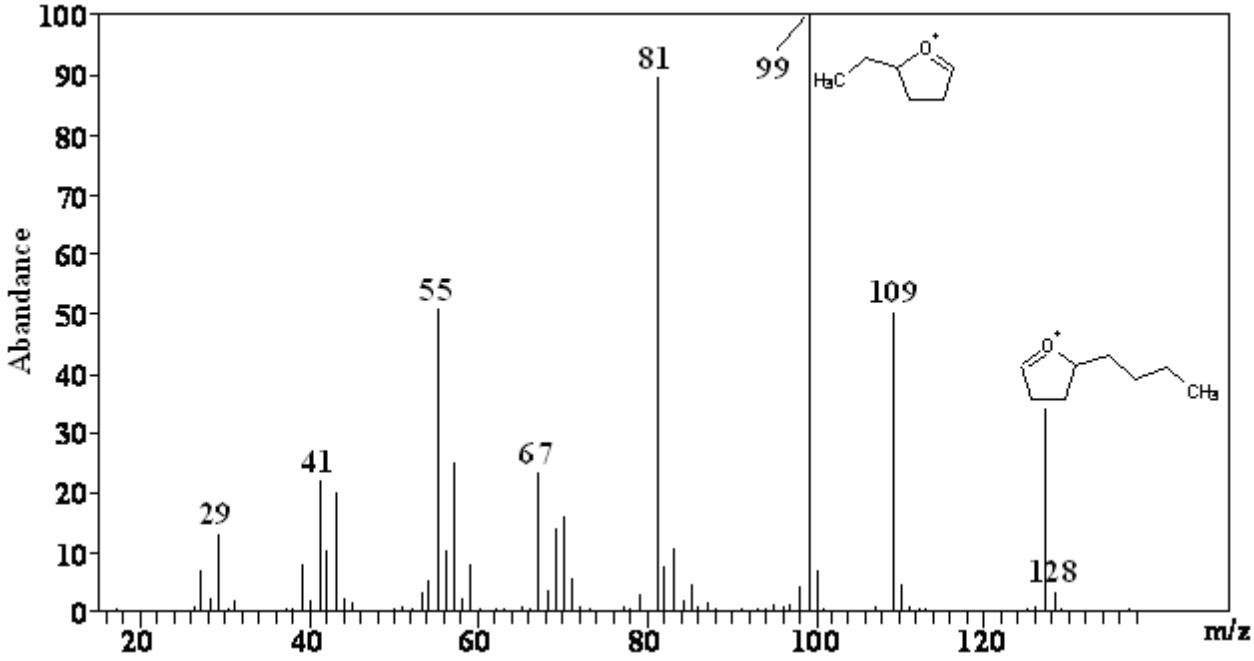


Figure III.10 : Spectre de masse du 2-éthyl,5-butyl-oxolane.

I.3.1.3. Identification des isomères du décène

La formation d'oléfines en C_{10} a été observée. Les pics correspondant à ces oléfines sont très proches du pic de n-décane (cf. figure III.11). L'oléfine formée en quantité la plus importante est le 1-décène. Quatre autres isomères ont été identifiés : le 4-décène (Z), le 3-décène (E), le 2-décène (E) et le 2-décène (Z). Les formules développées de ces espèces sont donnés dans le tableau III.6.

On peut constater qu'il a été possible d'identifier les deux isomères de conformation du 2-décène. Par contre nous n'avons pu identifier qu'un seul des deux isomères de conformation possibles pour le 3-décène et le 4-décène et aucun isomère du 5-décène n'a été détecté. Il est possible que les espèces non détectées ne soient pas formées ou que les pics correspondants soient masqués par d'autres de taille plus importante, notamment celui du n-décane.

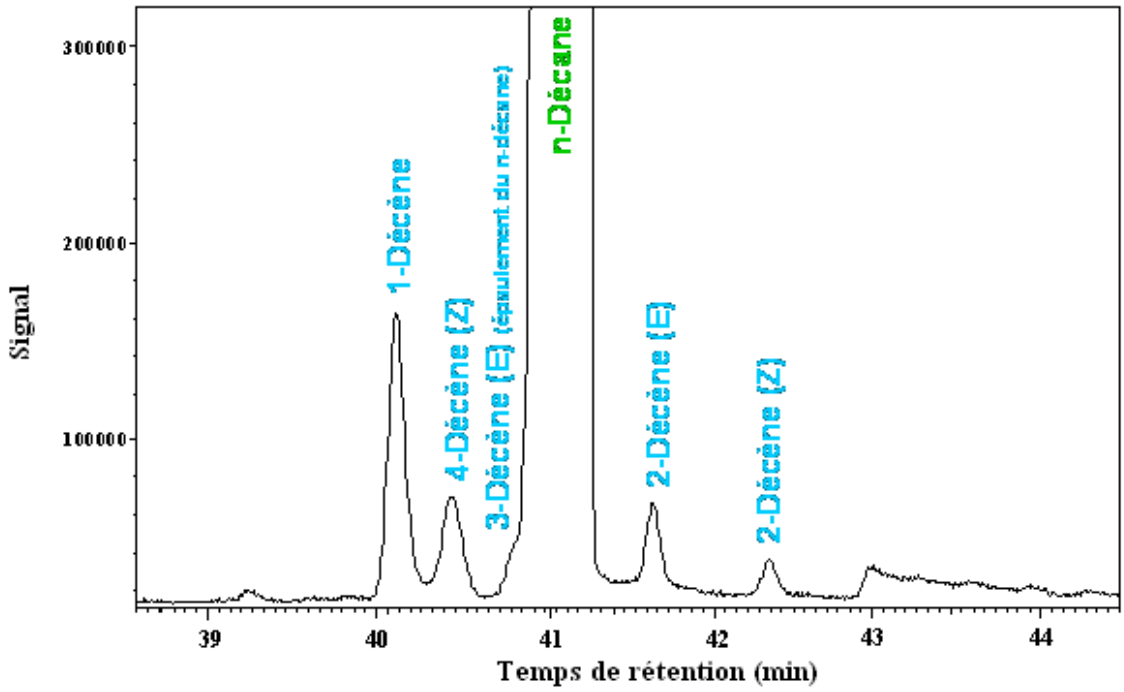
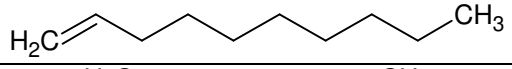
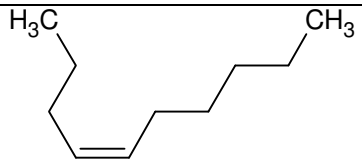
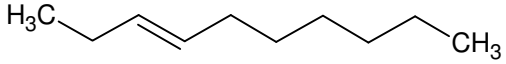
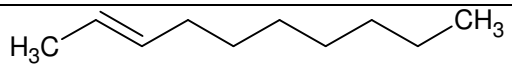
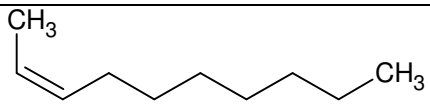


Figure III.11 : Chromatogramme des espèces non oxygénées en C_{10} obtenu lors de l'oxydation du n-décane (T = 950 K, τ = 1,5 s, P = 790 Torr).

Ces espèces ont également été détectées par l'équipe de Lille lors de l'étude de l'oxydation du n-décane en machine à compression rapide et nos conclusions sont identiques à celles de cette équipe (*Crochet, 2008*).

Tableau III.6 : Liste des oléfines en C_{10} identifiées.

Nom de l'espèce	Formule développée
1-décène	
4-décène (Z)	
3-décène (E)	
2-décène (E)	
2-décène (Z)	

I.3.2. Quantification des produits lourds et profils obtenus

Le tableau III.7 regroupe les espèces lourdes quantifiées lors de l'oxydation du n-décane ainsi que les informations relatives à leurs quantifications. Il a été intéressent de comparer le coefficient de réponse dont le calcul est basé sur le n-octane comme molécule de référence avec celui dont le calcul est basé sur une autre molécule se rapprochant des caractéristiques de l'espèce à quantifier. Ainsi, nous avons pu vérifier les coefficients de réponse obtenus.

A l'exception de l'octanal, un très bon accord entre les coefficients de réponse déterminés par l'étalonnage directe et par la méthode du carbone effectif est observé.

Nous pouvons constater que le n-octane peut être utilisé comme molécule de référence pour la majorité des espèces.

Tableau III.7 : Coefficients de réponse des molécules formées lors de l'oxydation du n-décane.

Molécule	Formule brute	M (g/mole)	ECN	$C_{r,Ref}$ (a)	$C_{r,i,1}$ (b)	$C_{r,i,2}$ (c)	Référence pour le calcul de $C_{r,i,2}$
n-Octane (étalon)	C_8H_{18}	114,00	8,00	1,00	1,00	-	-
n-Décane	$C_{10}H_{22}$	142,00	10,00	0,80	0,80	-	-
1-Hexène	C_6H_{12}	84,00	5,9	-	1,36	1,37	1-Décène
1-Heptène	C_7H_{14}	98,00	6,90	-	1,16	1,17	1-Décène
1-Octène	C_8H_{16}	112,00	7,90	-	1,01	1,02	1-Décène
1-Nonène	C_9H_{18}	126,00	8,90	-	0,90	0,91	1-Décène
1-Décène	$C_{10}H_{20}$	140,00	9,90	0,82	0,81	-	-
Décènes (2-, 3-, 4-)	$C_{10}H_{20}$	140,00	9,90	-	0,81	0,82	1-Décène
Ethers cycliques	$C_{10}H_{20}O$	156,00	9,00	-	0,89	0,89	n-Décane
3-Décanone	$C_{10}H_{20}O$	156,00	9,00	0,89	0,89	-	-
Décanones (2-, 4-, 5-)	$C_{10}H_{20}O$	156,00	9,00	-	0,89	0,89	3-Décanone
Décanal	$C_{10}H_{20}O$	156,00	9,00	0,93	0,89	-	-
Octanal	$C_8H_{16}O$	128,00	7,00	1,25	1,14	-	-

(a) coefficient de réponse déterminé expérimentalement
(b) coefficient de réponse calculé (le n-octane prit comme molécule de référence)
(c) coefficient de réponse calculé (une molécule différente du n-octane est prise comme référence)

La figure III.12 présente les profils des oléfines allant du 1-pentène jusqu'aux différents isomères du décène formées lors de l'oxydation du n-décane.

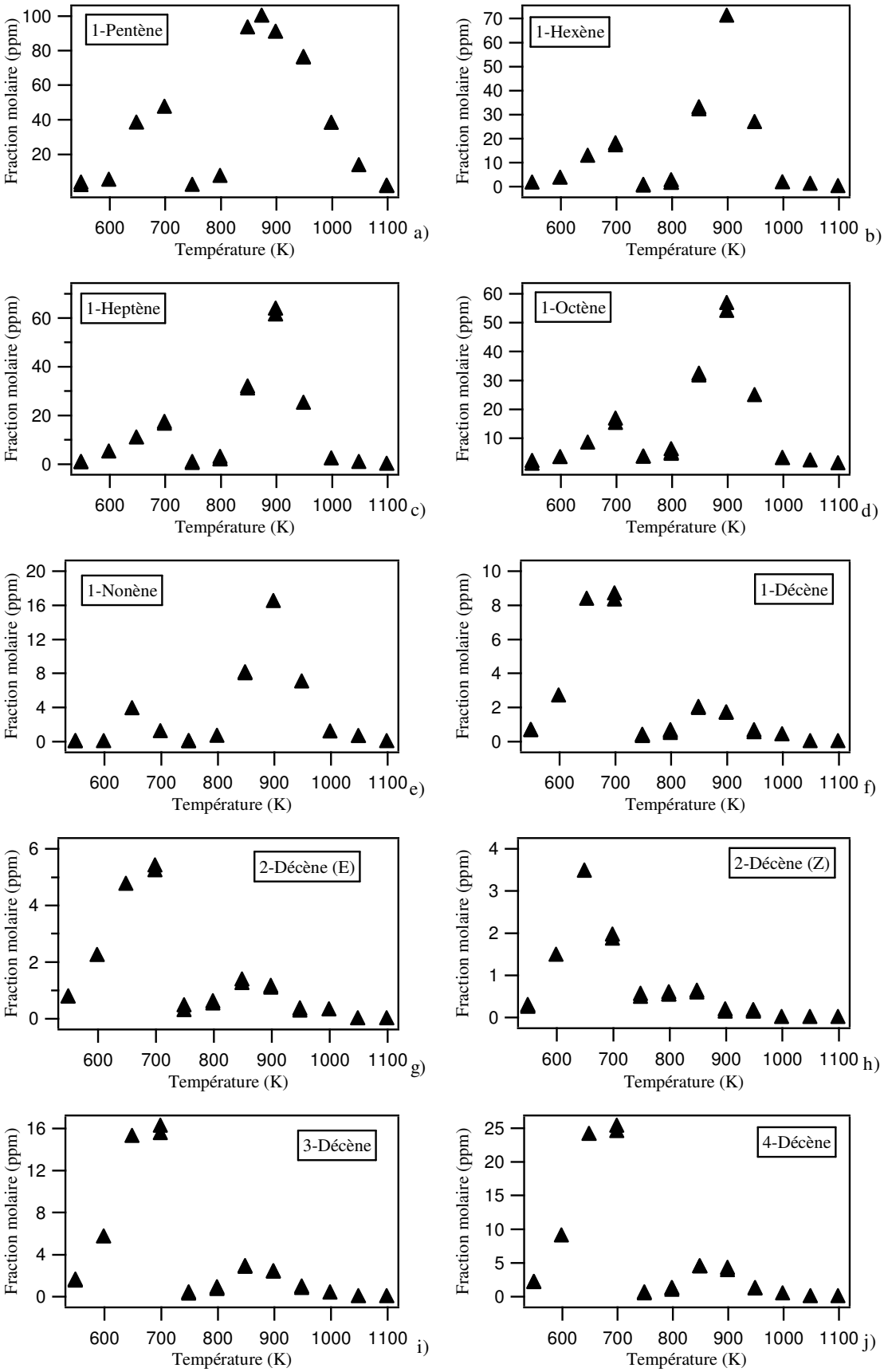


Figure III.12 : Profils des fractions molaires des oléfines formées durant l'oxydation du n-décane.

Les isomères du décène sont formés en quantités plus élevées à basse température (avec en moyenne un rapport de 5 entre les concentrations maximales à basse et haute température). Ceci peut être expliqué par l'oxydation du radical n-décyle, formé par la métathèse du n-décane, suivant la réaction III.1.

$$C_{10}H_{21} + O_2 \longrightarrow C_{10}H_{20} + HO_2 \qquad \text{(III.1)}$$

Contrairement aux décènes, les oléfines de plus petites tailles (du 1-pentène au 1-nonène) sont formés majoritairement à haute température par β-scission de la liaison C-C du radical n-decyle.

La figure III.13 présente les profils des espèces oxygénées produites lors de l'oxydation du n-décane. Toutes les molécules sont formées majoritairement à basse température par oxydation du n-décane. Il en résulte des espèces comportant différentes fonctions chimiques (éthers cycliques, cétones et aldéhydes) avec une masse molaire égale à 156 g/mole (excepté pour l'octanal pour lequel M = 128 g/mole).

Le 2-hexyl-oxolane est produit en quantités inférieures aux quantités des autres éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle (cf. figure III.8, éther M). Toutes les décanones qui peuvent être formées ont été observés ; la 4- et 5-décanone ont le même temps de rétention et la 2- et 3- décanone sont produites à des concentrations similaires (cf. figure III.8). Sur les figures III.13-e et III.13-f apparaissent respectivement le profil du décanal et de l'octanal. On constate que la concentration de l'octanal est environ six fois plus importante que celle du décanal. Le rapport de la quantité maximale à basse et haute température est de 4 pour l'octanal et d'environ 3,5 pour le décanal.

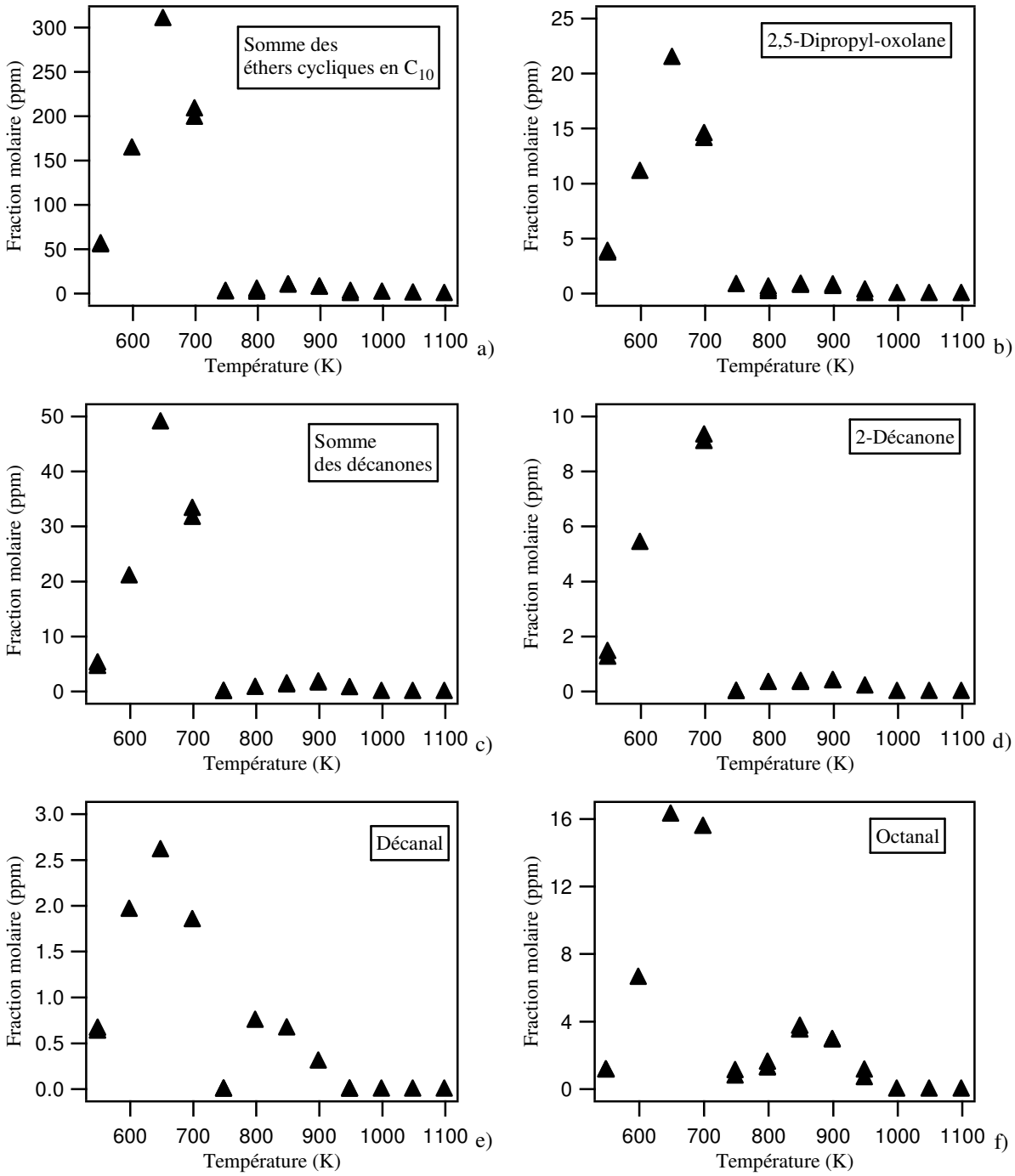


Figure III.13 : Profils des fractions molaires des espèces oxygénées formées par l'oxydation du n-décane.

II. Etude expérimentale de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane en réacteur auto-agité par jets gazeux

Le second alcane lourd retenu pour cette étude est le n-hexadécane ($C_{16}H_{34}$). Il a été étudié en mélange dans le n-décane avec un rapport entre la fraction molaire de n-décane et celle de n-hexadécane de 0,35. L'annexe B regroupe les résultats de cette étude.

II.1. Conditions opératoires

Cette étude a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que l'étude de l'oxydation du n-décane pur, avec un nombre d'atomes de carbone du mélange gardé constant. Les conditions expérimentales de cette étude sont rassemblées dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Conditions opératoires de l'étude d'oxydation du mélange n-hexadécane/ n-décane.

Hydrocarbure	HC (% mol.)	O_2 (% mol.)	He (% mol.)	φ	τ (s)	T (K)	P (kPa)
n-hexadécane/ n-décane (26 / 74 % mol.)	0,20	3,568	96,232	1	1,5	550-1050	105

Le n-hexadécane est liquide à température ambiante, il est fourni par Aldrich avec une pureté de 99 %. Le n-décane, le dioxygène et l'hélium utilisés ont les mêmes puretés que celles de l'étude précédente.

II.2. Réactifs et espèces légères formées

Les mêmes espèces légères que celles formées lors de l'oxydation du n-décane pur ont été observées durant l'étude de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane en réacteur auto-agité par jets gazeux.

La figure III.14 présente le profil des fractions molaires et de la conversion du n-hexadécane et du n-décane ainsi que l'évolution de la fraction molaire de l'oxygène en fonction de la température. Les profils des trois réactifs affichent une zone de CNT entre 650 et 800 K, similaire à celle observée dans l'étude précédente. La conversion du n-hexadécane varie entre 7,5 % à 550 K et 96,5 % à 1050 K en passant par un minimum à 800 K d'environ 15 %.

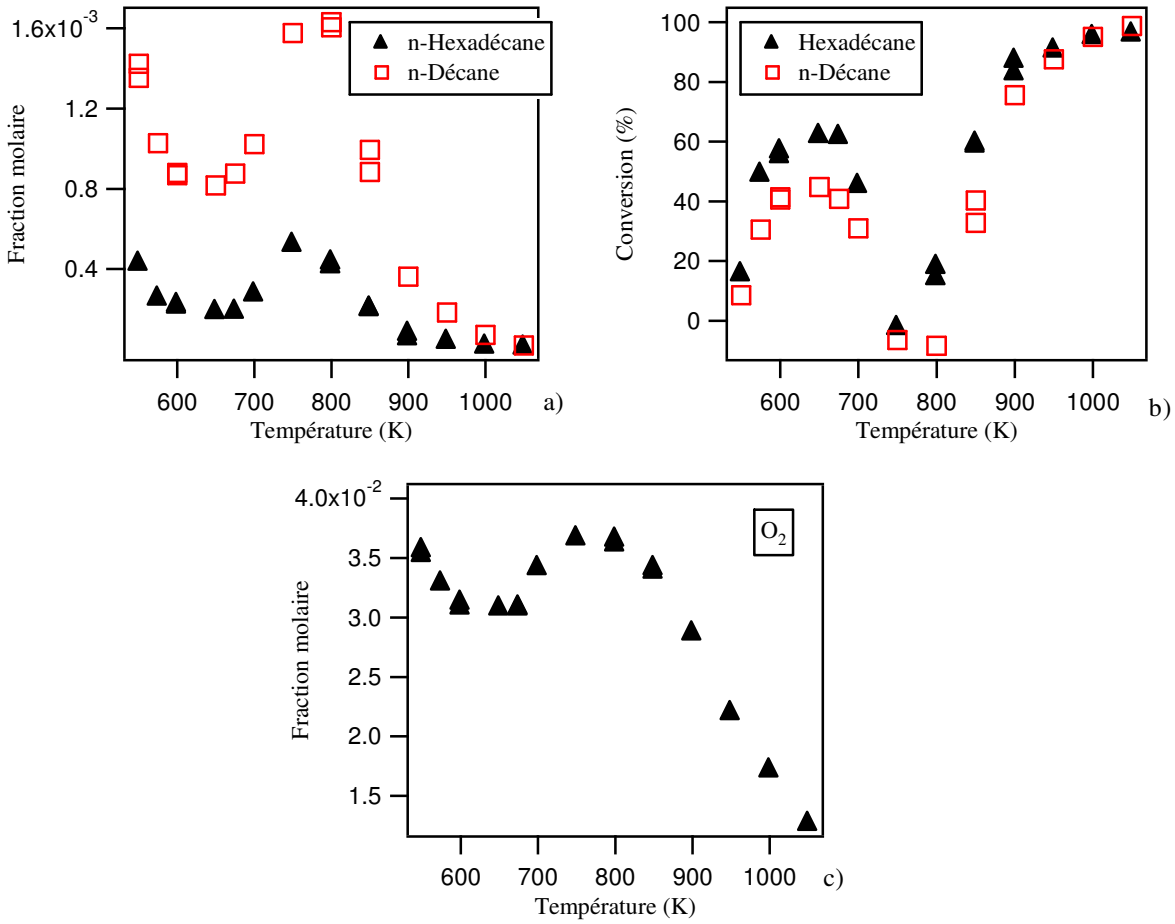


Figure III.14 : Profils des fractions molaires et de la conversion du n-hexadécane et du n-décane et évolution de la fraction molaire de l'oxygène.

La figure III.15 illustre les profils du monoxyde et du dioxyde de carbone, produits majoritaires de l'oxydation du mélange. Les deux produits sont formés principalement à haute température, toutefois de faibles quantités de CO apparaissent à basse température. Le rapport des quantités maximales à haute et basse température est d'environ 6.

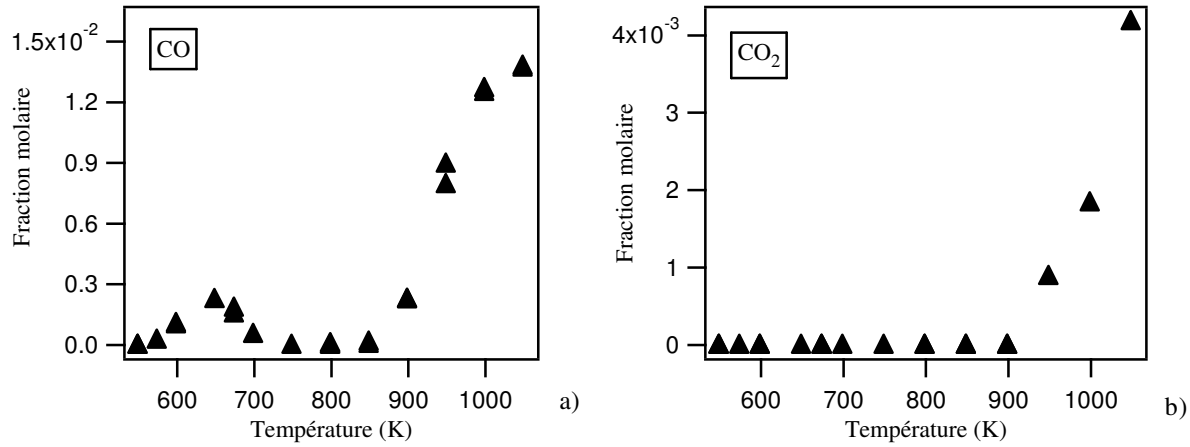


Figure III.15 : Profils des fractions molaires du monoxyde et du dioxyde de carbone formés lors de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane.

La figure III.16 regroupe le profil de CH_4 et des espèces en C_2. Toutes ces espèces sont formées majoritairement à haute température. La figure III.16-c fait apparaître que l'éthylène est le produit le plus abondant.

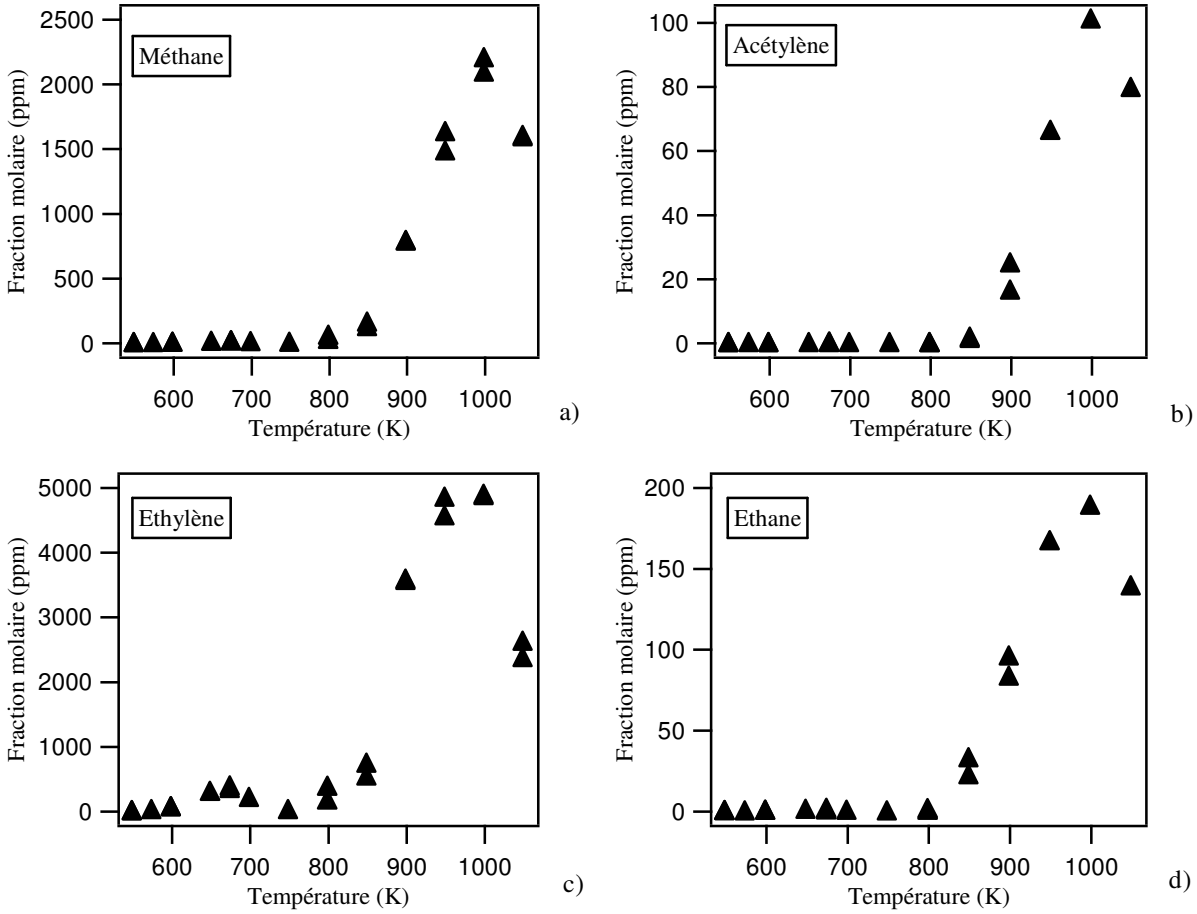


Figure III.16 : Profils des fractions molaires du méthane et des espèces en C_2 produits lors de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane.

Les profils des espèces en C_3 sont rassemblés sur la figure III.17. On peut observer qu'elles sont produites principalement à haute température et que le propène est l'espèce formée majoritairement. Les figures III.17-c et -d montrent que les fractions molaires du propyne sont deux fois plus élevées que celles de l'allène. A 1100 K, la consommation de ces espèces est presque totale.

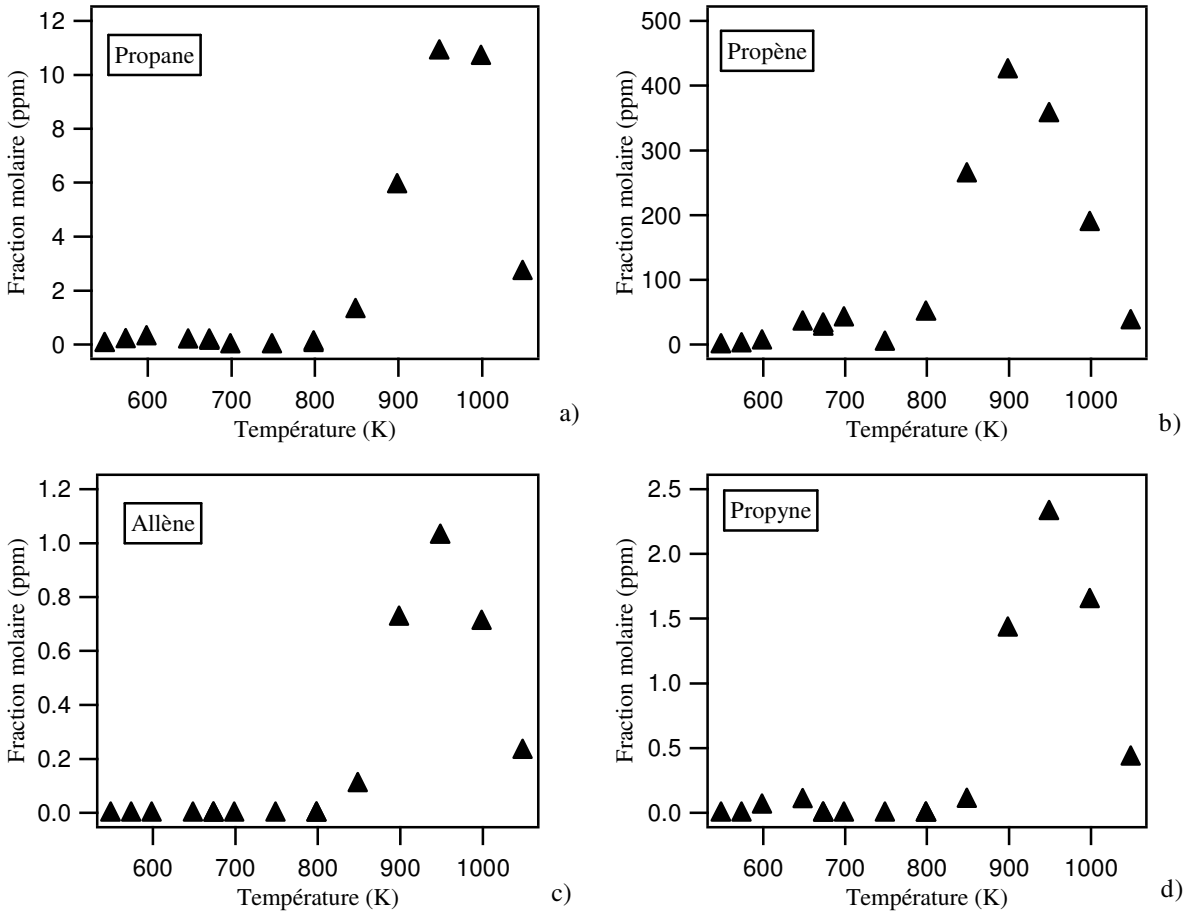


Figure III.17 : Profils des fractions molaires des espèces en C_3 produites lors de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane.

La figure III.18 présente les profils des espèces en C_4. Elles sont formées à basse et haute température à l'exception du 1,3-butadiène qui n'est formé qu'à haute température. Les rapports de la quantité maximale à haute et basse température sont d'environ 6 pour le 1-butène et le butane et de 5 pour le 2-butène. A 1100 K, toutes ces espèces intermédiaires sont presque totalement consommées.

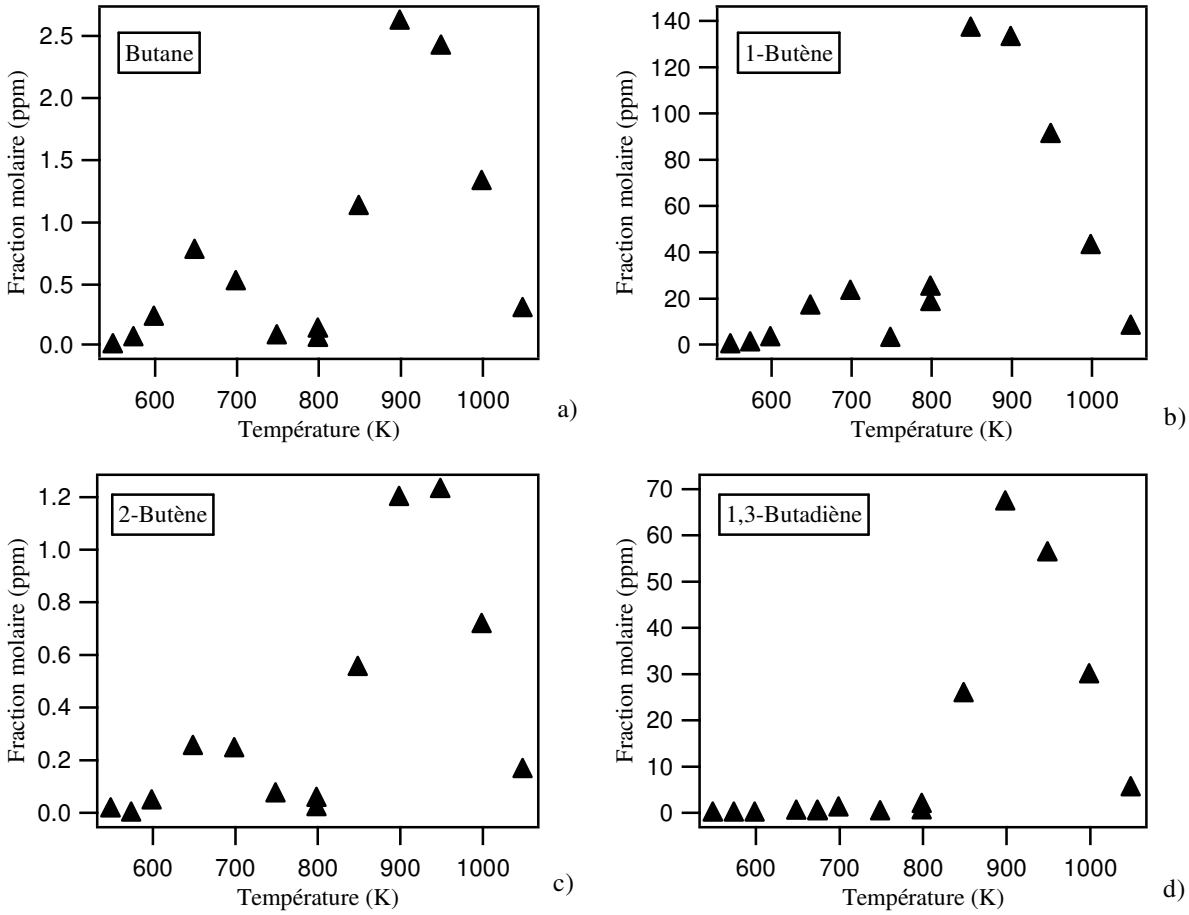


Figure III.18 : Profils des fractions molaires des espèces en C_4 formées lors de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane.

La figure III.19 regroupe les profils des espèces oxygénées légères analysées. Elles sont formées à basse et haute température. L'acétaldéhyde est formé en quantités pratiquement similaires à basse et haute température. Le méthanol et la somme des aldéhydes en C_3 sont formés en quantités supérieures à basse température avec des rapports de la quantité maximale à basse et haute température d'environ 7,5 pour le méthanol et 3,5 pour la somme des aldéhydes en C_3. L'acétaldéhyde est l'espèce oxygénée la plus abondante. A 1100 K, ces espèces sont presque totalement consommées.

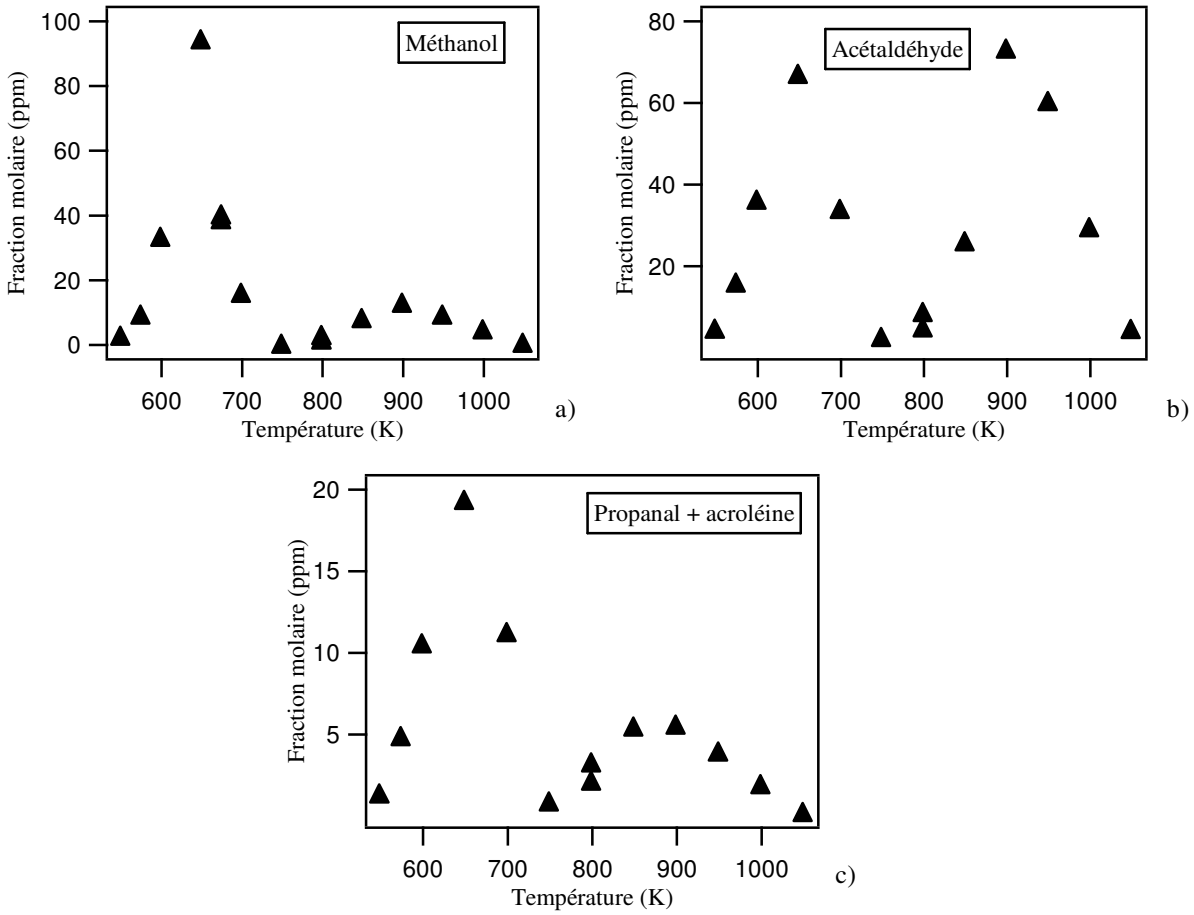


Figure III.19 : Profils des fractions molaires en fonction de la température des espèces oxygénées légères observées lors de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane.

II.3. Produits lourds

Un travail d'identification des espèces lourdes a également été réalisé lors de l'étude de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane. Ces travaux ont été facilités par ceux déjà réalisés dans le cadre de l'étude de l'oxydation du n-décane pur.

Comme toutes les espèces provenant de l'oxydation du n-décane ont été observées lors de cette étude, nous présenterons, dans ce qui suit, uniquement l'identification des espèces provenant du n-hexadécane.

II.3.1. Identification des espèces oxygénées

Le chromatogramme de la figure III.20 a été obtenu lors de l'analyse par GC-MS d'un échantillon prélevé lors d'une expérience d'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane réalisée à une température de 650 K. Les derniers pics correspondent à des espèces oxygénées formées lors de la combustion du n-hexadécane à basse température. Il s'agit d'éthers cycliques en C_{16} à 5 atomes dans le cycle (oxolane) et de cétones en C_{16} présentés dans le tableau III.9.

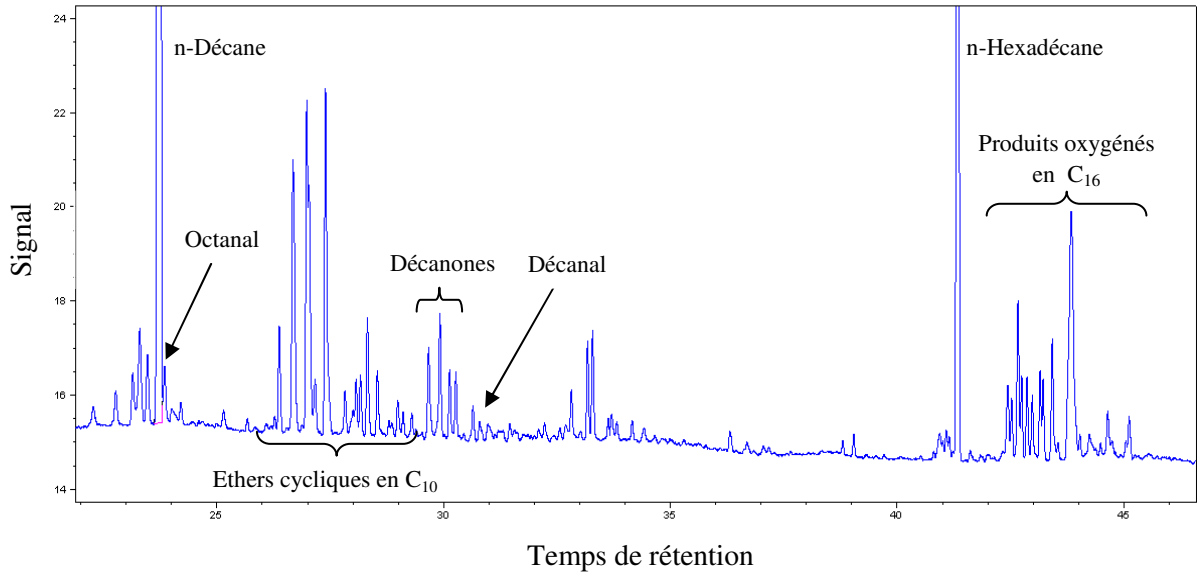


Figure III.20 : Chromatogramme des espèces oxygénées provenant de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane à 650 K.

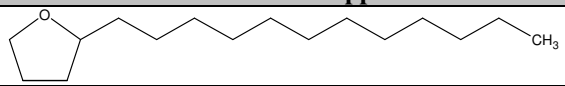
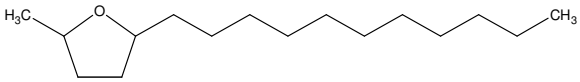
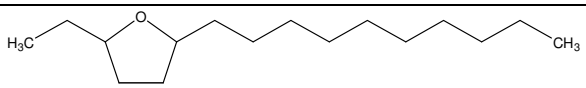
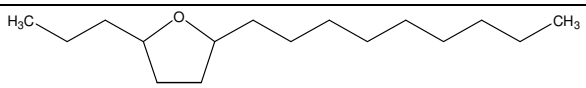
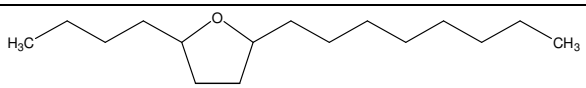
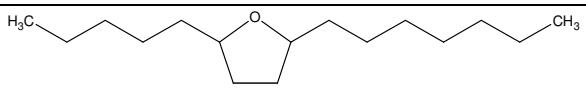
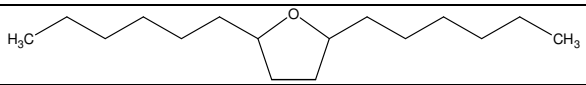
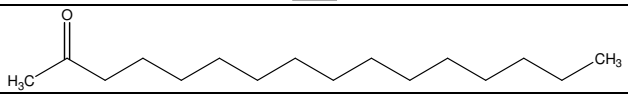
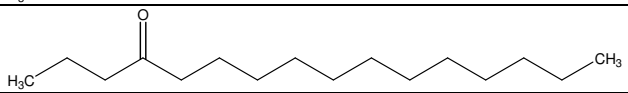
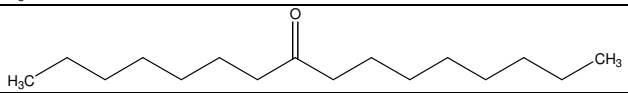
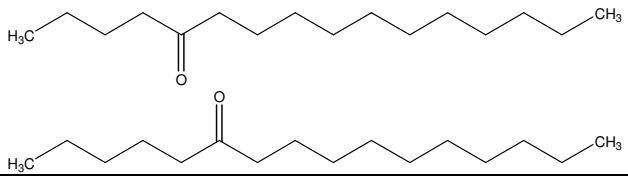
Parmi les éthers cycliques en C_{16} pouvant être formés, nous n'avons détectés que ceux ayant 5 atomes dans le cycle. D'un point de vue théorique, on s'attend donc à observer la formation de 7 éthers cycliques en C_{16} avec un cycle à 5 atomes lors de l'oxydation du n-hexadécane. Six de ces éthers cycliques devraient présenter une isomérie cis/trans ; on devrait ainsi obtenir 13 pics.

Expérimentalement, on observe sur le chromatogramme de la figure III.20 la présence de plusieurs pics dont certains sont mal séparés. Mais par soustraction, on peut isoler les 13 spectres de masse (dont 12 vont par paire) correspondants aux 13 éthers cycliques dont on attend la formation.. Les décompositions en spectrométrie de masse des éthers cycliques en C_{16} avec des cycles à 5 atomes suivent les mêmes règles que celles des éthers cycliques en C_{10} (cf. figure III.9).

Parmi les 7 cétones en C_{16} et l'hexadécanal attendus, nous n'avons détecté que 4 cétones.

Le tableau III.9 regroupe les formules développées des différentes molécules oxygénées issues de l'oxydation du n-hexadécane.

Tableau III.9 : Formules développées des espèces oxygénées issues de l'oxydation du n-hexadécane.

Nom de l'espèce	Formule développée
2-dodécyl-oxolane	
2-méthyl, 5-undécyl-oxolane	
2-éthyl, 5-décyl-oxolane	
2-propyl, 5-nonyl-oxolane	
2-butyl, 5-octyl-oxolane	
2-pentyl, 5-heptyl-oxolane	
2,5-dihexyl-oxolane	
2-hexadécanone	
4-hexadécanone	
8-hexadécanone	
5-hexadécanone ou 6-hexadécanone	

II.3.2. Identification des oléfines

Du fait de la présence du n-hexadécane, des oléfines de tailles supérieures aux décènes ont été identifiées. Ces oléfines sont des 1-alcènes allant du 1-undécène au 1-pentadécène. Le 1-hexadécène n'a pu être détecté, probablement, à cause de la faible fraction molaire du n-hexadécane à l'entrée du réacteur (0,052 % mol.).

Les extraits du chromatogramme de la figure III.21 représentent les pics des oléfines détectées lors d'une expérience menée à 900 K.

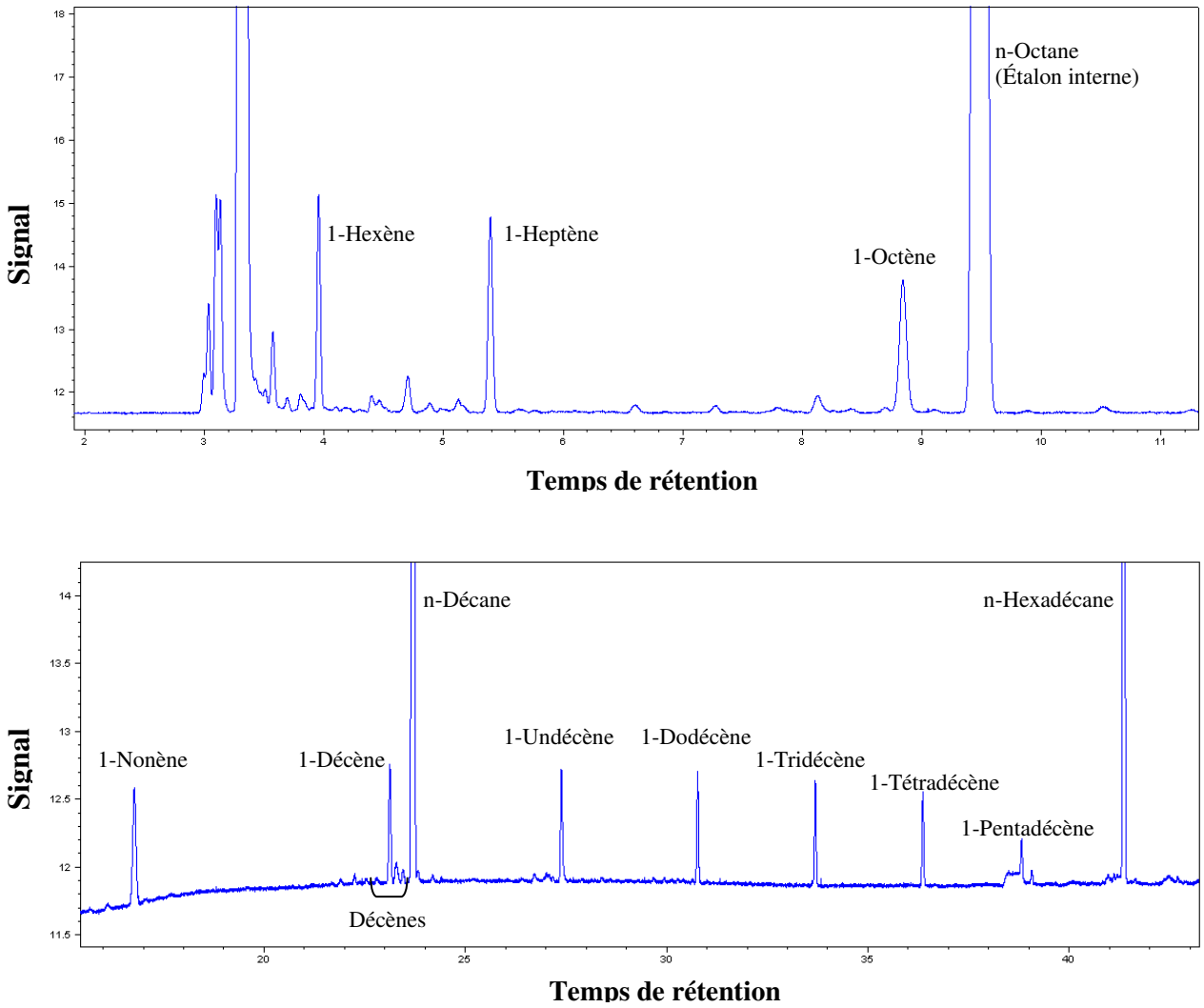


Figure III.21 : Chromatogramme d'oléfines provenant de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane à 900 K.

II.3.3. Quantification des produits lourds et profils obtenus

Le tableau III.10 regroupe les informations relatives à la quantification des espèces formées à partir de l'oxydation du n-hexadécane. Nous pouvons constater que le n-octane peut être utilisé comme molécule de référence pour évaluer le coefficient de réponse en FID de toutes les espèces issues de l'oxydation du n-hexadécane.

Tableau III.10 : Coefficients de réponse des molécules formées lors de l'oxydation du n-hexadécane.

Molécule	**Formule brute**	**M (g/mole)**	**ECN**	**$C_{r,Ref}$ (a)**	**$C_{r,i,1}$ (b)**	**$C_{r,i,2}$ (c)**	**Référence pour le calcul de $C_{r,i,2}$**
n-Octane (étalon)	C_8H_{18}	114,00	8,00	1,00	1,00	-	-
n-Décane	$C_{10}H_{22}$	142,00	10,00	0,80	0,80	-	-
n-Hexadécane	$C_{16}H_{34}$	226,00	16,00	0,44	0,50	-	-
1-Undécène	$C_{11}H_{22}$	154,00	10,90	-	0,73	0,74	1-Décène
1-Dodécène	$C_{12}H_{24}$	168,00	11,90	-	0,67	0,68	1-Décène
1-Tridécène	$C_{13}H_{26}$	182,00	12,90	-	0,62	0,63	1-Décène
1-Tétradécène	$C_{14}H_{28}$	196,00	13,90	-	0,58	0,58	1-Décène
1-Pentadécène	$C_{15}H_{30}$	210,00	14,90	-	0,54	0,54	1-Décène
Ethers cycliques	$C_{16}H_{32}O$	240,00	15,00	-	0,53	0,54	Palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$)
Hexadécanones	$C_{16}H_{32}O$	240,00	15,00	-	0,53	0,54	Palmitate de méthyle

(a) coefficient de réponse déterminé expérimentalement
(b) coefficient de réponse calculé (le n-octane prit comme molécule de référence)
(c) coefficient de réponse calculé (une molécule de référence est prise différente du n-octane)

La figure III.22 présente les profils des oléfines allant du 1-heptène aux décènes ; ce sont, majoritairement, des produits communs au réactif (n-hexadécane) et au co-réactif (n-décane).

Les oléfines du 1-pentène au 1-nonène (cf. figures III.22) sont formées principalement à haute température par β-scission du radical n-décyle et du radical n-hexadécyl formés respectivement par métathèse du n-décane et du n-hexadécane.

Le 1-décène (cf. figure III.22-f) est formé par deux mécanismes distincts, l'un opérant à basse température par oxydation du radical n-décyle (cf. réaction III.1), et l'autre à haute température par β-scission du radical n-hexadécyle ; le rapport de la quantité maximale à haute et basse température est d'environ 1,8.

Les autres décènes (figures III.22-g, -h, -i, -j) sont formés majoritairement à basse température par oxydation du radical n-décyle (cf. réaction III.1), les rapports de la quantité maximale à basse et haute température sont d'environ 3 pour le 4-décène, le 3-décène et le 2-décène (E) et d'environ 8 pour le 2-décène (Z).

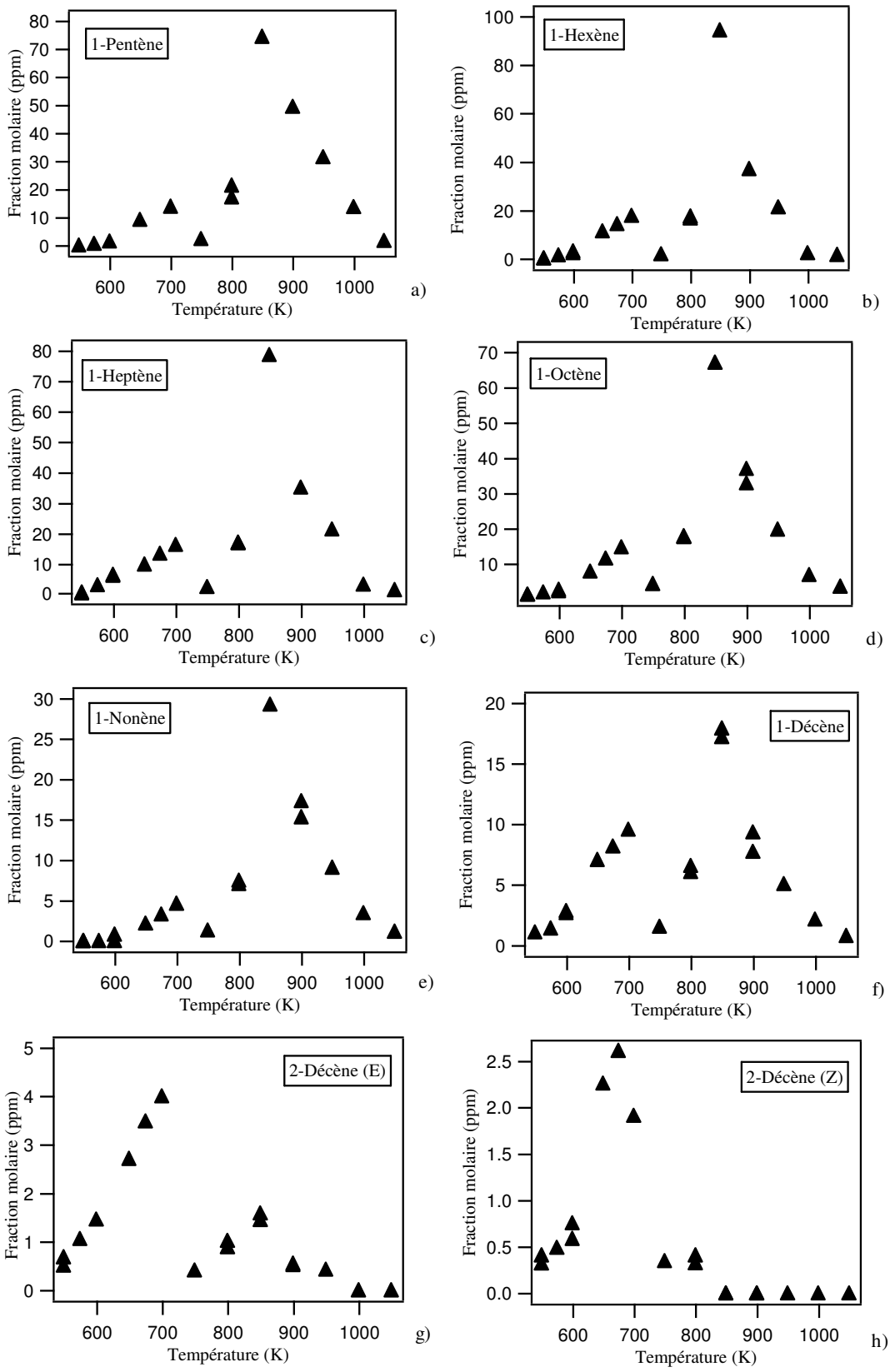


Figure III.22 : Profils des fractions molaires des oléfines formées par l'oxydation du n-décane et du n-hexadécane.

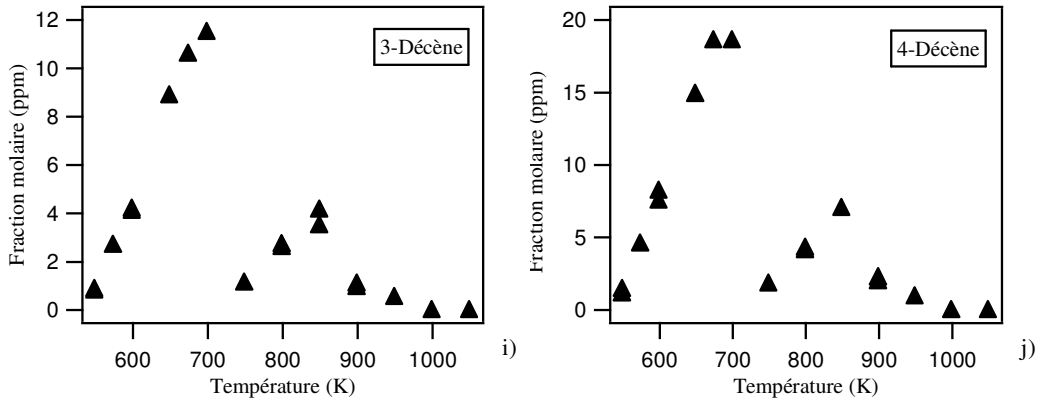


Figure III.22 : Profils des fractions molaires des oléfines formées par l'oxydation du n-décane et du n-hexadécane (suite).

La figure III.23 illustre les profils des espèces oxygénées provenant de l'oxydation du n-décane, à l'exception de l'octanal formé par l'oxydation du n-décane et du n-hexadécane. Tous ces produits sont formés majoritairement à basse température. Vu le chevauchement des pics d'éthers cycliques en C_{10} nous avons dosé leur somme ; seul le 2,5-dipropyl-oxolane a pu être quantifié seul car son pic n'interfère pas avec d'autres. La concentration de l'octanal est 3 fois plus importante que celle du décanal et les rapports entre la concentration maximale à basse et haute température est d'environ 3 pour l'octanal et de 5 pour le décanal.

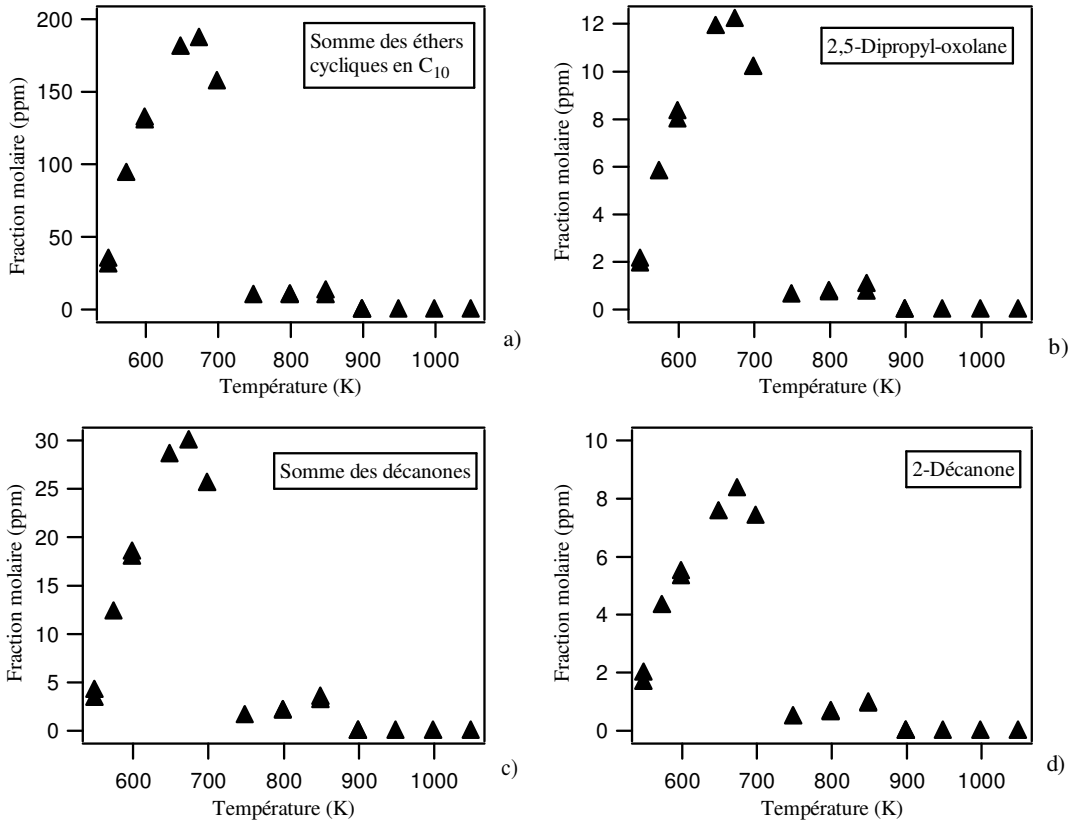


Figure III.23 : Profils des fractions molaires des espèces oxygénés formées majoritairement par l'oxydation du n-décane.

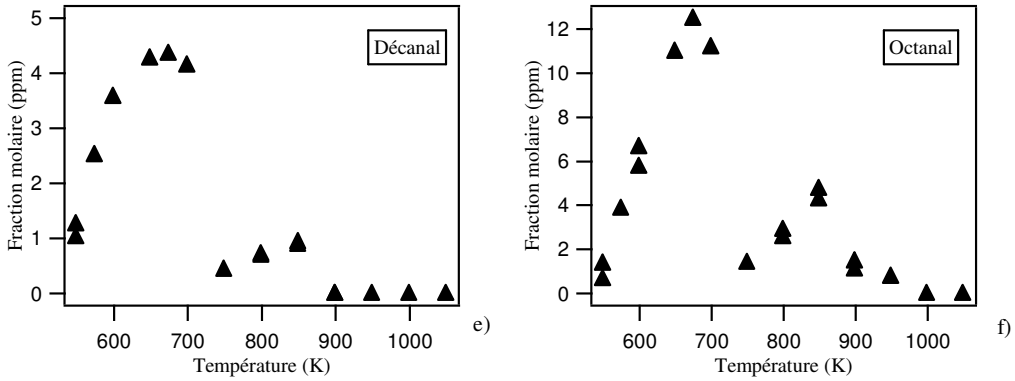


Figure III.23 : Profils des fractions molaires des espèces oxygénés formées majoritairement par l'oxydation du n-décane (suite).

Les profils des oléfines formées par l'oxydation du n-hexadécane sont présentés sur la figure III.24. Ces profils sont marqués par l'influence du CNT, à l'exception de celui du 1-undécène du fait des difficultés rencontrées lors de sa quantification à basse température (chevauchement avec le pic du 2-méthyl, 5-pentyl-oxolane). Ces espèces sont formées à des quantités importantes à haute température. Cependant de faibles quantités commencent à apparaître à basse température. Les rapports de la quantité maximale à haute et basse température sont d'environ 3,5 pour le 1-dodécène, le 1-tridécène et le 1-tétradécène et d'environ 2 pour le 1-pentadécène. On peut observer que plus ces oléfines sont de taille importante, plus leur quantité est faible.

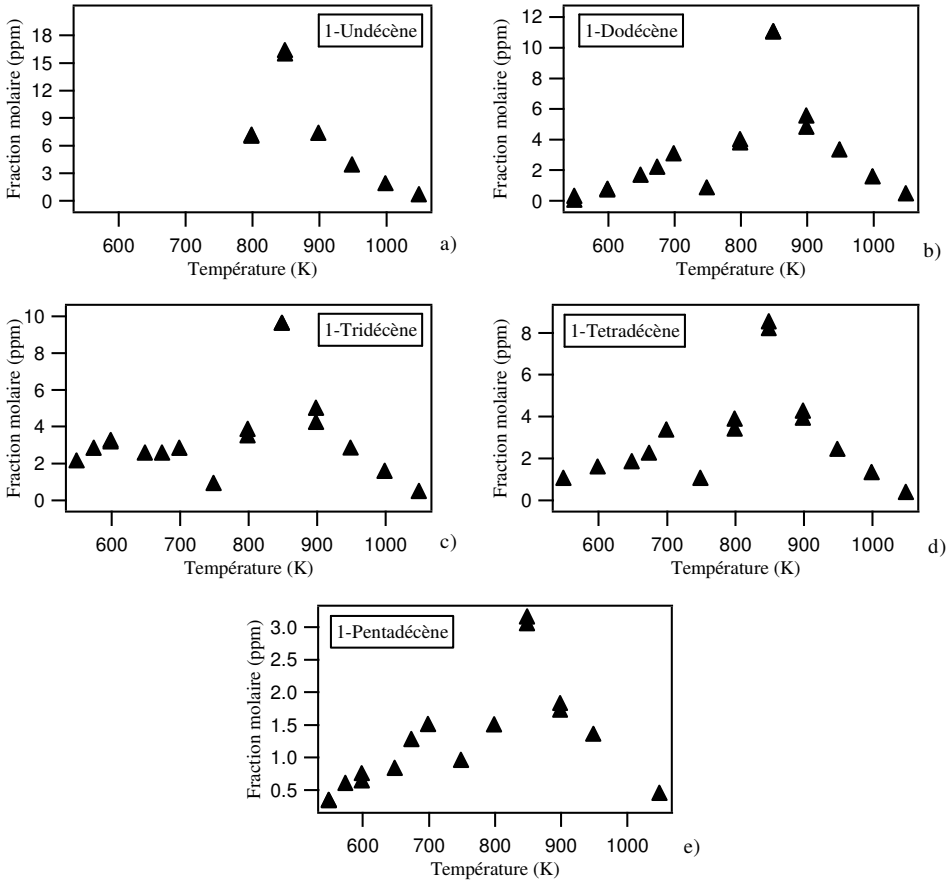


Figure III.24 : Profils des oléfines provenant de l'oxydation du n-hexadécane.

La figure III.25-a présente le profil de la somme des fractions molaires des éthers cycliques en C_{16} ayant 5 atomes dans le cycle. Ils sont formés essentiellement à basse température par oxydation du radical n-hexadécyle. Le profil de la somme des fractions molaires des 4 cétones détectées est illustré sur la figure III.25-c, ce sont, aussi, des produits de basse température formés par oxydation du radical n-hexadécyle.

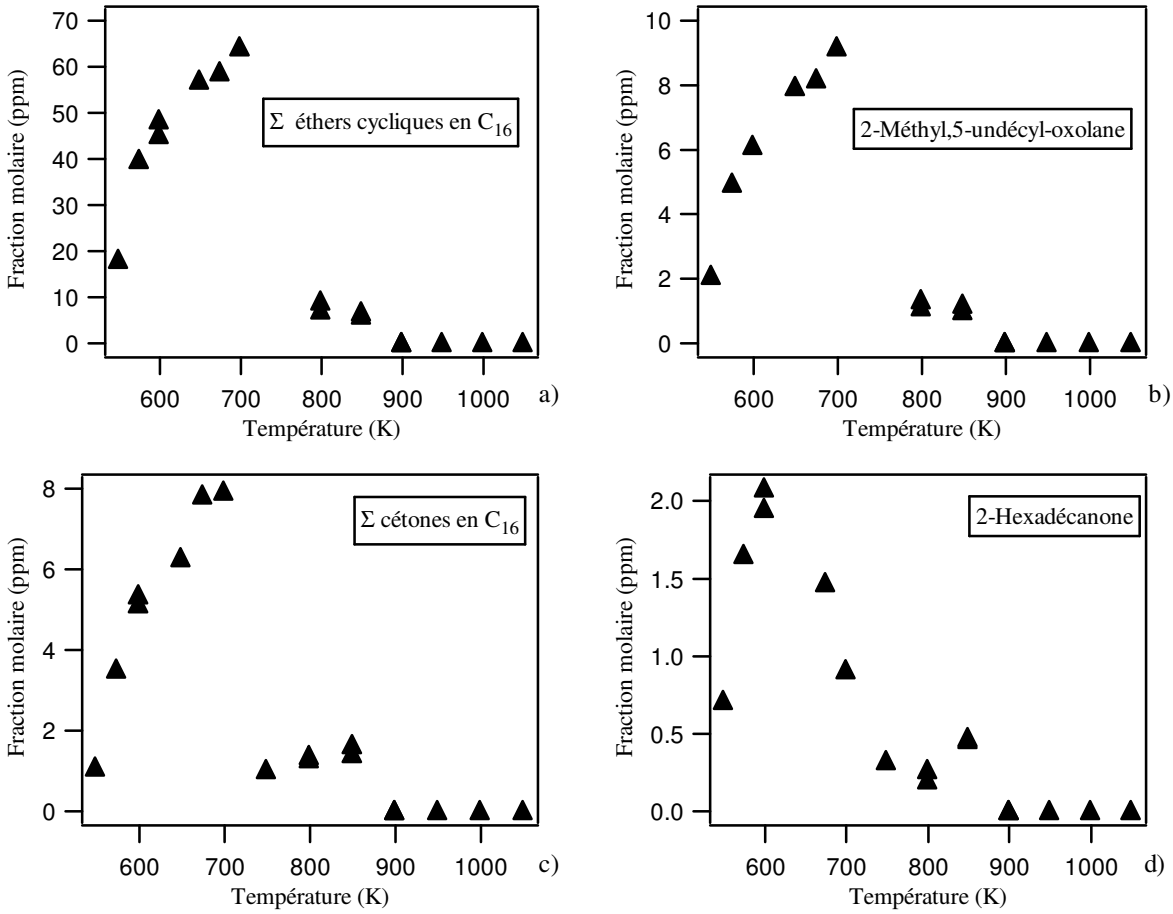


Figure III.25 : Profils des espèces oxygénées en C_{16}.

III. Etude comparative de l'oxydation du n-décane pur et du mélange n-hexadécane/n-décane

A l'issue de l'étude de l'oxydation du n-décane pur et du n-hexadécane en mélange avec le n-décane, il a été intéressent de faire une comparaison afin de voir des différences éventuelles entre la réactivité des deux molécules ainsi qu'entre les quantités de produits formées.

III.1. Comparaison de la réactivité

La figure III.26 regroupe la conversion du n-décane pur, du n-hexadécane et du n-décane (co-réactif du n-hexadécane). Il ressort de cette figure que le n-décane utilisé pur ou en mélange avec le n-hexadécane a pratiquement la même réactivité dans les conditions de cette étude. On peut observer, aussi, une légère différence de réactivité entre n-décane et n-hexadécane. En effet, le n-hexadécane se révèle légèrement plus réactif à basse et moyenne température que le n-décane. Cette différence tend à disparaitre à haute température du fait de la consommation quasi-totale des deux molécules.

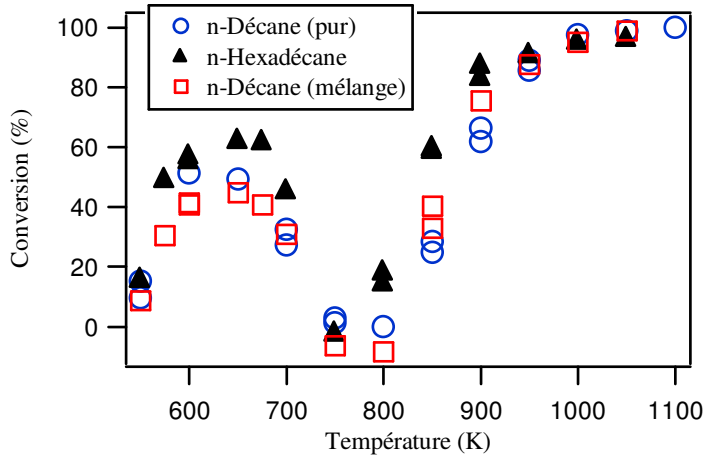


Figure III.26 : Conversion du n-décane et du n-hexadécane.

III.2. Comparaison des quantités d'espèces formées

Sur la figure III.27 sont regroupés les produits majoritaires de l'oxydation du n-décane pur et du mélange n-hexadécane/n-décane. Il s'agit du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du méthane et de l'éthylène. On peut constater que l'oxydation du n-décane pur forme sensiblement les mêmes quantités d'espèces majoritaires que l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane. Ceci est dû au fait que le n-hexadécane à pratiquement la même réactivité que le n-décane, ce qui est confirmé par les comparaisons concernant le monoxyde de carbone et l'éthylène ; deux produits qui renseignent sur la réactivité d'un combustible.

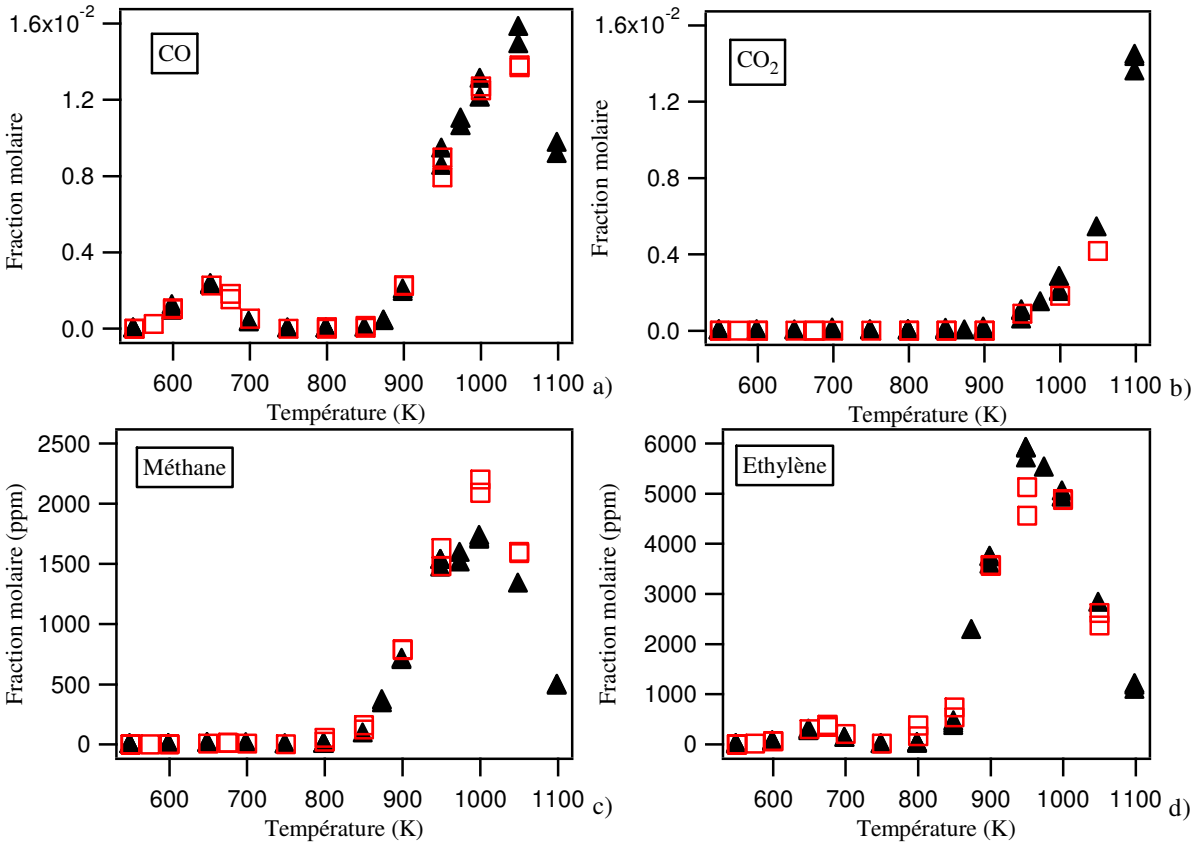


Figure III.27 : Comparaison des produits majoritaires issus de l'oxydation du n-décane pur (▲) et du mélange n-hexadécane/n-décane (□).

Sur la figure III.28, on retrouve une comparaison des quantités de différentes oléfines formées par le n-décane pur et le mélange n-hexadécane/n-décane. On constate que les oléfines de petites tailles, propène, 1-butène, 1-pentène, sont formées en plus grandes quantités à basse et à haute température par le n-décane pur. Cette différence dans les quantités formées tend à disparaître pour les oléfines de plus grandes tailles, du 1-hexène au 1-nonène.

Pour le 1-décène, les quantités formées à basse température par le n-décane pur et le mélange sont similaires et les quantités formées par le mélange n-hexadécane/n-décane à haute température sont supérieures. Ceci est dû au fait qu'à basse température le 1-décène est formé uniquement par l'oxydation du radical n-décyle (réaction III.1) et qu'à haute température en plus des β-scissions C-H du radical n-décyle, qui sont limitées, la présence du n-hexadécane dans le mélange permet la formation du 1-décène par la β-scission C-C (plus facile que la coupure C-H) du radical n-hexadécyl.

Pour les autres isomères du 1-décène, à haute température, leurs quantités formées à partir de l'oxydation du n-décane pur ou du mélange sont égales, alors qu'à basse température on peut constater une légère différence des quantités produites en faveur du n-décane pur.

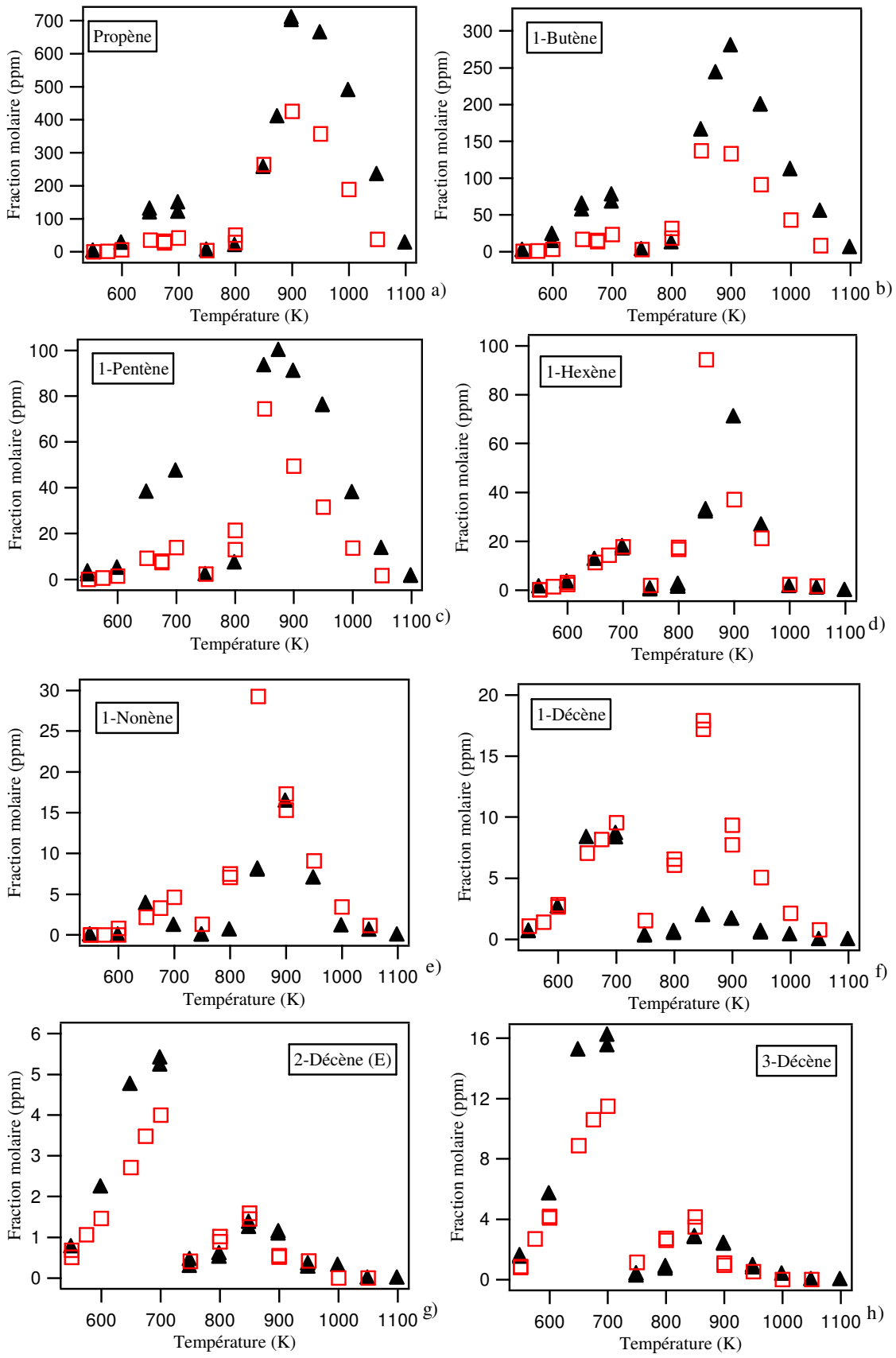


Figure III.28 : Comparaison des quantités d'oléfines formées lors de l'oxydation du n-décane pur (▲) et du mélange n-hexadécane/n-décane (□).

La comparaison pour les espèces oxygénées légères est illustrée sur la figure III.29. Les deux combustibles les forment en quantités très proches, cependant, au voisinage de 650 K il semblerait que le mélange n-hexadécane/n-décane produise plus de méthanol et de mélange propanal/acroléine comparé au n-décane pur.

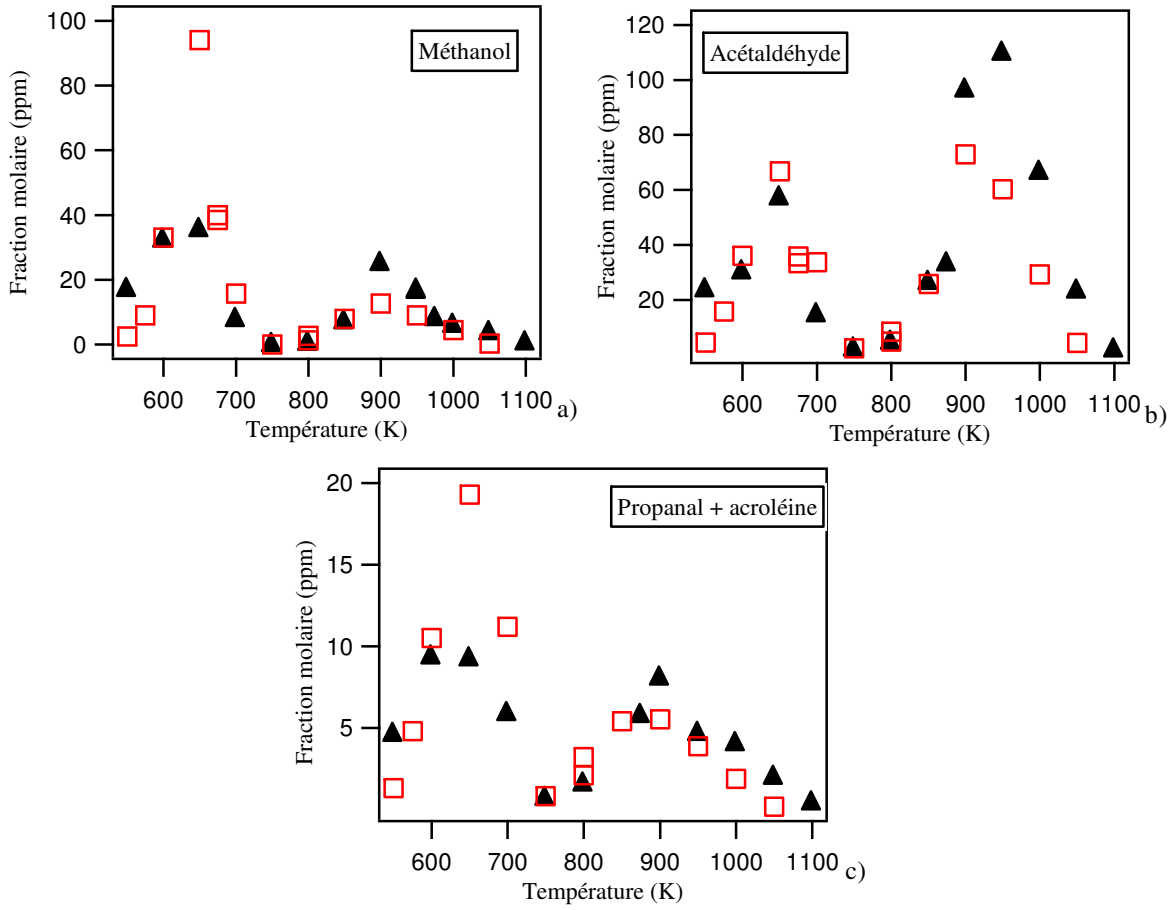


Figure III.29 : Comparaison des espèces oxygénées légères formées lors de l'oxydation du n-décane pur (▲) et du mélange n-hexadécane/n-décane (□).

La figure III.30 présente une comparaison entre les profils des espèces oxygénées lourdes provenant du n-décane pur et du mélange n-hexadacane/n-décane. La figure III.30-a compare la somme des fractions molaires des éthers cycliques en C_{10} comportant 5 atomes dans le cycle. Au voisinage de 650 K, il apparaît que le n-décane pur les produit en plus grande quantité que le mélange avec un rapport des sommes des fractions molaires des éthers cycliques des deux combustibles d'environ 1,7 à 650 K. Ce constat est le même pour la somme des fractions molaires des décanones avec un rapport, aussi, d'environ 1,7 à 650 K. Les écarts observés sont dûs au fait que les éthers cycliques en C_{10} et les décanones sont uniquement issus de l'oxydation du n-décane et que comme le mélange n-hexadécane/ n-décane n'en contient que 74 % (mol.) les quantités de ces deux espèces oxygénées sont moins importantes que dans le cas où le n-décane est l'unique réactif.

La figure III.30-c montre que l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane produit, à basse température, environ 1,5 fois plus de décanal que l'oxydation du n-décane pur. Quant à la figure III.30-d, elle montre que l'octanal est formé à des quantités très proches pour les deux combustibles.

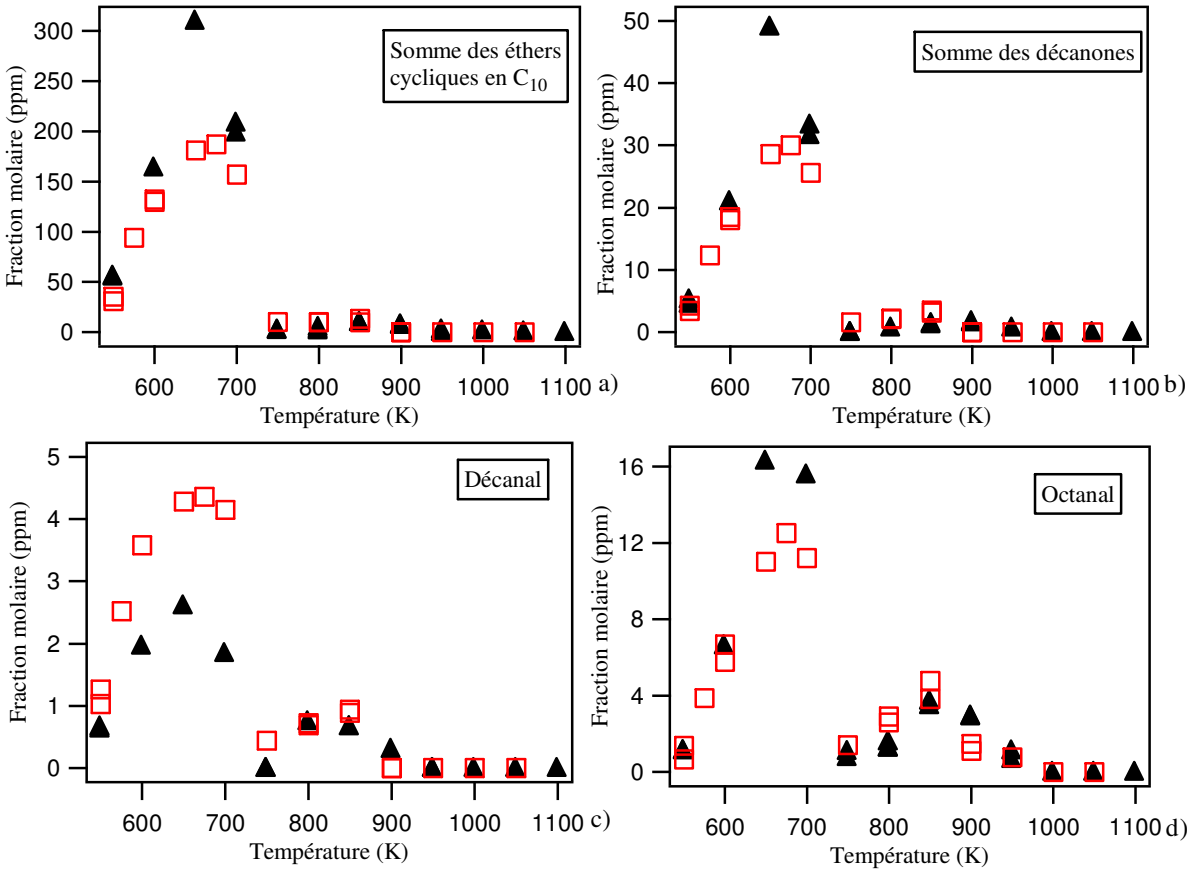


Figure III.30 : Comparaison des espèces oxygénées lourdes formées lors de l'oxydation du n-décane pur (▲) et du mélange n-hexadécane/n-décane (□).

IV. Modélisation de l'oxydation des alcanes lourds à basse température

Dans cette partie, nous présentons la réalisation de simulations de l'oxydation du n-décane pur et en mélange avec le n-hexadécane en utilisant un modèle généré grâce à la version la plus récente du logiciel EXGAS-ALKANES (*Biet et al., 2008*).

IV.1. Description du système EXGAS-ALCANES

Le système EXGAS (Warth et al. 1998) automatise l'écriture de modèles d'oxydation et de combustion d'hydrocarbures. Les mécanismes produits comprennent toutes les réactions qui correspondent aux règles chimiques choisies par l'utilisateur, ainsi que les données cinétiques associées et les données thermodynamiques des espèces. La figure III.31 décrit l'architecture du générateur et les différents sous-ensembles qui composent les modèles.

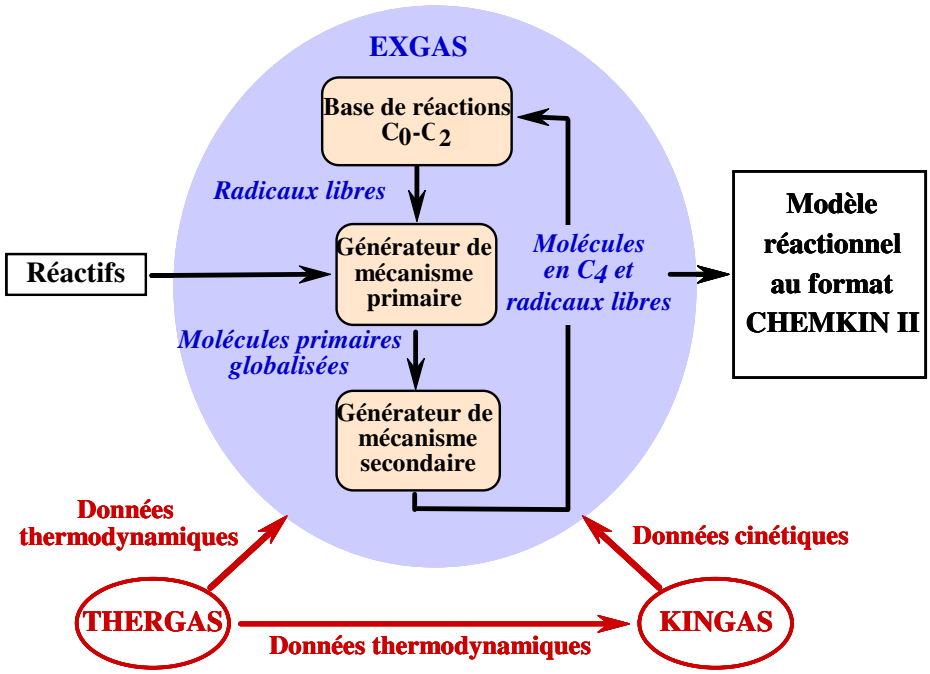


Figure III.31 : Organigramme général du système Exgas.

Les propriétés thermodynamiques des molécules et des radicaux sont calculées de manière automatique par le logiciel THERGAS (*Muller et al., 1995*) et stockées sous forme de polynômes à 14 coefficients selon le formalisme de CHEMKIN II. L'estimation des propriétés thermodynamiques est basée sur la méthode d'additivité de groupes proposée par *Benson (1976)*.

Le système EXGAS-ALCANES se compose de trois parties décrites ci-après :

- **Une base de réactions C_0-C_2** : contenant toutes les réactions impliquant les radicaux et les molécules possédant moins de trois atomes de carbone (*Barbé et al., 1995*). L'utilisation de cette base de réactions est nécessaire car les règles systématiques de construction des mécanismes ne peuvent pas s'appliquer au cas des petites espèces ;

- **Un générateur de mécanismes primaires détaillés de consommation des réactifs :** les réactions mises en jeu dans le mécanisme primaire sont celles qui font uniquement réagir les réactifs de départ et les radicaux libres qui en sont issus. Les produits primaires stables formés sont *globalisés*, ainsi les différents isomères de même formule brute et possédant les mêmes groupements fonctionnels sont écrits sous une formule unique, afin que le nombre d'espèces du mécanisme ne s'accroisse pas trop. Le mécanisme primaire est écrit au moyen de règles de génération définies pour chaque type de processus chimique. L'ensemble des règles utilisées représente un schéma réactionnel qui tente de rendre compte au mieux des phénomènes d'oxydation et de combustion des hydrocarbures. Les différents types de processus génériques utilisés par le générateur dans le cas des alcanes sont :
  - **les amorçages unimoléculaires** par coupure des liaisons C-C et C-H ;
  - **les amorçages bimoléculaires** avec l'oxygène moléculaire pour produire des radicaux alkyles et des radicaux HO_2• ;
  - **les additions des radicaux sur l'oxygène** il s'agit des aditions des radicaux alkyles et hydroperoxyalkyles (QOOH) sur les molécules d'oxygène ;
  - **les isomérisations** par transfert interne d'un atome d'hydrogène d'un radical alkyle ou peroxyalkyle (ROO• et •OOQOOH) suivant un état de transition cyclique. Pour les radicaux •OOQOOH, l'isomérisation et la décomposition en cétohydroperoxyde ont été considérées de manière globale ;
  - **les décompositions par bêta-scission** des liaisons C-C et C-H pour tous les types de radicaux (pour un modèle basse température, les coupures des liaisons C-H peuvent être négligées) ;
  - **les décompositions des radicaux hydroperoxyalkyles** pour former des éthers cycliques et des radicaux •OH ;
  - **les oxydations** des radicaux alkyles pour former des espèces insaturées et des radicaux HO_2• ;
  - **les métathèses** des radicaux les plus importants (H•, •OH, HO_2•, ...etc.) sur les réactifs ;
  - **les terminaisons** des radicaux (avec en particulier les dismutations des radicaux peroxyalkyles avec HO_2• produisant des hydroperoxydes et O_2). Les dismutations entre deux radicaux peroxyalkyles et entre in radical peroxyalkyle et un radical alkyle ont été négligées.

  Tout réactif (molécule ou radical) est soumis à chacune de ces réactions génériques et la réaction est écrite si l'espèce considérée est susceptible de réagir selon le processus considéré. Lorsqu'un nouveau radical apparaît durant l'écriture

d'un processus, il est soumis à son tour à l'ensemble de ces mêmes règles. Le mécanisme primaire de consommation des réactifs se construit ainsi de manière exhaustive suivant la représentation chimique qui a été choisie. La figure III.32 illustre cette méthode de construction.

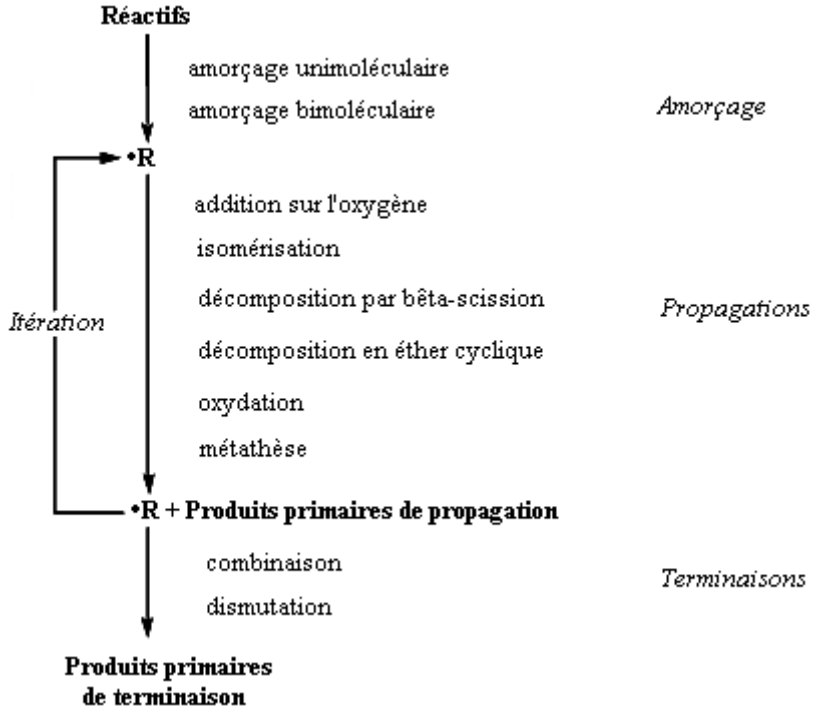


Figure III.32 : Algorithme de génération exhaustive du mécanisme primaire de l'oxydation des alcanes.

Les données cinétiques des réactions sont soit calculées par le logiciel KINGAS (*Warth et al., 1998*), qui est également basé sur les méthodes thermochimiques de *Benson (1976)*, soit estimées à partir de corrélations entre structure et réactivité proposées dans la littérature ou déduites de données cinétiques publiées (*Buda et al., 2005*).

- **Un générateur de mécanismes secondaires de consommation des produits primaires :** les réactions mises en jeu sont *globales* et regroupent sous un même processus une succession d'étapes élémentaires dégradant les produits primaires globalisés sous forme de petites espèces contenues dans la base C_0-C_2. Les réactions secondaires étaient jusque là générées par EXGAS pour chaque type de produit moléculaire (hydroperoxydes, alcènes, éthers cycliques, aldéhydes, alcanes, cétones, alcools) selon le schéma présenté sur la figure III.33.

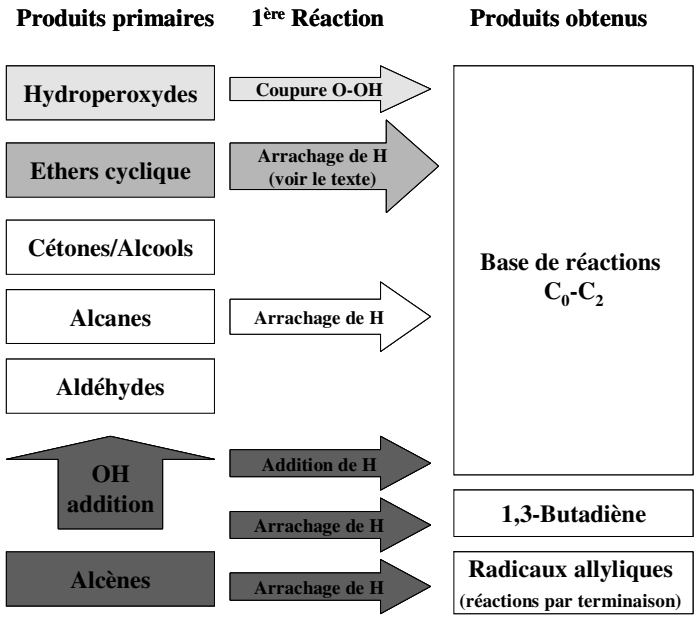


Figure III.33 : Structure initiale du mécanisme secondaire dans EXGAS.

Afin de garder une taille limitée, le mécanisme secondaire globalisé consomme des molécules elles-mêmes globalisées. Jusque là, les réactions secondaires produisaient, en un nombre limité d'étapes, principalement des radicaux et des molécules contenues dans la base C_0-C_2. Par exemple, l'addition de •OH sur les décènes était écrite, quelque soit l'isomère par la réaction :

$$C_{10}H_{20} + \bullet OH \rightarrow HCHO + \bullet CH_3 + 4\ C_2H_4 \qquad \text{(III.2)}$$

Les données cinétiques des réactions globalisées du mécanisme secondaires sont celles de la première étape de la réaction globalisée qui est considérée comme étape limitante. Les éthers cycliques contenant plus de 3 atomes dans le cycle réagissent dans le secondaire suivant un mécanisme cinétique plus détaillé.

Afin de réduire l'importante surestimation observée pour la formation de l'éthylène et du formaldéhyde et d'augmenter la réactivité des alcanes lourds pour des températures en dessous de la zone de CNT à haute pression, les réactions secondaires sont écrites de manière plus détaillée afin de favoriser la formation de radicaux contenant plus de 2 atomes de carbone déjà présents dans le mécanisme primaire. Dans la mesure où ces radicaux sont principalement obtenus par β-scission de molécules linéaires, le centre radicalaire est toujours considéré comme étant situé en bout de chaîne. En outre, dans le cas des métathèses, les paramètres cinétiques tiennent compte de l'ensemble des atomes d'hydrogène disponibles pour chaque molécule en fonction de la longueur de la chaîne carbonée et non plus seulement des plus réactifs (Biet et al., 2008).

Les nouvelles règles du mécanisme secondaire relatives à la consommation des produits issus de l'oxydation des alcanes sont rassemblées dans les tableaux D-1 à D-4 de l'annexe D.

IV.2. Comparaisons entre simulations et résultats expérimentaux

Des simulations utilisant les mécanismes d'oxydation générés par EXGAS-ALCANES ont été confrontés à nos résultats expérimentaux de l'oxydation du n-décane pur et en mélange avec le n-hexadécane en réacteur auto-agité par jets gazeux. Les simulations ont été réalisées avec le sous-programme PSR de la bibliothèque CHEMKIN II (*Kee et al., 1993*), propre au réacteur auto-agité.

Les figures III.34 à III.37 présentent les résultats des simulations dans le cas du n-décane pur. Il apparaît que le modèle reproduit bien la position du CNT, l'amplitude de ce phénomène et les profils de concentration de l'oxygène, des oxydes de carbone et des C_2 en dessous de 900K. Cependant, la conversion est surestimée en dessous de 700 K et au-delà de 850 K.

Les quantités de propène et de la somme des butènes sont bien reproduites à basse température mais sous-estimées au-dessus de 900 K. Le modèle surestime les quantités de 1,3-butadiène à basse et à haute température. La formation d'acétaldéhyde est bien reproduite à moyenne et haute température mais fortement sous-estimée à basse température, la formation de méthanol est assez bien reproduite. La production d'aldéhydes en C_3, en revanche, est particulièrement surestimée par le modèle. La simulation indique qu'en dessous de la zone du CNT, le propanal est le principal aldéhyde en C_3, tandis qu'au-dessus, l'acroléine est davantage formée. L'acroléine provient de la décomposition de C_3H_5OOH formé par la combinaison des radicaux allyles et $HO^{\bullet}_2$. Le modèle prédit correctement la formation des 1-alcènes que ce soit à basse température ou à haute température ; exception faite pour le 1-octène où en dessous de 750 K le modèle prédit des quantités 5 fois plus importantes que dans l'expérience, ceci est dû à des choix arbitraires de voies de décomposition de molécules dans le mécanisme secondaire qui ne tiennent pas compte de l'ensemble des isomères possibles et des voies de leurs consommations. Enfin, le modèle prédit d'une manière correcte la formation de l'octanal sur tout le domaine de température, il reproduit bien les quantités de la somme des éthers cycliques en C_{10} à 5 atomes dans le cycle à moyenne et haute température mais les surestime à basse température par l'apparition d'un épaulement dans ce domaine de température et surestime les quantités de la somme des décanones.

Les figures III.38 à III.41 comparent la simulation à l'expérience pour le mélange n-hexadécane/n-décane. A cause de problèmes de convergence qui n'ont pas pu être résolus, les simulations n'ont pas pu être réalisées pour des températures inférieures à 600 K. Les conversions du n-hexadécane et du n-décane sont surestimées en dessous de 700 K et au-dessus de 850 K (cf. figure III.38). Le modèle reproduit les mêmes écarts simulation-expérience que ceux observés dans le cas du n-décane pur.

Pour les alcènes provenant uniquement de l'oxydation du n-hexadécane (cf. figures III-40-g, -h, -i, -j), les quantités simulées sont correctes sauf pour le 1-tetradécène où, comme pour le 1-octène, la globalisation du mécanisme secondaire entraîne une surestimation de la formation de cette espèce à basse température, et le 1-pentadécène dont la formation est sous-estimée sur tout le domaine de température. La formation de la somme des éthers cycliques en C_{16} est sous-estimée au-dessous de 800 K (cf. figure III.41-a) et la formation de la somme des cétones en C_{16} est surestimée par le modèle (cf. figure III.41-b).

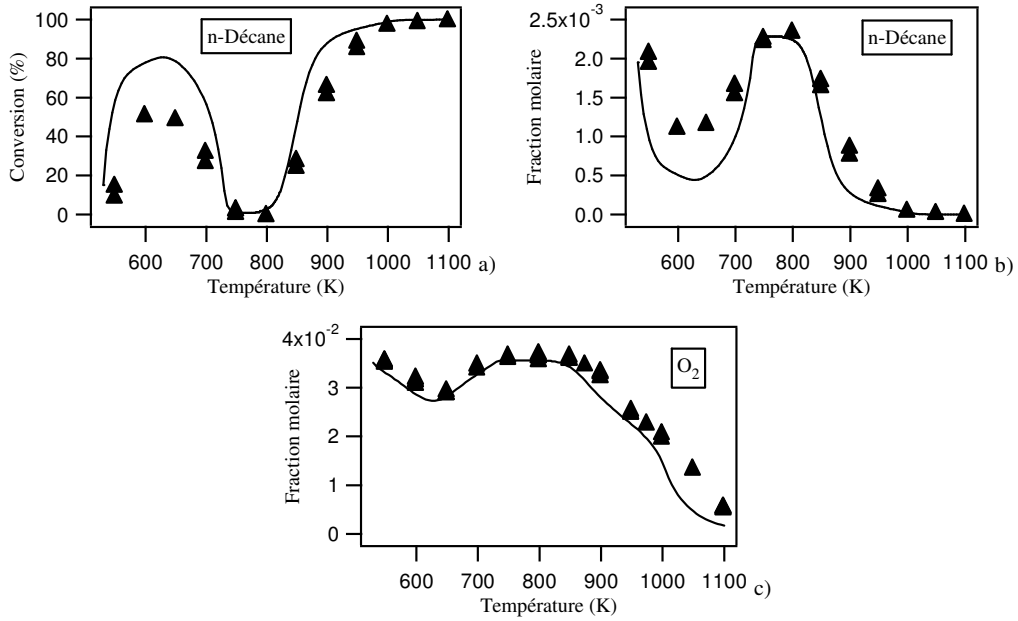


Figure III.34 : Comparaison expérience (▲) - simulation (—) pour l'oxydation du n-décane pur – Réactifs.

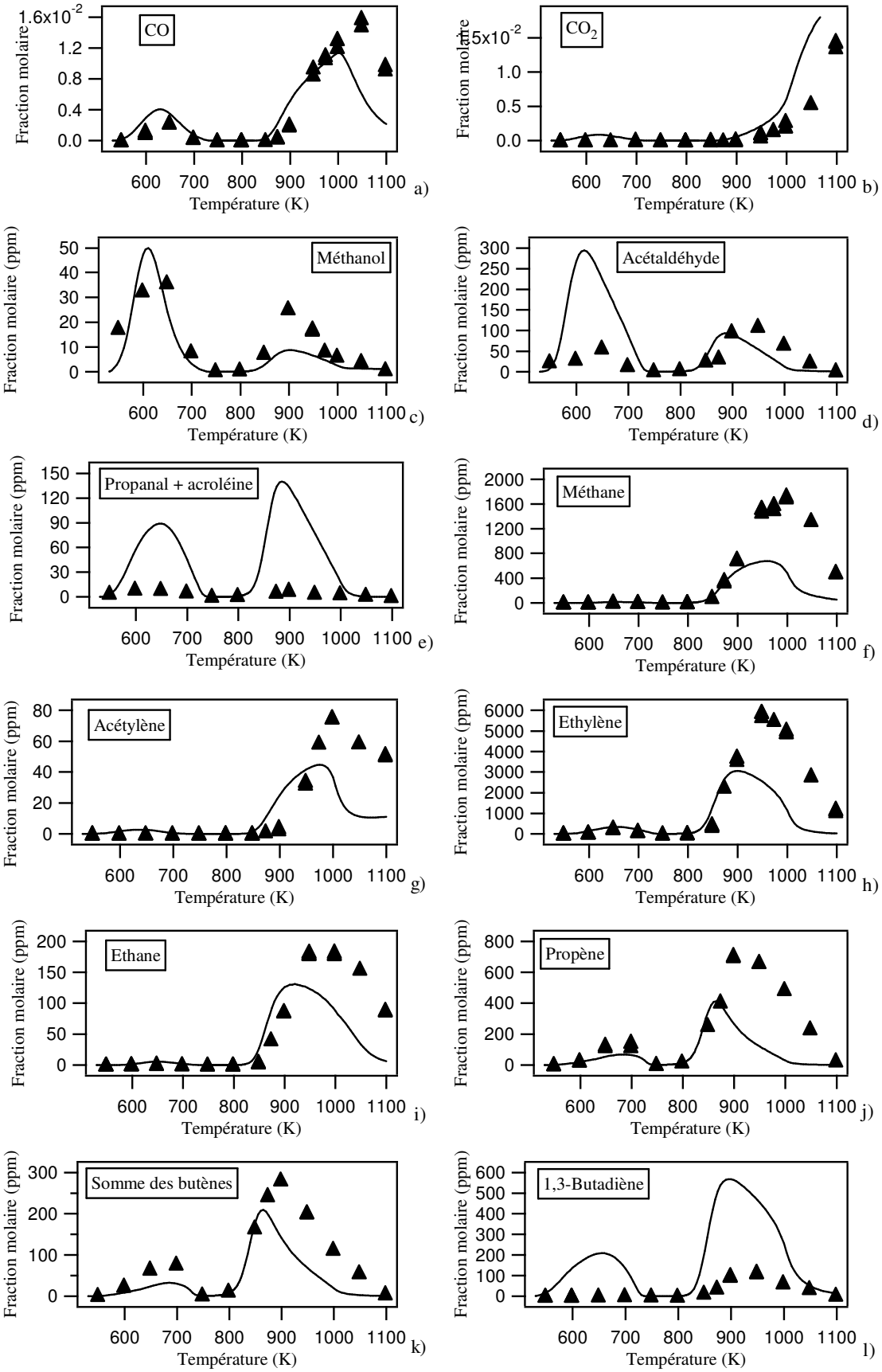


Figure III.35 : Comparaison expérience (▲) - simulation (—) pour l'oxydation du n-décane pur – Espèces légères.

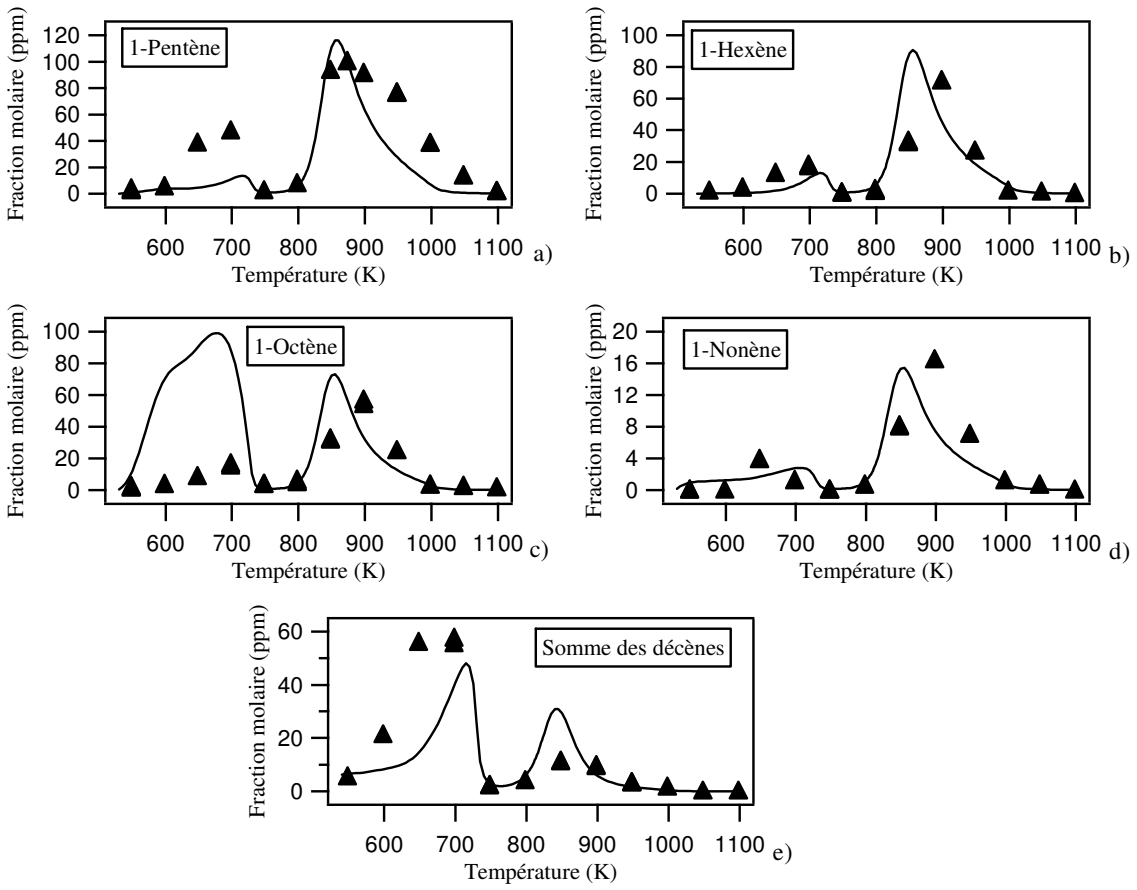


Figure III.36 : Comparaison expérience (▲) - simulation (—) pour l'oxydation du n-décane pur – Espèces lourdes.

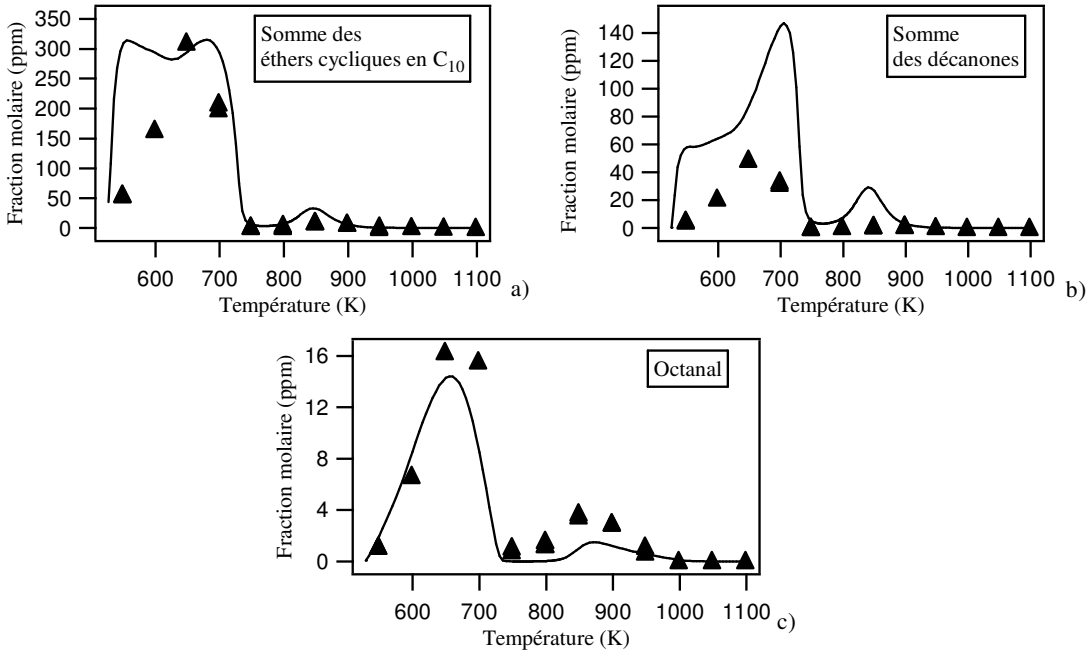


Figure III.37 : Comparaison expérience (▲) - simulation (—) pour l'oxydation du n-décane pur – Espèces oxygénées lourdes.

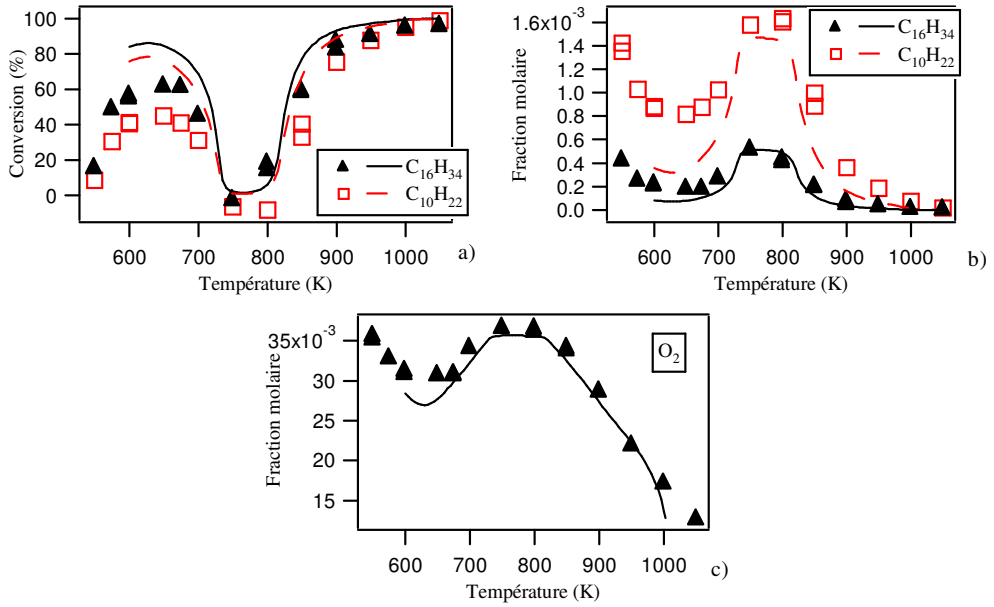


Figure III.38 : Comparaison expérience (▲) - simulation (—) pour l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane – Réactifs.

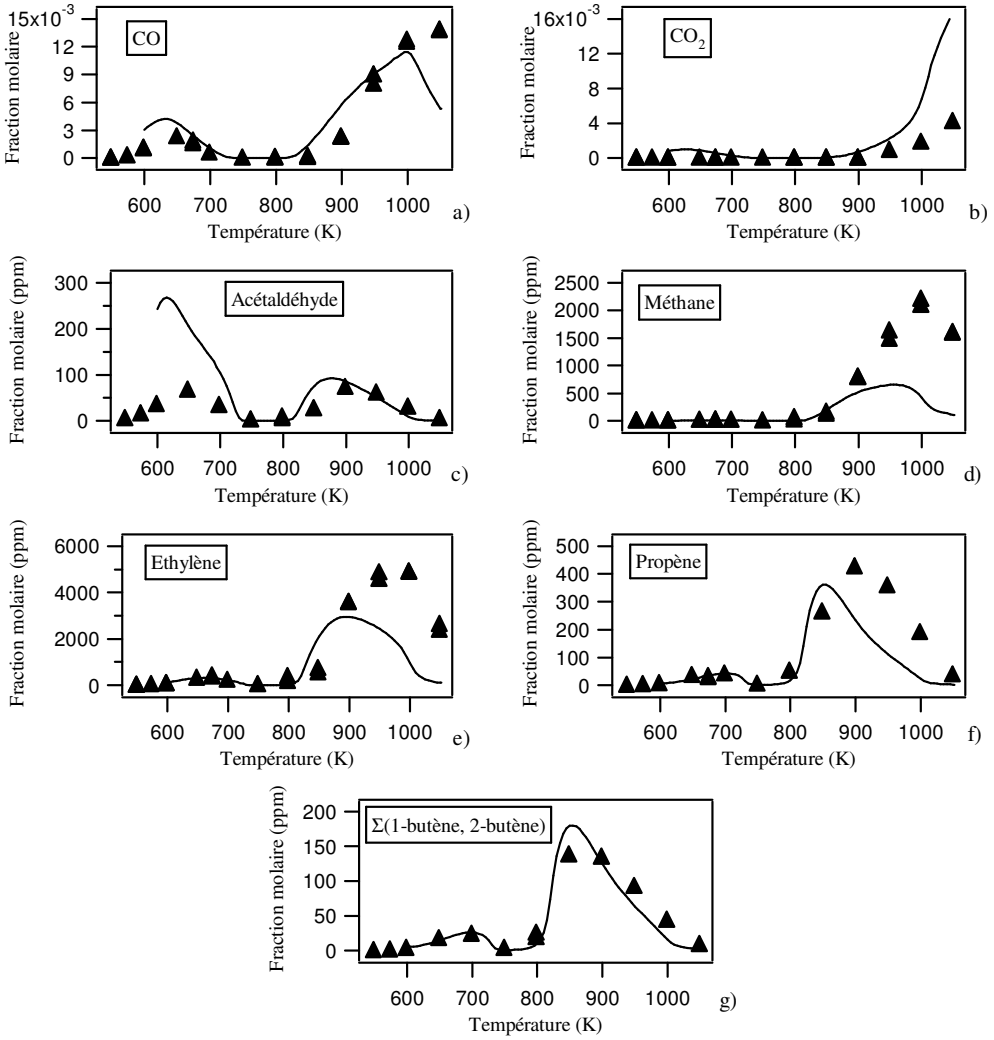


Figure III.39: Comparaison expérience (▲) - simulation (—) pour l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane – Espèces légères.

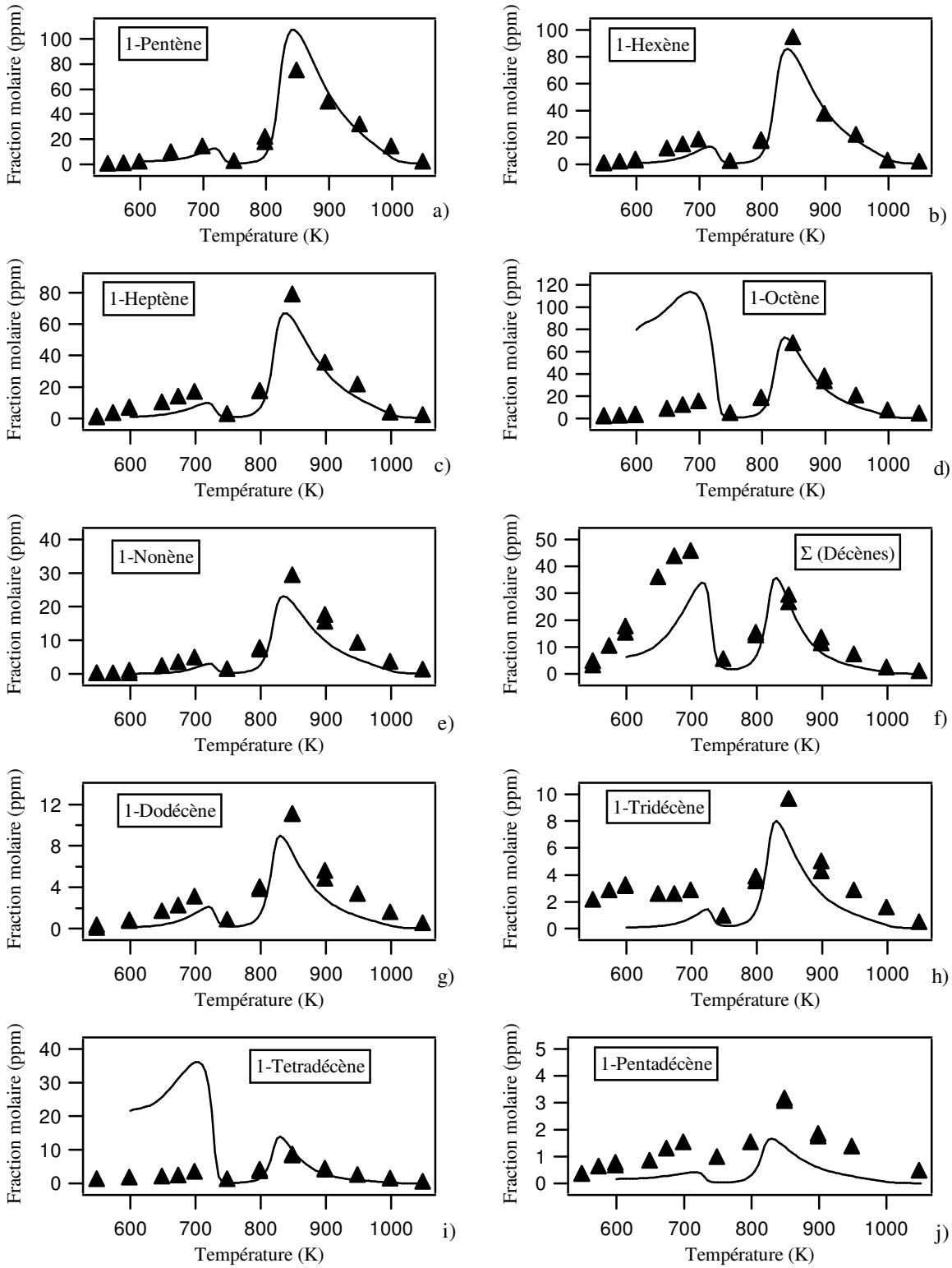


Figure III.40 : Comparaison expérience (▲) - simulation (—) pour l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane – Espèces lourdes.

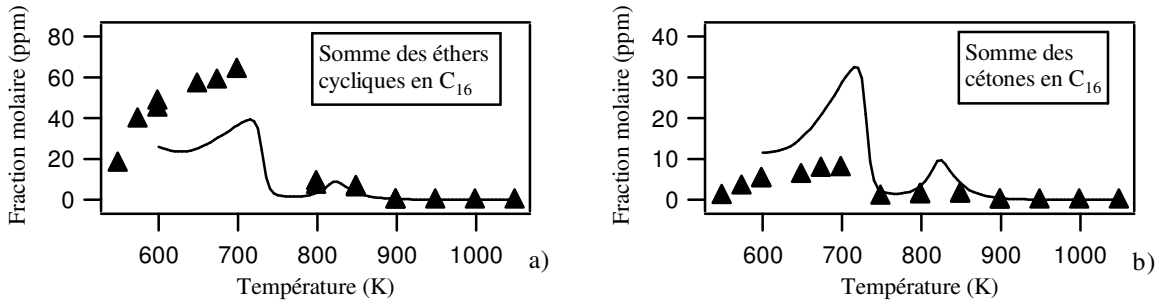


Figure III.41 : Comparaison expérience (▲) - simulation (—) pour l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane – Espèces oxygénées lourdes.

Les figures III.42 et III.43 présentent une comparaison des simulations obtenues pour le n-décane pur et le mélange. Il apparaît que dans les deux cas, la conversion du n-décane est identique sauf en dessous de 675 K où, comme pour les points expérimentaux, la simulation montre que le n-décane utilisé pur est plus réactif qu'en mélange et au-dessus de 800 K où la tendance s'inverse dans la simulation et l'expérience. La simulation s'accorde aussi avec l'expérience sur le fait que le n-hexadécane soit plus réactif que le n-décane.

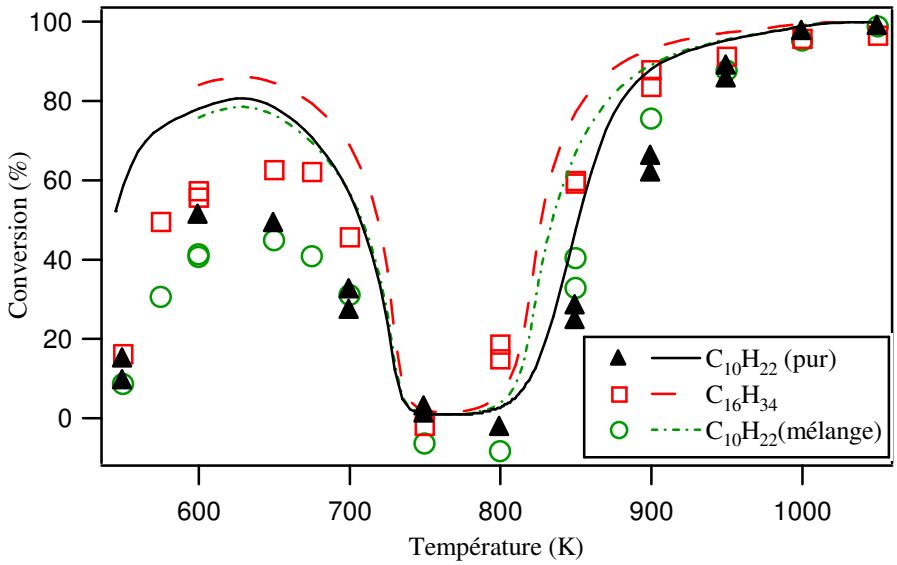


Figure III.42 : Comparaison des conversions simulées obtenues par le modèle n-décane pur et le modèle du mélange n-hexadécane/n-décane.

La simulation reproduit bien les similitudes dans la formation des produits légers observés expérimentalement. Les profils sont identiques dans le cas du CO, de l'acétaldéhyde, du propène et du 1-hexène, alors qu'une différence notable est observée entre les profils simulés de la somme des décènes à basse température qui indiquent, comme le montre l'expérience, que l'oxydation du n-décane pur forme plus de décènes que le mélange. Il faut noter que la surestimation par le modèle de la conversion en dessous de 700 K, amène à surestimer certains produits lourds formés à basse température.

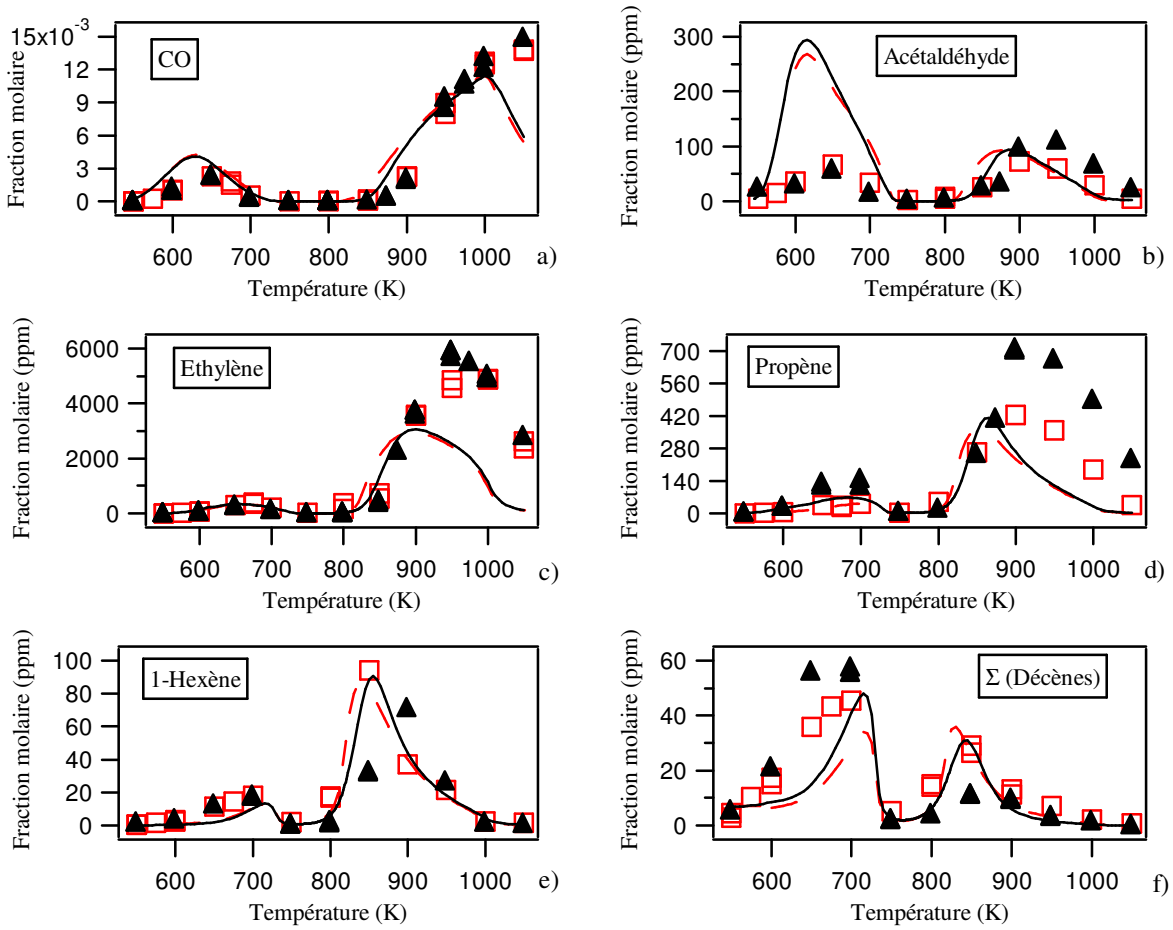


Figure III.43 : Comparaison des profils simulés de certaines espèces obtenus par le modèle du n-décane pur (▲ expérience ; — simulation) et le modèle du mélange n-hexadécane/n-décane (□ expérience ; – – – simulation).

La figure III.44 présente les analyses de flux à 650 et 950 K pour l'oxydation du n-décane pur. A 650 K, les principaux produits de l'oxydation du n-décane sont les éthers, les cétones et les cétohydroperoxydes, ainsi qu'un peu d'alcènes et d'hydroperoxydes saturés, tous ces composés comprenant 10 atomes de carbone. A 900 K, 95 % des produits sont des alcènes contenant moins de 10 atomes de carbone. Les alcènes en C_{10}, les cétones et les éthers cycliques sont des produits mineurs.

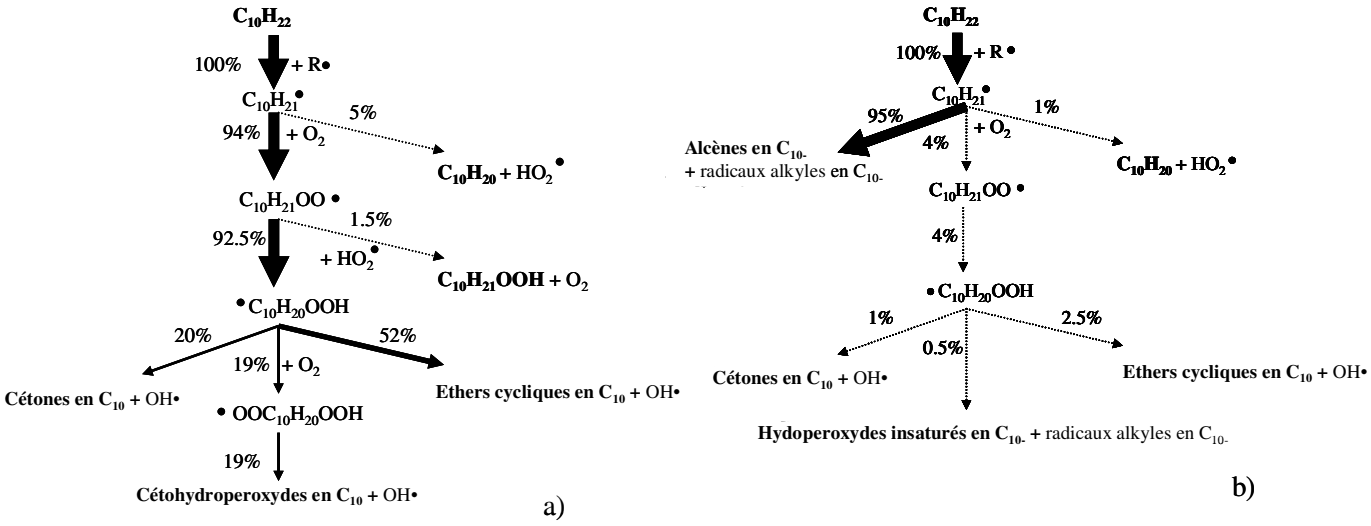


Figure III.44 : Analyse de flux pour l'oxydation du n-décane en réacteur auto-agité dans les conditions de l'étude expérimentale – (a) 650 K et (b) 900 K.

V. Conclusion

L'étude de l'oxydation du n-décane pur et en mélange avec le n-hexadécane a permis d'obtenir de nouvelles données qui ont servi, en partie, à la validation des mécanismes cinétiques générés par la nouvelle version du logiciel Exgas dédiée aux alcanes lourds (C≥10 ; *Biet et al., (2008)*) et à identifier une large gamme d'espèces lourdes produites par l'oxydation des deux molécules.

La comparaison de la conversion du n-décane et de celle du n-hexadécane a montré que la réactivité de ce dernier est légèrement supérieure à celle du n-décane. Outre quelques différences observées pour certaines espèces (acétaldéhyde, 1-octène et 1-tetradécène) en raison de la globalisation du mécanisme secondaire, les deux modèles obtenus par la version EXGAS-ALCANES reproduisent bien les résultats expérimentaux. Enfin, l'analyse de vitesse pour le n-décane à 650 K a révélé que sa consommation produit des éthers cycliques en C_{10} à environ 50 % du flux total, des cétohydroperoxydes en C_{10} à 19 % du flux total et des cétones en C_{10} à 20 % du flux total. En revanche à 900 K, l'analyse de vitesse montre que 95 % du n-décane est converti en des alcènes comprenant moins de 10 atomes de carbone.

Il est à noter que les travaux présentés dans ce chapitre ont été publiés dans les deux articles ci-après :

Le premier a été publié dans le journal Energy&Fuel sous l'intitulé « Experimental and modeling study of the low-temperature oxidation of large alkanes » par les auteurs : Joffrey Biet, Mohammed Hichem Hakka, Valérie Warth, Pierre-Alexandre Glaude et Frédérique Battin-Leclerc.

Le deuxième a été publié dans le journal Combustion and Flame en février 2009 sous le titre « Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels » par les auteurs : Mohammed Hichem Hakka, Pierre-Alexandre Glaude, Olivier Herbinet, et Frédérique Battin-Leclerc.

Chapitre IV

Etude expérimentale de l'oxydation d'un ester méthylique à chaîne alkylique courte

Nous avons débuté l'étude expérimentale des esters méthyliques par l'étude du butanoate de méthyle ($C_5H_{10}O_2$). Cet ester méthylique est constitué d'une chaîne alkyle saturée longue de trois atomes de carbone et liée à une fonction ester méthylique. Sa formule développée est illustrée sur la figure IV.1.

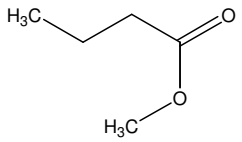


Figure IV.1 : Formule développée du butanoate de méthyle.

Les principales caractéristiques physico-chimiques intervenant dans sa combustion sont répertoriées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques du butanoate de méthyle (*Sigma Aldrich*).

Masse molaire (g/mole)	**d_4^{15} (liquide)** [1]	**Température d'ébullition à 1 atm (K)**	**Point éclair**[2] **(K)**
102,13	0,898	375	287

[1] Rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à 15° C au poids du volume d'eau à 4 ° C ;
[2] Température minimale à laquelle les vapeurs d'un liquide s'enflamment.

Bien qu'il ne soit pas présent dans les carburants biodiesel, l'étude préalable du butanoate de méthyle s'est avérée nécessaire tant du côté théorique qu'expérimental. En effet, le développement d'EXGAS-ESTER a exigé la compréhension de l'effet de la fonction ester sur les liaisons C-C et C-H avoisinant la fonction ester. Or, la chaîne alkyle courte du butanoate de méthyle affectée par la fonction ester facilite cela. Du point de vue expérimental, les deux campagnes expérimentales menées en tube à onde de choc et en réacteur auto-agité par jets gazeux ont permis d'obtenir des résultats sur une large gamme de températures, de pressions et de concentrations et ont servi à valider le modèle d'oxydation du butanoate de méthyle généré par la nouvelle version d'EXGAS-ESTER.

I. Etude de l'oxydation du butanoate de méthyle à haute température

Dans le but de valider le mécanisme réactionnel de l'oxydation du butanoate de méthyle à haute température et de s'assurer du bon fonctionnement d'EXGAS-ESTER, nous avons accompli une série de mesures expérimentales de délais d'auto-inflammation du butanoate de méthyle en tube à onde de choc. L'ensemble de résultats obtenus figurent dans l'annexe B.

I.1. Domaine de l'étude

Le butanoate de méthyle utilisé a été fourni par Fluka, avec une pureté de 99 %. L'oxygène (de pureté 99,95 %), l'argon et l'hélium (tous deux de pureté 99,995 %) ont été, quant à eux, fournis par Messer.

Les délais d'auto-inflammation de l'ester méthylique choisi ont été mesurés derrière l'onde de choc réfléchie dans les conditions suivantes :

- mélange étudiés (butanoate de méthyle/oxygène/argon) correspondant à trois richesses différentes (φ = 0,25, 1 et 2) et deux concentrations différentes en butanoate de méthyle (0,5 et 1 %) ;
- température comprise entre 1265 et 1915 K ;
- pression autour de 8 atm, variant entre 7,7 et 9,2 atm ;
- délais d'auto-inflammation mesurés compris entre 5,3 et 544 µs.

Il existe deux limitations à la mesure du délai d'auto-inflammation dues à la température derrière l'onde de choc réfléchie, T_5. En effet, lorsque la température augmente, τ décroît jusqu'à devenir difficilement mesurable. Au contraire, lorsque la température diminue, τ croît mais c'est l'émission des radicaux hydroxyles qui diminue en intensité.

I.2. Etude paramétrique

La figure IV.2 présente les délais d'auto-inflammation mesurés en fonction de l'inverse de la température pour trois mélanges (argon/butanoate de méthyle/oxygène) caractérisés par des richesses, φ = 0,25, 1 et 2 et une fraction molaire de butanoate de méthyle constante égale à 0,5 %. On constate tout d'abord que les délais d'auto-inflammation décroissent au fur et à mesure que la température augmente. Pour une même température après l'onde réfléchie, le délai d'auto-inflammation le plus court est observé pour le mélange le plus pauvre.

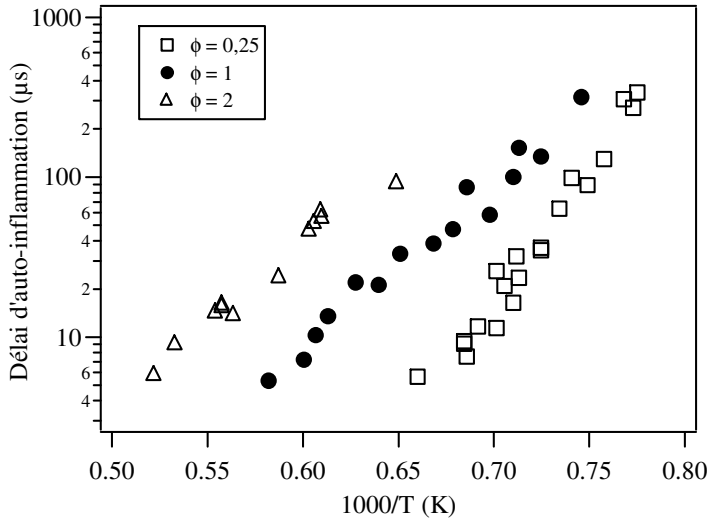


Figure IV.2 : Délais d'auto-inflammation expérimentaux en tube à choc de mélanges de richesses 0,25, 1 et 2 et contenant 0,5 % de butanoate de méthyle.

Sur la figure IV.3 sont illustrés les délais d'auto-inflammation, pour une richesse fixe, φ = 1, et des fractions molaires de butanoate de méthyle de 0,5 et 1 %. Sur la figure on peut distinguer deux zones : au dessus de 1490 K (équivalent à 0,67 d'abscisse), plus le mélange est concentré en butanoate de méthyle, plus les délais d'auto-inflammation sont courts et au-dessous de 1490 K les points des deux séries expérimentales se confondent et les délais d'auto-inflammation pour les deux concentrations sont presque les mêmes.

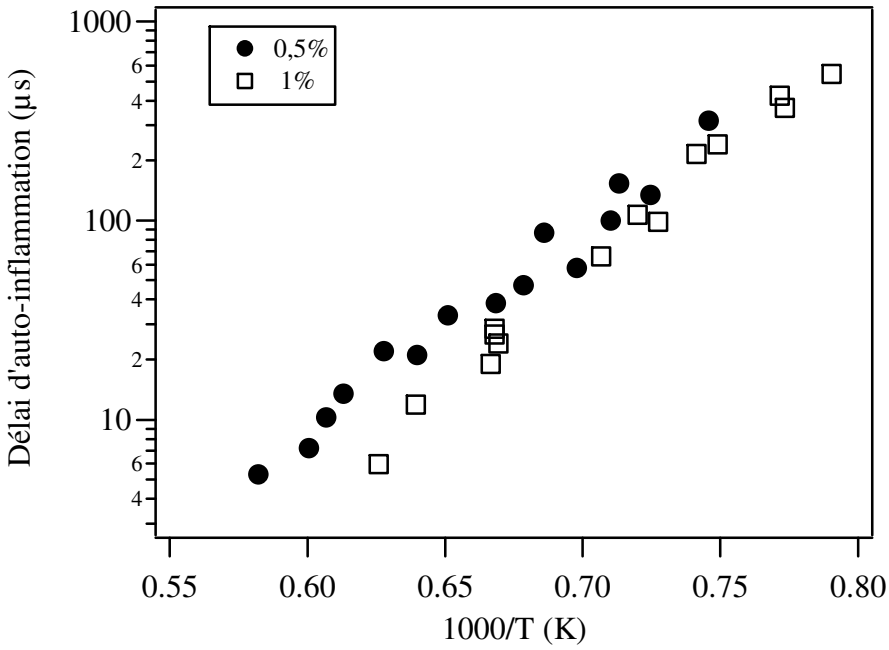


Figure IV.3 : Délais d'auto-inflammation expérimentaux en tube à choc de mélanges de richesse 1 et contenant 0,5 et 1 % de butanoate de méthyle.

I.3. Approche statistique

Afin de prévoir tous les délais d'auto-inflammation dans l'intervalle de température et de pression étudié, une approche statistique peut être utilisée. Le délai d'auto-inflammation peut se décrire par l'équation empirique de forme Arrhenius suivante :

$$\tau = A \exp(E/RT) [HC]^a [O_2]^b [Ar]^c \qquad (IV.1)$$

où A est le facteur pré-exponentiel ;
E, l'énergie d'activation apparente ;
R, la constante des gaz parfait ;
a, b et c, les exposants des concentrations des réactifs.

Pour une gamme restreinte de pressions et de températures, a, b et c sont en général constants. Comme la fraction molaire d'argon varie faiblement (de 86,5 à 97,875 %) et ne semble pas influencer les délais d'auto-inflammation mesurés, l'exposant "c" relatif à l'argon est fixé à 0.

Une régression multilinéaire donne la relation suivante, avec des délais d'auto-inflammation exprimés en s, des concentrations derrière l'onde de choc réfléchie en $mol.cm^{-3}$ et une énergie d'activation apparente en cal/mol :

$$\tau = 2{,}54\times10^{-20} \exp(55580/RT)\ [BM]^{0,140}\ [O_2]^{-1,45} \qquad \text{(IV.2)}$$

Cette corrélation montre que les délais d'auto-inflammation ont un fort exposant négatif dans le cas de l'oxygène et un faible exposant positif pour le butanoate de méthyle, en accord avec les résultats expérimentaux obtenus (cf. figure IV.2 et IV.3).

II. Etude de l'oxydation du butanoate de méthyle à moyenne et basse température

Afin de couvrir un large domaine de température et de pression, une étude supplémentaire de l'oxydation du butanoate de méthyle a été réalisée en réacteur auto-agité par jets gazeux. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans l'annexe B.

II.1. Conditions expérimentales de l'étude

Le tableau IV.2 renseigne sur les conditions opératoires de l'étude du butanoate de méthyle en réacteur auto-agité par jets gazeux. Deux séries de mesures ont été réalisées, une à 800 K caractérisée par une richesse de 0,5 et une teneur en butanoate de méthyle de 2 % (mol.), et une autre à 850 K avec une richesse de 1 et une concentration en butanoate de méthyle de 2 % (mol.).

Tableau IV.2 : Conditions opératoires de l'oxydation des composés étudiés.

HC étudié	HC (% mol.)	O_2 (% mol.)	He (% mol.)	φ	τ (s)	T (K)	P (Torr)
butanoate de méthyle	2	26	72	0,5	1,5-9	800	790
	2	13	85	1	1,5-9	850	790

Il est à noter que beaucoup de problèmes liés à la nature extrêmement corrosive du butanoate de méthyle envers les élastomères (joints) nous ont empêchés de poursuivre plus avant cette étude. Le butanoate de méthyle dégradait non seulement les joints en Viton mais aussi en Kalrez se trouvant dans l'évaporateur ; cela provoquait une instabilité de la régulation du RDM liquide.

II.2. Résultats obtenus

La figure IV.4 donne l'évolution de la fraction molaire du butanoate de méthyle et de l'oxygène en fonction du temps de passage en réacteur auto-agité par jets gazeux. On peut observer que lorsque la température et la richesse augmentent, la conversion du réactif augmente.

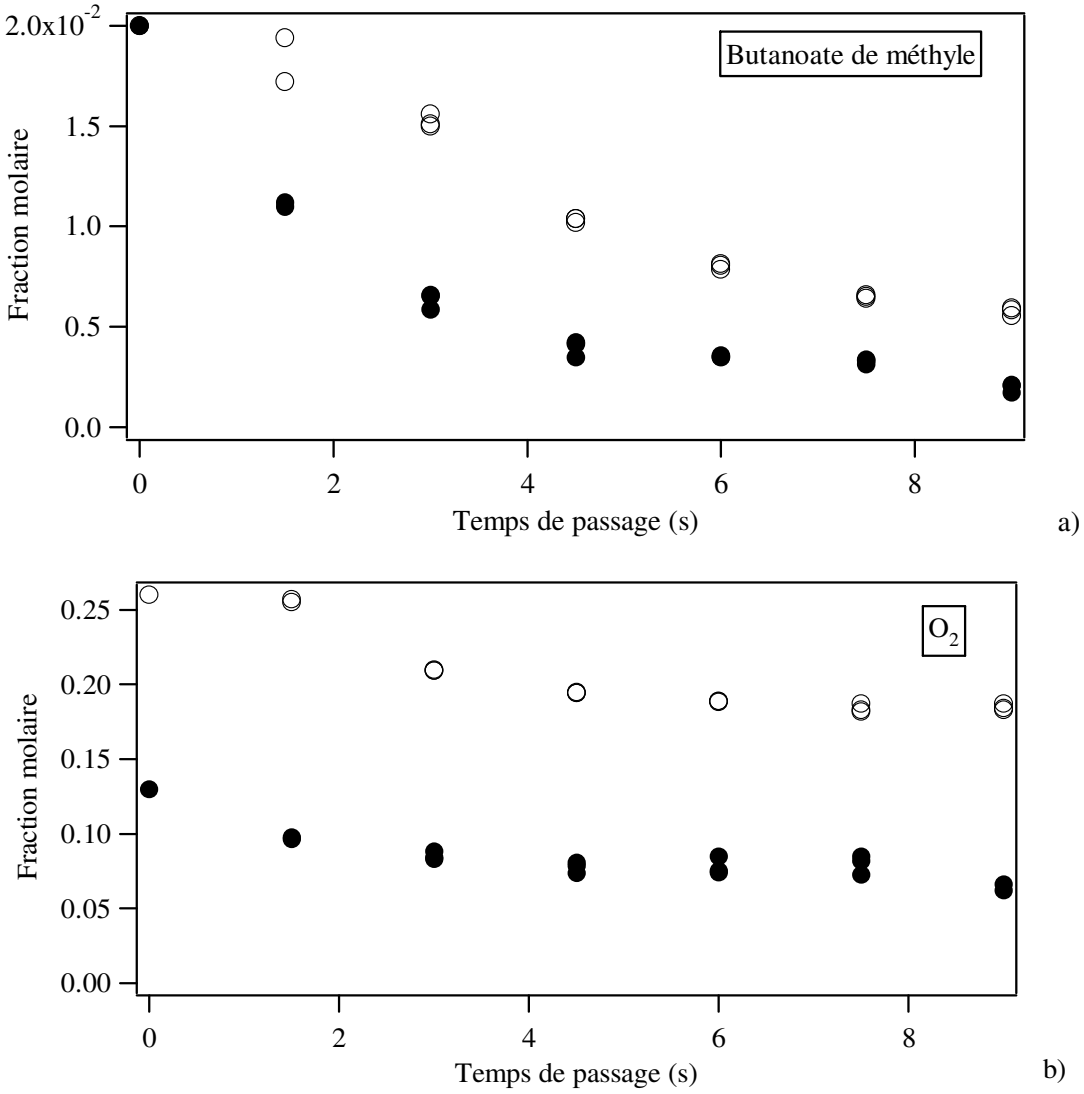


Figure IV.4 : Profils des réactifs pour 2 % (mol.) en butanoate de méthyle à 800 K, φ = 0,5 (○) et à 850 K, φ = 1 (●) en réacteur auto-agité par jets gazeux.

La figure IV.5 présente les profils des fractions molaires de monoxyde et de dioxyde de carbone pour les deux températures étudiées. Les quantités d'oxydes de carbone formées augmentent en fonction du temps de séjour dans le réacteur et de la température de la réaction. Le dioxyde de carbone formé, provient de l'oxydation du monoxyde de carbone.

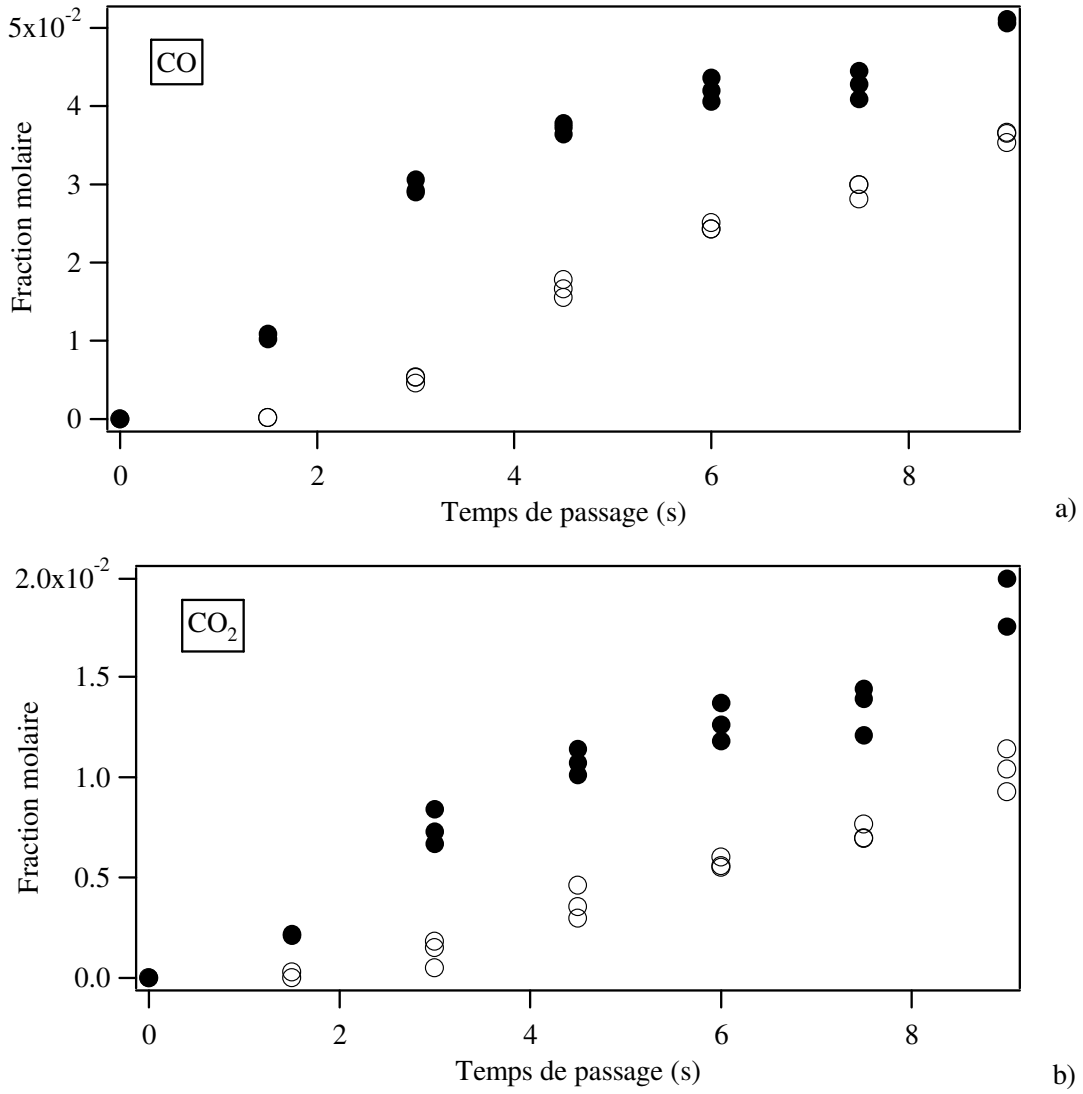


Figure IV.5 : Profils des oxydes de carbone lors de l'oxydation du butanoate de méthyle (2 % mol.) à 800 K, φ = 0,5 (○) et à 850 K, φ = 1 (●).

La figure IV.6 rassemble les profils des espèces en C_1-C_2 ; parmi ces espèces le méthane (fig. IV.6-a) et l'éthylène (fig. IV.6-b) sont les plus abondantes alors que les quantités d'éthane (fig. IV.6-c) et d'acétylène ((fig. IV.6-d) ne dépassent pas les 200 ppm.

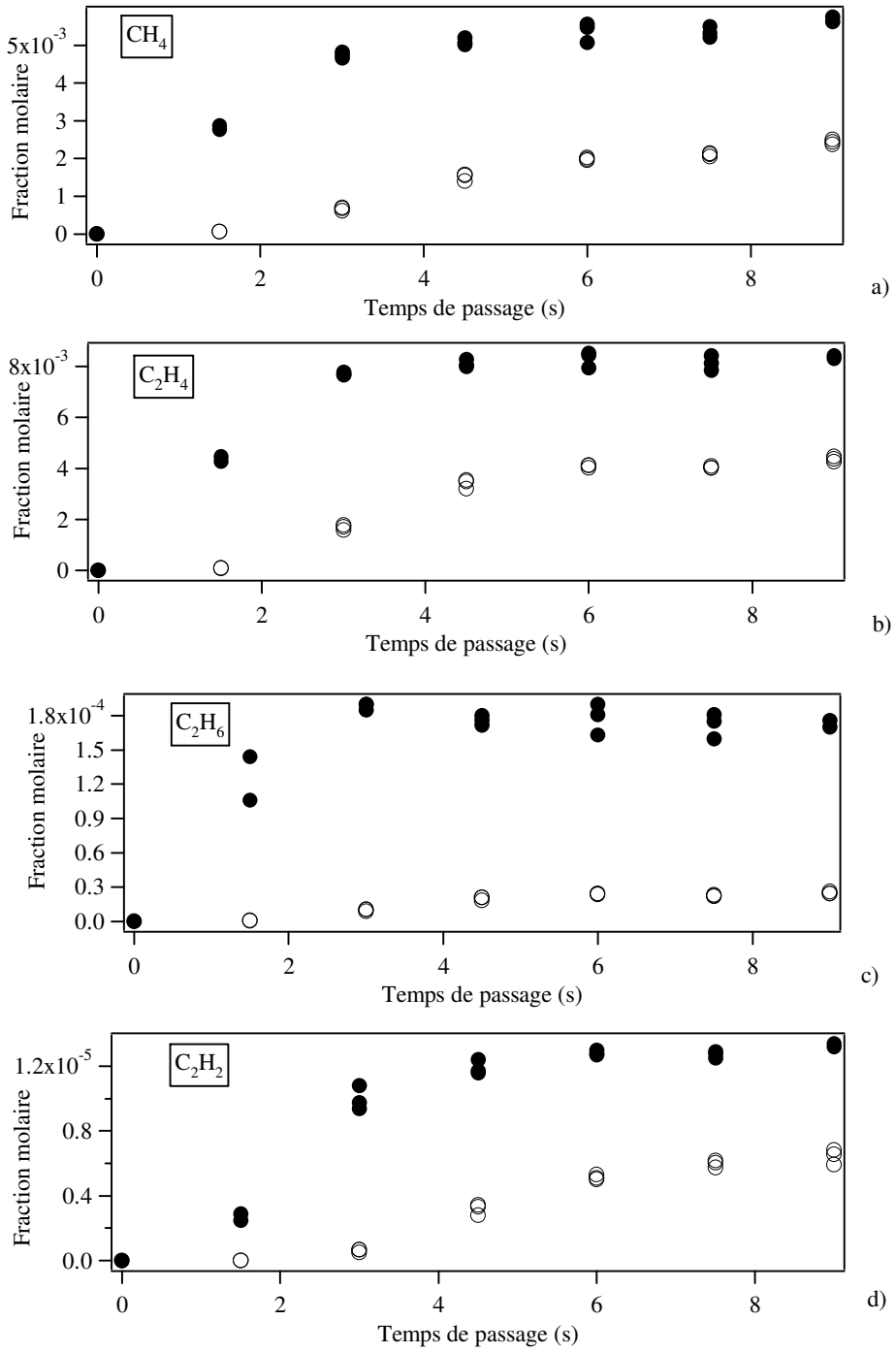


Figure IV.6 : Profils des hydrocarbures en C_1-C_2 formées lors de l'oxydation du butanoate de méthyle (2 % mol.) à 800 K, φ = 0,5 (○) et à 850 K, φ = 1 (●).

Comme le montre la figure IV.8, l'oxydation du butanoate de méthyle produit deux esters méthyliques insaturés : le crotonate de méthyle ($C_5H_8O_2$) et l'acrylate de méthyle ($C_4H_6O_2$). La figure IV.7 donne leur formule développée.

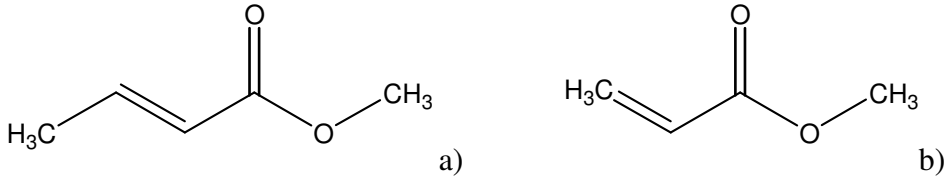


Figure IV.7 : Formules développées du crotonate de méthyle (a) et de l'acrylate de méthyle (b).

L'acrylate de méthyle est produit en plus grandes quantités et est consommé plus lentement lorsque la température et la richesse augmentent (cf. figure IV.8-b) en comparaison avec le crotonate de méthyle.

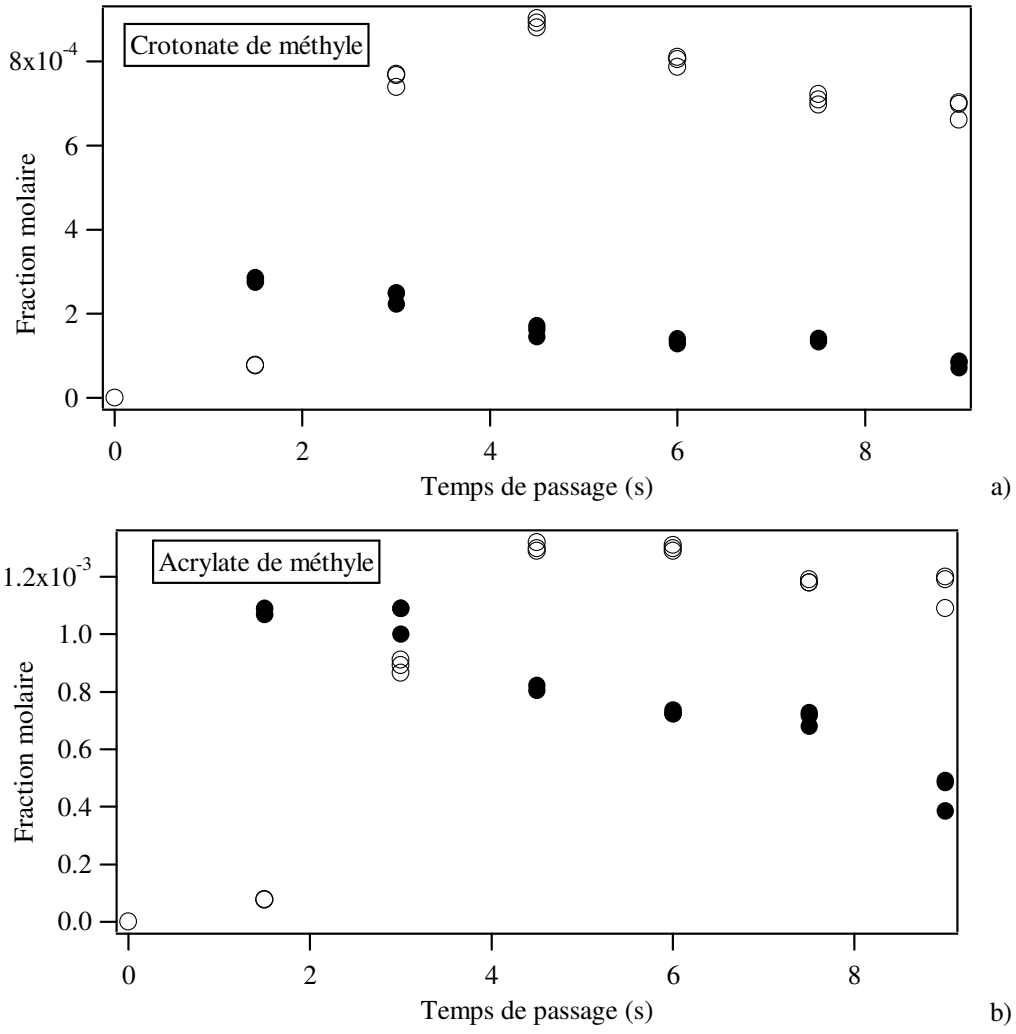


Figure IV.8 : Evolution des fractions molaires des esters insaturés formés par l'oxydation du butanoate de méthyle (2 % mol.) à 800 K, φ = 0,5 (○) et à 850 K, φ = 1 (●).

III. Modélisation de l'oxydation des esters méthyliques

Afin de simuler nos résultats expérimentaux sur l'oxydation du butanoate de méthyle en tube à onde de choc et en réacteur auto-agité par jets gazeux, nous avons utilisé la nouvelle version EXGAS-ESTERS.

Les esters méthyliques ont une structure assez proche de celle des alcanes : ils sont constitués d'une chaîne alkyle liée à un groupe ester (cf. figure IV.9). La chaîne alkyle réagit de manière similaire aux alcanes et seule l'extrémité de la molécule liée à la fonction ester va être affectée par la présence de cette fonction. Le logiciel EXGAS-ESTERS a donc été développé à partir de la version récente d'EXGAS-ALCANES. Des modifications ont été apportées de manière à prendre en compte les spécificités dues à la présence de la fonction ester. De nouvelles règles de consommation ont été introduites pour les espèces qui possèdent une fonction ester. De nouveaux jeux de paramètres cinétiques ont été déterminés pour les nouveaux types de réactions et les propriétés thermodynamiques des nouvelles espèces ont été mises à jour.

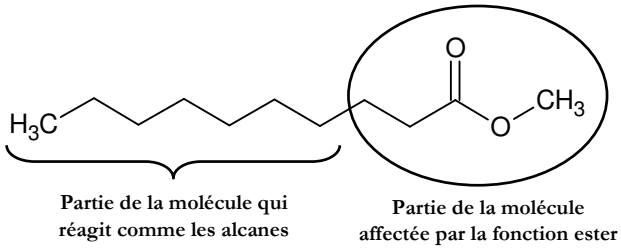


Figure IV.9 : structure des esters méthyliques.

Dans une première partie, les travaux précédemment réalisés au laboratoire[1] dans le cadre du développement du logiciel EXGAS-ESTERS sont résumés. Ensuite, les modèles générés avec EXGAS-ESTERS sont comparés à nos résultats expérimentaux.

III.1. Description de la version EXGAS-ESTERS

Les modèles générés avec EXGAS-ESTERS gardent la même architecture (base de réaction C_0-C_2, mécanisme primaire et mécanisme secondaire), que ceux obtenus avec la version EXGAS-ALCANES.

Dans le but de réduire le nombre d'espèces dans le mécanisme secondaire, les espèces moléculaires formées dans le mécanisme primaire qui ont la même formule brute et les mêmes groupes fonctionnels sont globalisées en une espèce unique sans distinction entre les différents isomères (*Warth et al., 1998*). Les réactions secondaires sont écrites de manière à former des radicaux qui se trouvent déjà dans le mécanisme primaire (*Biet et al., 2008*).

Les énergies de certaines liaisons sont différentes de celles des alcanes à cause de la présence de la fonction ester. Ces énergies de liaison ont été mises à jour à partir des travaux de *El-Nahas et al., (2007)* comme indiqué dans le tableau IV.3.

[1] Ce travail a principalement été réalisé par J. Biet dans le cadre de son post-doctorat au DCPR.

Tableau IV.3 : Energies (en kcal.mol^{-1}) des liaisons C-C, C-O et C-H dans la molécule de butanoate de méthyle (cf. figure IV.10).

Position de la liaison C-C et C-O	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6
Energie de liaison	88	85	93,4	98	86,0
Position de la liaison C-H	1	2	3	6	
Energie de liaison	101	99	94,3	98,9	

La figure IV.10 permet de visualiser les positions des liaisons, indiquées dans le tableau IV.3, sur la formule développée du butanoate de méthyle.

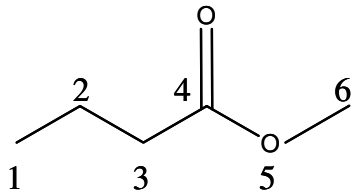


Figure IV.10 : Molécule modèle utilisée par *El-Nahas et al. (2007)*.

Les paramètres cinétiques des réactions d'isomérisation, de terminaison, de décomposition et d'amorçage sont calculés grâce au logiciel KINGAS (*Warth et al., 1998*). Pour les réactions dont les paramètres cinétiques ne peuvent pas être estimés par ces méthodes, des corrélations entre structure et réactivité obtenues à partir des données de la littérature sont utilisées ou des calculs basés sur la mécanique quantique sont réalisés.

III.1.1. Changements effectués sur le mécanisme primaire

Le mécanisme primaire est généré en utilisant les mêmes règles que celles proposées dans le cas de l'oxydation des alcanes (*Buda et al., 2005*). Il n'a pas été nécessaire d'ajouter de nouvelles classes de réactions. Seuls les paramètres cinétiques des réactions qui suivent ont été mis à jour :

- **Amorçages par coupure de liaison C-C :** L'énergie d'activation de la réaction d'amorçage unimoléculaire qui implique la liaison C-C se trouvant en position α de la fonction ester a été prise égale à 93,4 kcal.mol^{-1}. Cette valeur provient des travaux de *El-Nahas et al. (2007)*. Pour les autres réactions d'amorçage unimoléculaire, les valeurs proposées par *El-Nahas et al. (2007)* sont en très bon accord avec celles données par KINGAS.

- **Amorçages bimoléculaires, oxydations et métathèses :** Les réactions d'amorçage biomoléculaire et de métathèse impliquent l'arrachage des atomes d'hydrogène du réactif par des molécules d'oxygène ou par de petits radicaux. Les réactions d'oxydation des radicaux alkyl-esters conduisent à la formation d'esters insaturés et de radicaux HO_2•. Pour les réactions de métathèse impliquant les atomes d'hydrogène sur l'atome de carbone en position α de la fonction ester (métathèse la plus rapide), les paramètres cinétiques utilisés sont les mêmes que ceux que l'on prendrait dans le cas de métathèses avec des atomes d'hydrogène portés par des atomes de carbone tertiaire. Pour améliorer la précision sur ces données, dans le cas

des réactions de métathèse avec •O•, •H, •OH, HO_2• et •CH_3, les paramètres cinétiques sont évalués à partir d'une corrélation de type Evans-Polanyi proposée par *Dean et Bozzelli (2000)* pour les réactions de métathèse impliquant les hydrocarbures :

$$k = n_H A T^n \exp(-\{E_0 - f(\Delta H_0 - \Delta H)\}/RT) \qquad (IV.3)$$

où n_H est le nombre d'atomes d'hydrogène pouvant être arrachés; A, n, et E_0 sont les paramètres cinétiques dans le cas de la réaction de métathèse par le radical considéré sur l'éthane; ΔH_0 est l'enthalpie de la réaction de métathèse par le radical considéré sur l'éthane (réaction de référence) ; ΔH est l'enthalpie de la réaction de métathèse par le radical considéré sur la molécule souhaitée; f est un facteur de corrélation dont les valeurs sont données par *Dean et Bozzelli (2000)* pour chaque radical considéré.

- **Isomérisations des radicaux :** L'énergie d'activation est égale à la somme de l'énergie d'arrachage de l'atome d'hydrogène et de la tension du cycle formé dans l'état de transition. L'énergie d'arrachage des atomes d'hydrogène portés par l'atome de carbone en position α de la fonction ester a été prise égale à celle que l'on aurait dans le cas d'un atome d'hydrogène tertiaire (cf. paragraphe ci-dessus). Les énergies de liaison des états de transition (1) et (2) présentés sur la figure IV.11 (possédant un cycle à 7 centres dont trois sont des atomes d'oxygène) ont été calculées à l'aide de méthodes théoriques. La formation de ces états de transition n'est pas observée dans le cas de l'oxydation des alcanes puisque seuls des états de transition cycliques avec deux atomes d'oxygène sur le cycle peuvent être formés. La tension de cycle pour un état de transition cyclique à sept centres dont deux sont des atomes d'oxygène est égale à 5 kcal.mol^{-1} (*Buda et al., 2005*). Les tensions de cycles, calculées grâce à Gaussian (*Frisch et al., 2004*) (calcul DFT au niveau B3LYP/6-311G(2d,d,p)), sont égales à 8,5 kcal.mol^{-1} pour la réaction (1) et 7,7 kcal.mol^{-1} pour la réaction (2).

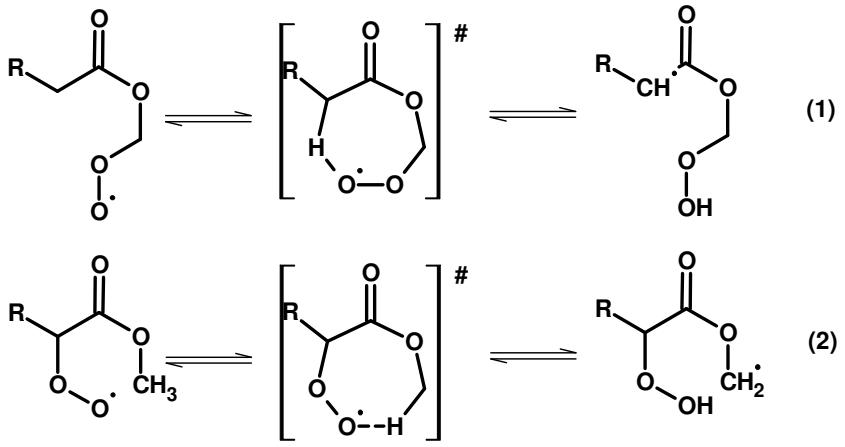


Figure IV.11 : Exemple de réactions d'isomérisation par l'intermédiaire d'états de transition à 7 centres.

- **Décomposition des radicaux par β-scission :** La présence d'atomes d'oxygène dans les radicaux peut avoir une influence sur les valeurs des énergies d'activation des réactions de β-scission. Des calculs de mécanique quantique ont été réalisés avec Gaussian03 (*Frisch et al., 2004*). Les valeurs calculées sont données dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Energies d'activation (kcal.mol^{-1}) des réactions de β-scission des radicaux possédant des atomes d'oxygène.

Types de réaction	E_a
$R/C(//O)/O^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + CO_2$ [a]	5,1
$R/C(//O)/O/CH_2^{\bullet} \rightarrow R/C^{\bullet}//O + CH_2//O$ [a]	31,9
$R/CH^{\bullet}/C(//O)/O/CH_3 \rightarrow R/CH//C//O + CH_3O^{\bullet}$ [b]	49,0
$R/CH^{\bullet}/CH_2/C(//O)/O/CH3 \rightarrow R/CH//CH_2 + CH3O/C^{\bullet}//O$ [b]	30,7
$R/CH_2/C^{\bullet}//O \rightarrow R^{\bullet} + CH_2//C//O$ [c]	39,9
$R/CH^{\bullet}/CH_2/C(//O)/O/CH3 \rightarrow H^{\bullet} + R/CH//CH/C(//O)/O/CH3$ [b]	34,9

[a] Le calcul a été réalisé pour $R^{\bullet} = CH_3^{\bullet}$;
[b] Le calcul a été réalisé pour $R^{\bullet} = H^{\bullet}$;
[c] Le calcul a été réalisé pour $R^{\bullet} = C_2H_5^{\bullet}$.

III.1.2. Changements opérés sur le mécanisme secondaire

Le mécanisme primaire de l'oxydation des esters méthyliques conduit à la formation d'hydroperoxydes, d'éthers cycliques, de cétones et d'aldéhydes portant une fonction ester ainsi qu'à la formation d'esters insaturés. De nouvelles règles ont été introduites dans EXGAS-ESTERS de manière à générer les réactions de consommation de ces espèces.

La logique utilisée pour établir ces nouvelles règles est identique à celle utilisée dans le cas de l'oxydation des alcanes (*Biet et al., 2008*). Les réactions de consommation intervenant dans le mécanisme secondaire ont été écrites de manière à produire des radicaux qui interviennent dans le mécanisme primaire (auparavant les réactions du mécanisme secondaire étaient écrites pour générer des espèces se trouvant dans la base C_0-C_2, globalisant ainsi de nombreuses étapes intermédiaires). Les nouvelles règles spécifiques aux produits de l'oxydation des esters sont décrites dans les tableaux D-4 à D-8 de l'annexe D.

III.2. Comparaison entre simulations et résultats expérimentaux

Des simulations ont été réalisées avec le mécanisme de l'oxydation du butanoate de méthyle généré avec EXGAS-ESTERS. Pour cela, nous avons utilisé les sous-programmes SENKIN pour le tube à choc, et PSR pour le réacteur auto-agité, inclus dans la bibliothèque du logiciel CHEMKIN II (*Kee et al., 1993*).

Le mécanisme d'oxydation du butanoate de méthyle compte 203 espèces impliquées dans 1317 réactions (462 réactions dans la base C_0-C_2, 334 dans le mécanisme primaire et 521 dans le secondaire).

Les délais d'auto-inflammation ont été calculés dans les simulations comme le temps nécessaire pour atteindre 50 % du maximum de concentration des radicaux OH* (nous avons utilisé le mécanisme pour les espèces excitées développé par *Hall et al. (2005)*).

III.2.1. Auto-inflammation du butanoate de méthyle

La figure IV.12 compare les délais d'auto-inflammation expérimentaux et simulés du butanoate de méthyle. Le modèle reproduit d'une manière satisfaisante l'effet du changement de la richesse et de la concentration en carburant sur les délais d'auto-inflammation.

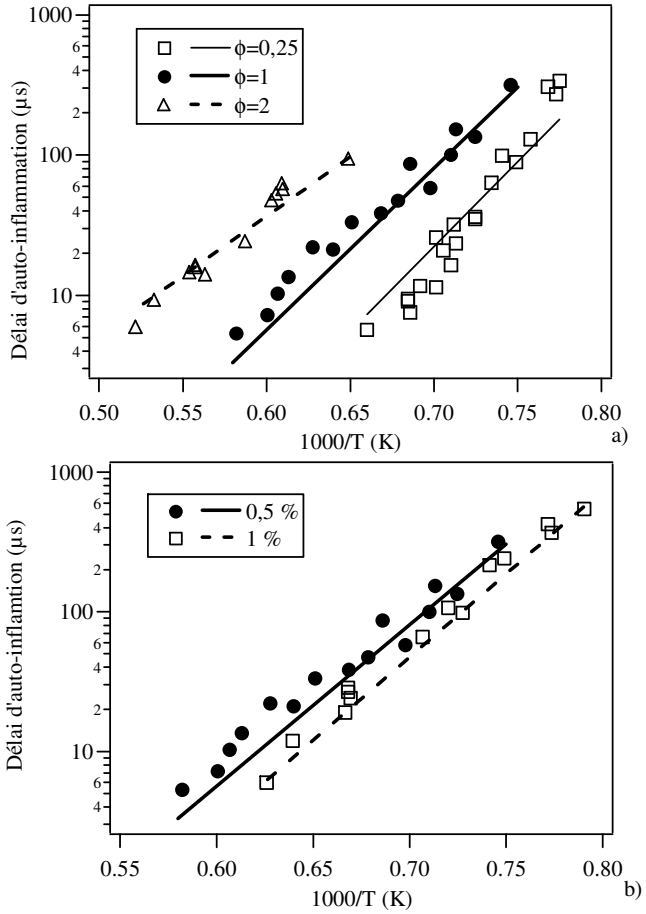


Figure IV.12 : Comparaison des délais d'auto-inflammation expérimentaux (points) et simulés (lignes) du butanaote de méthyle en tube à choc pour (a) une concentration en ester constante de 0,5 % et (b) une richesse constante de 1.

III.2.1.1. Analyse des données obtenues en tube à choc

Afin de connaître les voies de consommation de l'ester et de formation des produits, une analyse de vitesse (cf. figure IV.13), a été réalisée dans les conditions suivantes : 1370 K (la plus basse température étudiée), pour une richesse de 1 et à 50 % de conversion de l'ester.

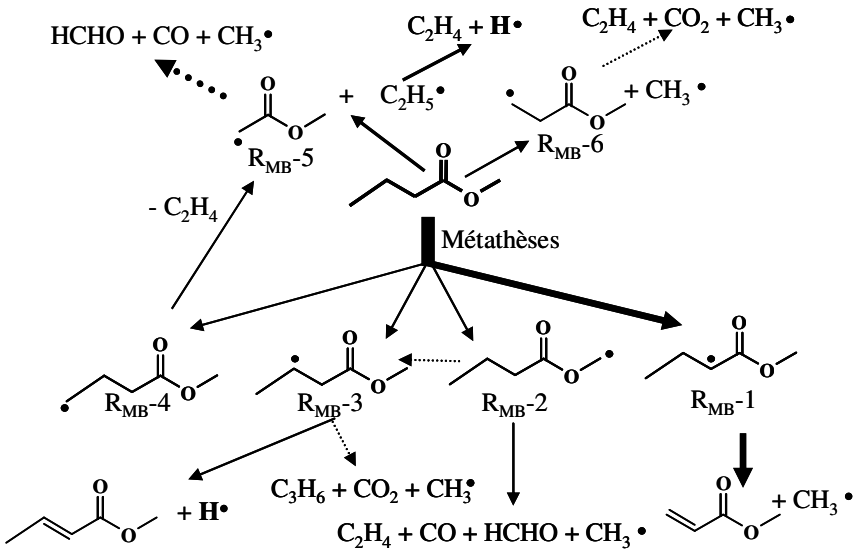


Figure IV.13 : Analyse de vitesse pour l'oxydation du butanoate de méthyle à 0,5 % (mol.), φ = 1, 1370 K et à 50 % de conversion. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à la quantité relative du flux ; les flèches en pointillées représentent plusieurs réactions élémentaires successives. Les flux de consommation de l'ester inférieurs à 5 % ne sont pas représentés.

Il nous a apparu intéressant de mettre sur une même figure (cf. figure IV.14) l'évolution temporelle simulée du réactif, des principaux produits et du radical •OH.

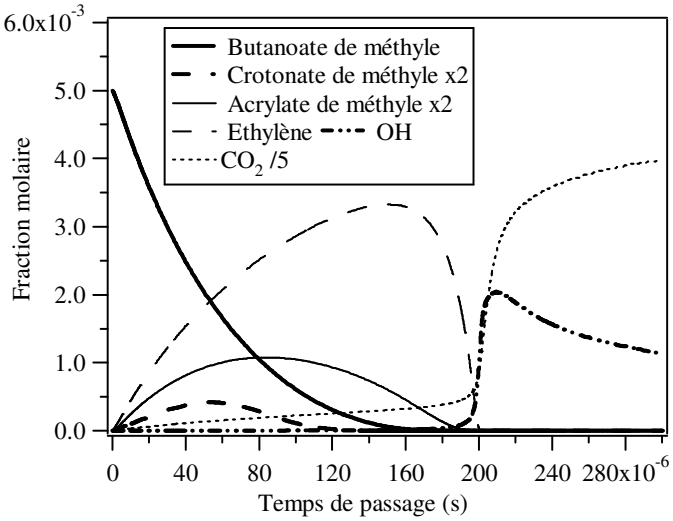


Figure IV.14 : Evolution temporelle simulé du réactif, des principaux produits et du radical •OH à 0,5 % de butanoate de méthyle, φ = 1 et à 1370 K.

Dans les conditions de la figure IV.13, le butanoate de méthyle est principalement consommé par métathèse avec les atomes d'hydrogène et les radicaux hydroxyles ; c'est la voie principale de consommation de l'ester, elle compte pour 75 % du flux global. En raison de la facilité de la métathèse sur le carbone situé en α de la fonction ester, R_{BM}-1 est le radical majoritaire (34 % de la consommation de l'ester) ; il se décompose pour former un radical méthyle ainsi que l'acrylate de méthyle. Ce dernier (cf. figure IV.14) est le produit oxygéné

en C_{2+} le plus abondant obtenu avant l'auto-inflammation du butanoate de méthyle. Les trois radicaux restant sont formés avec des quantités similaires.

Le radical R_{BM}-2 se décompose pour donner du formaldéhyde et des petits radicaux qui conduisent à l'éthylène, au monoxyde de carbone et au radical méthyle. L'éthylène (cf. figure IV.14) est le produit majoritaire de l'oxydation du butanoate de méthyle dans ces conditions.

Le radical R_{BM}-3 produit du crotonate de méthyle et un atome d'hydrogène ou du propène et des radicaux dont la décomposition conduit au dioxyde de carbone et aux radicaux méthyles. Le crotonate de méthyle (cf. figure IV.14) est le second produit oxygéné en C_{2+} le plus formé avant l'auto-inflammation du butanoate de méthyle, mais en quantités inférieures à celles de l'acrylate de méthyle. Comme le montre la figure IV.14, le dioxyde de carbone est à la fois une espèce intermédiaire et finale de l'auto-inflammation du butanoate de méthyle.

Enfin, le radical R_{BM}-4 conduit à la formation de l'éthylène et du radical R_{BM}-5 qui peut s'isomériser, se décomposer et former du formaldéhyde, du monoxyde de carbone et des radicaux méthyles.

Le second type de réactions consommant le butanoate de méthyle est la décomposition unimoléculaire. Il existe deux voies de consommation ayant pratiquement les mêmes flux et consommant l'ester pour 25 % du flux global. La première voie consiste en la cassure de la liaison C-C situé en position 2-3 (cf. figure IV.10) et conduit à la formation du radical éthyle et le radical R_{BM}-5 (15 % de la consommation de l'ester). Le radical éthyle se décompose pour former l'éthylène et l'hydrogène atomique. L'autre voie concurrente est celle de la cassure de la liaison C-C en position 1-2 (cf. figure IV.10) sur la chaîne alkyle donnant le radical méthyle et le radical R_{BM}-6, qui à son tour se décompose pour former le dioxyde de carbone, l'éthylène et le radical méthyle.

Nous avons complété l'analyse de vitesse par une analyse de sensibilité (cf. figure IV.15) réalisée dans les mêmes conditions que l'analyse de vitesse de la figure IV.13. Cette analyse renseigne sur l'évolution des flux de consommation du réactif lorsque les constantes de vitesse des principales voies de consommation du réactif sont multipliées par 10. Il est à noter que les valeurs négatives correspondent aux délais d'auto-inflammation qui deviennent plus courts après multiplication des constantes de vitesse.

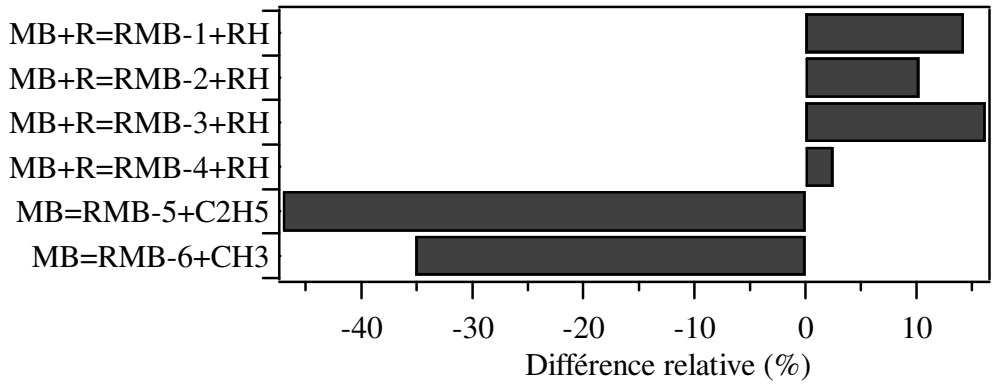


Figure IV.15 : Analyse de sensibilité. 0,5 % du butanoate de méthyle (constante de vitesse pour les réactions principales de consommation de butanoate de méthyle multipliées par 10), φ = 1 et à 1370 K. R représentent les radicaux impliqués dans les arrachages de H ; R_{BM}-X voir figure IV.13.

Les décompositions unimoléculaires ont un effet important sur l'auto-inflammation du butanoate de méthyle qui se traduit par le fait que l'augmentation de leurs constantes de vitesse entraîne une diminution considérable des délais d'auto-inflammation. Cet effet est plus sensible dans le cas de la réaction produisant le radical R_{BM}-5 et éthyle car ce dernier est la source d'agents de branchement, $H^{\bullet}$.

Les quatre métathèses entrent en compétition avec les décompositions unimoléculaires et ont, de ce fait, un effet inhibiteur sur la consommation de l'ester. Cet effet est plus important pour la réaction formant le radical R_{BM}-3 ; ceci peut être expliqué par le fait que ce radical qui donne des atomes d'hydrogènes forme aussi des espèces insaturées telles que le propène et le crotonate de méthyle qui conduisent, après métathèse, à la formation de radicaux stabilisés par résonnance. Au contraire, la formation des radicaux R_{BM}-2 et R_{BM}-4 sont des sources de formaldéhyde qui se décompose pour donner le radical •HCO et enfin l'hydrogène atomique, ce qui les rend moins inhibitrices.

III.2.2. Oxydation du butanoate de méthyle

La figure IV.16 présente une comparaison entre nos résultats expérimentaux et les simulations pour le butanoate de méthyle et les deux esters insaturés formés en réacteur auto-agité par jets gazeux. On peut observer que le modèle surestime fortement la consommation du butanoate de méthyle, surestime les quantités de crotonate de méthyle pour les faibles temps de passage (inférieurs à 4,5 s), reproduit celles formées à des temps de passage supérieurs à 4,5 s, et sous-estime la production d'acrylate de méthyle.

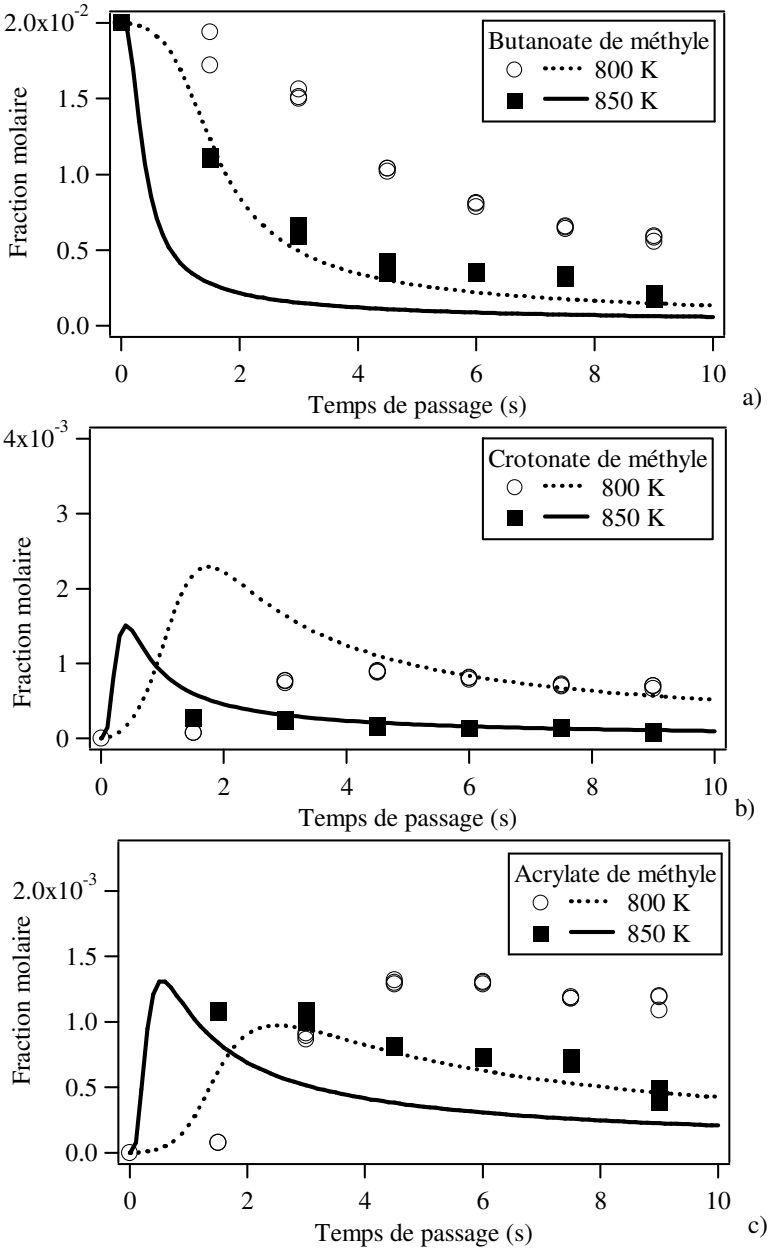


Figure IV.16 : Comparaison des profils expérimentaux (points) et simulés (lignes) du butanoate de méthyle (2 % mol.) et des esters formés en réacteur auto-agité par jets gazeux à 800 K, φ = 0,5 (○ ⋯) et à 850 K, φ = 1 (● —).

La figure IV.17 illustre les profils expérimentaux et simulés du comburant, du monoxyde et du dioxyde de carbone. Tandis que le modèle surestime la consommation de l'ester (cf. figure IV.16-a), il reproduit d'une manière correcte les profils de l'oxygène à 800 et 850 K. Cependant, la formation de monoxyde et de dioxyde de carbone est surestimée par le modèle.

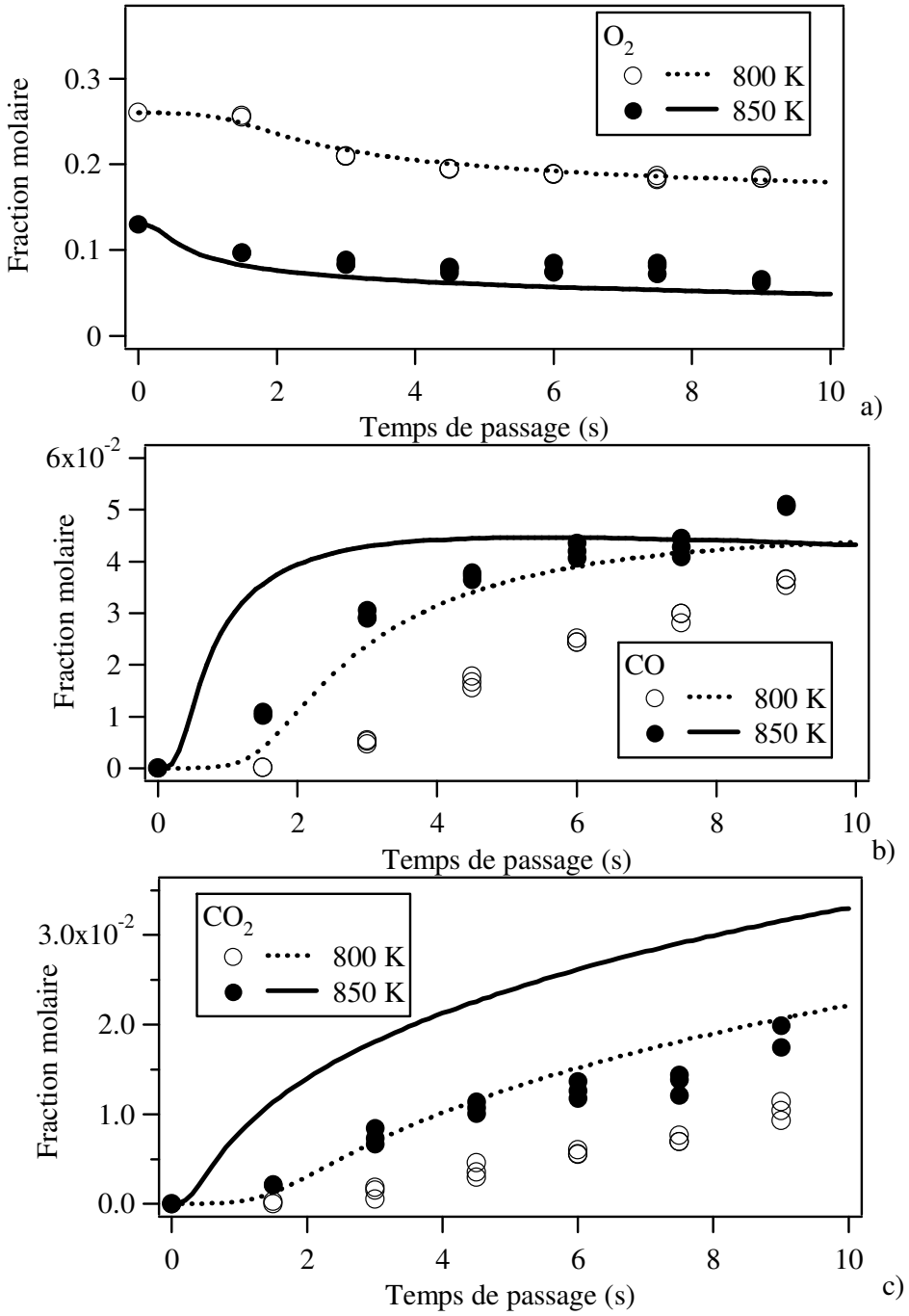


Figure IV.17 : Comparaison des profils expérimentaux (points) et simulés (lignes) de l'oxygène, du monoxyde et dioxyde de carbone lors de l'oxydation du butanoate de méthyle (2 % mol.) en réacteur auto-agité par jets gazeux à 800 K, φ = 0,5 (○ ⋯) et à 850 K, φ = 1 (● —).

Sur la figure IV.18 sont illustrées les comparaisons simulation-expérience des espèces C_1-C_2 formées en réacteur auto-agité par jets gazeux. Le modèle surestime la formation de l'acétylène et de l'éthane. En revanche, bien que la conversion du butanoate de méthyle soit fortement surestimée par le modèle, l'éthylène (espèces normalement majoritaire) et le méthane sont tout deux sous-estimés par le modèle.

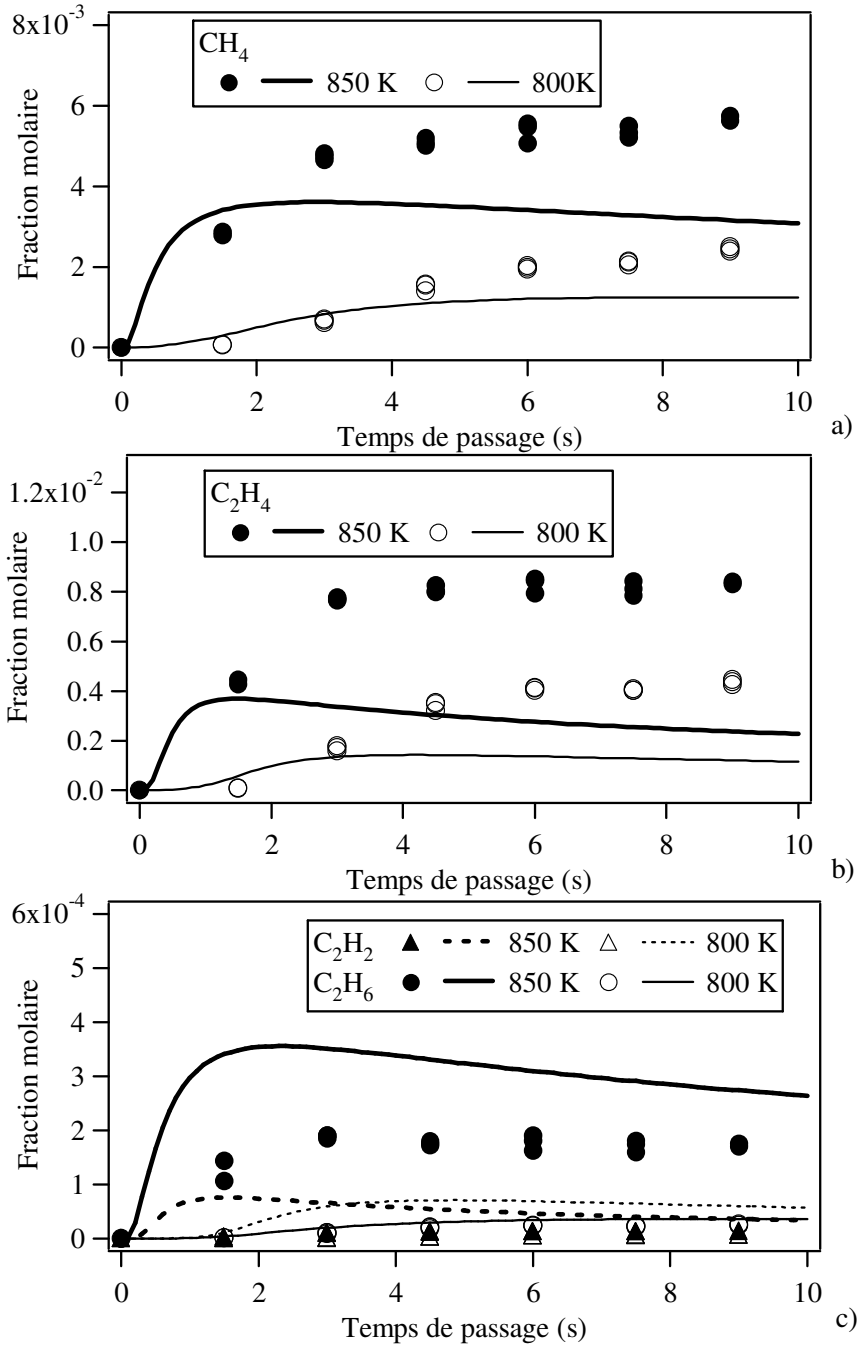


Figure IV.18 : Comparaison des profils expérimentaux (points) et simulés (lignes) des espèces C_1-C_2 lors de l'oxydation du butanoate de méthyle (2 % mol.) à 800 K, φ = 0,5 (○ ⋯ —) et à 850 K, φ = 1 (● --- ▬) en réacteur auto-agité par jets gazeux.
en réacteur auto-agité par jets gazeux.

Cette comparaison montre clairement que la sélectivité des espèces n'est pas bien reproduite par le modèle qui sous-estime la formation de plusieurs espèces en dépit de la forte conversion du butanoate de méthyle.

Dans ce qui suit nous allons tenter d'analyser le modèle, bien qu'il ne soit pas totalement au point. Les sélectivités n'étant pas correctement prédites, les voies réactionnelles ne sont pas forcement tout à fait les bonnes.

III.2.2.1. Analyse des voies réactionnelles importantes en réacteur auto-agité par jets gazeux

La figure IV.19 présente l'analyse de flux lors de l'oxydation du butanoate de méthyle réalisée à richesse 0,5 pour 2 % en butanoate de méthyle, à 800 K pour un temps de passage de 1,9 s correspondant à 50 % de conversion de l'ester dans les simulations.

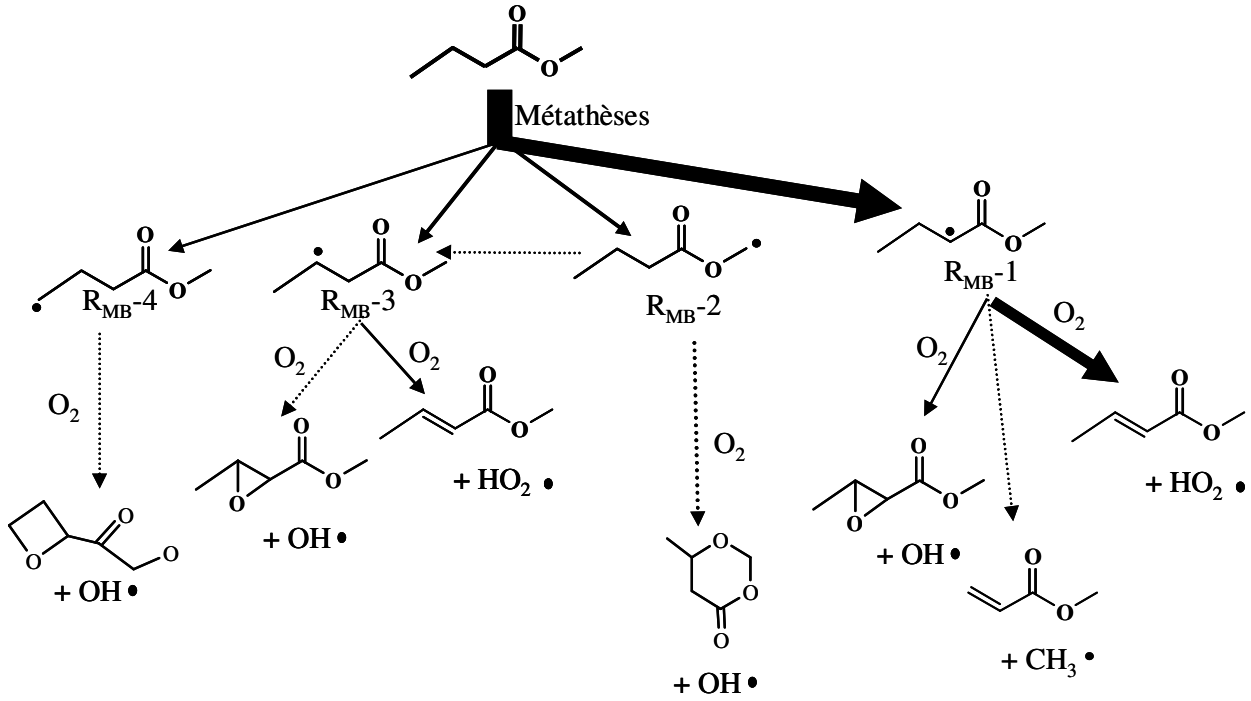


Figure IV.19 : Analyse de vitesse du butanoate de méthyle à 2 % (mol.), φ = 0,5, 800 K et à 50 % de conversion. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à la quantité relative du flux ; les flèches en pointillées représentent plusieurs réactions élémentaires successives. Les flux de consommation de l'ester inférieurs à 5 % ne sont pas représentés.

Dans les conditions de cette analyse, le butanoate de méthyle est principalement consommé par métathèses avec les atomes d'hydrogène, les radicaux hydroxyles et les radicaux $HO_2^{\bullet}$. Comme lors de l'oxydation en tube à choc, les radicaux R_{BM}-1 sont produits en plus grandes quantités (55 % de la consommation de l'ester). Ils réagissent essentiellement avec l'oxygène moléculaire pour former du crotonate de méthyle. Ils conduisent également à la formation, en faibles quantités, de l'acrylate de méthyle et d'un radical méthyle suite à une cassure de la liaison C-C, ainsi qu'à un radical peroxy qui, après isomérisation et décomposition, donne un ester méthylique en C_5 comportant un oxirane sur sa chaîne alkyle et un radical hydroxyle. Le flux important de formation du crotonate de méthyle par

oxydation en réacteur auto-agité explique sa surestimation par le modèle en comparaison avec l'acrylate de méthyle (cf. figure IV.16).

Le second radical produit en abondance est R_{BM}-2 (17 % de la consommation de l'ester), il réagit essentiellement par addition d'oxygène moléculaire et donne après isomérisation et décomposition un radical hydroxyle et un oxane (pyrane) comportant la fonction ester dans son cycle.

La voie de formation du radical R_{BM}-3 contribue pour 16 % à la consommation de l'ester. Comme pour les deux précédents radicaux, R_{BM}-3 réagit principalement avec l'oxygène moléculaire pour donner après isomérisation et décomposition un radical hydroxyle et un ester méthylique en C_5 incluant un oxirane sur sa chaîne alkylique. Il produit aussi du crotonate de méthyle et le radical $HO_2^{\bullet}$ par réaction avec l'oxygène avec un flux plus faible.

Le dernier radical est R_{BM}-4 qui provient de l'arrachage d'un atome d'hydrogène primaire de l'ester (8 % de la consommation de l'ester). Il est consommé par réaction avec l'oxygène suivie d'une isomérisation et d'une décomposition en radical hydroxyle et en un ester méthylique en C_5 greffé d'un oxétane.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté de nouvelles mesures de délais d'auto-inflammation du butanoate de méthyle obtenues en tube à onde de choc derrière l'onde réfléchie pour des températures entre 1265 et 1915 K ; ainsi que des résultats sur l'oxydation du butanoate de méthyle à 800 et 850 K obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux. Diverses espèces intermédiaires et finales ont été identifiées et quantifiées.

A partir de la nouvelle version du logiciel EXGAS-ESTERS, nous avons généré un mécanisme d'oxydation détaillé du butanoate de méthyle et effectué des simulations afin de les comparer à nos résultats expérimentaux. A haute température le modèle reproduit bien nos données expérimentales ; en revanche à moyenne température des divergences apparaissaient par rapport à l'expérience pour le réactif et tous les produits mis à part l'oxygène dont la formation est bien prédite par le modèle. Ces divergences sont probablement dues à l'absence de certaines réactions au sein du modèle. L'amélioration du modèle passe par une meilleure compréhension de la chimie des esters.

Ce travail à fait l'objet d'une publication acceptée dans le journal « International Journal of Chemical Kinetics » en août 2009, par les auteurs Hakka M.H, Bennadji H., Biet J., Yahyaoui M., Sirjean B., Warth V., Coniglio L., Herbinet O., Glaude P.A., Billaud F. et Battin-Leclerc F., sous le titre : « *Oxidation of methyl and ethyl butanoates* ».

Chapitre V

Etude de l'oxydation d'un ester méthylique saturé contenu dans les carburants biodiesel

Le palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$) est un ester méthylique présent dans les carburants biodiesel, à 4,6 % (en masse) dans ceux issus de l'huile de colza et entre 6 et 10 % (en masse) dans ceux issus de l'huile de soja. Il est constitué d'une chaîne alkyle linéaire et saturée de 15 atomes de carbone attachée à une fonction ester méthylique. La figure V.1 donne la formule développée de cet ester.

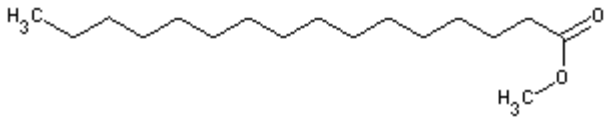


Figure V.1 : Formule développée du palmitate de méthyle.

Le choix d'étudier cette molécule s'explique par le fait que cet ester est présent dans le biodiesel et représente d'autres esters méthyliques à longue chaîne alkylique saturée tels que le laurate de méthyle (C12:0), le myristate de méthyle (C14:0), le stéarate de méthyle (C18:0) et le behenate de méthyle (C22:0).

Le tableau V.1 regroupe les principales caractéristiques physico-chimiques du palmitate de méthyle. Les résultats de cette étude ont permis une validation de la version EXGAS-ESTER pour cette molécule.

Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques du palmitate de méthyle (*Sigma-Aldrich, Schönborn et al. 2009*).

Masse molaire (g/mole)	**d_4^{15} (liquide)** [1]	**Température d'ébullition à 1 atm (K)**	**Point éclaire**[3] **(K)**	**Indice de cétane**[4]	**P.C.I. à 25° C (kcal/kg)** [5]
270,45	0,852	458 ; (303)[2]	386	81	8710,086

[1] Rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à 15 °C au poids du volume d'eau à 4 °C ;

[2] Température de fusion ;

[3] Température minimale à laquelle les vapeurs d'un liquide s'enflamment ;

[4] Evalue la capacité d'un carburant à s'auto-enflammer sur une échelle de 0 à 100 ;

[5] Energie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion de 1 kg d'hydrocarbure par l'oxygène ; elle est mesuré à 25 °C et exprimé en kcal.

I. Domaine de l'étude

Le palmitate de méthyle est solide à température ambiante, nous l'avons donc mélangé au n-décane dans les proportions de 26 % (mol.) de palmitate de méthyle et de 74 % (mol.) de n-décane. Afin de pouvoir comparer la réactivité de l'alcane et de l'ester méthylique, nous avons conservé les mêmes conditions que lors de l'étude du mélange n-hexadécane/n-décane. Le tableau V.2 les regroupe.

Tableau V.2 : Conditions expérimentales des travaux sur l'oxydation du mélange palmitate de méthyle (PM) / n-décane.

Hydrocarbure	HC (% mol.)	O_2 (% mol.)	He (% mol.)	φ	τ (s)	T (K)	P (kPa)
PM[1] / n-décane (26 / 74 % mol.)	0,20	3,568	96,232	1	1,5	550-1100	105

[1] PM : palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$)

Le palmitate de méthyle a été fourni par Fluka avec une pureté de 99 %. Le co-réactif, le comburant et le diluant (n-décane, O_2, He) ont les mêmes puretés que lors des études précédentes. L'annexe B regroupe les résultats de cette étude.

II. Réactifs et espèces légères formées par l'oxydation du mélange

Les espèces légères sont celles déjà observées lors des travaux sur les alcanes lourds présentés dans le chapitre III.

La figure V.2 présente le profil des fractions molaires et des conversions des réactifs ainsi que le profil de l'oxygène. Il en ressort que la conversion du palmitate de méthyle, comme celle des alcanes lourds, présente une zone CNT observable entre 650 et 800 K, variant de 30 % à 550 K à 91 % à 1100 K. Elle passe par un minimum de 8 % situé au voisinage de 800 K.

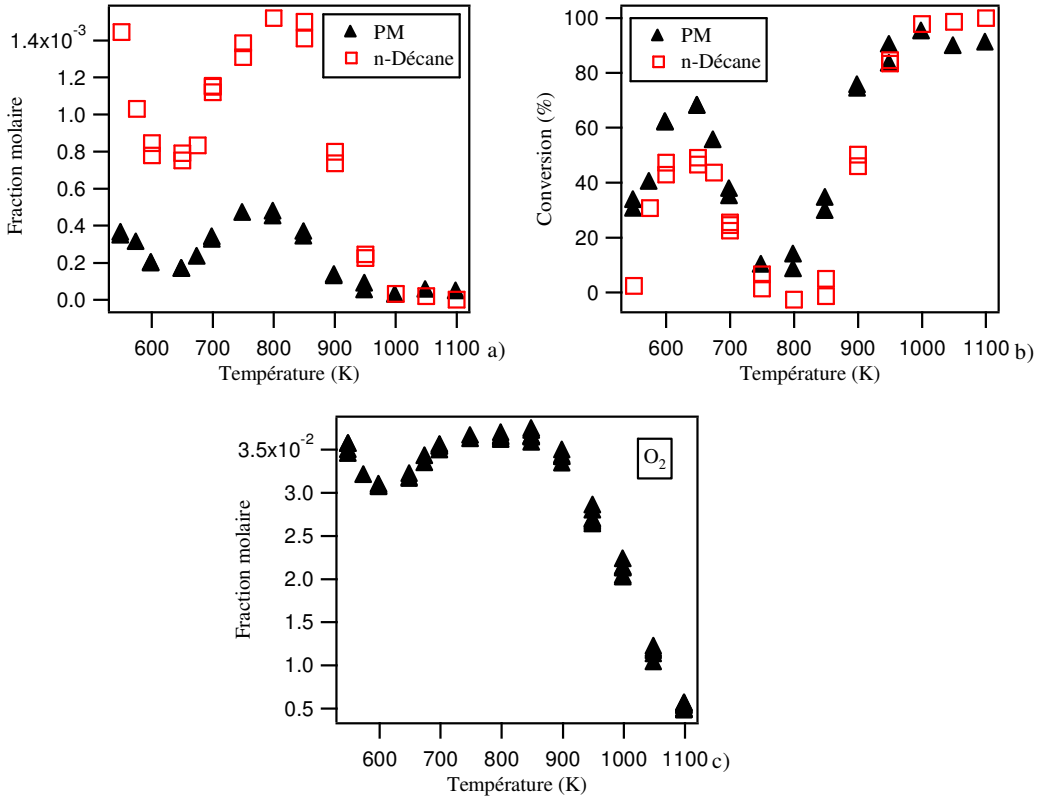


Figure V.2 : Profils des réactifs et comburant lors de l'oxydation du mélange palmitate de méthyle (PM) / n-décane.

Les profils des produits principaux de la réaction sont regroupés dans la figure V.3. Les oxydes de carbone sont formés en grande quantité à haute température. Le rapport des quantités maximales à haute et basse température pour le monoxyde de carbone est d'environ 7. A partir de 1000 K, CO commence à être consommé, augmentant ainsi la quantité de CO_2.

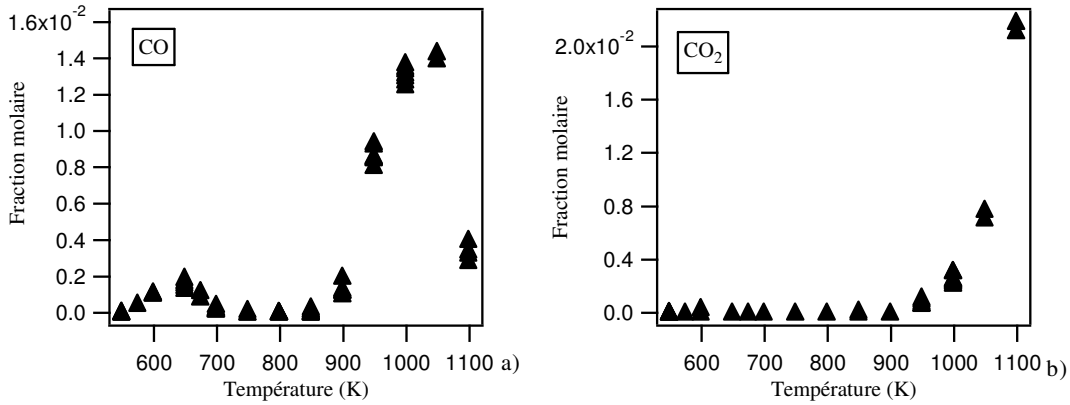


Figure V.3 : Profils des majoritaire formés par l'oxydation du PM/n-décane.

La figure V.4 illustre les profils des espèces en C_1-C_2. Elles sont toutes formées à haute température. L'éthylène est formé également à basse température en faibles quantités, c'est l'espèce la plus abondante dans ce groupe.

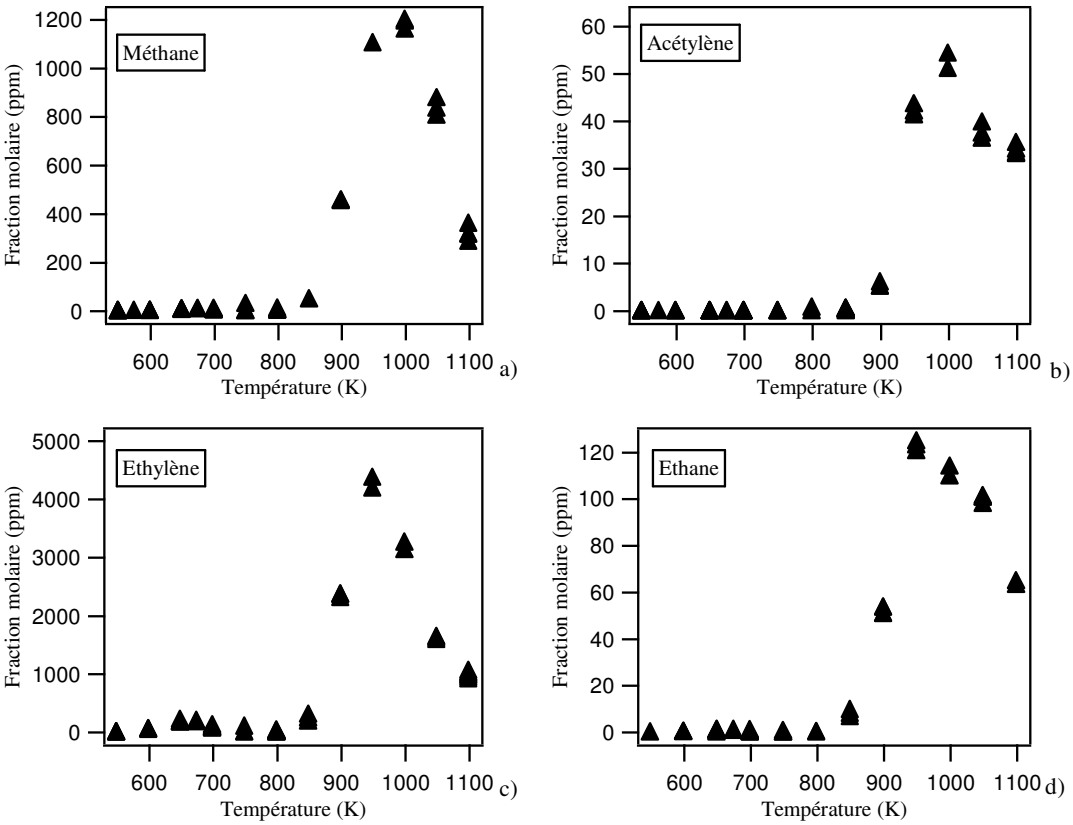


Figure V.4 : Profils des espèces en C_1-C_2 issues de l'oxydation du PM/n-décane.

Sur la figure V.5 sont présentés les profils des espèces en C_3. Ces produits sont formés principalement à haute température avec de faibles quantités qui apparaissent à basse température pour le propène (rapport des quantités maximales à haute et basse température d'environ 11). Les quantités qui apparaissent à basse température sur la figure V.5-d sont probablement dues à une espèce oxygénée non identifiée formée à basse température ayant le même temps de rétention que le propyne. Notons que le propène est l'espèce la plus abondante parmi les composés en C_3.

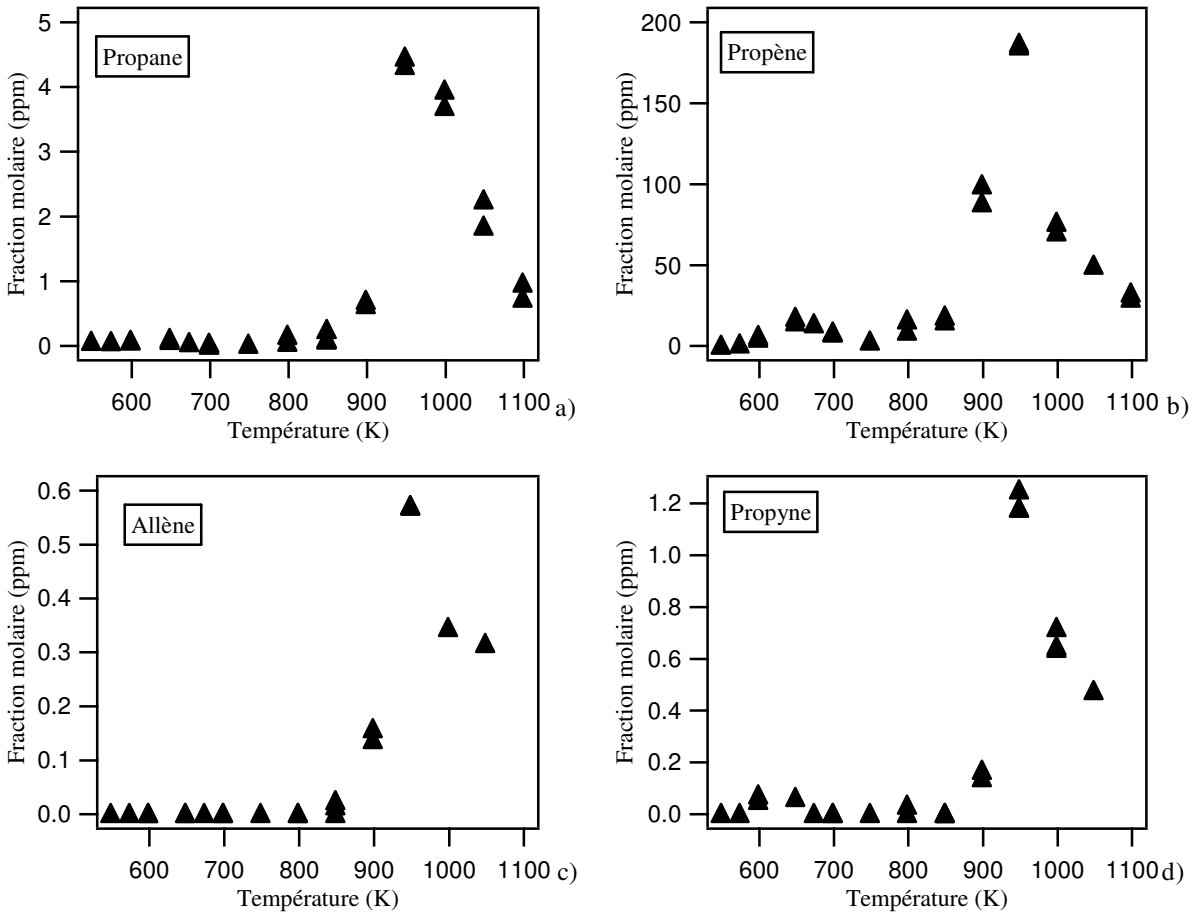


Figure V.5 : Profils des espèces en C_3 produites par l'oxydation du PM / n-décane.

La figure V.6 illustre l'évolution des fractions molaires des espèces en C_4. A l'exception du 1,3-butadiène, formé uniquement à haute température, ces espèces sont formées à basse et haute température avec des rapports des concentrations maximales d'environ 5 pour le butane et le 1-butène et de 6 pour le 2-butène. Le 1-butène est le produit présent en plus grandes quantités. A 1100 K, ces espèces sont presque totalement consommées.

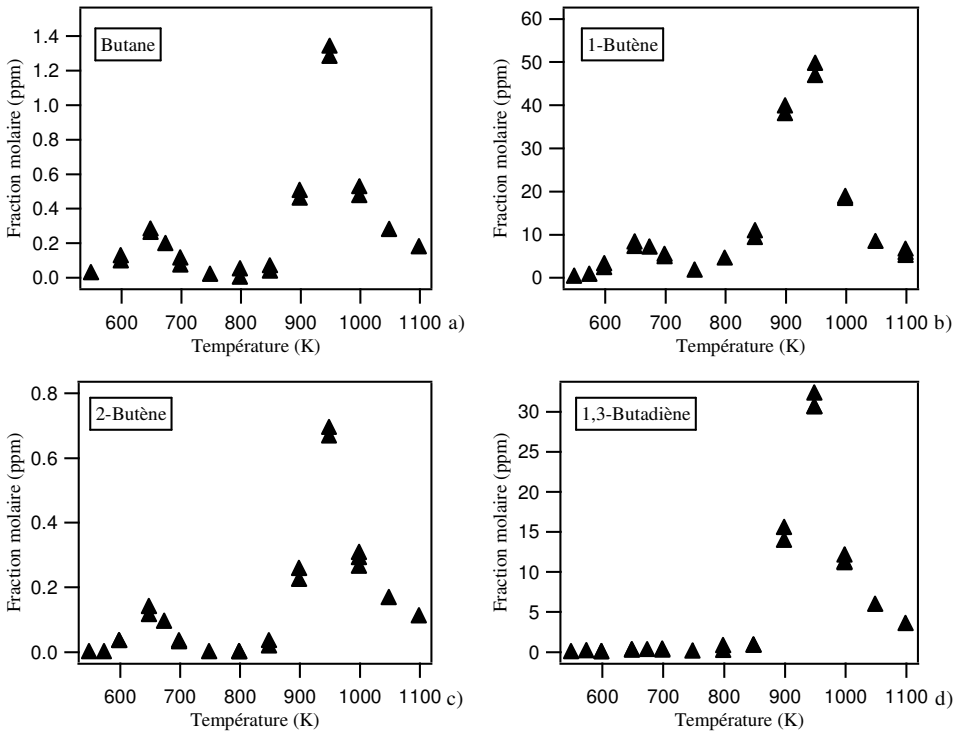


Figure V.6 : Profils des produits en C_4-C_5 formés par oxydation du PM / n-décane.

Les espèces oxygénées légères sont regroupées dans la figure V.7. La somme des aldéhydes en C_3 est importante à basse température ; le rapport des sommes maximales des aldéhydes en C_3 à basse et à haute température est d'environ 5. Le méthanol, produit en quantités supérieures, et aussi formé majoritairement à basse température avec un rapport à basse et haute température d'environ 4. Enfin, l'acétaldéhyde est formé avec des quantités presque égales à basse et à haute température.

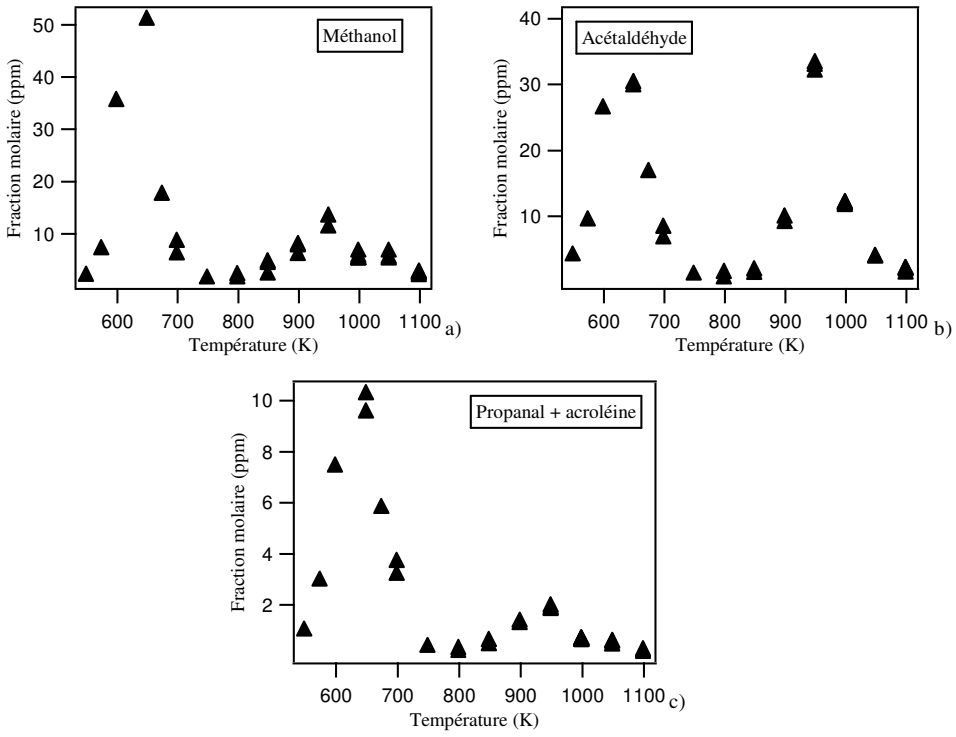


Figure V.7 : Espèces oxygénés légères formées par l'oxydation du PM / n-décane.

III. Espèces lourdes formées lors de l'oxydation du mélange

Un nombre très important de produits lourds a été identifié et quantifié. On retrouve des espèces déjà observées lors de l'étude des alcanes lourds ainsi que des espèces nouvelles comportant la fonction ester.

III.1. Procédure d'identification des espèces lourdes

Nous avons porté notre attention sur l'identification des produits oxygénés (éthers cycliques), des oléfines et des esters insaturés (espèces possédant une fonction ester obtenues par des voies similaires à celles qui conduisent à la formation des oléfines durant l'oxydation des alcanes).

III.1.1. Identification des espèces oxygénées

Les éthers cycliques en C_{10} provenant de l'oxydation du n-décane ont bien été identifiés lors de cette étude. On se reportera à l'identification de ces produits lors de l'étude de l'oxydation du n-décane pur pour plus d'informations (cf. chapitre III). En ce qui concerne le palmitate de méthyle, seule la formation des éthers cycliques en C_{17} avec un cycle à 5 atomes a été observée. Ceci est certainement lié au grand nombre d'isomères et au fait que la fraction molaire de palmitate de méthyle en entrée du réacteur est assez faible (le mélange en entrée du réacteur est constitué de 26% molaire de palmitate de méthyle et 74% molaire de n-décane).

A priori, on s'attend à observer la formation de 13 éthers cycliques en C_{17} avec un cycle à cinq atomes. Parmi ces treize espèces, onze présentent une isomérie de conformation cis / trans, ce qui conduit à un total de 24 éthers cycliques possibles. Ce nombre important est lié à la taille et à l'absence de symétrie de la molécule.

Expérimentalement, on observe la formation de nombreux éthers cycliques dont les pics sont pour la plupart très mal séparés (cf. figure V.8). Toutefois, par soustraction de spectres de masse, nous avons été en mesure d'identifier la présence des 24 éthers cycliques dont la formation était attendue.

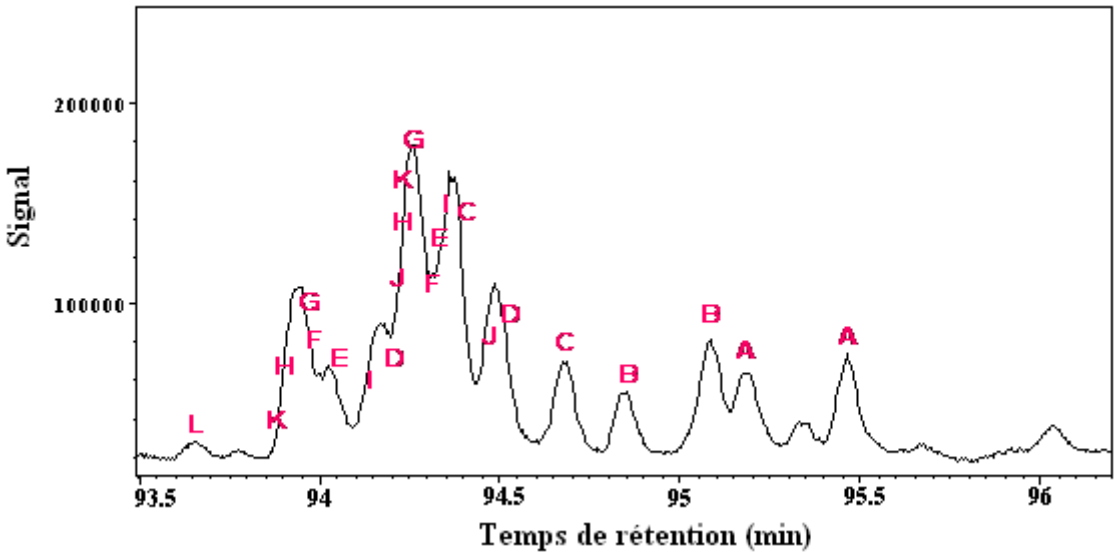


Figure V.8 : Pics correspondant aux espèces oxygénées formées lors de l'oxydation du mélange PM/n-décane à T = 650 K.

La formule développée des espèces identifiées sur le chromatogramme de la figure V.8 est donnée dans le tableau V.3. Ces espèces ont toutes une masse molaire de 284 $g.mol^{-1}$.

On peut constater que la formation de l'éther cyclique dont le cycle comprend la fonction ester (espèce L) a été observée. Ce type d'espèce très particulier a également été observé par l'équipe de Lille lors de l'étude de l'oxydation de l'hexanoate de méthyle en machine à compression rapide (*HadjAli et al., 2009*).

Tableau V.3 : Liste des espèces oxygénées identifiées.

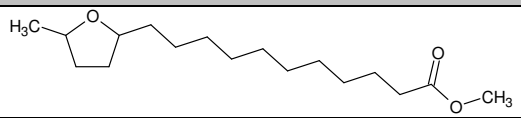
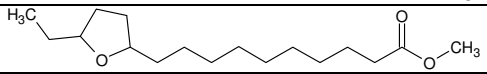
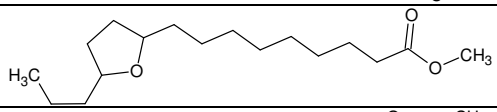
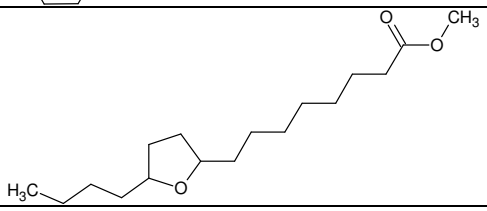
Pic sur le chromatogramme de la figure V.8	**Formule développée**
A	
B	
C	
D	

Tableau V.3 : Liste des espèces oxygénées identifiées (suite 1).

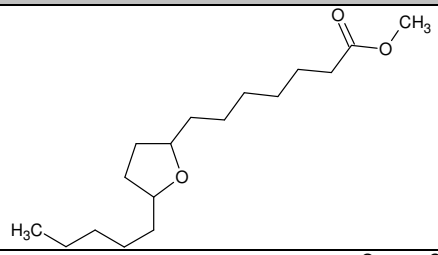
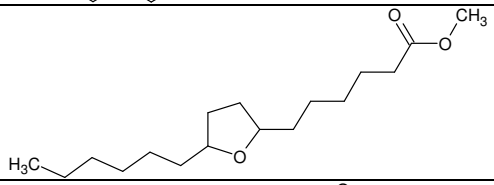
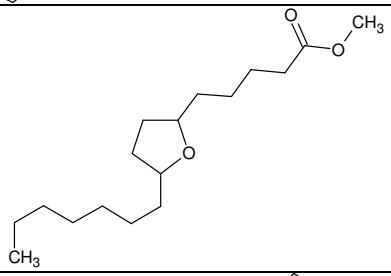
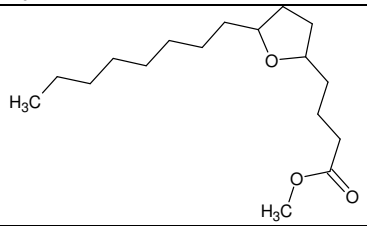
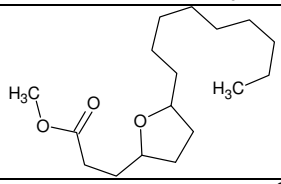
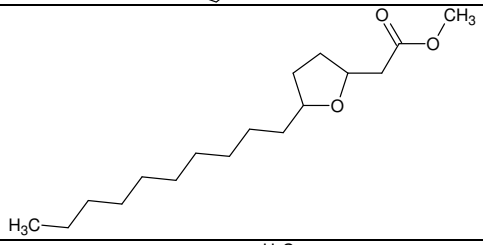
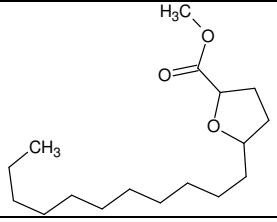
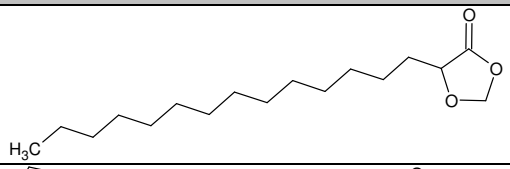
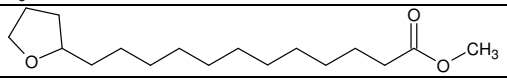
Pic sur le chromatogramme de la figure V.8	**Formule développée**
E	
F	
G	
H	
I	
J	
K	

Tableau V.3 : Liste des espèces oxygénées identifiées (suite 2).

Pic sur le chromatogramme de la figure V.8	Formule développée
L[1]	
M	

[1] Ether cyclique particulier dont le cycle comprend la fonction ester. Ce type d'espèces a également été observé par l'équipe du Professeur Minetti lors de l'étude de l'oxydation de l'hexanoate de méthyle en machine à compression rapide (*HadjAli et al., 2009*).

Les spectres de masse de ces éthers cycliques sont regroupés dans la figure C-2 de l'annexe C.

III.1.2. Identification des oléfines et des esters insaturés

De nombreux oléfines et esters insaturés ont été identifiés au cours de cette étude. Les esters insaturés et certaines oléfines (possédant plus de 10 atomes de carbone) ne peuvent provenir que du palmitate de méthyle tandis que les autres oléfines (possédant 10 atomes de carbone et moins) sont des produits communs aux deux réactifs.

On s'attend à observer la formation d'esters insaturés allant de l'acrylate de méthyle ($C_4H_6O_2$) jusqu'au 15-hexadécènoate de méthyle ($C_{17}H_{32}O_2$) et d'oléfines dont la plus grande serait le 1-pentadécène.

Les pics détectés lors de l'analyse qualitative sont représentés sur les extraits du chromatogramme des figures V.9, V.10 et V.11 obtenu en GC/MS. Le chromatographe utilisé pour cette analyse est équipé d'une colonne capillaire de type HP-5 qui ne permet pas de bien séparer les espèces possédant moins de 6 atomes de carbone. Nous présentons ici l'identification des oléfines et esters insaturés possédant plus de huit atomes lourds.

Les oléfines allant du 1-octène au 1-pentadécène et les esters insaturés allant du 4-pentènoate de méthyle au 15-hexadécènoate de méthyle ont été identifiés. Les formules développées des esters insaturés détectés lors de cette étude sont rassemblées dans le tableau V.9.

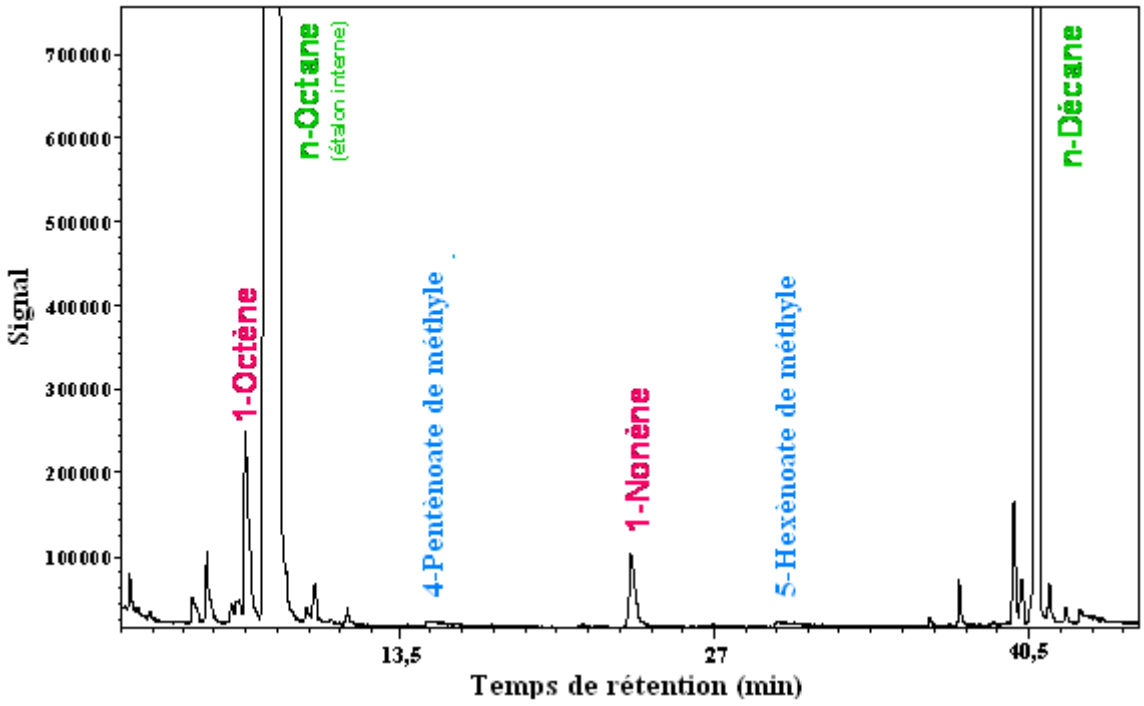


Figure V.9 : Première partie du chromatogramme correspondant à l'analyse d'un échantillon obtenu à T = 900 K.

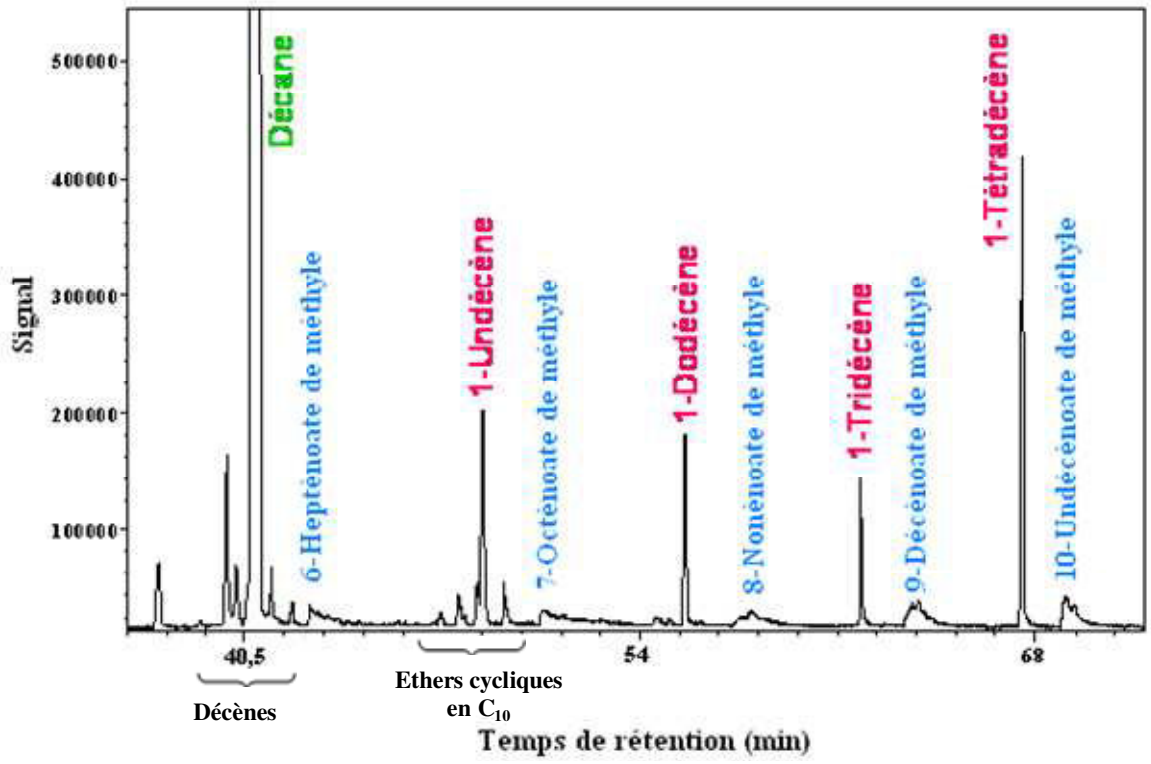


Figure V.10 : Deuxième partie du chromatogramme correspondant à l'analyse d'un échantillon obtenu à T = 900 K.

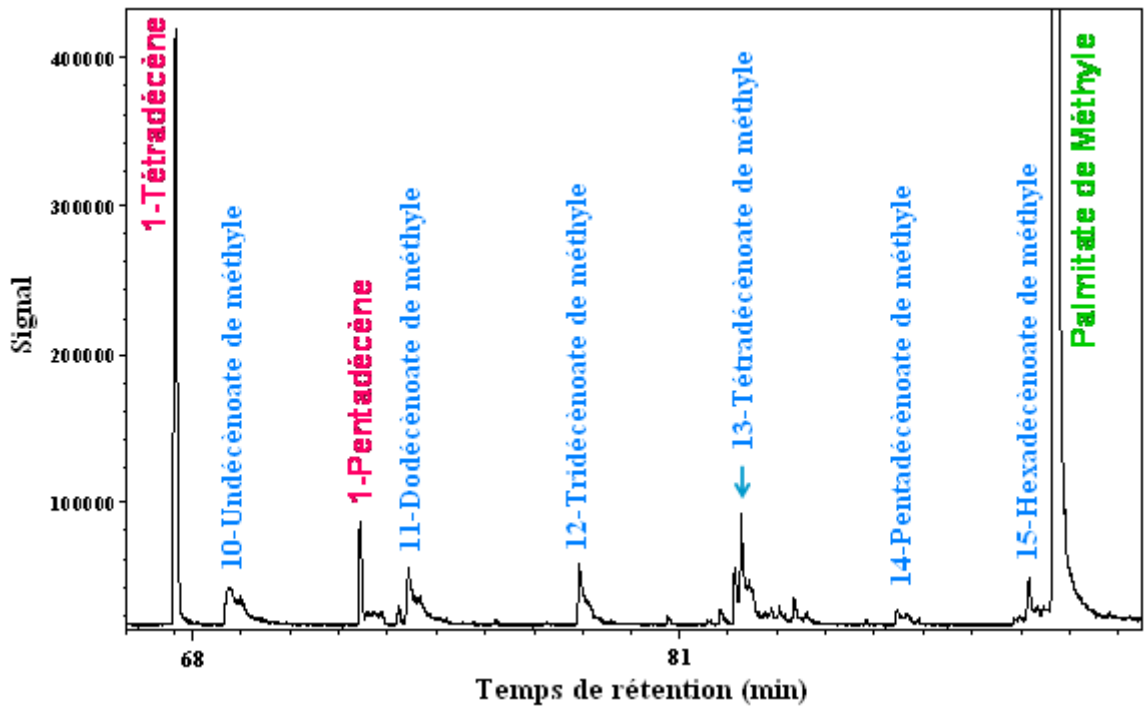


Figure V.11 : Troisième partie du chromatogramme correspondant à l'analyse d'un échantillon obtenu à T = 900 K.

Tableau V.9 : Liste des esters insaturés identifiés.

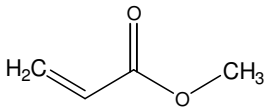
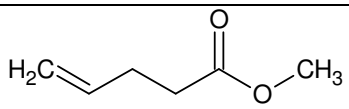
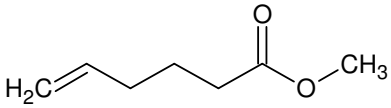
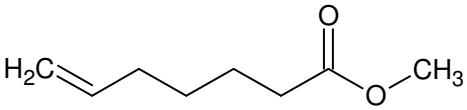
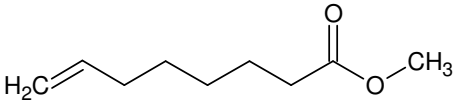
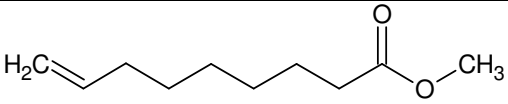
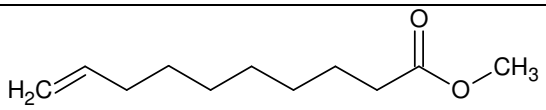
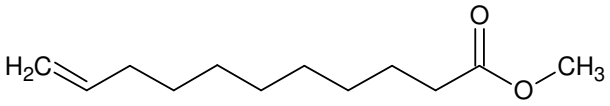
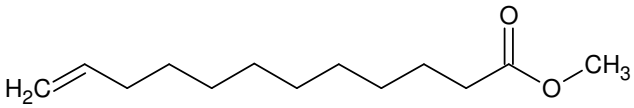
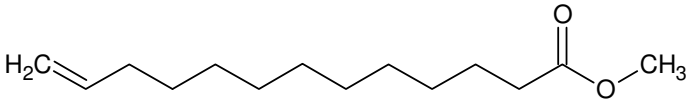
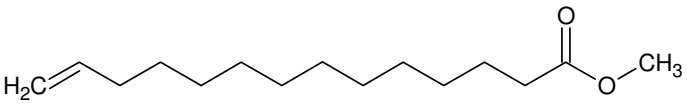
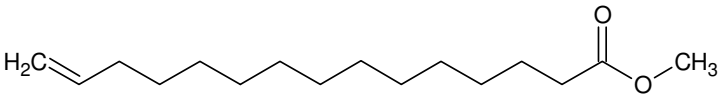
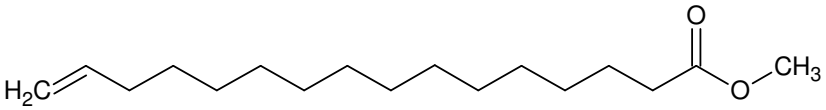
Nom de l'espèce	Formule développée
2-propènoate de méthyle (ou acrylate de méthyle) (86 g.mol^{-1})	
4-pentènoate de méthyle (114 g.mol^{-1})	
5-hexènoate de méthyle (128 g.mol^{-1})	
6-heptènoate de méthyle (142 g.mol^{-1})	
7-octènoate de méthyle (156 g.mol^{-1})	
8-nonènoate de méthyle (170 g.mol^{-1})	
9-décènoate de méthyle (184 g.mol^{-1})	

Tableau V.9 : Liste des esters insaturés identifiés (suite).

Nom de l'espèce	Formule développée
10-undécènoate de méthyle (198 g.mol^{-1})	
11-dodécènoate de méthyle (212 g.mol^{-1})	
12-tridécènoate de méthyle (226 g.mol^{-1})	
13-tétradécènoate de méthyle (240 g.mol^{-1})	
14-pentadécènoate de méthyle (254 g.mol^{-1})	
15-hexadécènoate de méthyle (268 g.mol^{-1})	

Les spectres de masse des oléfines sont disponibles dans la base de données NIST et leur identification n'a pas posée de problème. Ce n'est pas le cas des esters insaturés pour lesquels il y a très peu de données disponibles. Seul le spectre du 10-undécènoate de méthyle ($C_{12}H_{22}O_2$) se trouve dans la base NIST (cf. figure V.13) ; ce spectre de masse nous a été d'une grande aide puisqu'il nous a permis de déterminer avec certitude le temps de rétention du 10-undécènoate de méthyle et d'identifier les pics caractéristiques de fragmentation de ce type d'espèce.

Grâce à ces pics caractéristiques, nous avons pu ensuite identifier les autres esters insaturés. Ces espèces perdent toutes un fragment non chargé de masse molaire égale à 74 g.mol^{-1} qui pourrait correspondre à :

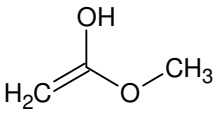


Figure V.12 : Fragment potentiel issu de l'ionisation d'un ester méthylique en GC-MS.

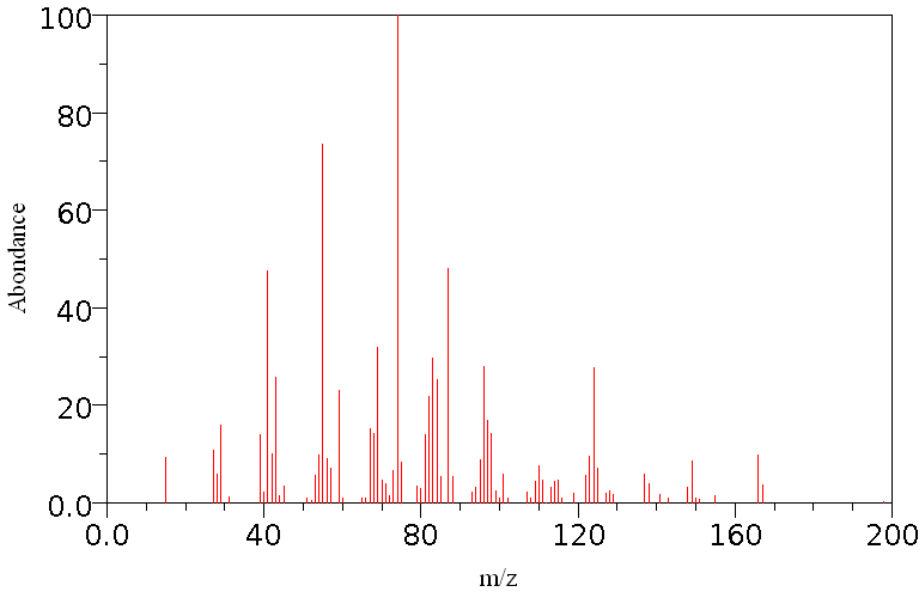


Figure V.13 : Spectre de masse du 10-undecénoate de méthyle
(source : http://webbook.nist.gov).

La perte de ce fragment peut être expliquée par une réaction observée en spectrométrie de masse et connue sous le nom de *réarrangement de McLafferty* (*Hoffmann et al., 1994*). Ce phénomène observé pour les espèces contenant une fonction cétone ou aldéhyde a été considéré pour identifier les esters méthyliques insaturés formés par l'oxydation du palmitate de méthyle. Comme le montre la figure V.14 ce réarrangement est provoqué par le transfert d'un atome d'hydrogène vers l'atome d'oxygène portant le point radicalaire passant par un état de transition cyclique à 6 centres.

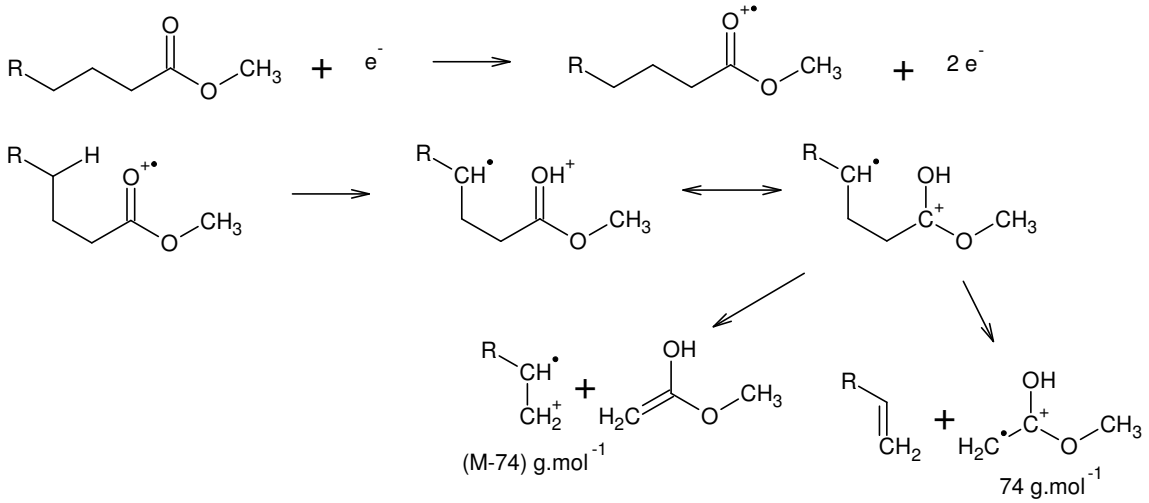


Figure V.14: Réarrangement McLafferty appliqué aux esters méthyliques.

Sur le spectre de masse du 11-dodécènoate de méthyle (M = 212 g.mol^{-1}), présenté par la figure V.15, on peut distinguer les deux pics correspondant aux deux radicaux-cations formés suite au réarrangement de McLafferty ; le pic à 74 g.mol^{-1} ainsi que celui à 138 g.mol^{-1} (M-74).

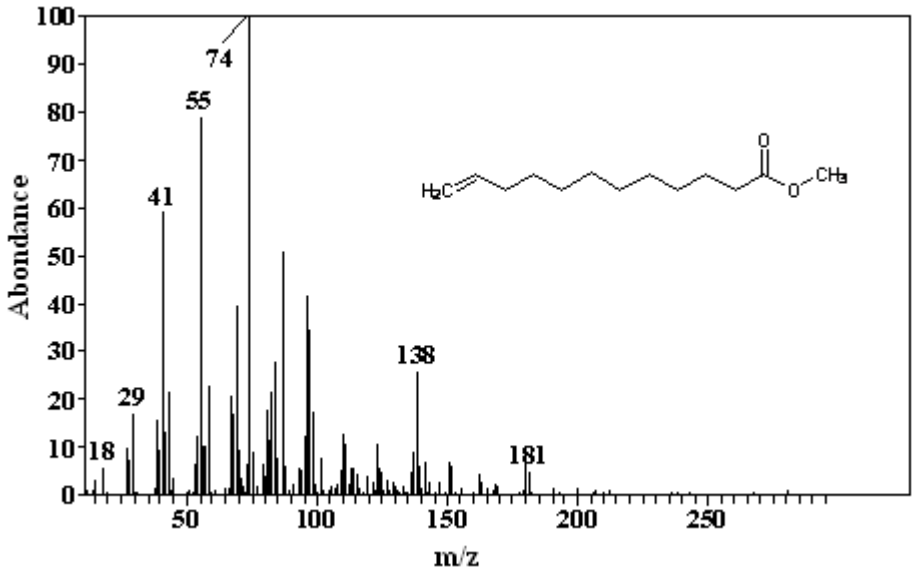


Figure V.15 : Spectre de masse du 11-dodécènoate de méthyle (M = 212 g.mol^{-1}).

III.2. Quantification des espèces lourdes formées et profils obtenus

Le tableau V.10 rassemble les coefficients de réponse des espèces dont la formation a été observée lors de l'oxydation du palmitate de méthyle. A nouveau, on peut constater que, pour les espèces disponibles dans le commerce, les coefficients de réponse en FID obtenus par la méthode du nombre de carbone effectif sont très proches des coefficients déterminés expérimentalement.

Tableau V.10 : Coefficients de réponse des molécules formées lors de l'oxydation du palmitate de méthyle.

Molécule	**Formule brute**	**M (g/mole)**	**ECN**	**$C_{r,Ref}$ (a)**	**$C_{r,i,1}$ (b)**	**$C_{r,i,2}$ (c)**	**Référence pour le calcul de $C_{r,i,2}$**
n-Octane (étalon)	C_8H_{18}	114,00	8,00	1,00	1,00	-	-
n-Décane	$C_{10}H_{22}$	142,00	10,00	0,80	0,80	-	-
Palmitate de méthyle	$C_{17}H_{34}O_2$	270,00	15,75	0,51	0,51	-	-
Décanoate de méthyle	$C_{11}H_{22}O_2$	186,00	9,75	0,81	0,82	-	-
acrylate de méthyle	$C_4H_6O_2$	86,00	2,65	3,11	3,02	-	-
5-Hexènoate de méthyle	$C_7H_{12}O_2$	128,00	4,65	-	1,72	1,69	Décanoate de méthyle
7-Octènoate de méthyle	$C_9H_{16}O_2$	156,00	7,65	-	1,05	1,03	Décanoate de méthyle
8-Nonènoate de méthyle	$C_{10}H_{18}O_2$	170,00	8,65	-	0,92	0,91	Décanoate de méthyle
9-Décènoate de méthyle	$C_{11}H_{20}O_2$	184,00	9,65	-	0,83	0,81	Décanoate de méthyle
10-Undécènoate de méthyle	$C_{12}H_{22}O_2$	198,00	10,65	-	0,75	0,74	Décanoate de méthyle
11-Dodécènoate de méthyle	$C_{13}H_{24}O_2$	212,00	11,65	-	0,69	0,67	Décanoate de méthyle
12-Tridécènoate de méthyle	$C_{14}H_{26}O_2$	226,00	12,65	-	0,63	0,62	Décanoate de méthyle
13-Tétradécènoate de méthyle	$C_{15}H_{28}O_2$	240,00	13,65	-	0,59	0,59	Palmitate de méthyle
14-Pentadécènoate de méthyle	$C_{16}H_{30}O_2$	254,00	14,65	-	0,55	0,55	Palmitate de méthyle
15-Hexadécènoate de méthyle	$C_{17}H_{32}O_2$	268,00	15,65	-	0,51	0,51	Palmitate de méthyle
Ethers cycliques	$C_{17}H_{32}O_3$	284,00	14,75	-	0,54	0,54	Palmitate de méthyle

(a) coefficient de réponse déterminé expérimentalement,
(b) coefficient de réponse calculé avec le n-octane pris comme molécule de référence,
(c) coefficient de réponse calculé en considérant une molécule de référence différente du n-octane.

La figure V.16 présente les profils obtenus pour les oléfines lourdes qui peuvent provenir de l'oxydation à la fois du n-décane et du palmitate de méthyle.

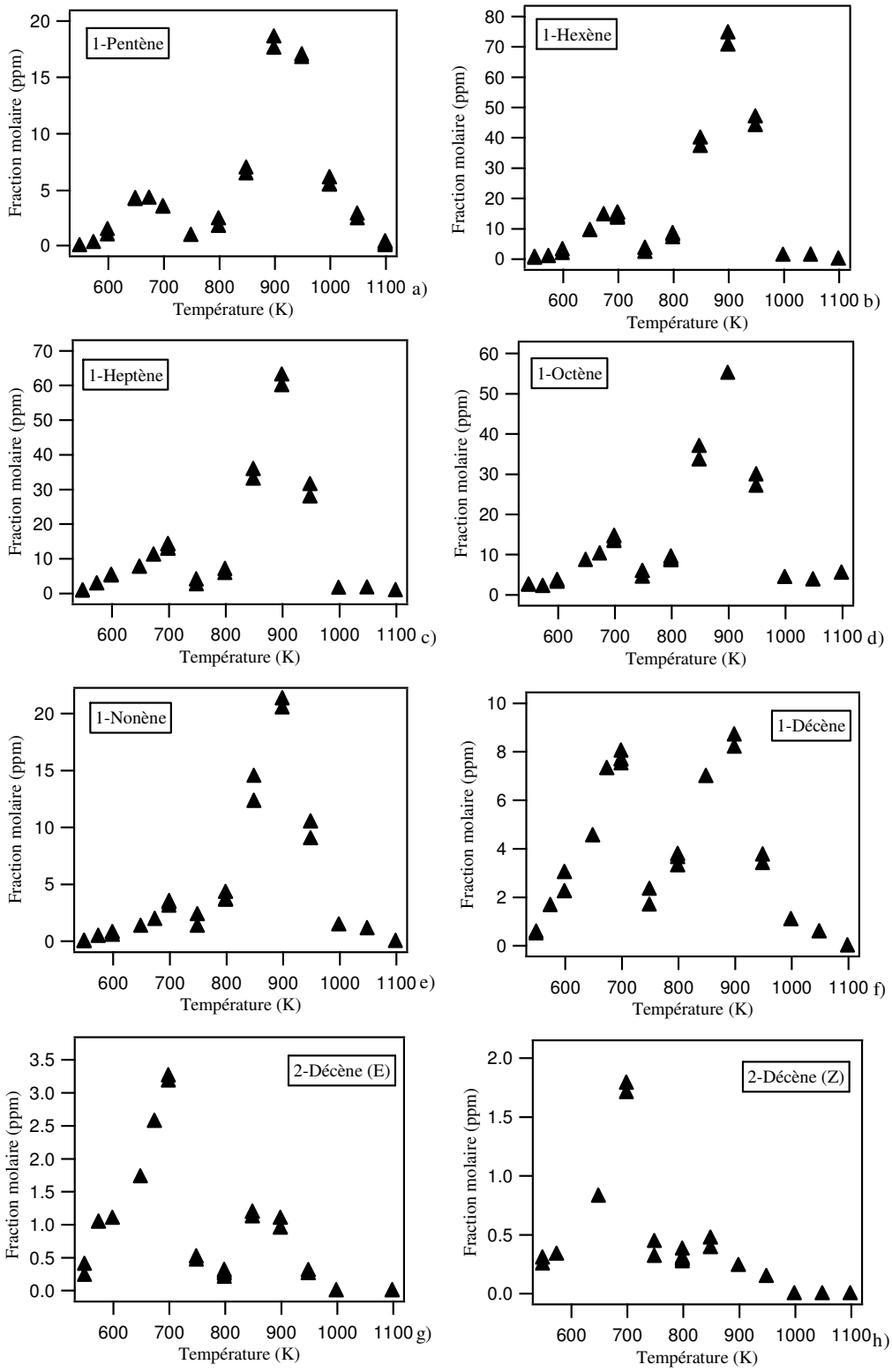


Figure V.16 : Profils des oléfines en C_7-C_{10} formées par l'oxydation du mélange palmitate de méthyle/n-décane.

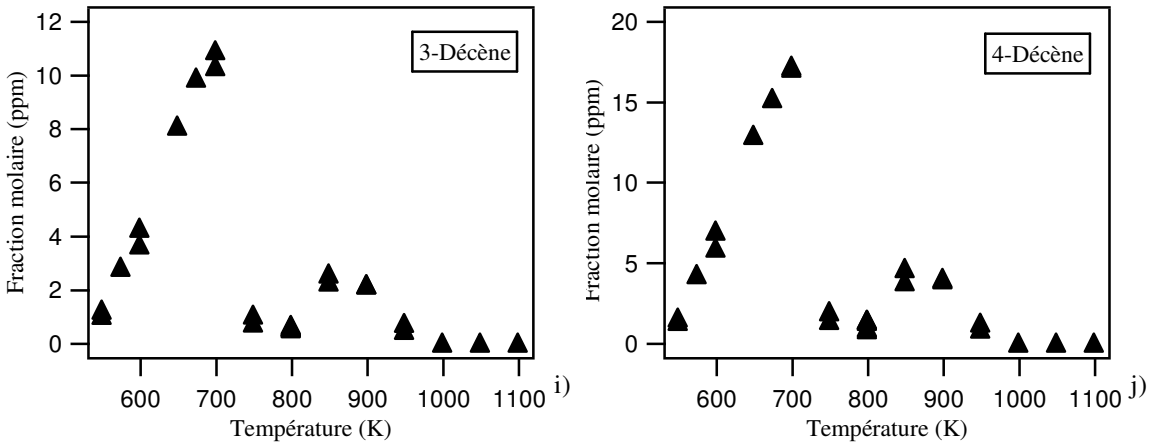


Figure V.16 : Profils des oléfines en C_7-C_{10} formées par l'oxydation du mélange palmitate de méthyle/n-décane (suite).

Les oléfines du 1-pentène au 1-nonène sont formées majoritairement à haute température par β-scission des radicaux n-décyles et des radicaux provenant du palmitate de méthyle. Les rapports entre la quantité maximale à haute et basse température sont d'environ 4,7 pour le 1-pentène, le 1-hexène et le 1-heptène, 4 pour le 1-octène et d'environ 6 pour le 1-nonène.

La figure V.16-d montre que le 1-décène est formé dans des quantités similaires à basse et à haute température. A basse température, il est formé par les réactions d'oxydation des radicaux 1-décyle et 2-décyle, et à haute température par β-scission du radical formé par la métathèse du palmitate de méthyle avec le point radicalaire situé sur le 8ème atome de carbone de la chaîne alkyle suivant le schéma réactionnel de la figure V.17.

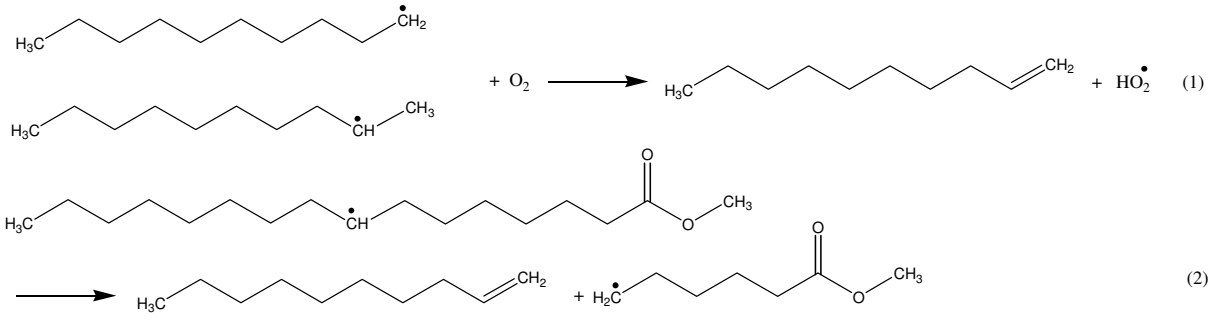


Figure V.17 : Voies de formation du 1-décène lors de l'oxydation du mélange palmitate de méthyle/n-décane (la voie (1) a lieu principalement à basse température et la voie (2) à haute température).

Les autres isomères du décène (figures V.16-e, -f, -g, -h) sont formés principalement à basse température par les réactions d'oxydation des radicaux n-décyles (cf. réaction III.1), les rapports de leur quantité maximale à basse et haute température sont entre 4 et 5.

La figure V.18 présente les profils des espèces oxygénées formées par l'oxydation du n-décane, à l'exception de l'octanal qui provient à la fois de l'oxydation du n-décane et du palmitate de méthyle.

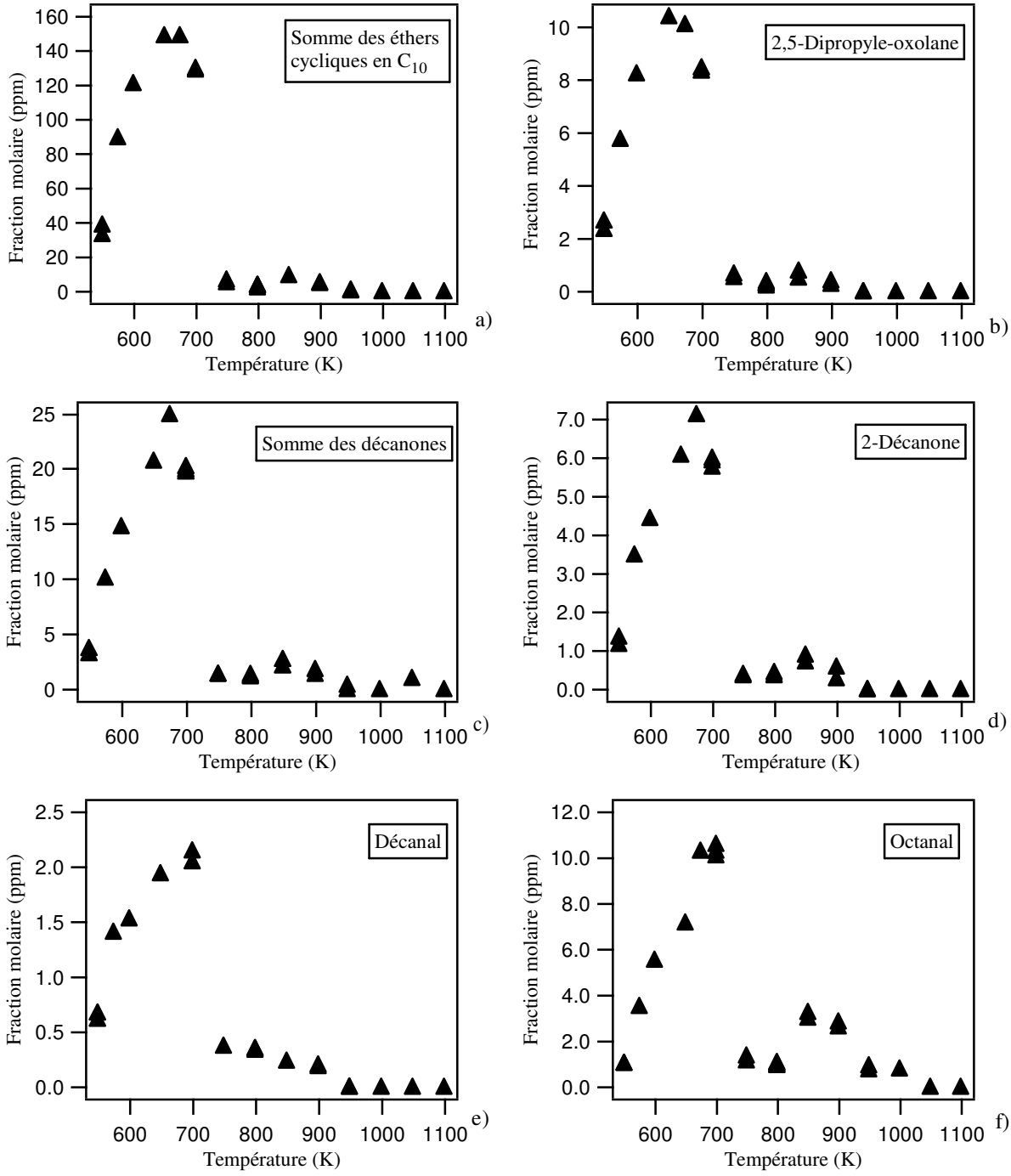


Figure V.18 : Profils des fractions molaires des composés oxygénés formés majoritairement par l'oxydation du n-décane.

Toutes ces espèces sont formées majoritairement à basse température à partir des radicaux n-décyles provenant du n-décane. La concentration de l'octanal est 5 fois plus

importante que celle du décanal. Les rapports entre la concentration maximale à basse et haute température est d'environ 3,5 pour l'octanal et de 4 pour le décanal.

La figure V.19 rassemble les profils des oléfines formées lors de l'oxydation du palmitate de méthyle. Il s'agit d'oléfines allant du 1-undécène au 1-pentadécène ; on peut observer que presque tous les profils présentent une zone marquée de CNT.

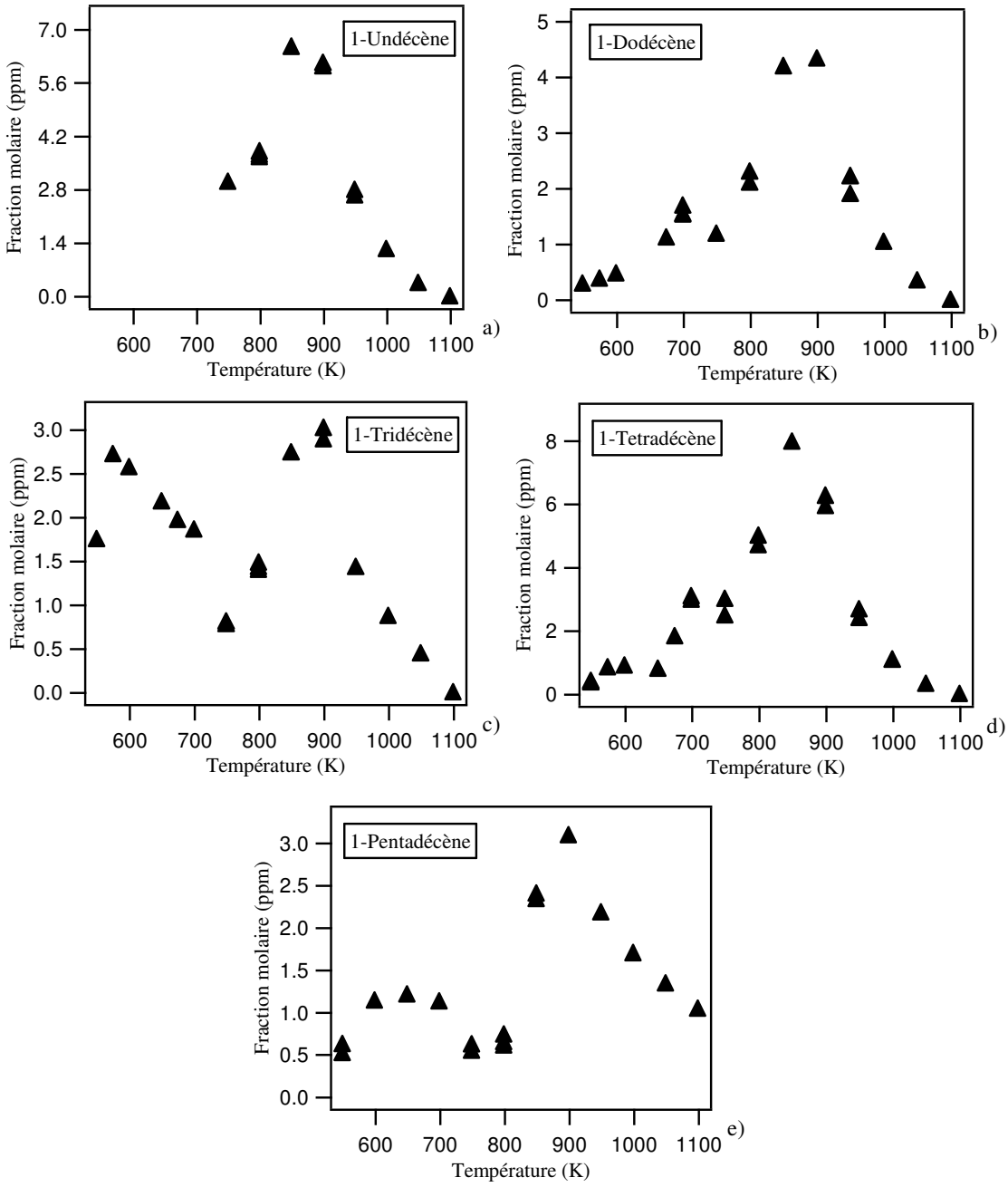


Figure V.19 : Profils des oléfines lourdes provenant de l'oxydation du palmitate de méthyle.

En dessous de 750 K il nous a été difficile de quantifier le 1-undécène en raison du chevauchement avec le pic du 2-méthyl, 5-pentyl-oxolane, espèce produite à basse température. De plus, les quantités produites, anormalement élevées par rapport aux quantités

de 1-dodécène, 1-tridécène et 1-pentadécène, laissent penser qu'un pic d'une espèce formée à haute température chevaucherait le pic du 1-undécène. La présence de 1-tridécène en quantités presque équivalentes à basse et à haute température laisserait penser qu'un pic d'un produit formé à basse température interfère avec celui du 1-tridécène.

Ces oléfines lourdes sont formées en grandes quantités à haute température par β-scission au niveau de la chaîne alkyle. Ces figures indiquent une diminution des quantités d'oléfines formées lorsque celles-ci sont de taille plus importante. Cependant, ce constat n'est pas vérifié pour le 1-tétradécène qui est formé en plus grande quantité que les autres oléfines lourdes ; ceci s'explique par le fait que le 1-tétradécène est formé par la décomposition du radical $C_{17}H_{33}O_2$ avec le point radicalaire en position 4 sur la chaine alkyle formé par métathèse à partir du palmitate de méthyle. Comme le montre la figure V.20, ce radical peut réagir selon deux réactions de β-scission par coupure C-C. Celle menant à la formation du 1-tétradécène est favorisée en raison de sa position en β de la fonction ester. En effet, cette liaison d'une énergie de 84,3 kcal.mole^{-1} (*El-Nahas et al., (2007)*), est plus facile à rompre qu'une liaison C-C se trouvant sur une simple chaine alkylique (89,1 kcal.mole^{-1}, *El-Nahas et al., (2007)*).

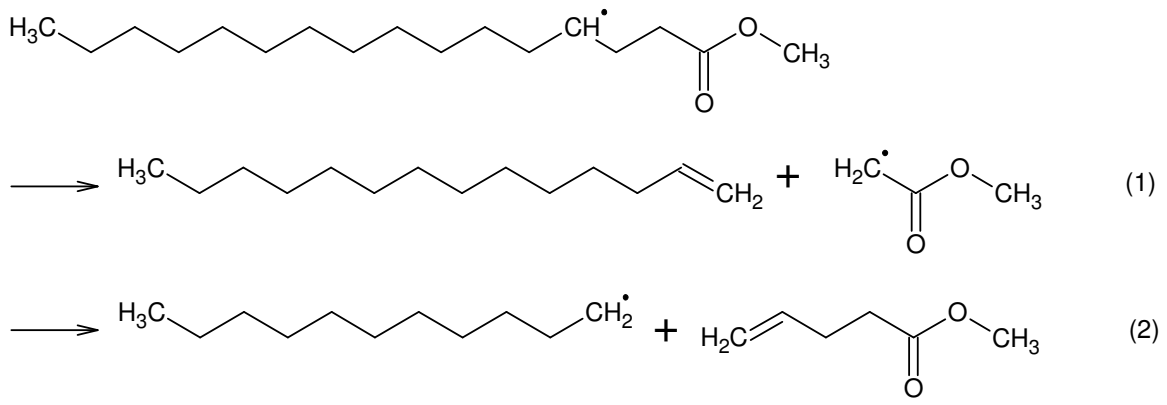


Figure V.20 : Voie de formation du 1-tétradécène.

Les figures V.21 et V.22 présentent les profils des esters insaturés formés à partir du palmitate de méthyle. Ce sont des esters insaturés allant de l'acrylate de méthyle ($C_4H_6O_2$; le plus petit ester insaturé pouvant être formé) au 15-hexadécènoate de méthyle ($C_{17}H_{32}O_2$; le plus grand ester méthylique pouvant être formé à partir du palmitate de méthyle). Il n'a pas été possible d'identifier avec précision le 4-pentènoate et le 6-heptènoate de méthyle en raison de leurs temps de rétention trop proches de ceux d'autres espèces ; de ce fait leur quantification n'a pas pu être réalisée. Il est intéressant de rappeler que la voie de formation du 4-pentènoate de méthyle est concurrencée par celle du 1-tétradécène. Celle-ci est favorisée par la facilité de la réaction de β-scission menant à l'alcène (cf. figure V.20).

Il apparaît sur ces figures que les profils de tous ces esters insaturés présentent une zone marquée de CNT. Ils sont principalement formés à haute température par β-scission des radicaux $C_{17}H_{33}O_2$, sauf dans le cas du 15-hexadécènoate de méthyle, l'ester méthylique insaturé conjugué du palmitate de méthyle, qui est formé majoritairement à basse température par la réaction d'oxydation du radical $C_{17}H_{33}O_2$ dont le point radicalaire est situé sur l'avant dernier ou le dernier atome de la chaine alkyle.

Ces figures montrent aussi que les quantités maximales d'esters insaturés formés décroissent lorsque leur taille augmente.

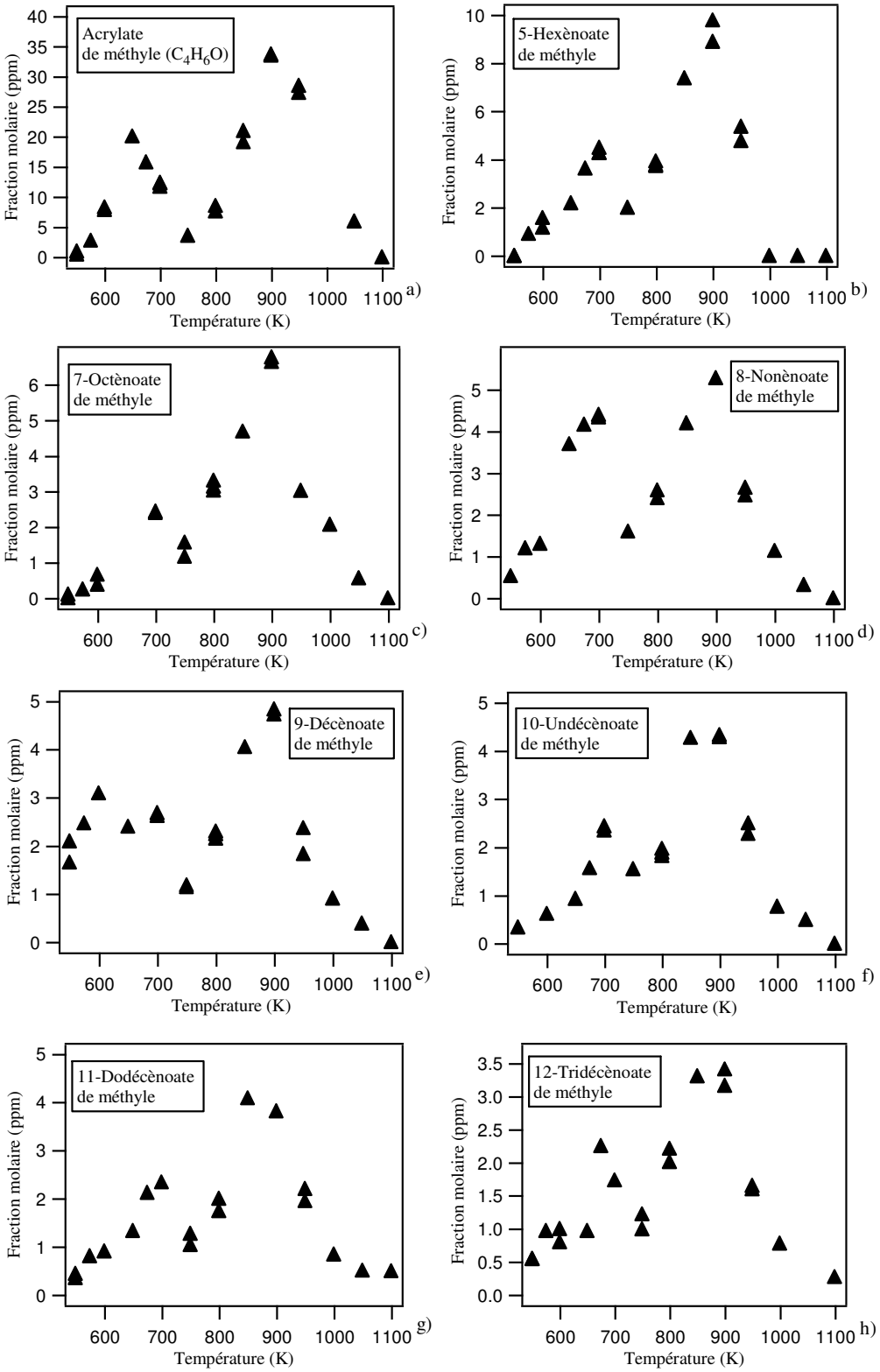


Figure V.21 : Profils des esters insaturés lourds en C_4-C_{14} provenant de l'oxydation du palmitate de méthyle.

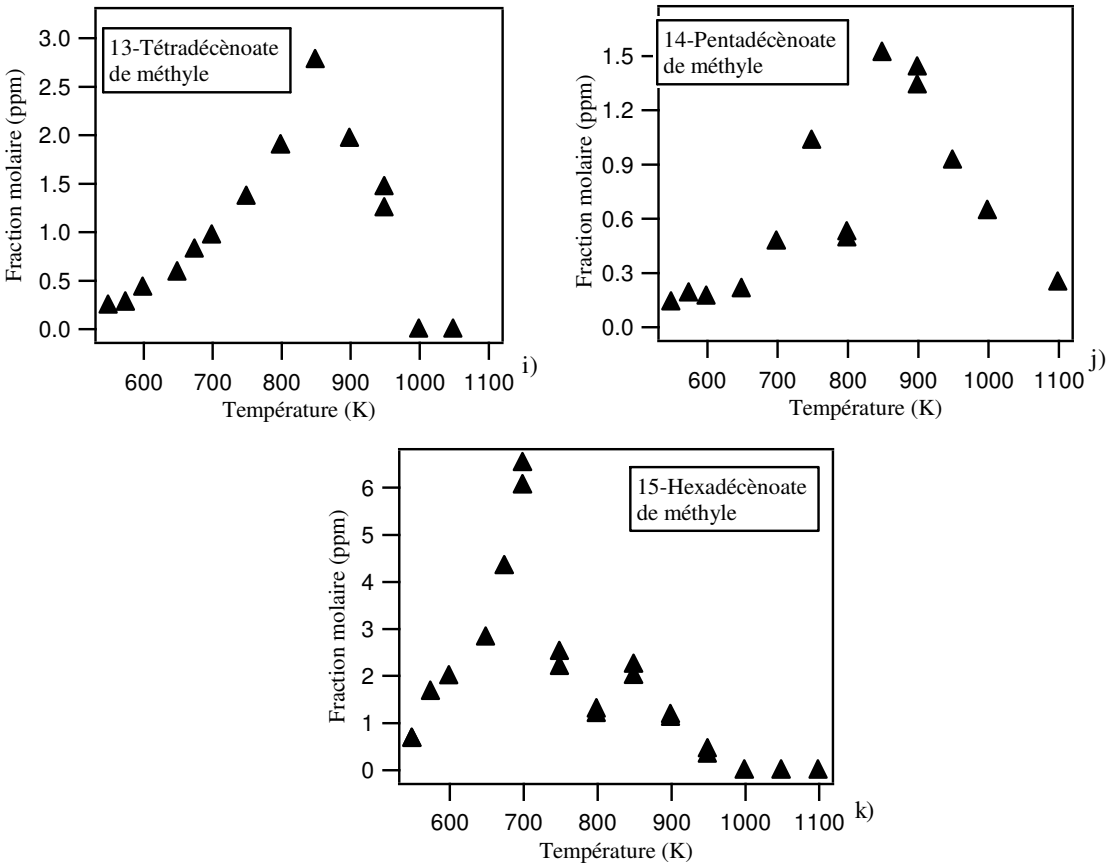


Figure V.22 : Profils des esters insaturés en C_{15}-C_{17} provenant de l'oxydation du palmitate de méthyle.

La figure V.23 illustre la distribution de la sélectivité[1] des ester insaturés formés par l'oxydation du palmitate de méthyle. La sélectivité de ces espèces décroit lorsque le nombre d'atomes de carbone dans la molécule est plus grand. Il n'a pas été possible de montrer la sélectivité du 4-pentènoate de méthyle qui n'a pas été quantifié. Néanmoins, on peut s'attendre à avoir une sélectivité plus faible que celles des autres esters, car sa formation est en compétition avec celle du 1-tetradécène (cf. figure V.20).

On notera la forte sélectivité de l'acrylate de méthyle qui est, non seulement, formé après décomposition directe du palmitate de méthyle (produit primaire), mais également, par décomposition des esters issus de la décomposition du palmitate de méthyle.

[1] La séléctivité est définie comme étant le rapport de la fraction molaire d'un produit i et de la somme des fractions molaires des produits dosés.

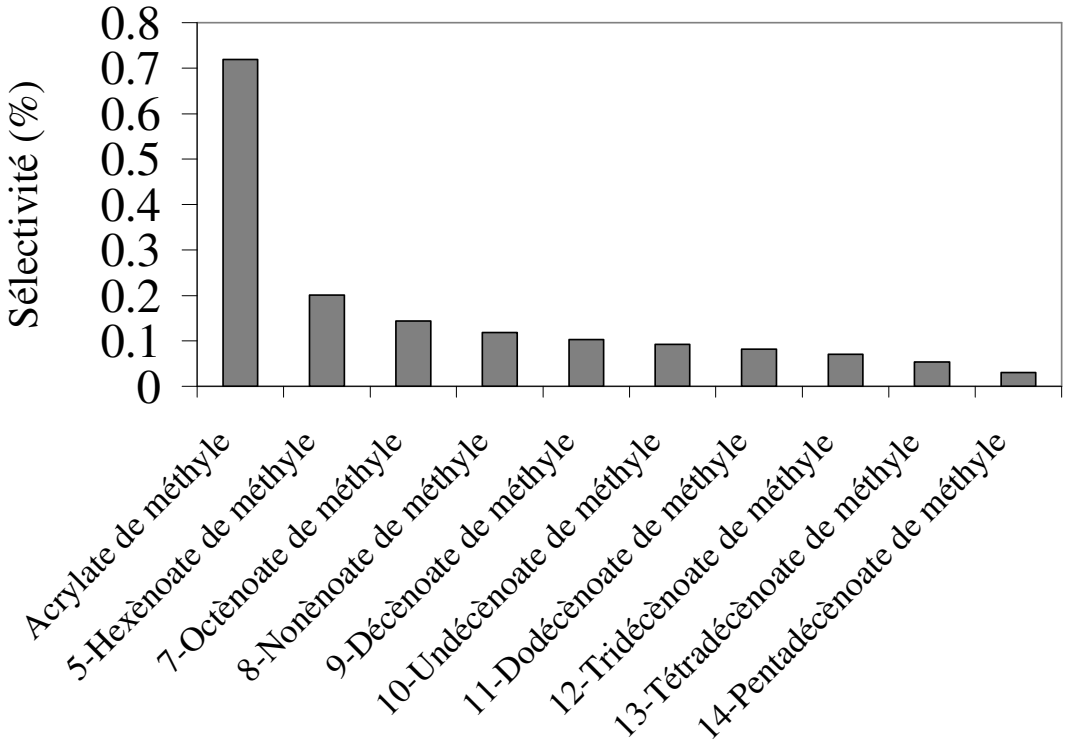


Figure V.23 : Distribution de la sélectivité des ester insaturés formés par l'oxydation du palmitate de méthyle/n-décane à 900 K.

La figure V.24 présente le profil de la somme des fractions molaires des 24 éthers cycliques en C_{17} à 5 atomes dans le cycle qui ont été identifiés (cf. tableau V.3). Cette figure illustre aussi le profil d'un de ces éthers cycliques, le 2-méthyl,5-undécanoate de méthyle-oxolane. Ce sont des produits de basse température formés à partir des radicaux $C_{17}H_{33}O_4$. La figure montre qu'à partir de 900 K ces espèces ne sont plus produites.

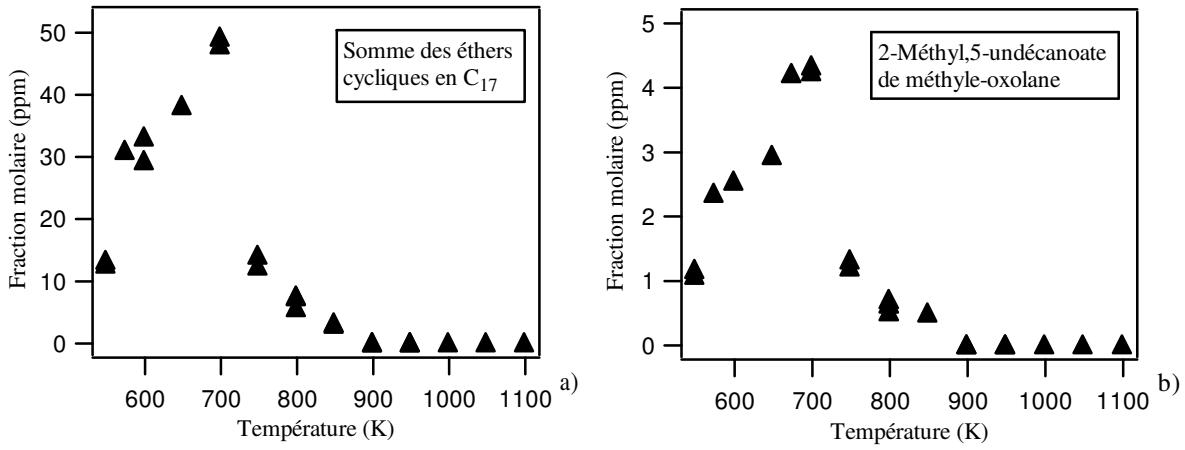


Figure V.24 : Profils des éthers cycliques en C_{17} à cinq atomes dans le cycle.

IV. Mécanisme d'oxydation du palmitate de méthyle

EXGAS-EXERS, décrit dans le chapitre précédent, nous a permis de générer un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation du palmitate de méthyle en mélange dans le n-décane. En dépit de la taille du modèle comportant 4222 espèces qui réagissent dans 41573 réactions, il nous a été possible de réaliser des simulations.

Dans ce qui suit, nous allons confronter les simulations réalisées à l'aide de ce modèle aux résultats expérimentaux d'oxydation du mélange palmitate de méthyle/n-décane dans les mêmes conditions.

IV.1. Comparaison entre simulation et expérience

Les conversions calculées et expérimentales ainsi que la comparaison simulation-expérience de l'oxygène sont données sur la figure V.25. Le modèle permet de bien représenter la diminution de la réactivité observée expérimentalement dans la zone du CNT. Les conversions calculées sont légèrement supérieures aux conversions expérimentales, en particulier à basse température (T < 700 K) et dans la région qui suit la fin du CNT (850-1000 K). Le modèle sous-estime la consommation de l'oxygène au-delà de 800 K.

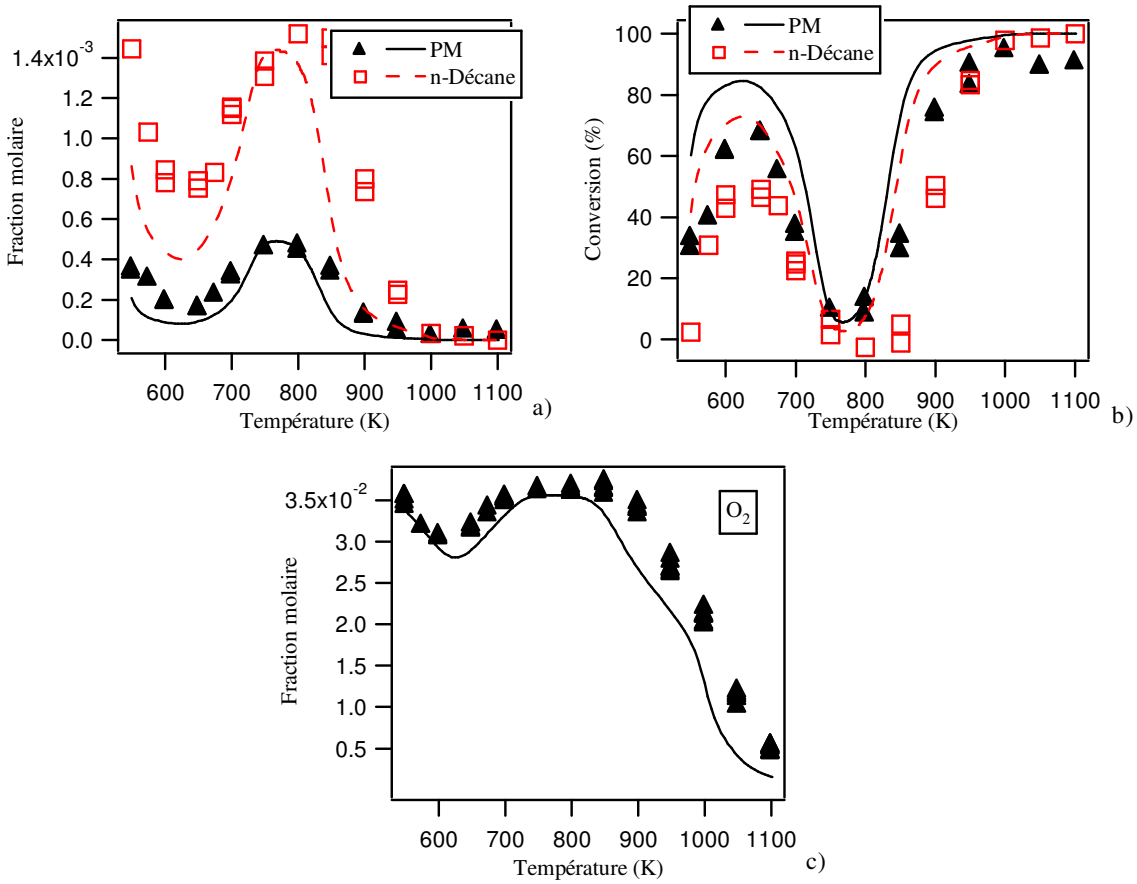


Figure V.25 : Comparaison expérience (points) - simulation (traits) pour l'oxydation du mélange PM/n-décane – Réactifs.

La figure V.26 présente les comparaisons simulation-expérience pour les espèces légères formées par l'oxydation du mélange palmitate de méthyle/n-décane. D'une manière générale, le modèle reproduit bien les tendances expérimentales. Entre 800 et 950 K, les quantités de CO sont légèrement surestimées et au-delà de 850 K, celles de CO_2 sont surestimées. Les profils du méthane et de l'éthylène sont bien reproduits par le modèle à moyenne et à basse température mais sous-estimés au-delà de 900 K. Le modèle reproduit assez bien les quantités de propène et des butènes à haute et basse température, cependant il les surestime fortement entre 800 et 900 K. Enfin les quantités d'acétaldéhyde sont surestimées à basse et moyenne température, mais bien reproduites à haute température.

Cette comparaison montre que la refonte du mécanisme secondaire a permis de prédire les quantités d'espèces formées en grandes quantités tel que l'éthylène, d'une manière assez correcte mais conduit à la surestimation de certaines espèces plus lourdes (butènes par exemple).

Sur la figure V.27 sont comparés les profils expérimentaux et théoriques de la majorité des 1-alcènes lourds formés par le mélange palmitate de méthyle/n-décane (du 1-pentène aux décènes) et par le palmitate de méthyle (à partir des décènes). Les profils expérimentaux sont bien reproduits par le modèle qui prend bien en compte, non seulement, les β-scissions à haute température mais aussi les réactions d'oxydation à basse température qui permettent la formation de ces oléfines. Cependant, des anomalies apparaissent à basse et moyenne température dans le cas du 1-octène (cf. figure V.27-d) et du 1-tetradécène (cf. figure V.27-i). En effet le modèle prédit des quantités exagérées de ces deux espèces en comparaison avec l'expérience. Une analyse de vitesse réalisée à 650 K montre que le 1-octène est formé principalement par la décomposition de cétohydroperoxydes éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle (voie principale) et à 6 atomes dans le cycle ; ces espèces globalisées ont une formule brute de $C_{10}H_{18}O_4$. Cette espèce se décompose en donnant CO_2, l'octène et les radicaux •OH et HCO• (cf. tableau D.2 de l'annexe D). Le 1-tetradécène provient de la décomposition des cétohydroperoxydes esters méthyliques qui sont globalisés avec une formule brute de $C_{17}H_{32}O_5$. En se décomposant, cette molécule forme CO, CO_2, de petites espèces oxygénées et un radical $C_{14}H_{29}$ qui donne du 1-tetradécène après réaction avec l'oxygène (cf. tableau D.5 de l'annexe D). Les écarts observés sont donc dus aux réactions globalisées du mécanisme secondaire qui mettent en jeu des espèces « lumpées », ne reflétant pas la chimie réelle d'oxydation et qui conduisent à la surestimation de certaines espèces.

Les comparaisons simulation-expérience sur les esters méthyliques insaturés, espèces propres à l'oxydation du palmitate de méthyle, sont regroupées dans la figure V.28. A haute température les quantités de ces espèces sont reproduites correctement par le modèle, à basse température une disparité est observée ; pour certains esters, comportant la double liaison sur un carbone en position paire par rapport au groupe carbonyle, les prédictions sont assez proches de nos résultats expérimentaux alors que pour d'autres esters, avec la double liaison en position impaire, les quantités simulées sont exagérées. L'analyse de vitesse à 650 K indique que le 7-octènoate de méthyle, le 9-décènoate de méthyle, le 11-dodécènoate de méthyle et le 13-tetradécènoate de méthyle proviennent de la décomposition de deux molécules globalisées d'éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle (source majoritaire) et à 6 atomes dans le cycle portant les fonctions cétohydroperoxyde et ester méthylique. Ces deux molécules globalisées se décomposent pour former un radical vinyl et du 13-tetradécènoate de méthyle ($C_{17}H_{28}O_2$, cf. tableau D.8 de l'annexe D) qui donne, à son tour, le 11-dodécènoate de méthyle après métathèse avec le radical OH, et ainsi de suite jusqu'au 7-octènoate de méthyle. La comparaison simulation/expérience pour ces quatre molécules montre que l'écart

tend à diminuer avec la diminution de la taille de la molécule formée, ceci est dû aux réactions successives impliquées dans leur formation.

La figure V.28-k, montre que le modèle reproduit assez bien la formation de l'ester méthylique conjugué du palmitate de méthyle, le 15-hexadécènoate de méthyle, qui est formé à basse et moyenne température par l'oxydation du radical issu de la métathèse du palmitate de méthyle. Il est à noter que le modèle sous-estime fortement les quantités d'acrylate de méthyle formées à basse température.

Enfin, la figure V.29 compare les quantités expérimentales et simulées de la somme des éthers cycliques en C_{17} avec 5 atomes dans le cycle. Le profil simulé est très proche du profil expérimental entre 600 et 1100 K. Au-dessous de 600 K le modèle fait apparaître un épaulement assez prononcé ; cette tendance est légèrement observable sur le profil expérimental.

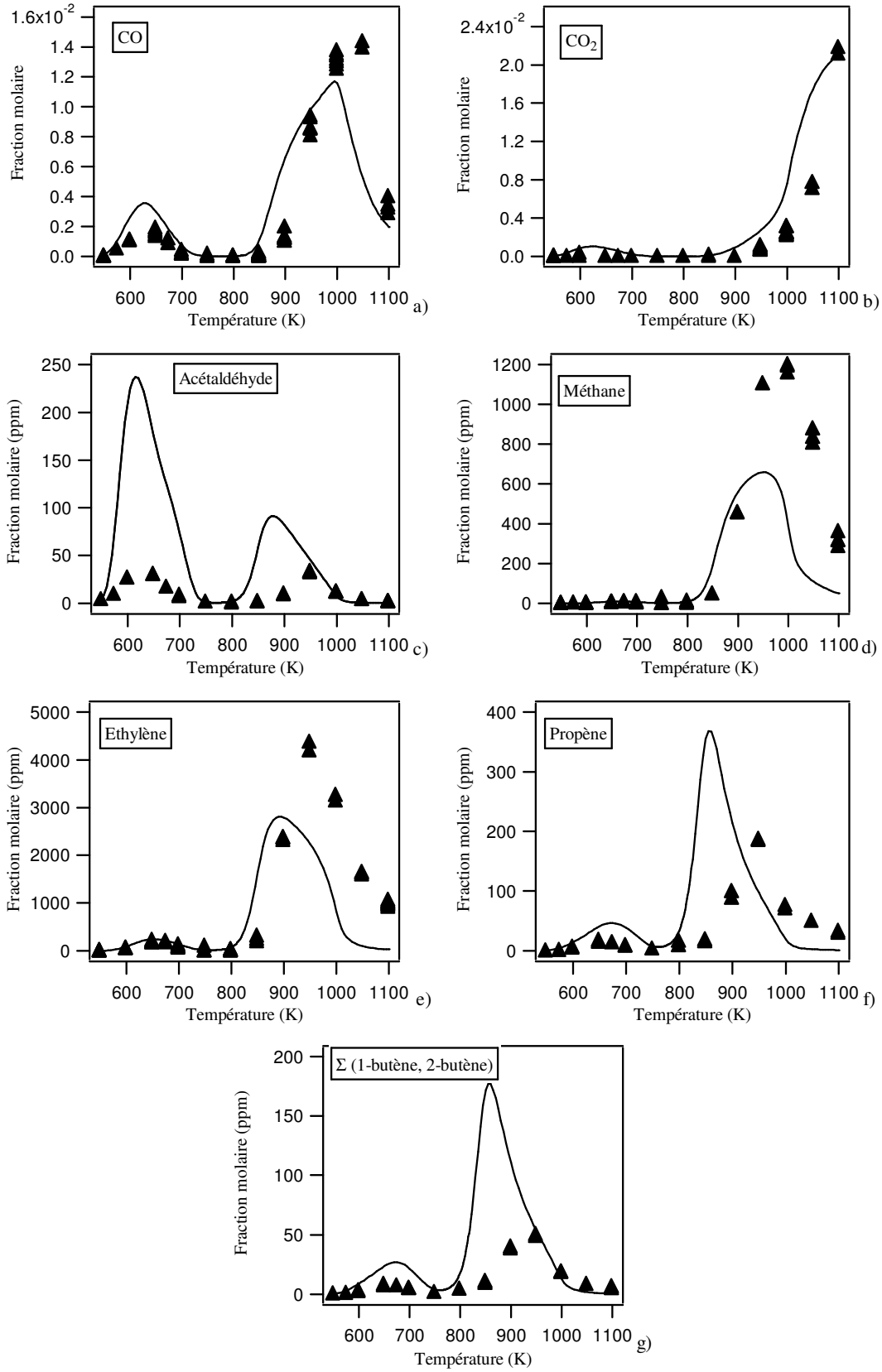


Figure V.26 : Comparaison expérience (points) - simulation (traits) pour l'oxydation du mélange PM/n-décane – Espèces légères.

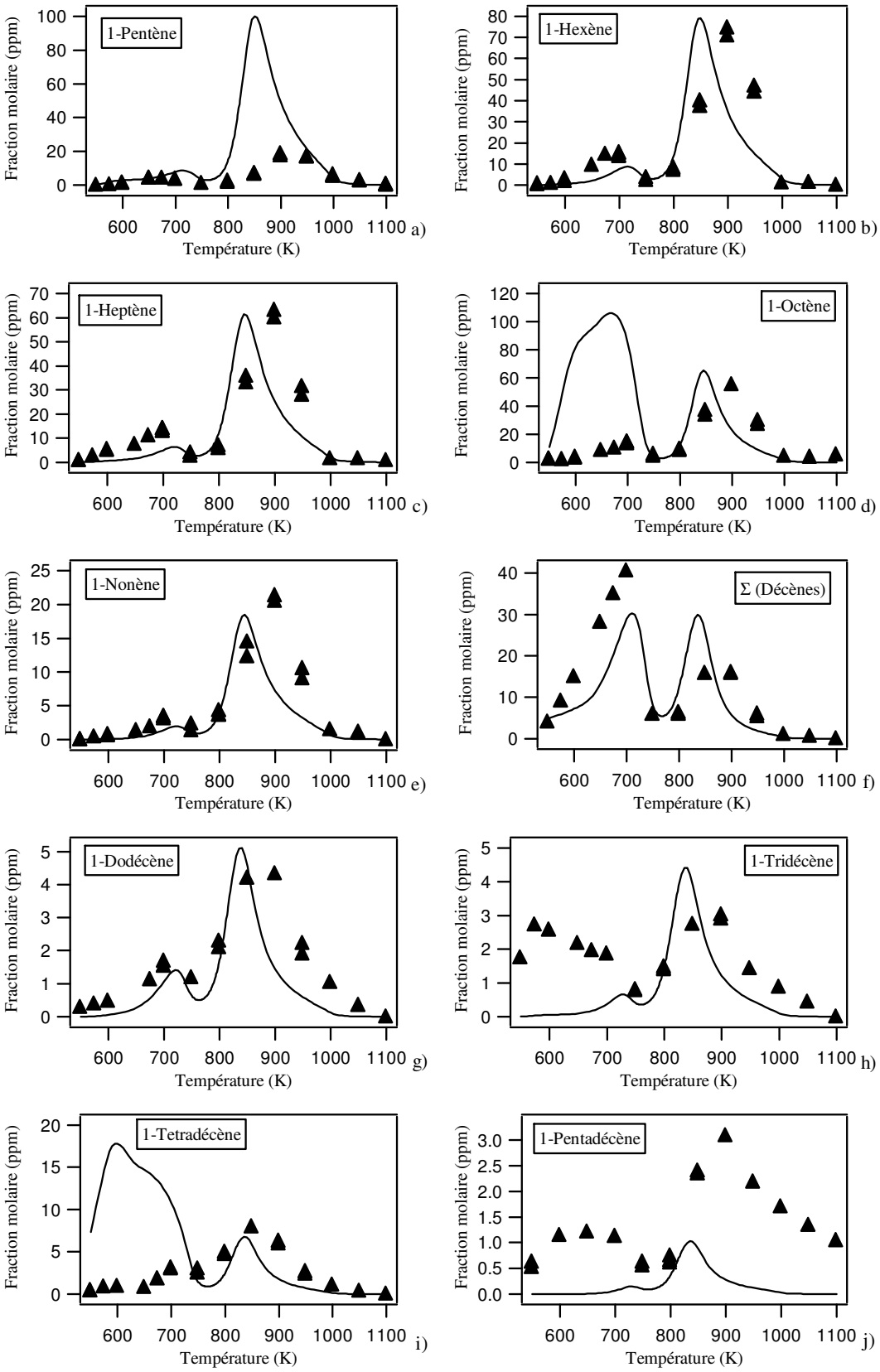


Figure V.27 : Comparaison expérience (points) - simulation (traits) pour l'oxydation du mélange PM/n-décane – Espèces lourdes (oléfines).

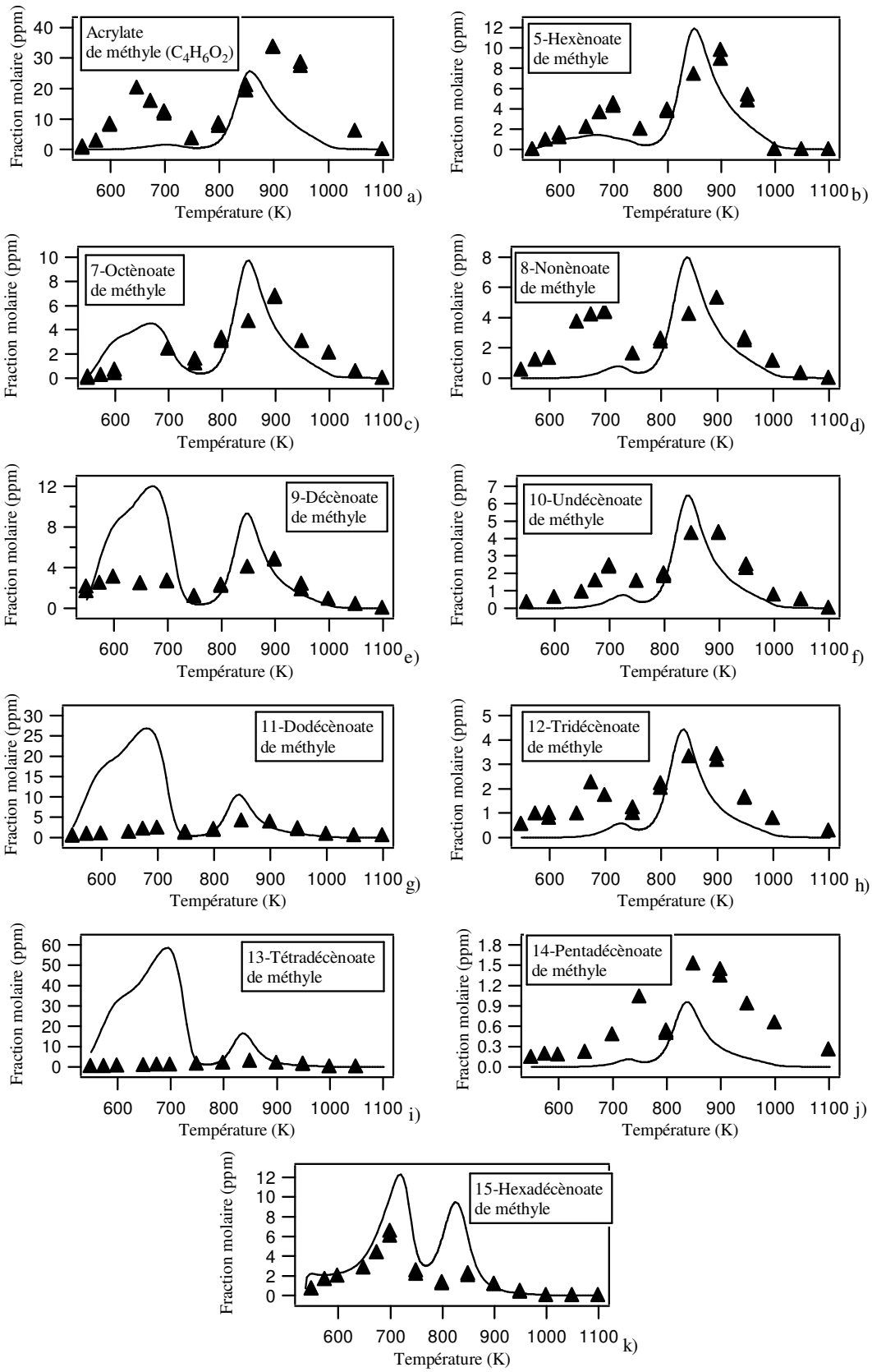


Figure V.28 : Comparaison expérience (points) - simulation (traits) pour l'oxydation du mélange PM/n-décane – Esters méthyliques.

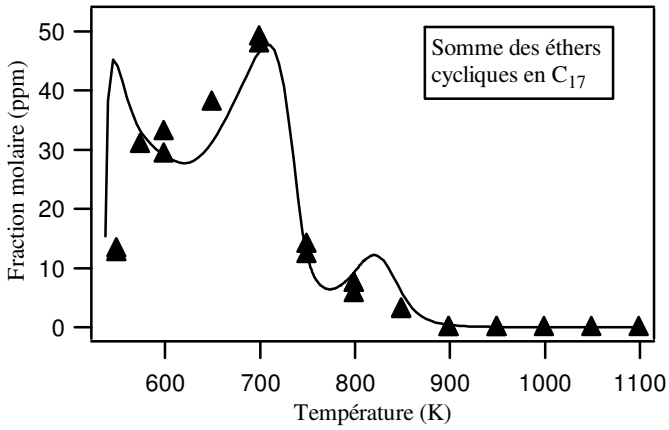


Figure V.29 : Comparaison expérience (points) - simulation (traits) pour l'oxydation du mélange PM/n-décane – Ethers cycliques à 5 atomes dans le cycle.

V. Etude comparative de l'oxydation du palmitate de méthyle et du n-hexadécane en mélange avec le n-décane

L'étude de l'oxydation du n-hexadécane (cf. chapitre III) et celle du palmitate de méthyle nous offre la possibilité de comparer en détail l'oxydation d'un alcane présent dans les carburants Diesel et d'un ester méthylique contenu dans le carburant biodiesel, ayant tous deux la même stœchiométrie. Dans ce qui suit, nous mettons en lumière les similarités et les différences entre l'oxydation de ces deux molécules.

V.1. Comparaison de la réactivité des deux molécules

La comparaison de la conversion du n-hexadécane et du palmitate de méthyle est illustrée sur la figure V.30. Il apparaît que les deux molécules ont des conversions très proches, en particulier à basse température entre 550 et 750 K. Au-delà de cette température le n-hexadécane devient légèrement plus réactif que l'ester méthylique.

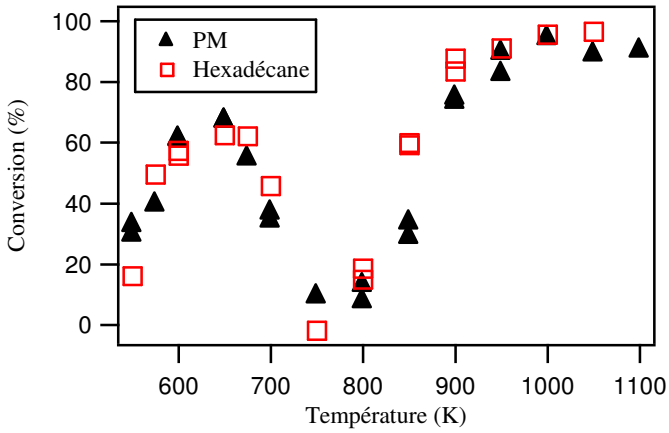


Figure V.30 : Comparaison de la conversion du palmitate de méthyle et du n-hexadécane.

V.2. Comparaison des quantités d'espèces produites

La figure V.31 présente une comparaison des principaux produits de l'oxydation du mélange palmitate de méthyle/n-décane et n-hexadécane/n-décane. Il apparaît que des quantités similaires de monoxyde de carbone sont observées pour les deux mélanges sur toutes les températures couvrant l'étude. Le CO_2 est formés également en quantités similaires, cependant, au-delà de 950 K, le palmitate de méthyle semble le produire en plus grandes quantités. Le méthane et l'éthylène se forment, quant à eux, en plus grandes quantités dans le cas du mélange n-hexadécane/n-décane. Ceci est en adéquation avec la plus grande réactivité à haute température observée pour le n-hexadécane (cf. figure V.30).

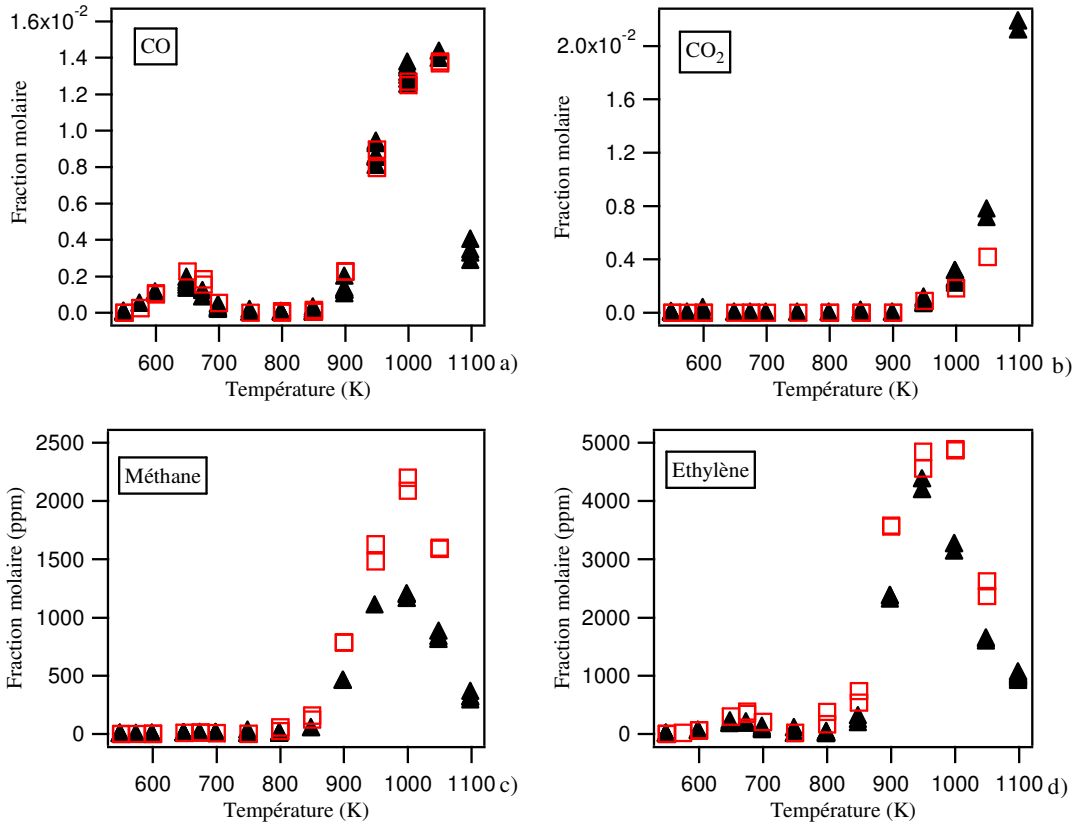


Figure V.31 : Comparaison des quantités d'espèces majoritaires formées par l'oxydation du palmitate de méthyle/n-décane (▲) et du n-hexadécane/n-décane (□).

La figure V.32 compare les profils des 1-alcènes formés par le mélange palmitate de méthyle/n-décane et n-hexadécane/n-décane. Elle montre que le mélange n-hexadécane/ n-décane forme le propène, le 1-butène et le 1-pentène en plus grandes quantités en comparaison avec les quantités formées par le mélange palmitate de méthyle/n-décane. Un changement est observé pour les oléfines de tailles supérieures au 1-pentène où on voit que leurs quantités formées par les deux mélanges sont très proches.

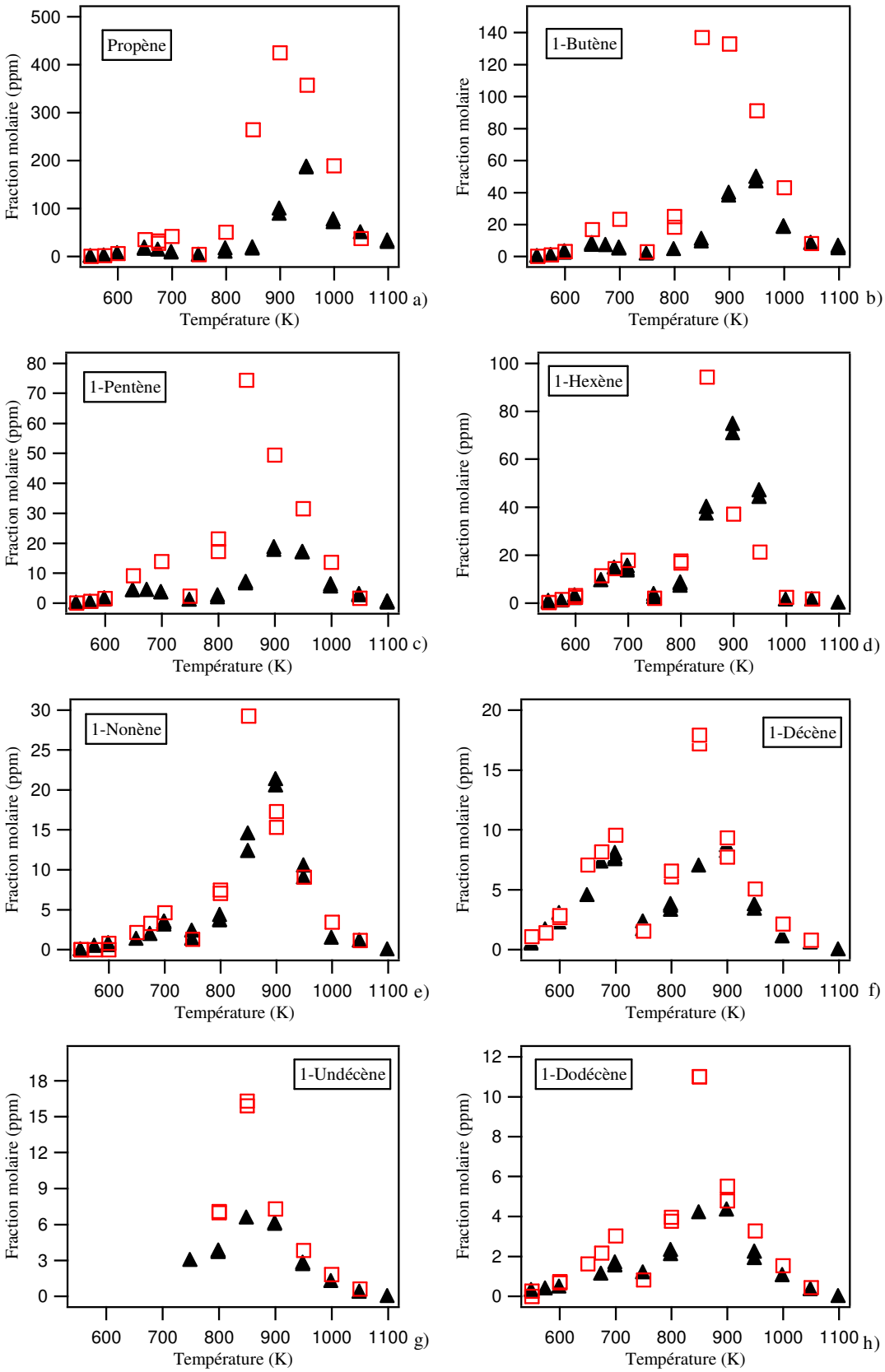


Figure V.32 : Comparaison des quantités de 1-alcènes formées lors de l'oxydation du palmitate de méthyle/n-décane (▲) et du n-hexadécane/n-décane (□).

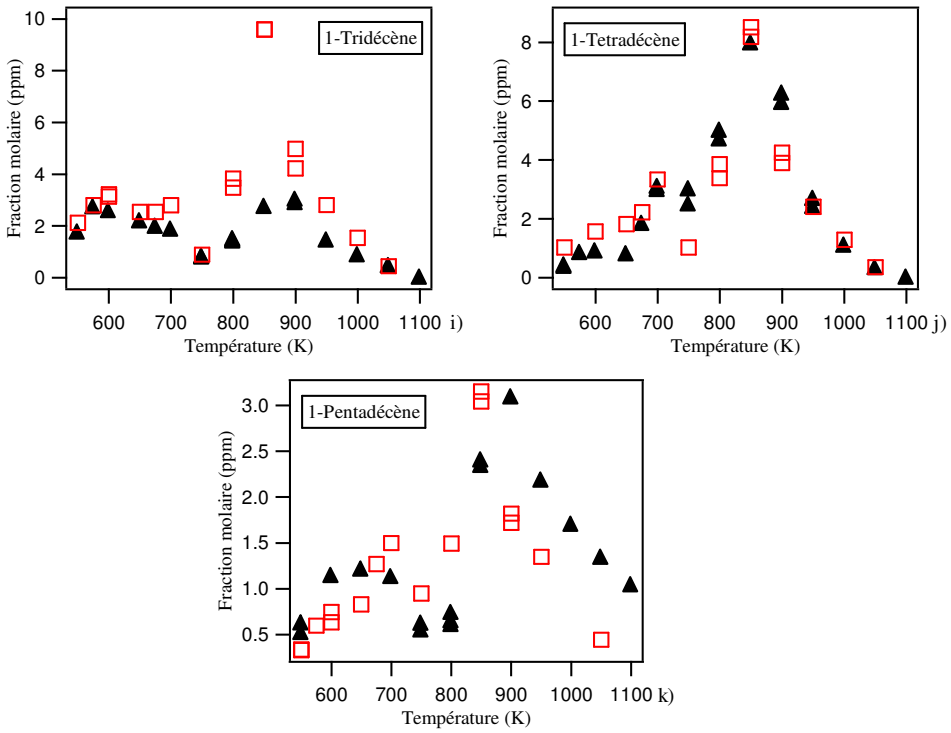


Figure V.32 : Comparaison des quantités de 1-alcènes formées lors de l'oxydation du palmitate de méthyle/n-décane (▲) et du n-hexadécane/n-décane (□) (suite).

La figure V.33 représente la distribution des 1-alcènes formés lors de l'oxydation des deux mélanges palmitate de méthyle/n-décane et n-hexadécane/n-décane. Il ressort de la figure que la sélectivité de ces oléfines décroit avec l'augmentation de leur nombre d'atomes de carbone. Une exception cependant est observée dans le cas de la distribution de quelques 1-alcènes formés par le mélange palmitate de méthyle/n-décane. Les sélectivités du 1-heptène, du 1-octène et du 1-tétradécène sont, en effet, beaucoup plus élevées que celles des autres oléfines de taille voisine. Si on peut expliquer la raison de la sélectivité légèrement élevée du 1- tétradécène (cf. figure V.20), celles du 1-heptène et du 1-octène restent incomprises.

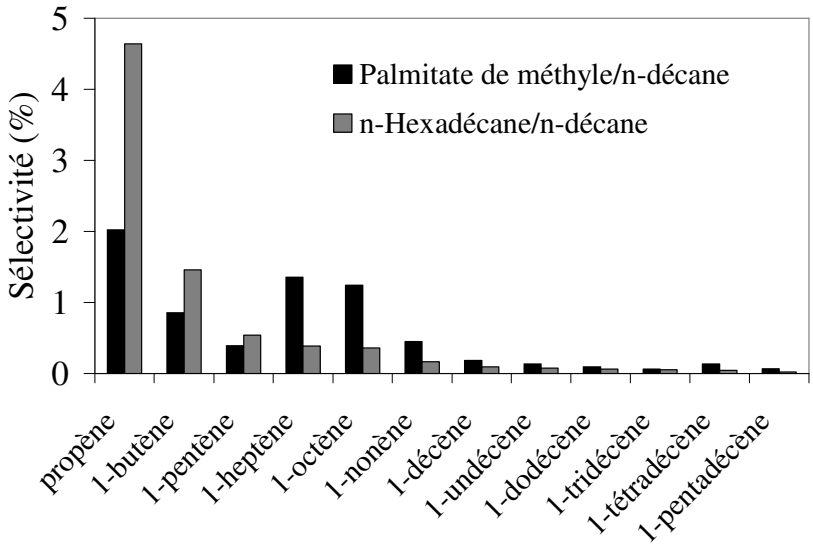


Figure V.33 : Distribution de la sélectivité des 1-alcènes formées par l'oxydation des mélanges palmitate de méthyle/n-décane et n-hexadécane/n-décane à 900 K.

La figure V.34 présente des comparaisons faites sur certaines espèces oxygénées lourdes formées par les deux mélanges. Il s'agit de la somme des éthers cycliques à 17 atomes de carbone, formés par l'oxudation du mélange palmitate de méthyle/n-décane, à 16 atomes de carbone, issus de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane, du décanal et de l'octanal. Le n-hexadécane produit des quantités environ 1,5 fois plus élevées d'éthers cycliques que le palmitate de méthyle. Le méalnge contenant du n-hexadécane produit des quantités de décanal largement supérieures. Toutefois, l'octanal est formé à des fractions très proches pour les deux mélanges.

Le décanal peut être formé par la décomposition d'un radical alcoxy de formule $\bullet C_xH_yO$ qui provient lui-même d'une décomposition des hydroperoxydes issus, suivant le réactif, soit du palmitate de méthyle ou du n-hexadécane. Cependant, en raison de son asymétrie, le palmitate de méthyle produira moins de radicaux alcoxy que le n-hexadécane, molécule symétrique, et donc moins de décanal.

L'octanal, quant à lui, est formé par les deux constituant du mélange. La proportion élevée du n-décane dans le mélange (74 % mol.) permet de masquer l'effet de l'asymétrie du palmitate de méthyle sur la formation de l'octanal et on se retrouve, ainsi, avec des quantités d'octanal très proches pour les deux mélanges.

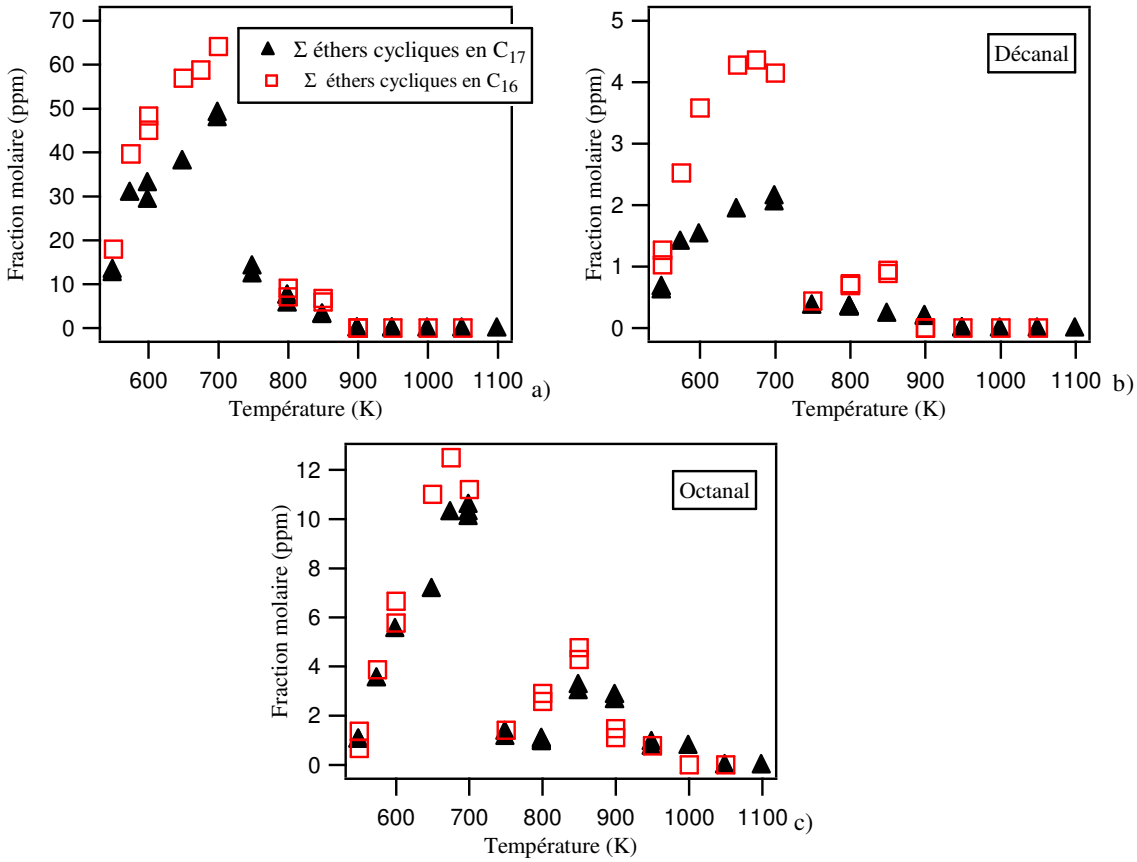


Figure V.34 : Comparaison des fractions molaires d'espèces oxygénées lourdes issues de l'oxydation du palmitate de méthyle/n-décane (▲) et du n-hexadécane/n-décane (□).

.

VI. Conclusion

L'oxydation d'un ester méthylique saturé contenu dans le biodiesel a, pour la première fois, été étudiée en détaile dans une large gamme de température. Les conditions expérimentales choisies (550-1100 K) couvrent les basses, moyennes et hautes températures incluant la zone du coefficient négatif de température qui a été observée pour cette molécule. Un nombre très important d'espèces a été identifié et quantifié (alcènes, esters insaturés et espèces oxygénées), ce qui a permis d'avoir de précieux renseignements sur la chimie de l'oxydation de cet ester.

A l'aide de la version EXGAS-ESTER, récemment développée, nous avons pu générer un mécanisme détaillé de l'oxydation du palmitate de méthyle et effectuer des simulations dont les résultats ont été comparés à nos mesures. De manière générale, le modèle généré par cette version reproduit assez bien les conversions des réactifs et les quantités de produits formées. Cependant, la globalisation des réactions du mécanisme secondaire et des produits du mécanisme primaire, nécessaire pour conserver une taille raisonnable du mécanisme, influe dans la prédiction des quantités de certaines espèces à basse température (1-octène, 1-tetradécène ainsi que les esters méthyliques comportant la double liaison sur un carbone en position impaire par rapport au groupe carbonyle de la fonction ester).

Enfin, puisqu'ils ont été obtenus dans des conditions similaires, il nous a paru intéressant de comparer ces résultats avec ceux du mélange n-hexadécane/n-décane présentés dans le chapitre III. Cette comparaison a montré que la réactivité du n-hexadécane était très proche de celle du palmitate de méthyle. Par conséquent, le n-hexadécane pourrait être utilisé comme molécule modèle du palmitate de méthyle. Cette substitution ne serait plus adéquate si une détermination des quantités de certaines espèces spécifiques au palmitate de méthyle s'avèrait nécessaire.

Une partie de ce travail a été publié dans le journal « Combustion and Flame » en février 2009 par les auteurs : Hakka M.H., Glaude P.A., Herbinet O. et Battin-Leclerc F., sous le titre « *Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesl fuels* ».

Chapitre VI

Etude expérimentale de l'oxydation de l'oléate de méthyle – Ester méthylique insaturé présent dans les carburants biodiesel

L'oléate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_2$) est la molécule la plus abondante contenue dans les carburants biodiesel produits à partir de l'huile de colza, 60,7 % en masse (*Schönborn et al., 2009*) ; elle est également présente en quantité importante dans ceux issus de l'huile de soja, environ 23 % en masse, (*Demirbas, 2005*). Comme le montre la figure VI.1, cet ester méthylique comporte une insaturation en position 9 par rapport à la fonction ester ce qui abaisse sa température de fusion et le rend liquide à température ambiante. La molécule présente naturellement une isomérie cis.

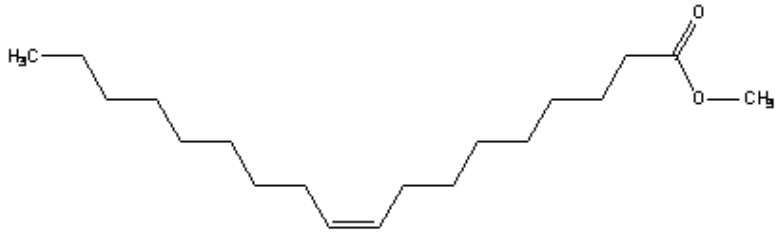


Figure VI.1 : Structure de la molécule d'oléate de méthyle.

Dans le tableau VI.1 sont rassemblées les principales caractéristiques physico-chimiques de cette molécule insaturée.

Tableau VI.1 : Caractéristiques physico-chimiques du palmitate de méthyle (*Sigma-Aldrich, Schönborn et al. 2009*).

Masse molaire (g/mole)	**d_4^{15} (liquide)** [1]	**Température d'ébullition à 1 atm (K)**	**Point éclaire**[2] **(K)**	**Indice de cétane**[3]	**P.C.I. à 25° C (kcal/kg)** [4]
296,49	0,874	491	386	62	8947

[1] Rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à 15 °C au poids du volume d'eau à 4 °C ;

[2] Température minimale à laquelle les vapeurs d'un liquide s'enflamment ;

[3] Evalue la capacité d'un carburant à s'auto-enflammer sur une échelle de 0 à 100 ;

[4] Energie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion de 1 kg d'hydrocarbure par l'oxygène ; elle est mesuré à 25 °C et exprimée en kcal.

I. Conditions expérimentales

L'oléate de méthyle utilisé pour cette étude a été fourni par Aldrich avec une pureté de 99 %. Le co-réactif (n-décane), le comburant (oxygène) et le diluant (hélium) proviennent des mêmes fournisseurs et ont les mêmes puretés que lors des études précédentes.

En raison de difficultés rencontrées pour piéger la totalité de l'oléate de méthyle en sortie du réacteur, à cause d'un débit d'hélium important ne permettant pas une condensation totale du réactif, il a été constaté, après la réalisation d'une première étude, que les conditions expérimentales, étaient différentes de celles jusqu'alors utilisées. Le tableau VI.2 présente ces nouvelles conditions de l'oxydation du mélange qui n'est plus à la stœchiométrie mais présente une richesse de 1,34, ce qui, malheureusement, ne permet pas une comparaison directe avec le mélange contenant l'ester saturé, le palmitate de méthyle.

Une deuxième étude a été réalisée en tenant compte du problème de piégeage et de sorte à revenir aux conditions utilisées jusqu'alors. Cette étude a été réalisée par S. Bax dans le cadre d'un projet autre que BIOKIN. Les conditions opératoires des deux campagnes expérimentales sont rappelées dans le tableau VI.2. Les résultats de l'étude de l'oxydation du mélange oléate de méthyle/n-décane de la première campagne expérimentale sont rassemblés dans l'annexe D.

Tableau VI.2 : Conditions opératoires utilisées lors de l'étude de l'oxydation du mélange oléate de méthyle/n-décane.

Hydrocarbure	**N° de campagne**	**HC (% mol.)**	**O_2 (% mol.)**	**He (% mol.)**	**φ**	**τ (s)**	**T (K)**	**P (kPa)**
OM[1]/n-décane (26/74 % mol.)	1	0,258	3,568	96,174	1,34	1,5	550-1100	105
	2	0,193	3,568	96,239	1	1,5	550-1100	105

[1] OM : Oléate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_2$)

II. Consommation des réactifs et formation des produits légers

Sur la figure VI.2 sont superposés les profils des fractions molaires et de la conversion de l'oléate de méthyle (OM) et du n-décane et l'évolution de la fraction molaire de l'oxygène pour les deux campagnes expérimentales réalisées.

Les profils des trois réactifs affichent une zone de CNT prononcée entre 625 et 750 K. La figure VI.2-b illustre la conversion du réactif (OM) et du co-réactif des deux séries expérimentales. La conversion de l'oléate de méthyle pour la première série varie entre environ 15 % à 550 K et 98 % à 1100 K en passant par un minimum à 750 K de 19 % ; celle de la seconde campagne expérimentale varie entre 23 % à 550 K et une conversion totale à 1100 K avec un passage par un minimum d'environ 11 % à 750 K.

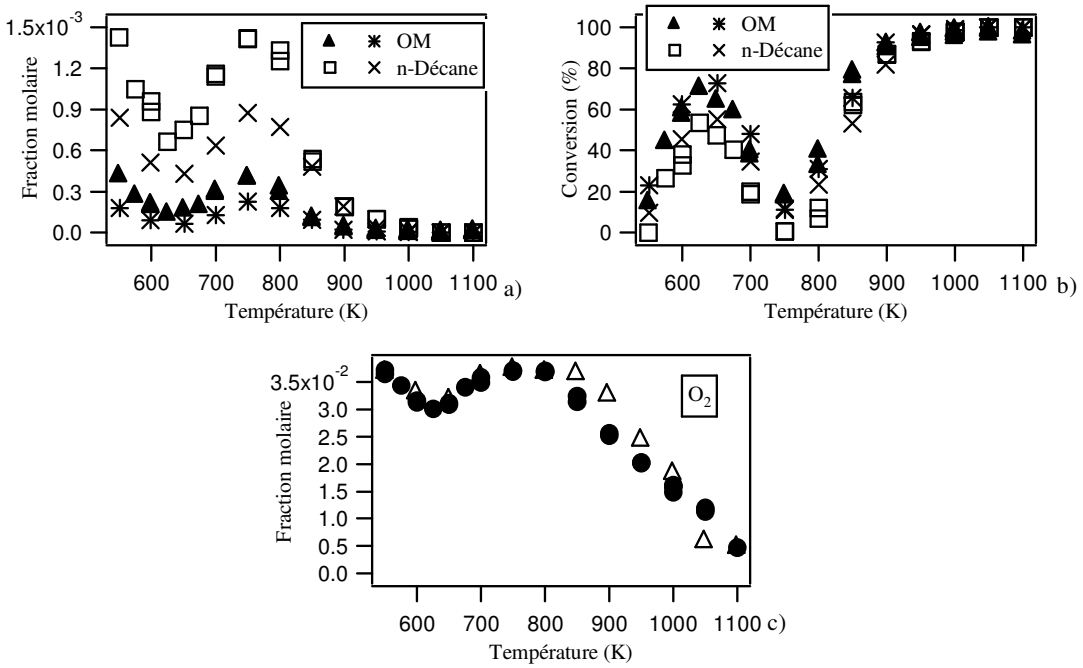


Figure VI.2 : Profils de consommation des réactifs et du comburant lors de l'oxydation du mélange OM/n-décane dans les conditions des campagnes expérimentales 1 (▲□●) et 2 (✳×△).

On peut observer que l'oléate de méthyle est légèrement plus réactif que le n-décane à basse et moyenne température, cette différence tend à disparaître à haute température en raison de la consommation quasi-totale des deux réactifs.

La figure VI.2-c montre que pour un mélange riche, φ = 1,34, la consommation de l'oxygène entre 850 K et 1000 K est nettement plus élevée que pour un mélange stœchiométrique, ceci, en raison de la concentration plus élevée du réactif par rapport au comburant dont la fraction reste constante.

Les espèces légères identifiées lors des précédents travaux sur l'oxydation du n-décane pur ou en mélange avec le n-hexadécane ou le palmitate de méthyle ont, également, été observées lors de cette étude.

La figure VI.3 montre les profils des fractions molaires des oxydes de carbone en fonction de la température. Sur la figure VI.3-a, on peut observer l'influence du coefficient négatif de température sur le profil de CO qui est formé en faible quantité à basse température, atteignant un maximum à 625 K, et en quantité importante à haute température. En raison de l'élution de CO_2 dans la zone d'apparition de l'eau dans la colonne chromatographique, CO_2 reste indétectable à basse température, on commence à distinguer son pic à partir de 900 K. Un effet, de la richesse sur la formation des oxydes de carbone est observé à partir de 800 K. Au-delà de 1000 K, la fraction molaire de CO décroit pour le mélange stœchiométrique, alors qu'elle continue à augmenter pour le mélange riche. Le monoxyde et le dioxyde de carbone sont les principaux produits de la réaction.

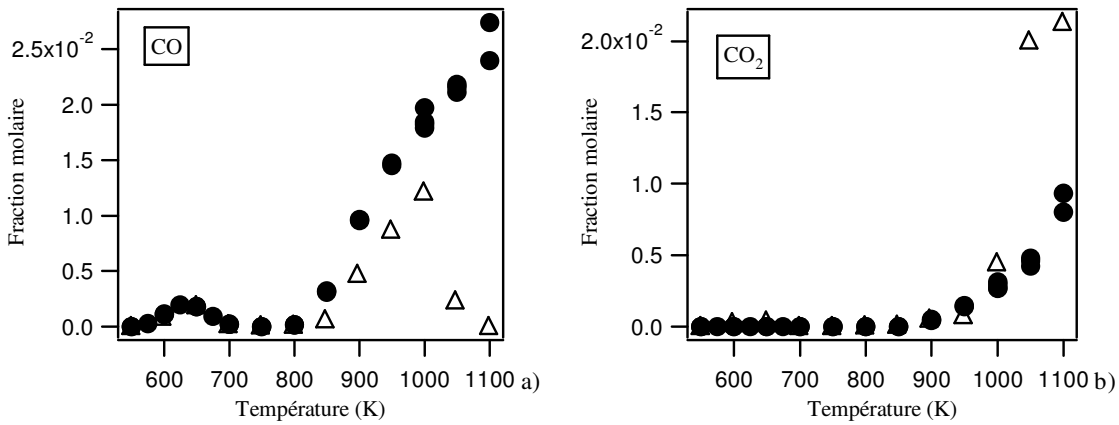


Figure VI.3 : Profils des fractions molaires des oxydes de carbone en fonction de la température pour les campagnes expérimentales 1 (●) et 2 (△).

La figure VI.4 présente le profil de CH_4 et des espèces en C_2. Ces espèces intermédiaires sont formées exclusivement à haute température, à l'exception de l'éthylène pour lequel des quantités de l'ordre de 180 ppm apparaissent à basse température. Parmi ces quatre composés, l'éthylène est celui formé en plus grande quantité. On peut constater également que l'augmentation de la richesse favorise la formation, en plus grandes quantités, de ces espèces.

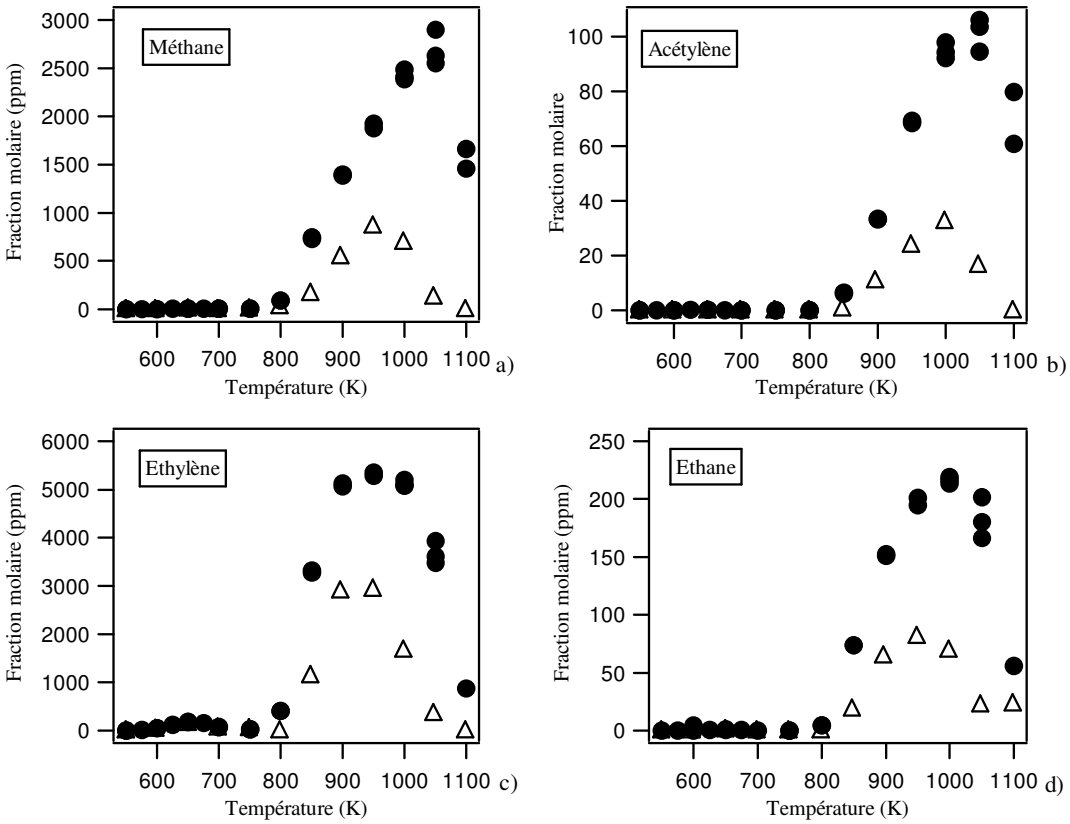


Figure V1.4 : Profils des fractions molaires du méthane et des espèces en C_2 en fonction de la température pour les campagnes expérimentales 1 (●) et 2 (△).

Les profils des espèces en C_3 sont présentés sur la figure VI.5 Il s'agit du propane, du propène, de l'allène et du propyne. Le propène est l'espèce en C_3 la plus abondante, elle est formée à basse et à haute température avec une concentration maximale à 650 et 900 K et un rapport de concentration entre les deux d'environ 11. Le propane, l'allène et le propyne sont formés, uniquement à haute température, avec un maximum affiché à 1000 K pour la série à une richesse de 1,34 et à 900 K pour l'étude à la stœchiométrie. On peut observer que la concentration de propyne est deux fois plus élevée que celle de l'allène pour toutes les températures étudiées. L'augmentation de la richesse a pour effet de limiter la formation de ces espèces.

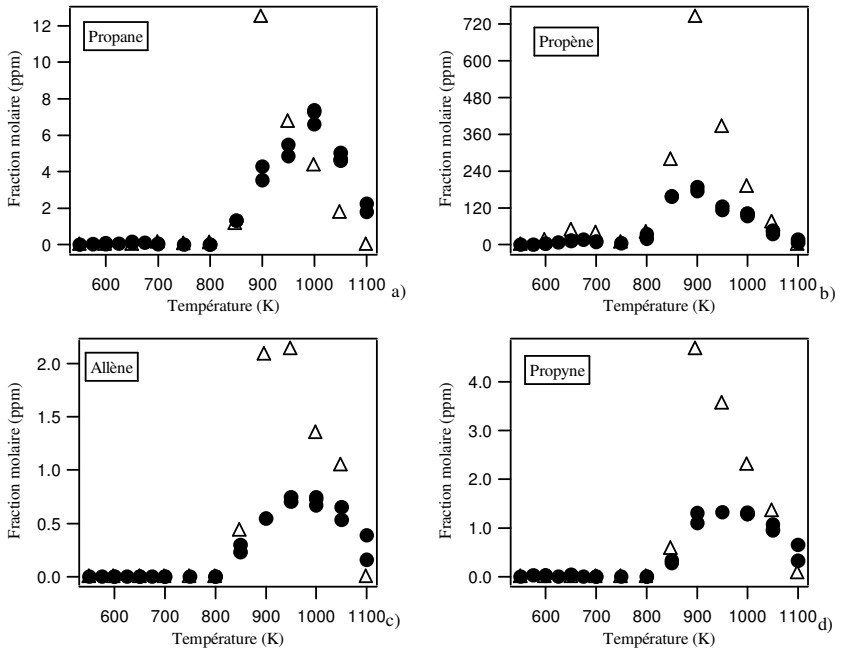


Figure VI.5 : Profils des fractions molaires des espèces en C_3 en fonction de la température pour les campagnes expérimentales 1 (●) et 2 (△).

La figure VI.6 regroupe les profils des espèces en C_4 quantifiées. Le 1-butène est formé à haute et basse température avec un rapport des concentrations maximales entre les deux régions d'environ 8 pour la série à richesse 1,34 et d'environ 10 pour la série à richesse 1. Le 1,3-butadiène est formé uniquement à haute température par métathèse en α de la double liaison de différentes oléfines issus du n-décane et de l'oléate de méthyle suivie d'une β-scission. Contrairement au 1-butène, le 1,3-butadiène est formé en plus grandes quantités à richesse 1. A 1100 K, toutes ces espèces intermédiaires sont consommées presque totalement.

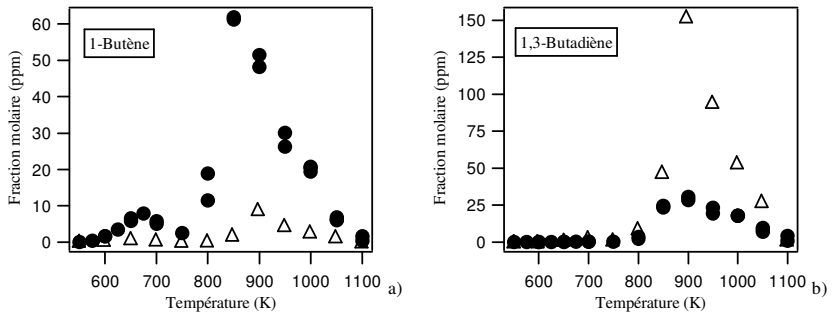


Figure VI.6 : Profils des fractions molaires de quelques espèces en C_4 obtenus par les campagnes expérimentales 1 (●) et 2 (△).

La figure VI.7 présente l'évolution de la fraction molaire des espèces oxygénées légères en fonction de la température. Elles sont formées à basse et haute température avec des rapports de concentrations maximales à φ = 1,34, d'environ 3 pour le méthanol, 1,5 pour l'acétaldéhyde et de 2,5 pour les aldéhydes en C_3 et à φ = 1 de 1,2 pour le méthanol, 2,5 pour l'acétaldéhyde et de 2 pour la somme des aldéhydes en C_3. On peut observer que l'acétaldéhyde est le seul hydrocarbure oxygéné formé en plus grande quantité à haute température ; c'est l'espèce la plus abondante. La diminution de la richesse favorise la formation, en quantité plus élevées, de l'acétaldéhyde et des aldéhydes en C_3 mais semble ne pas avoir d'influence sur la formation du méthanol. A 1100 K, ces espèces sont quasiment totalement consommées.

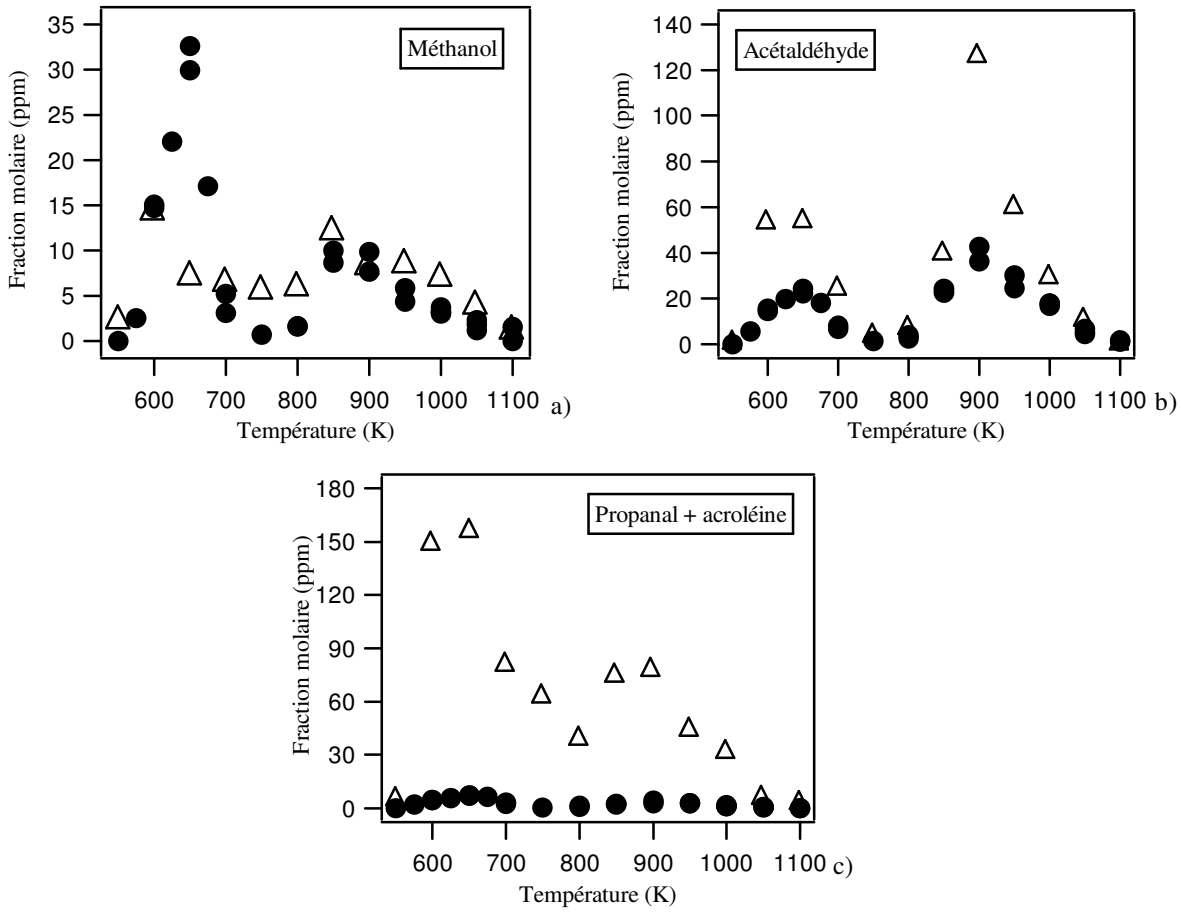


Figure VI.7 : Profils des fractions molaires des espèces oxygénées légères en fonction de la température obtenus par les campagnes expérimentales 1 (●) et 2 (△).

III. Formation des produits lourds communs aux études précedentes

La formation de cette première catégorie de produit ne fait pas intervenir la double liaison de l'oléate de méthyle. Les mécanismes permettant la formation de ces espèces sont similaires à ceux de la chimie des alcanes. On retrouve ainsi la plupart des produits déjà identifiés auparavant (1-alcènes, esters comportant une insaturation, éthers cycliques, etc.)

Sur la figure VI.8 sont présentés les profils des oléfines quantifiées allant du 1-heptène au 1-nonène. La quantification des autres oléfines pouvant être formées (1-pentène, 1-décène et 1-undécène) n'a pas été possible en raison d'un chevauchement de pics. Les 1-alcènes, du 1-hexène au 1-octène, sont formées principalement à haute température par β-scission à la fois des radicaux n-décyles et des radicaux $C_{19}H_{35}O_2$. En raison de la présence de l'insaturation en position 9 sur l'oléate de méthyle, le 1-nonène ne peut provenir que de la réaction de β-scission du radical 3-décyle issu du n-décane. Les décènes quantifiés proviennent, uniquement, de l'oxydation des radicaux n-décyles issus du n-décane. Il ressort de ces courbes que la formation de ces 1-alcènes est peu influencée par la variation de la richesse.

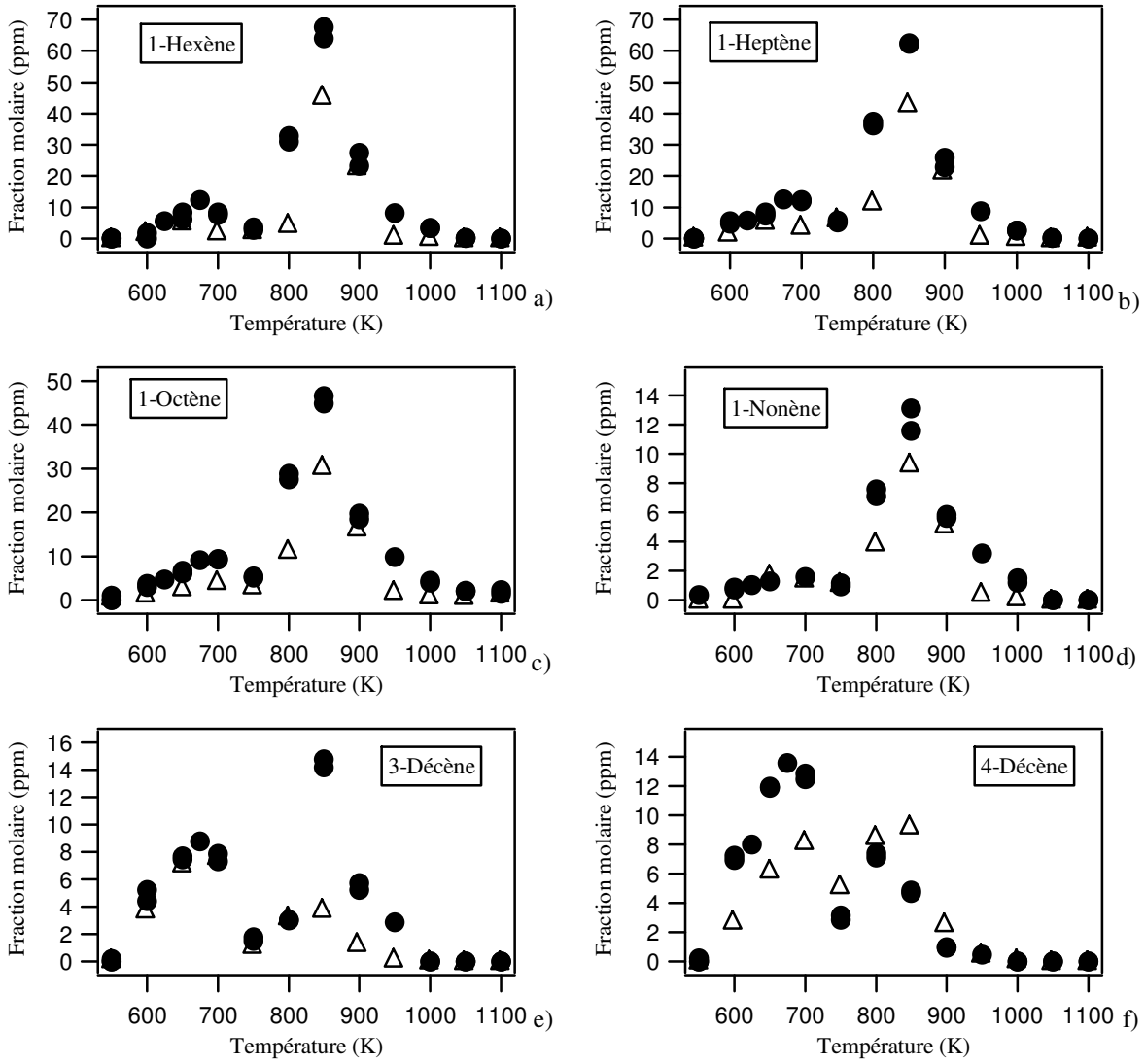


Figure VI.8 : Profils de quelques oléfines formées lors de l'oxydation du mélange oléate de méthyle/n-décane dans les conditions des séries expérimentales 1 (●) et 2 (△).

La figure VI.9 présente les fractions molaires en fonction de la température de deux esters méthyliques insaturés. L'effet de la richesse sur les quantités d'acrylate de méthyle est faible à basse température. A haute température le mélange riche semble former plus d'acrylate de méthyle que le mélange à la stœchiométrie. Cet effet est observable sur toute la gamme de température pour le 5-hexènoate de méthyle.

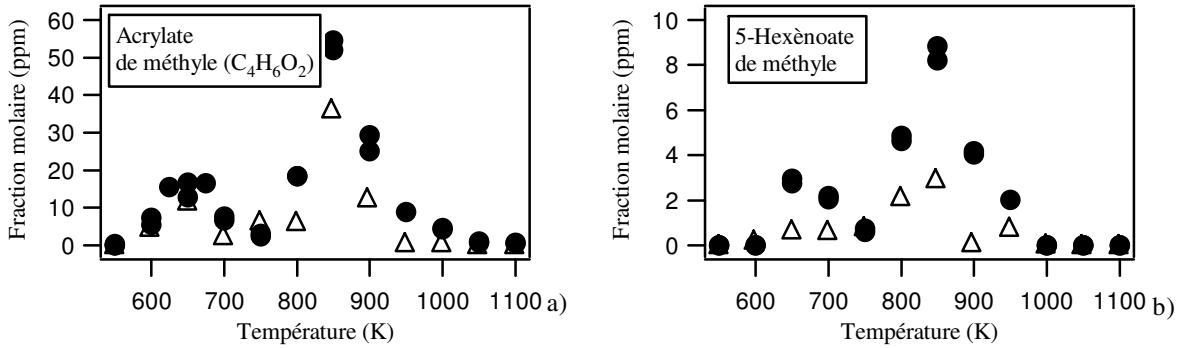


Figure VI.9 : Evolution des fractions molaires de quelques esters insaturés issus de l'oxydation du mélange oléate de méthyle/n-décane dans les conditions des campagnes expérimentales 1 (●) et 2 (△).

La figure VI.10 compare les profils d'un éther cyclique et d'une cétone formés, à basse et moyenne température, obtenu par l'oxydation d'un mélange oléate de méthyle/n-décane riche et à stœchiométrie. Ces produits proviennent de l'oxydation du n-décane. La comparaison montre qu'à mélange riche, le 2,5-dipropyl-oxolane est formé en quantités supérieures comparé aux quantités produites à la stœchiométrie. Le même constat est observable pour le 2-décanone.

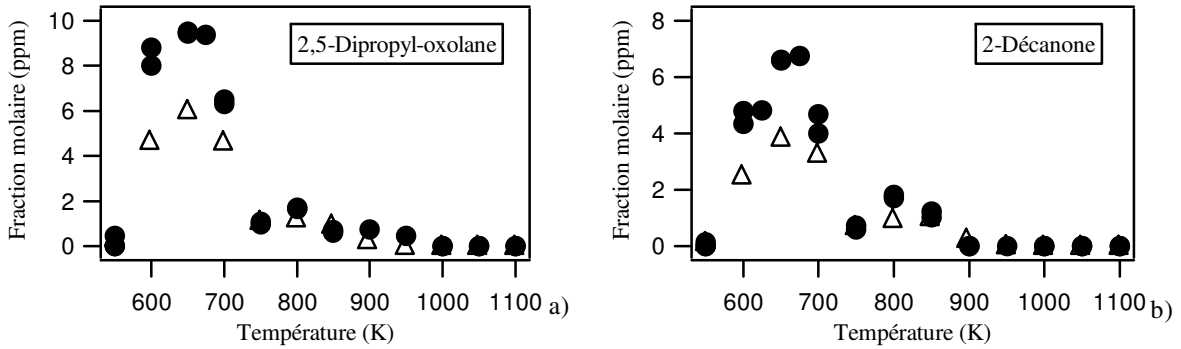


Figure VI.10 : Profil des fractions molaires d'un éther cyclique et d'une cétone formés lors de l'oxydation du mélange oléate de méthyle/n-décane dans les conditions des campagnes expérimentales 1 (●) et 2 (△).

IV. Formation des produits lourds spécifiques à l'oléate de méthyle

En raison de la présence de la double liaison au milieu de la chaîne alkyle de l'oléate de méthyle, la formation d'espèces spécifiques, non produites lors des précédentes études, ont été observée. Ces espèces sont formées suivant la chimie particulière des oléfines. Les travaux sur ces réactions, disponibles dans la littérature, ont été regroupés par *Battin-Leclerc et al. (2008).*

Différents composés ont été identifiés, dienes, esters méthyliques avec une double insaturation, aldéhydes comportant une insaturation, éthers cycliques en C_{19} avec un cycle à 3 atomes et oxo ester en C_{19}. Un nombre important d'isomères de formule brute $C_{19}H_{36}O_3$ ont été détectés à basse température. A cause de leur temps de rétention très proches, il ne nous a pas été possible de les identifier avec précision. Il s'agit probablement d'éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle et de cétones provenant de l'oléate de méthyle.

Le tableau VI.3 regroupe les différentes espèces identifiées provenant de l'oxydation de l'oléate de méthyle.

Tableau VI.3 : Espèces identifiées provenant de l'oxydation de l'oléate de méthyle.

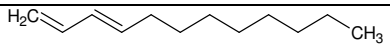
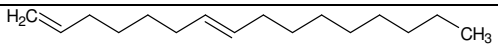
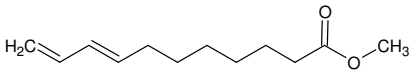
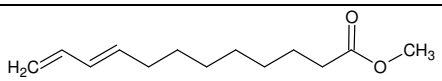
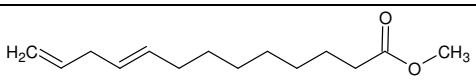
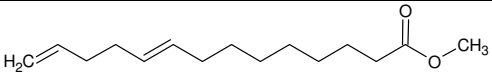
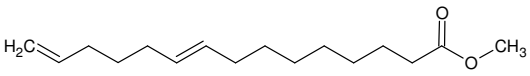
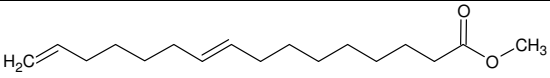
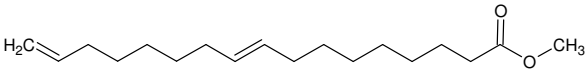
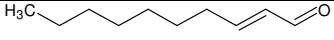
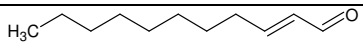
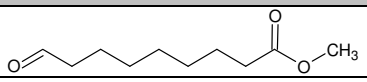
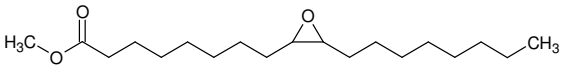
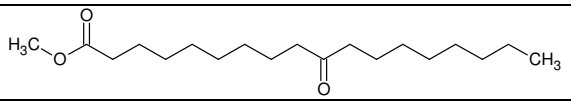
Espèce	**Structure**	**Masse molaire ($g.mol^{-1}$)**
1,3-undécadiène ($C_{11}H_{20}$)		152
1,3-dodécadiène ($C_{12}H_{22}$)		166
1,7-hexadécadiène ($C_{16}H_{30}$)		192
8,10-undécadiènoate de méthyle ($C_{12}H_{20}O_2$)		196
9,11-dodécadiène de méthyle ($C_{13}H_{22}O_2$)		210
9,12-tridécadiènoate de méthyle ($C_{14}H_{24}O_2$)		224
9,13-tétradécadiènoate de méthyle ($C_{15}H_{26}O_2$)		238
9,14-pentadécadiènoate de méthyle ($C_{16}H_{28}O_2$)		252
9,15-hexadécadiènoate de méthyle ($C_{17}H_{30}O_2$)		266
9,16-heptadécadiènoate de méthyle ester ($C_{18}H_{32}O_2$)		280
2-décenal ($C_{10}H_{18}O$)		154
2-undécenal ($C_{11}H_{20}O$)		168

Tableau VI.3 : Espèces identifiées provenant de l'oxydation de l'oléate de méthyle (suite).

Espèce	Structure	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
9-oxo, nonanoate de méthyle ($C_{10}H_{18}O_3$)		186
2-octyl,5-(octanoate de méthyle)-oxirane[1] ($C_{19}H_{36}O_3$)		312
10-oxo, octadécanoate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_3$)		312

[1] Deux isomères ont été observés pour cette espèce.

Les spectres de masse des esters à double insaturation étaient facilement reconnaissables du fait de la présence du pic correspondant à m/z = 74 caractéristique du réarrangement de McLafferty (cf. chapitre V, figure V.14)

La figure VI.11 présente les profils de quelques uns des dienes et esters méthyliques quantifiés comportant deux insaturations formés par l'oxydation de l'oléate de méthyle. Ces produits apparaissent aux alentours de 650 K, ils atteignent un maximum à 800 K. A basse température les pics de deux produits oxygénés chevauchent ceux des deux dienes présentés. Le profil du 1,3-dodécadiène pour le mélange stœchiométrique n'est pas présenté à cause de l'interférence de son pic avec d'autres pics. La figure VI.11-a montre une plus grande formation des dienes et des esters méthyliques à deux insaturations dans le cas du mélange riche.

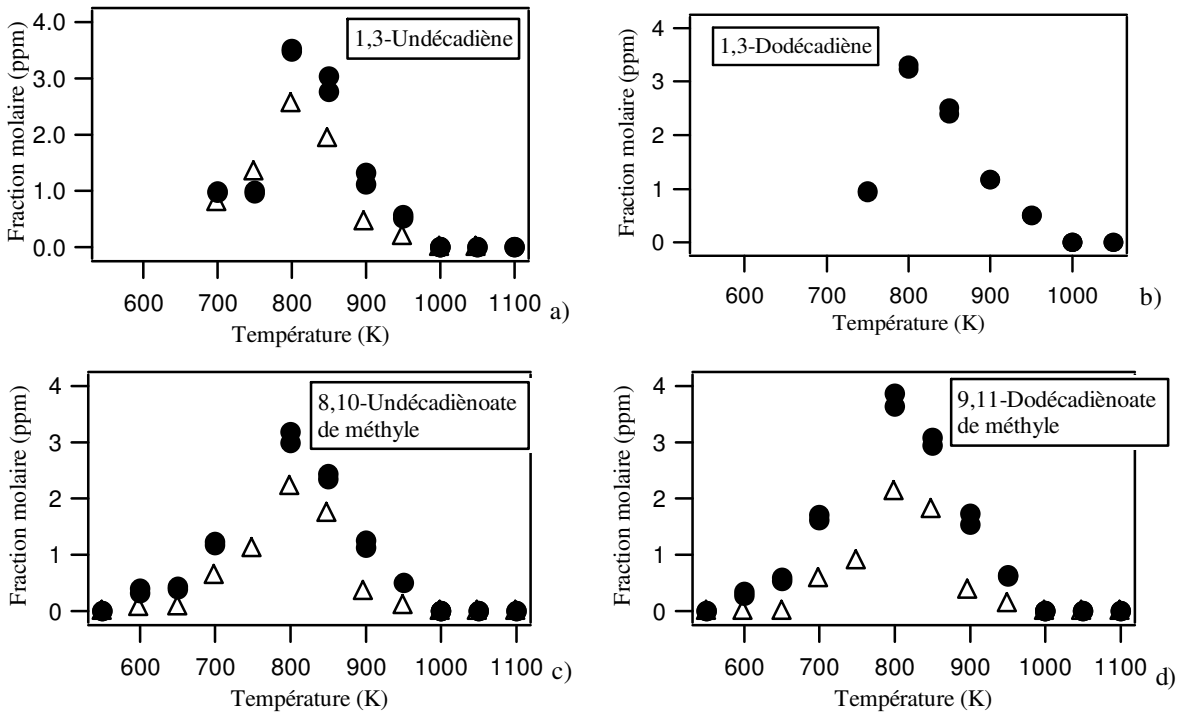


Figure VI.11 : Profils de quelques dienes et esters méthylique à deux insaturations provenant de l'oxydation de l'oléate de méthyle dans les conditions des campagnes expérimentales 1 (●) et 2 (△).

Contrairement aux 1-alcène et aux esters comportant une double liaison (cf. figures VI.8 et V.9), qui sont observables à partir de 550 K et consommés à partir de 850 K, les dienes et les esters à double liaison conjuguée (cf. figure VI.11) n'apparaissent qu'aux alentours de 650 K et commencent à être consommés à partir de 800 K. A basse température, cette différence de réactivité entre les espèces à une et à deux insaturation, est probablement due à la plus grande stabilité des radicaux stabilisés par résonance, ce qui limite leur décomposition et la formations des espèces à double liaison conjuguée. La différence de réactivité à haute température peut être causée par la facilité des additions radicalaires sur les doubles liaisons, ce qui favorise dans ce cas la consommation plus précoce des espèces à double liaison conjuguée en comparaison avec ceux contenant une seule insaturation.

La formation du 1,7-hexadécadiène, identifié mais non quantifié, peut être expliquée par la β-scission du radical $C_{19}H_{35}O_2$, avec le point radicalaire situé sur le carbone 4 (cf. figure VI.12). En raison de la proximité du groupement ester, la liaison C-C en position 2-3 a une énergie (84,3 kcal.mol^{-1}, *El-Nahas et al., 2007*), plus faible que l'énergie d'une liaison C-C normale (89,1 kcal.mol^{-1}, *El-Nahas et al., 2007*). Cela entraîne une sélectivité plus importante envers la cassure de la liaison C-C en position 2-3. Ce phénomène est comparable à celui observé lors de la formation du 1-tétradécène à partir de l'oxydation du palmitate de méthyle (cf. chapitre V, figure V.20).

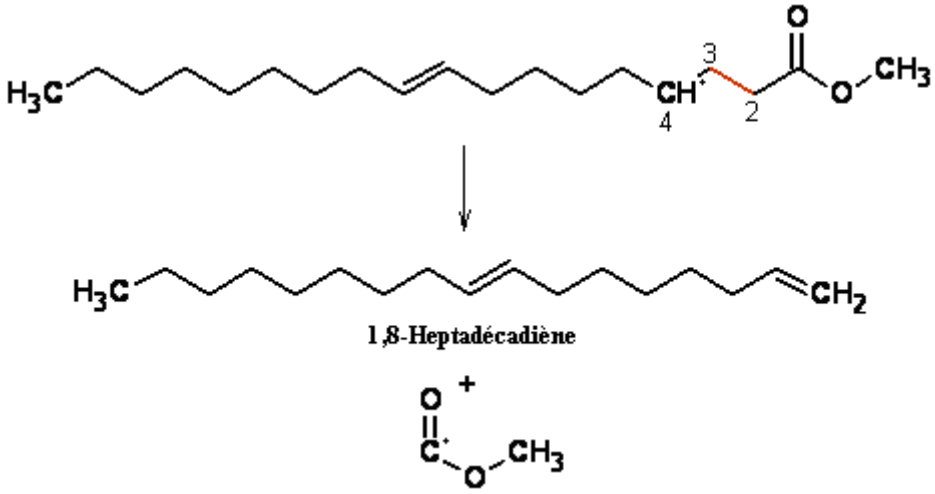


Figure VI.12 : Voie de formation du 1,8-heptadécadiène.

La figure VI.13 montre les voies réactionnelles possibles pour la formation des espèces contenant deux doubles liaisons conjuguées. Il s'agit du 1,3-undécadiène, 1,3-dodécadiène, 8,10-undécadiènoate de méthyle et 9,11-dodécadiènoate de méthyle. Ces espèces sont formées suite à une métathèse en α de la double liaison de l'oléate de méthyle entraînant l'apparition d'une délocalisation électronique couvrant trois atomes de carbone voisins. Ceci conduit à deux formes mésomès et, donc, à deux possibilités de β-scission pour chacun d'entre eux.

La décomposition du premier radical, formé par une métathèse du côté de la fonction ester conduit au 1,3-dodécadiène et au radical 6-hexènyloate de méthyle pour la première β-scission et au 8,10-undécadiènoate de méthyle plus un radical 1-heptyl pour la seconde β-scission. La décomposition du second radical donne du 1,3-undécadiène plus le radical 7-heptyloate de méthyle dans la première β-scission et du 9,11-dodécadiènoate de méthyle et le radical 1-hexyl pour la seconde β-scission.

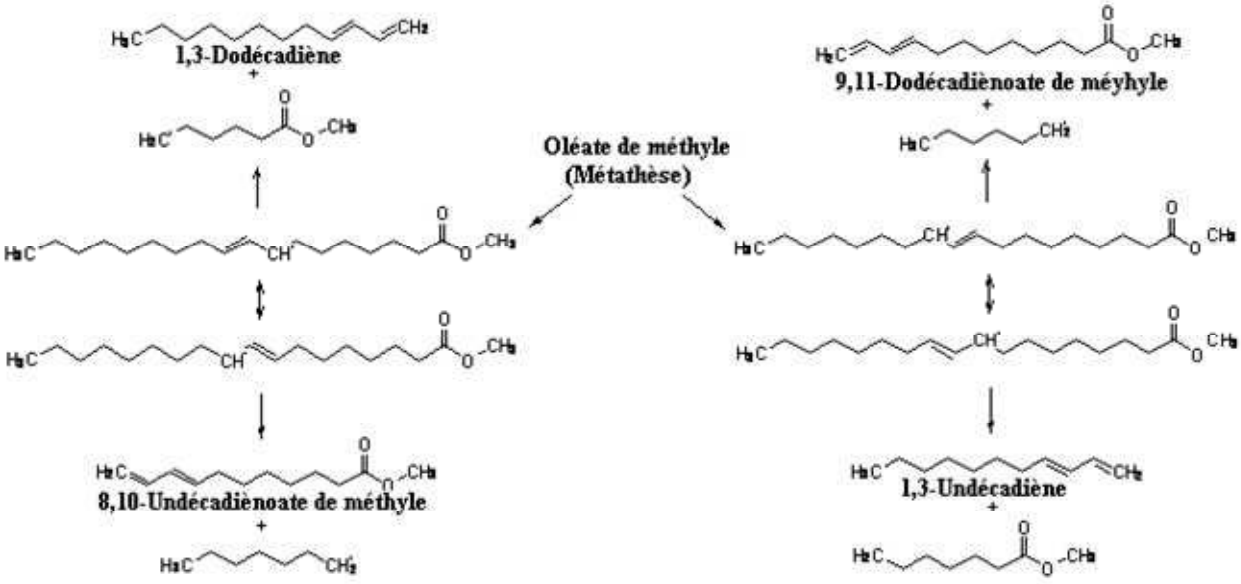


Figure VI.13 : Décompositions de deux radicaux obtenus par métathèses de l'oléate de méthyle pour former des diènes et des esters méthyliques à double liaison conjuguée.

La formation d'aldéhydes avec un groupement carbonyle conjugué à une double liaison, 2-décenal et 2-undécenal (qui ont été identifiés, mais pas quantifiés), peut être expliqué par un mécanisme complexe constitué de trois étapes (*Touchard et al., 2005*) comme le montre la figure VI.14. Tout d'abord, les deux radicaux obtenus par métathèse en position α par rapport à la double liaison de l'oléate de méthyle réagissent avec le radical HO_2•, abondant à basse température, par recombinaison pour former des hydroperoxydes. Ensuite, la cassure de la fragile liaison O-O des hydroperoxydes, conduit aux radicaux hydroxyles et à des radicaux alcoxy insaturés. Ces derniers sont extrêmement instables et se décomposes par β-scission pour former soit un aldéhyde conjugué à une double liaison plus un alkyl ester ou bien un ester méthylique comportant une fonction aldéhyde conjuguée à une double liaison plus un alkyle. Ces voies réactionnelles sont déterminées à la fois par la position du point radicalaire par rapport à la double liaison de l'oléate de méthyle et par le type de radical de départ.

Il est à rappeler que les esters méthyliques comportant une fonction aldéhyde conjuguée à une double liaison n'ont pas été observés durant cette étude.

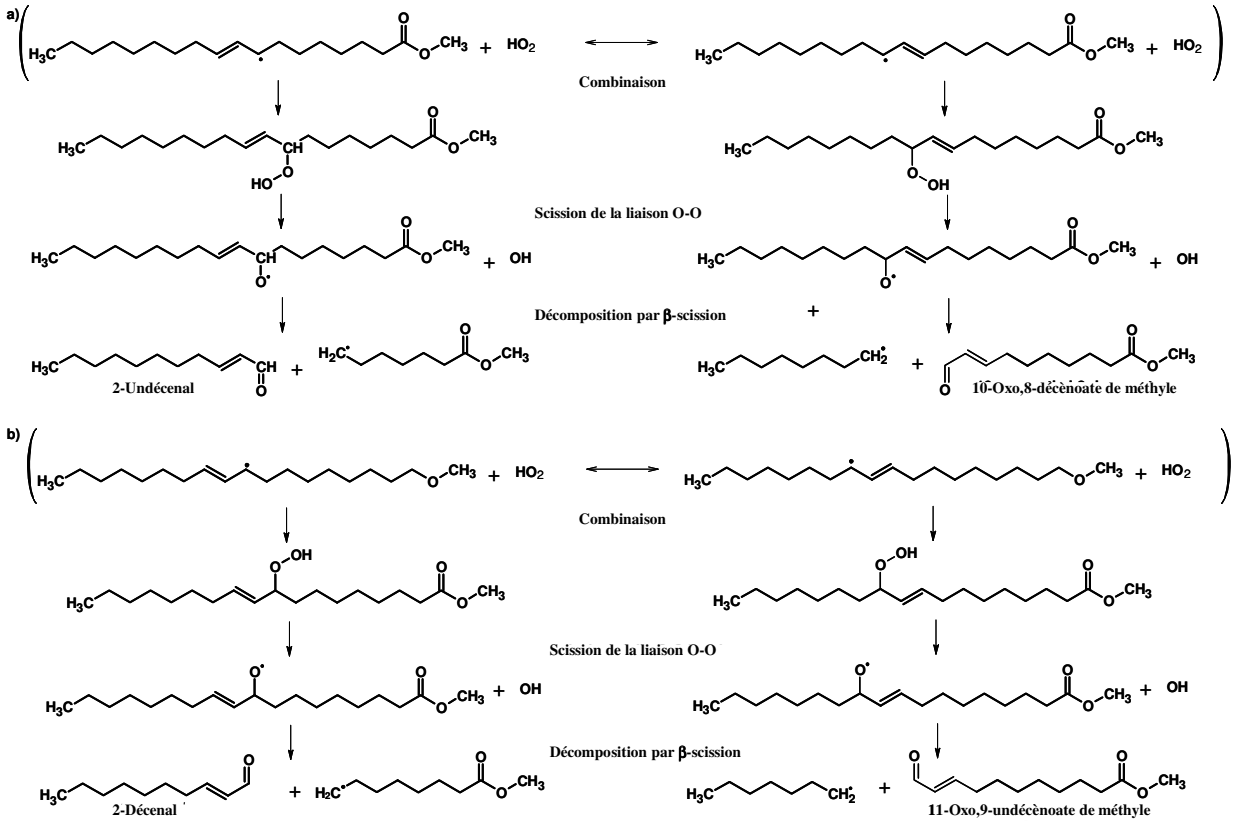


Figure VI.14 Réactions des deux radicaux obtenus par métathèses de l'oléate de méthyle pour former a) le 2-undécenal et le 10-oxo,8-décènoate de méthyle et b) le 2-décenal et le 11-oxo,9-undécènoate de méthyle.

La formation de l'éther cyclique à trois atomes de carbone identifié, peut être expliquée par l'addition du radical HO_2• sur la double liaison de l'oléate de méthyle (cf. figure VI.15). Les deux configurations de cette addition conduisent, par décomposition, à l'éther cyclique à 3 atomes dans le cycle et un radical hydroxyle. Suivant *Walker et al. (1986)*, l'addition du radical HO_2• ne passe pas par la formation d'un radical hydroperoxy mais conduit directement à la formation d'un oxirane et d'un radical OH•.

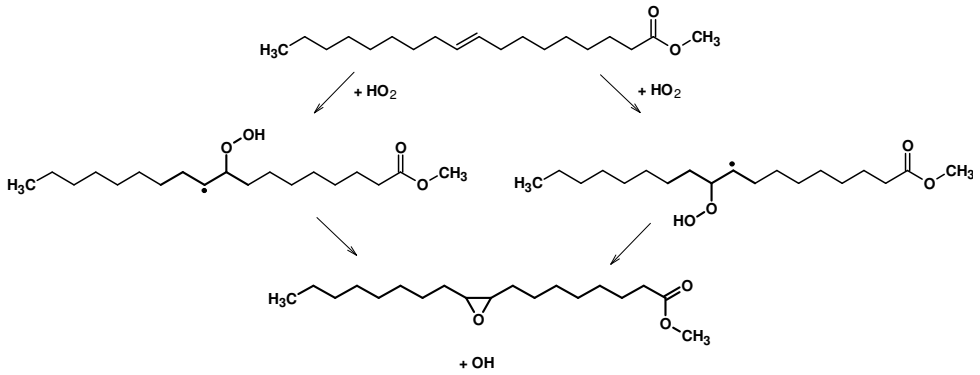


Figure VI.15 : Voies possibles de formation du 2-octyl,5-(octanoate de méthyle)-oxirane par addition du radical HO_2• à la double liaison de l'oléate de méthyle.

La formation des oxo-esters méthyliques (comme le 9-oxo,nonanoate de méthyle) suit le mécanisme proposé par *Waddington et al. (1995)* propre aux radicaux peroxy hydroxyalkyle (cf. figure VI.16). Ces radiaux sont obtenus par l'addition du radical OH• sur la double liaison suivie par l'addition de l'oxygène moléculaire. Une réaction passant par un état de transition cyclique conduit à la formation de la fonction aldéhyde et au radical OH•.

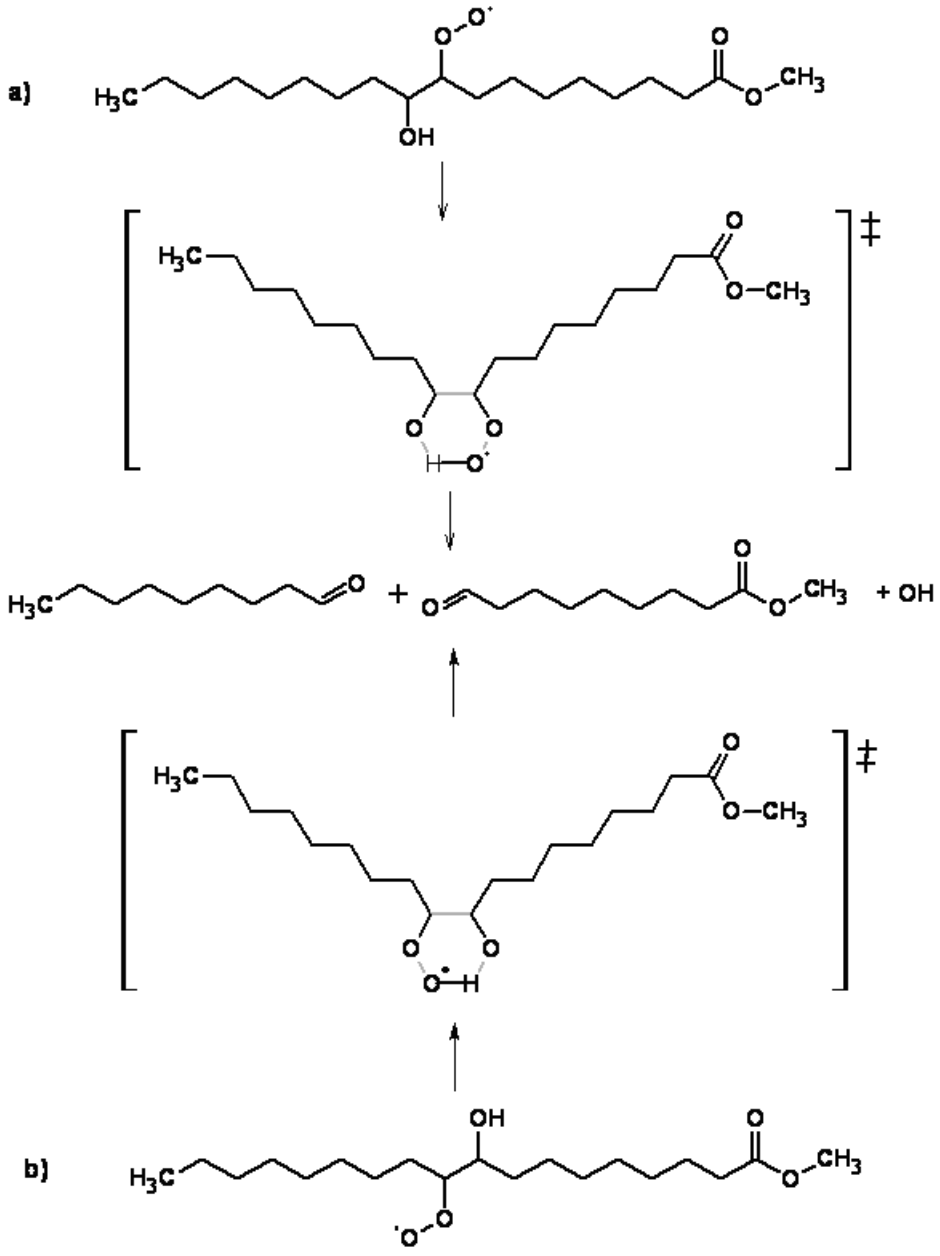


Figure VI.16 : Formation des oxo-esters méthyliques suivant le mécanisme de *Waddington et al. (1995).*

La formation de faibles quantités de 1-undécène, de 9-décènoate méthyle ester et de 10-undécènoate méthyl ester a été observée au-dessus de 800 K. Du fait de la position de l'insaturation de l'oléate de méthyle, ces espèces ne peuvent pas provenir de la décomposition directe de l'oléate de méthyle. Elles sont probablement formées par addition d'un hydrogène atomique sur la double liaison de l'oléate de méthyle suivie d'une réaction de décomposition. Il ne nous a pas été possible de quantifier ces espèces en raison de leur faible fraction molaire et des difficultés liées à leur séparation.

V. Comparaison de l'oxydation de l'oléate de méthyle et du palmitate de méthyle en mélange avec le n-décane

Précédemment comparés aux données expérimentales de l'oxydation du n-hexadécane, les résultats sur l'oxydation du palmitate de méthyle seront, dans ce qui suit, comparés à ceux sur l'oléate de méthyle (campagne n° 2). Ceci pourra fournir de précieux renseignements sur l'influence de la double liaison de l'oléate de méthyle sur son oxydation.

V.1. Comparaison de la réactivité des deux molécules

La figure VI.18 présente une comparaison de la conversion de l'oléate de méthyle et du palmitate de méthyle. Les deux conversions sont très similaires. Néanmoins, dans la zone suivant la région du CNT, l'oléate de méthyle est légèrement plus réactif que le palmitate de méthyle.

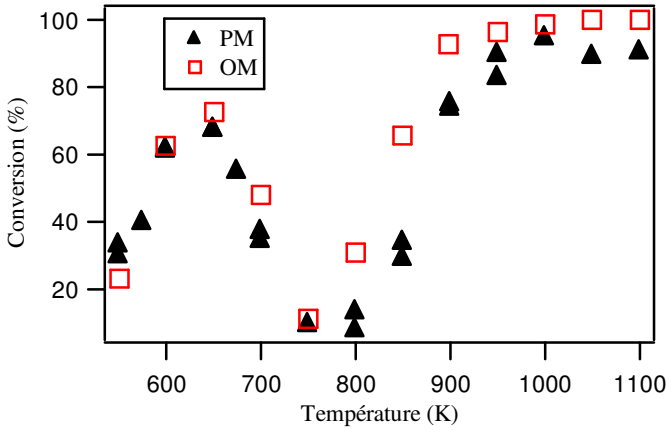


Figure VI.18 Conversion de l'oléate de méthyle et du palmitate de méthyle.

V.2. Comparaison des fractions molaires des produits formés

Les fractions molaires des produits d'oxydation de l'oléate de méthyle et du palmitate de méthyle en mélange avec le n-décane, observées lors des deux études, sont comparées dans les figures qui suivent. Les produits communs aux deux études sont les espèces oxygénées légères (CO, CO_2, acétaldéhyde), hydrocarbures (méthane, éthylène, 1-nonène, etc.) ainsi que des esters méthyliques insaturés (acrylate de méthyle et 5-hexènoate de méthyle).

La figure VI.19 présente la comparaison des quantités d'oxydes de carbone formées dans les deux études. Les fractions molaires des oxydes de carbone, formés par les deux mélanges, sont très proches, à l'exception de la zone au-dessus de 1000 K. Dans cette région, les quantités de CO sont consommées beaucoup plus rapidement dans le cas où l'oléate de méthyle est le réactif. Cela, produit un effet inverse pour ce qui est des quantités de CO_2 comme le montre la figure VI.17-b.

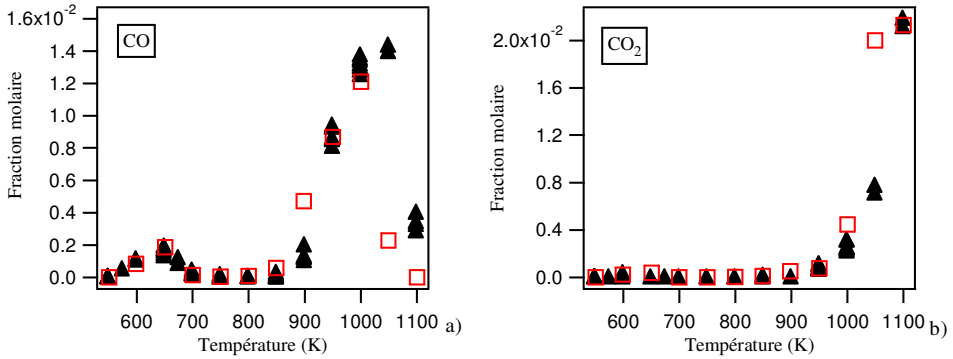


Figure VI.17 : Comparaison des quantités d'oxydes de carbone formées par l'oxydation du PM/n-décane (▲) et du OM/n-décane (□).

Sur la figure VI.20 sont comparées les quantités de diverses espèces communes aux deux mélanges. On peut distinguer que les quantités maximales produites à haute température sont atteintes à plus basse température (environ 900 K) dans le cas de l'étude de l'oléate de méthyle que dans le cas de l'étude de palmitate de méthyle (au voisinage de 950 K). Ce décalage est dû à la réactivité plus élevée de l'oléate de méthyle dans la région située après le CNT (cf. figure VI.18). Les fractions molaires du méthane et de l'éthylène sont légèrement plus faibles au-dessus de 900 K, dans le cas de l'oxydation de l'oléate de méthyle ; elles sont, par contre, plus élevées pour le propène à ces températures. Le palmitate de méthyle forme nettement moins de 1-butène que l'oléate de méthyle sur toute la gamme des températures de l'étude. L'acétaldéhyde, quant à lui, est formé avec des quantités plus élevées dans le cas de l'oléate de méthyle. Les 1-alcènes et l'acrylate de méthyle semblent êtres formés à des niveaux similaires pour les deux molécules, excepté au-dessus de 900 K où on peut observer une diminution de la fraction molaire de ces espèces dans le cas de l'oléate de méthyle qui n'est pas observé pour le palmitate de méthyle. La production du 5-hexènoate de méthyle est plus faible dans le cas de l'oléate de méthyle.

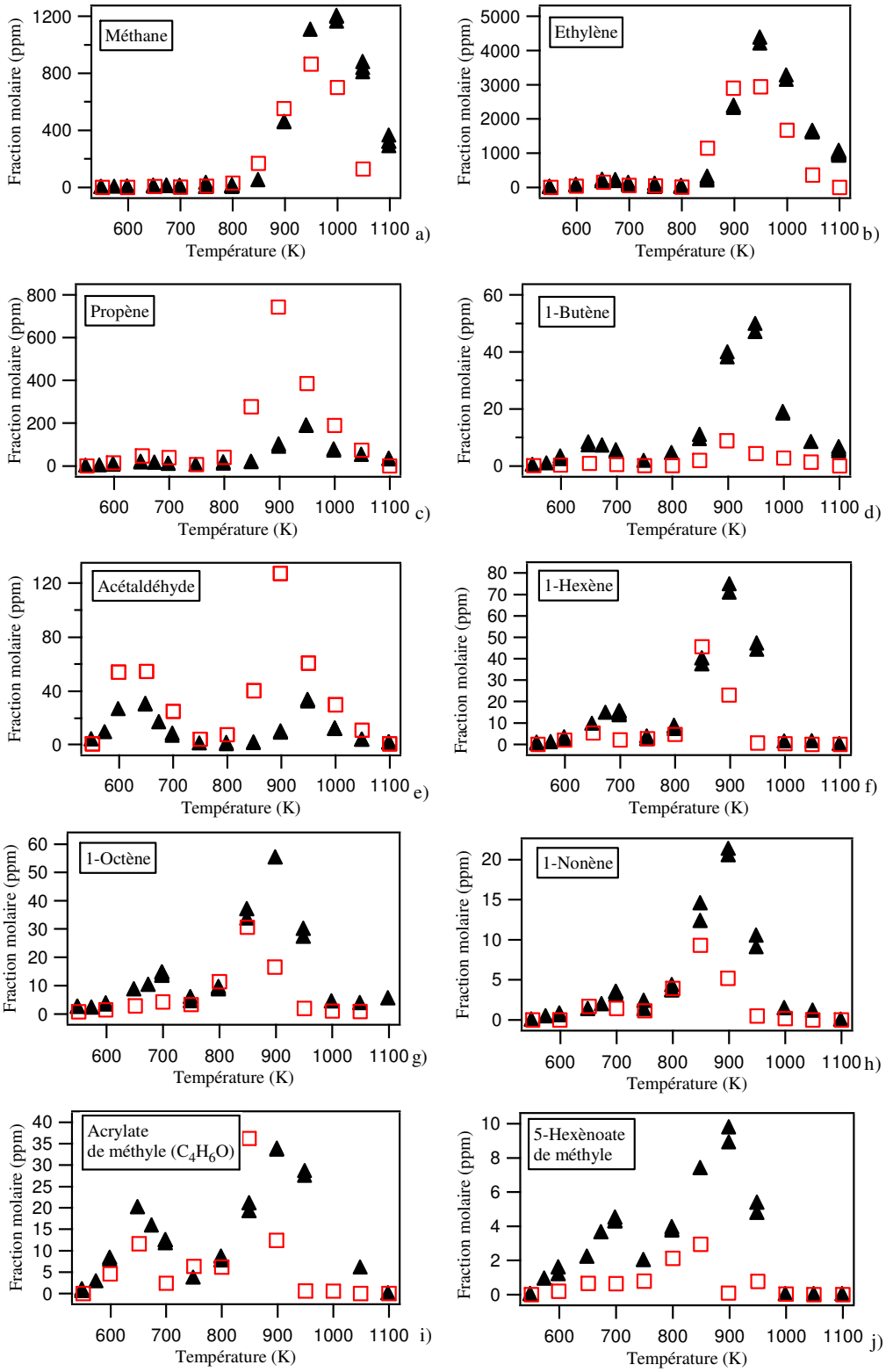


Figure VI.20 : Comparaison des quantités d'espèces communes à l'oxydation du PM/n-décane (▲) et du OM/n-décane (□).

VI. Conclusion

Une étude expérimentale de l'oxydation d'un mélange constitué de 26 % mol. d'oléate de méthyle et de 74 % mol. de n-décane a été réalisée en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 550 et 1100 K. Du fait de la présence de la double liaison situé au milieu de la chaîne alkyle, nous avons pu identifier et quantifier plusieurs molécules présentant différentes fonctions chimiques parmi lesquelles : des diènes, des esters méthyliques comportant deux insaturations, des aldéhydes conjugués à une double liaison, un ester méthylique en C_{19} greffé d'un éther cyclique à 3 atomes et un oxo-ester en C_{19}.

Par ailleurs, une comparaison des résultats obtenus pour l'oxydation de l'oléate de méthyle et pour celle du palmitate de méthyle, précédemment étudié, à révélé que l'oléate de méthyle est légèrement plus réactif, que le palmitate de méthyle dans la zone suivant le CNT vers 800 K. En dehors de cette zone les réactivités des deux esters méthyliques sont similaires.

Ce travail est présenté dans un article accepté en décembre 2009 par le journal « Combustion and Flame » et intitulé « *Experimental study of the oxidation of methyl oleate in a jet-stirred reacto*r » par les auteurs Bax S., Hakka M.H., Glaude P.A., Herbinet O. et Battin-Leclerc F.

Conclusion générale et perspectives

S'inscrivant dans un projet visant au développement des moteurs Diesel et HCCI alimentés par des mélanges biocarburants/gazoles, ce travail de thèse a permis d'obtenir un nombre important de données expérimentales relatives à l'oxydation en phase gazeuse de molécules présentes dans le gazole et le carburant biodiesel. La plupart des molécules étudiées au cours de ce travail n'avaient fait l'objet d'aucune étude dans la littérature.

L'objectif de cette thèse était de choisir, tout d'abord, des molécules contenues dans le gazole et le carburant biodiesel pouvant représenter ces mélanges complexes et d'étudier, ensuite, leur oxydation dans des conditions expérimentales se rapprochant de celles du moteur HCCI.

La première molécule étudiée est le n-décane ($C_{10}H_{22}$). Avec un indice cétane de 76, c'est la molécule modèle de paraffines présentes dans les gazoles. L'étude de son oxydation a été réalisée en réacteur auto-agité par jets gazeux pour une fraction molaire de 0,23 % (mol.) de n-décane en entrée du réacteur, à une richesse de 1, à basse, moyenne et haute température couvrant l'intervalle de 550 à 1100 K, pour un temps de passage dans le réacteur constant de 1,5 s et à pression atmosphérique. Plusieurs espèces formées ont été identifiées et quantifiées. Le tableau VII.1 les dénombre suivant leur fonction chimique. Il est à noter que cette molécule a été utilisée comme co-réactif lors des études qui ont suivies.

Tableau VII.1 : Nombre d'espèces quantifiées classées par fonction chimique – Oxydation du n-décane pur (pour les noms des espèces cf. chapitre III).

Fonction chimique	**Nombres d'espèces portant la même fonction**
Alcanes	4
Alcènes	14 (dont le 2-décène E et Z)
Alcynes	2
Dièns	2 (dont l'allène)
Oxydes de carbone	2
Alcool	1
Aldéhydes	5 (dont l'acroléine)
Cétones	4
Ethers cycliques contenant 5 atomes dans le cycle	4
Total	**38**

Utilisée comme molécule de référence d'indice 100 pour déterminer l'indice de cétane, le n-hexédécane ($C_{16}H_{34}$) est la seconde molécule retenue pour représenter les gazoles. Comme cette molécule est solide à température ambiante, il a été nécessaire de la dissoudre dans le n-décane pour des proportions de 26/74 % (mol.) n-hexadécane/n-décane. Les conditions expérimentales et le nombre d'atomes de carbone présents dans le mélange réactif sont les mêmes que dans l'étude du n-décane avec une teneur en mélange n-hexadécane/n-décane, à l'entrée du réacteur, de 0,2 % (mol.). Des espèces provenant de l'oxydation du co-réactif, le n-décane et du réactif n-hexadécane ont pu être identifiés et quantifiés. Le tableau VII.2 les énumère selon leur fonction chimique.

Tableau VII.2 : Nombre d'espèces quantifiées classées par fonction chimique – Oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane (pour les noms des espèces cf. chapitre III).

Fonction chimique	Nombres d'espèces portant la même fonction
Alcanes	4
Alcènes	19 (dont le 2-décène E et Z)
Alcynes	2
Diènes	2 (dont l'allène)
Oxydes de carbone	2
Alcool	1
Aldéhydes	5 (dont l'acroléine)
Cétones	9
Ethers cycliques contenant 5 atomes dans le cycle	11
Total des espèces quantifiées provenant de l'oxydation du n-hexadécane	**17**
Total	**55**

Nous nous sommes intéressés, ensuite, à l'étude des esters méthyliques et nous avons fait le choix de commencer par une molécule relativement simple ne se trouvant pas dans les carburants biodiesel, le butanoate de méthyle ($C_5H_{10}O_2$), ceci afin de faciliter la compréhension de l'influence de la fonction ester sur la réactivité des atomes voisins.

Une première campagne expérimentale en tube à onde de choc a permis de mesurer des délais d'auto-inflammation de mélanges butanoate de méthyle/oxygène/argon correspondant aux richesses 0,25, 1 et 2, et à deux concentrations en butanoate de méthyle de 0,5 et 1 %. A l'aide d'une régression multilinéaire, il a été possible de caractériser l'auto-inflammation de cet ester dans les conditions de température et de pression de l'étude.

La seconde campagne expérimentale sur l'oxydation du butanoate de méthyle a été réalisée en réacteur auto-agité par jets gazeux pour deux séries de conditions pour des temps de passage dans le réacteur variant entre 1,5 et 9 s et à pression atmosphérique : une étude à 2 % (mol.) en réactif, pour une richesse de 0,5 à une température de 800 K et l'autre série à 2 % (mol.) en butanoate de méthyle, une richesse de 1, une température de 850 K. Le tableau VII.3 recense par fonction chimique le nombre d'espèces observées lors de cette étude.

Tableau VII.3 : Nombre d'espèces quantifiées classées par fonction chimique – Oxydation du butanoate de méthyle pur (pour les noms des espèces cf. chapitre IV).

Fonction chimique	Nombres d'espèces portant la même fonction
Alcanes	2
Alcènes	1
Alcynes	1
Oxydes de carbone	2
Esters méthyliques insaturés	2
Total	**8**

Pour la première fois, l'étude de l'oxydation du palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$), ester méthylique saturé présent à hauteur de 4,6 % (en masse) dans le carburant biodiesel issu de l'huile de colza et entre 6 et 10 % (en masse) dans le carburant biodiesel dérivé de l'huile de soja, a été réalisée en réacteur auto-agité par jets gazeux. Les conditions sont celles de l'étude

du n-décane en gardant constant le nombre d'atome de carbone dans le mélange réactif. Etant solide à température ambiante, le palmitate de méthyle a été incorporé au n-décane pour des proportions de 26/74 % (mol.) palmitate de méthyle/n-décane et la concentration du mélange à l'entrée du réacteur était de 0,2 % (mol.). Du fait de l'asymétrie de cet ester méthylique, un nombre très important d'espèces sont formées. En raison de l'indisponibilité des spectres de masse de certaines espèces produites (éthers cycliques par exemple), leur identification n'a pu se faire que grâce à l'interprétation des mécanismes de fragmentation lors de l'ionisation par impact électronique. Le tableau VII.4 liste les molécules quantifiées par fonction chimique.

Tableau VII.4 : Nombre d'espèces quantifiées classées par fonction chimique – Oxydation du palmitate de méthyle (pour les noms des espèces cf. chapitre V).

Fonction chimique	**Nombres d'espèces portant la même fonction**
Alcanes	4
Alcènes	19 (dont le 2-décène E et Z)
Alcynes	2
Dièmes	2 (dont l'allène)
Oxydes de carbone	2
Alcool	1
Aldéhydes	5 (dont l'acroléine)
Cétones	4
Ethers cycliques contenant 5 atomes dans le cycle	17
Esters méthyliques insaturés	11
Total des espèces quantifiées provenant uniquement de l'oxydation du palmitate de méthyle	**29**
Total	**67**

La dernière campagne expérimentale entreprise a été celle de l'étude de l'oxydation de l'oléate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_2$) mélangé au n-décane (26/74 % en mole) en réacteur auto-agité par jets gazeux. Cet ester méthylique insaturé est majoritairement présent dans les carburants biodiesel (à hauteur de 60,7 % (en masse) dans ceux issus de l'huile de colza), et comporte une insaturation en milieu de sa chaine alkyle. Jusqu'à présent aucune étude de la cinétique de l'oxydation de cet ester méthylique insaturé n'avait été entreprise. Lors de cette étude, nous avons rencontré des problèmes de piégeage en sortie du réacteur causés par un débit de gaz porteur (He) ne permettant pas la condensation totale du réactif ce qui a causé une déviation par rapport aux conditions expérimentales jusque là suivies. Les nouvelles conditions de l'étude ont donc été de 0,258 % (mol.) de mélange et une richesse de 1,34. La complexité de la structure de cette molécule a engendré la formation d'une multitude d'espèces lors de son oxydation. Nous avons pu identifier certaines de ces espèces parmi lesquelles des dièmes, des esters méthyliques comportant deux insaturations, des aldéhydes conjugués à une double liaison, un ester méthylique en C_{19} greffé d'un éther cyclique à 3 atomes dans le cycle et un oxo-ester en C_{19}. Le tableau VII donne le nombre des espèces quantifiées classées par fonction chimique.

Tableau VII.5 : Nombre d'espèces quantifiées classées par fonction chimique – Oxydation de l'oléate de méthyle (pour les noms des espèces cf. chapitre VI).

Fonction chimique	Nombres d'espèces portant la même fonction
Alcanes	3
Alcènes	9
Alcynes	2
Diènes	4 (dont l'allène)
Oxydes de carbone	2
Alcool	1
Aldéhydes	3 (dont l'acroléine)
Cétones	1
Ethers cycliques contenant 5 atomes dans le cycle	1
Esters méthyliques à 1 insaturation	2
Esters méthyliques à 2 insaturations	2
Total des espèces quantifiées provenant uniquement de l'oxydation de l'oléate de méthyle	**4**
Total	**30**

La figure VII.1 compare la conversion des 4 réactifs étudiés, le n-décane, le n-hexadécane, le palmitate de méthyle et l'oléate de méthyle dans les mêmes conditions de composition et de richesse. La variation en fonction de la température de la conversion des 4 carburants étudiés présente une forme en S causée par l'effet du coefficient négatif de température, CNT, qui ralentit la cinétique d'oxydation. Il est situé entre 650 est 800 K pour tous les composés.

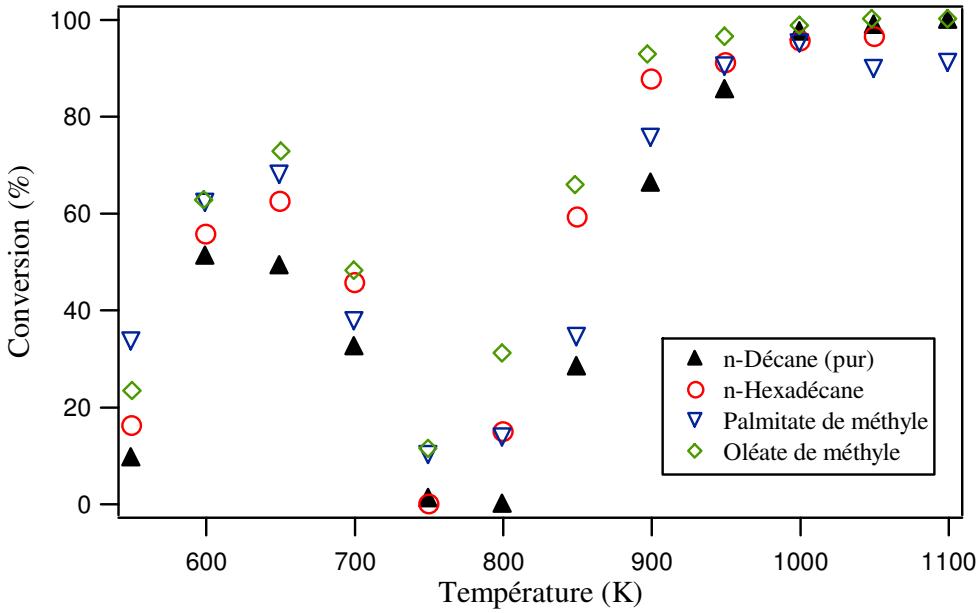


Figure VII.1 : Comparaison de la réactivité des 4 carburants étudiés.

Les quatre courbes forment un ruban délimité par la courbe de conversion du n-décane, pour la plus faible conversion, et par celle de l'oléate de méthyle, pour la conversion maximale. Entre les deux, on trouve les conversions du n-hexadécane et du

palmitate de méthyle. Entre 550 et 650 K, le palmitate de méthyle est plus réactif que le n-hexadécane alors que la tendance s'inverse au-delà de 650 K.

Il est important de déterminer l'influence des composants des biocarburants, non seulement sur la réactivité du gazole, mais aussi sur la réduction ou l'augmentation de la formation des principaux polluants émis, en particuliers ceux jouant un rôle pour l'effet de serre. La figure VII.2 compare les quantités de certains des polluants formés par les quatre carburants étudiés. Cela, nous a permis de dresser un tableau (cf. tableau VII.6), où l'influence des additifs, n-hexadécane, palmitate de méthyle et oléate de méthyle, sur la formation de certains polluants est mise en lumière. Pour ce faire, nous avons considéré le n-décane comme carburant de référence. Il en ressort que, parmi les trois additifs utilisés, l'oléate de méthyle et, de façon encore plus marquée, le palmitate de méthyle semblent avoir un effet de réduction sur la formation de la majorité des polluants en comparaison avec celles obtenues avec le n-décane pur.

Tableau VII.6 : Influence des additifs incorporés au n-décane sur la formation de certains polluants. Comparaison par rapport aux quantités des polluants formées par le n-décane pur.

Polluant	**Additif n°1 n-Hexadécane**	**Additif n° 2 Palmitate de méthyle**	**Additif n°3 Oléate de méthyle**
CO	=	=	=
Méthane	↗	↘	↘
Acétylène	↗	↘	↘
Ethylène	=	↘	↘
Propène	↘	↘	↘
Allène	↘	↘	=
Propyne	↘	↘	↘
∑ Butènes	↘	↘	↘
1,3-Butadiène	↘	↘	=
Acétaldéhyde	↘ (HT[1])	↘ (HT)	= (HT)
∑ (Propanal, acroléine)	↗ (BT[2]) = (HT)	= (BT) ↘ (HT)	↗

[1] Haute température ; [2] Basse température.

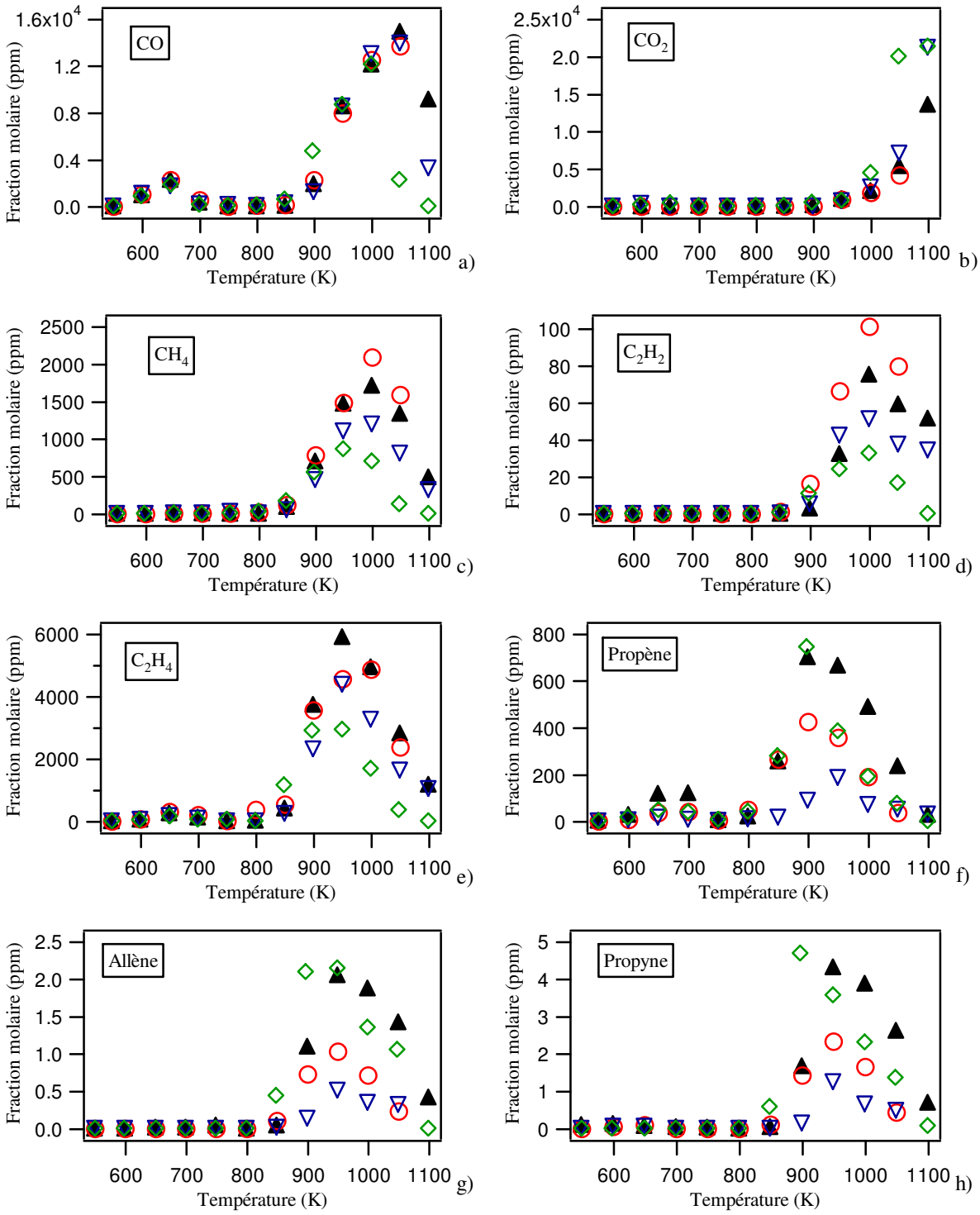


Figure VII.2 : Comparaison des principaux polluants émis lors de l'oxydation du n-décane pur (▲), du mélange n-hexadécane/n-décane (○), du mélange palmitate de méthyle/n-décane (▽) et du mélange oléate de méthyle/n-décane (◇).

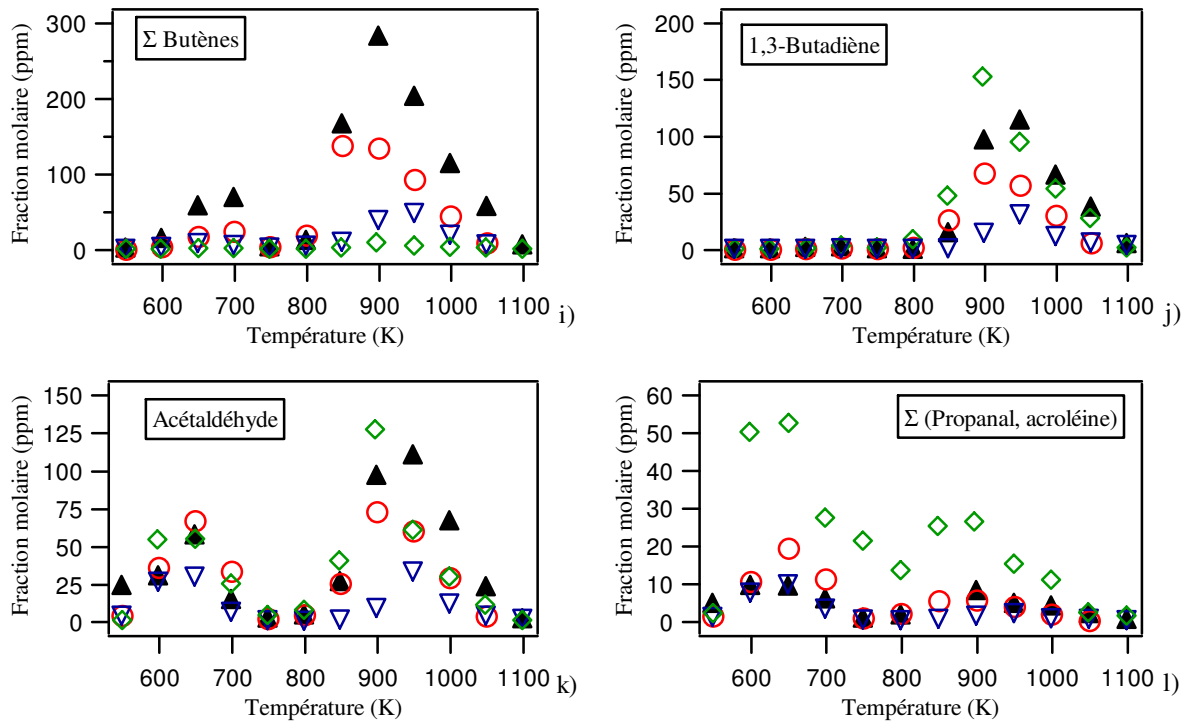


Figure VII.2 : Comparaison des principaux polluants émis lors de l'oxydation du n-décane pur (▲), du mélange n-hexadécane/n-décane (○), du mélange palmitate de méthyle/n-décane (▽) et du mélange oléate de méthyle/n-décane (◇) (suite). Les fractions molaires de la somme du propanal et de l'acroléine pour le mélange oléate de méthyle/n-décane sont divisées par 3.

Du côté théorique, grâce à la nouvelle version du logiciel EXGAS développée pour l'oxydation des alcanes et des esters méthyliques, nous avons pu générer 4 mécanismes détaillés. Le premier est celui de l'oxydation du n-décane pur, il contient environ 400 espèces qui réagissent dans 3000 réactions, le deuxième est pour l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane avec 1661 espèces et 9195 réactions, le troisième mécanisme est relatif à l'oxydation du butanoate de méthyle avec 203 espèces impliquées dans 1317 réactions et le dernier mécanisme est celui de l'oxydation du mélange palmitate de méthyle/ n-décane, il compte 4222 espèces qui réagissent dans 41573 réactions. Tous ces mécanismes contiennent les réactions à la fois de haute et de basse température.

Nous avons, ensuite, effectué des simulations avec ces mécanismes pour les mêmes conditions que celles utilisées pour nos expériences et nous les avons comparées à nos résultats expérimentaux. D'une manière générale, les prédictions sont assez proches de nos résultats expérimentaux, mis à part pour certaines espèces dont la formation est fortement surestimée par le modèle du palmitate de méthyle. Une analyse de flux a démontré que cette divergence est due à la globalisation des espèces et des voies réactionnelles lors de la génération du mécanisme secondaire. D'autre part, bien que le modèle du butanoate de méthyle reproduise d'une manière correcte les délais d'auto-inflammation à haute température, il ne prédit pas la conversion du réactif et les sélectivités des produits formés de manière satisfaisante pour la moyenne température. Ceci est probablement dû à des réactions manquantes dans le mécanisme.

Ce travail a permis d'obtenir de nouvelles données expérimentales indispensables à la compréhension et à la maîtrise de la combustion dans les moteurs Diesel et HCCI. Il a aussi ouvert la porte à de nouveaux champs de recherche que nous résumons ci-après :

- Etude de l'oxydation d'un ester méthylique pur en réacteur auto-agité afin de déterminer la réactivité intrinsèque d'un ester méthylique présent dans les carburants biodiesel (ou présentant une structure moléculaire proche de celle des composants des carburants biodiesel), sans l'influence d'un co-réactif et d'analyser les produits formés uniquement par l'ester. Le décanoate de méthyle ($C_{11}H_{22}O_2$) semble être un bon candidat du fait qu'il est liquide à température ambiante et très proche structurellement des esters composants les carburants biodiesel ;
- Etude expérimentale de l'oxydation d'autres composants majoritaires des carburants biodiesel (stéarate de méthyle, linoléate de méthyle et linolénate de méthyle) ;
- Développement d'un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation de l'oléate de méthyle tenant compte à la fois de l'influence de la fonction ester et de la double liaison ;
- Réduction de la taille des mécanismes développés pour une utilisation dans le domaine industriel avec les codes de la mécanique des fluides réactifs.

Publications et communications relatives aux travaux de thèse

Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

Biet J., Hakka M.H., Warth V., Glaude P.A., Battin-Leclerc F., *Experimental and modeling study of the low-temperature oxidation of large alkanes*, Energy and Fuels 22 (2008) 2258-2269.

Hakka M.H., Glaude P.A., Herbinet O. Battin-Leclerc F., *Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels*, Combustion&Flame (accepté).

Hakka M.H., Bennadji H., Yahyaoui M., Warth V., Coniglio L., Herbinet O., Glaude P.A., Billaud F., Battin-Leclerc F., *Oxidation of methyl and ethyl butanoates*, International Journal of Chemical Kinetics (accepté).

Bax S., Hakka M.H., Glaude P.A., Herbinet O., Battin-Leclerc F., *Experimental study of the oxidation of methyl oleate in a jet-stirred reactor,* Combustion&Flame (accepté).

Communications orales sans acte

Hakka M.H., Herbinet O., Glaude P.A., Battin-Leclerc F. (2009).
Etude de l'oxydation de molécules modèles réelles du Diesel et du biodiesel.
Réunion du groupe de cinétique et de photochimie en phase gazeuse, Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA)-Créteil-France.

Hakka M.H., Herbinet O., Glaude P.A., Battin-Leclerc F. (2008).
Etude de l'oxydation de molécules modèles réelles du Diesel et du biodiesel.
Journée des doctorants en combustion, École des Mines de Douai-France.

Communications par affiches sans acte

Hakka M.H., Biet J., Glaude P.A.,Herbinet O., Battin-Leclerc F. (2008).
Experimental study of the oxidation of methyl palmitate in a jet-stirred reactor.
32nd International Symposium of Combustion, McGill University, Montréal, Canada.

Biet J., Warth V., Hakka M.H., Glaude P.A., Battin-Leclerc F. (2008).
Detailed chemical kinetic model for the oxidation of methyl esters.
32nd International Symposium of Combustion, McGill University, Montréal, Canada.

Bennadji H., Hakka M.H., Coniglio-Jaubert L., Billaud F., Biet J., Glaude P.A., Battin-Leclerc F. (2008).
Experimental and kinetic modelling study of the oxidation of saturated and unsaturated ethyl and methyl esters in a shok-tube.
32nd International Symposium of Combustion, McGill University, Montréal, Canada.

Hakka M.H., Herbinet O., Glaude P.A., Battin-Leclerc F. (2009).
Etude de l'oxydation de molécules modèles réelles du Diesel et du biodiesel.
Doctoriales (présentation devant un auditoire de non spécialistes), Saint-Dié-des-Vosges.

Hakka M.H., Glaude P.A., Herbinet O., Battin-Leclerc F. (2009).
Experimental study of the oxidation of methyl palmitate in a jet-stirred reactor.
Séminaire de l'Ecole Doctorale Science et Ingénierie Ressources Procédés Produits Environnement (RP2E), Nancy-France.

Références bibliographiques

AGOSTA A., CERNANSKY N.P., MILLER D.L., FARAVELLI T., RANZI E. (2004).
Reference components of jet fuels: kinetic modeling and experimental results.
Experimental Thermal and Fluid Science, **28**, p. 701-708.

AGARWAL A.K. (2007).
Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines.
Progress in Energy and Combustion Science, **33**, p. 233-271.

AKIH-KUMGEH B., BERTHORSON J.F. (2009).
Autoignition of methyl butanoate as a biodesel surrogate.
21st ICDERS – July 27-31, 2009 – Minsk.

AXELSON E.I., BREZINSKY K., DRYER F.L., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1986).
Chemical kinetic modeling of the oxidation of large alkane fuels : n-octane and isooctane.
Proc. Combust. Inst., **21**, p. 783.

BALDWIN R.R., DEAN C.E., WALKER R.W. (1986).
Relative rate study of the addition of HO_2 radicals to C_2H_4 and C_3H_6.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **82**, 1445-1457.

BALLERINI D. (2006).
Les biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement.
Editions Technip, Paris.

BALLERINI D. (2007).
Le plein de biocarburants ?
Editions Technip, Paris.

BARBE P., BATTIN-LECLERC F., COME G.M. (1995).
Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K.
J. Chim. Phys., **92**, p. 1666.

BATTIN-LECLERC F. (2008).
Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates.
Prog. Energ. Combust. **34**, p. 3727-3739.

BATTIN-LECLERC F., FOURNET R., GLAUDE P.A., JUNDENHERC B., WARTH V., COME G.M., SCACCHI G. (2000).
Modeling of the gas-phase oxidation of decane from 600 to 1600 K.
Proc. Combust. Inst., **28**, p.1597.

BAUGE J.C. (1998).
Etude de l'oxydation de composés insaturés en réacteur parfaitement agité et en tube à onde de choc.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.

BELMEKKI N. (2001).
Etude de l'oxydation de composés insaturés en tube à onde de choc.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.

BENSON S.W. (1976).
Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters.
2nd Ed., John Willey & sons, New York.

BENSON S .W., NANGIA P.S. (1979).
Some unresolved problems in oxidation and combustion.
Accounts of Chemical Research, **12** (7), p. 223.

BIET J., HAKKA M.H., WARTH V., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F. (2008).
Experimental and modeling study of the low-temperature oxidation of large alkanes.
Energ. Fuels, **22**, p. 2258-2269.

BOUNACEUR R., WARTH V., SIRJEAN B., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2009).
Influence of the position of the double bond on the autoignition of linear alkenes at low temperature.
Proc. Combust. Inst., **32**, p. 387-394.

BRADLEY J.N. (1963).
Chemical applications of the shock tube.
Meldola Medal Lecture.

BUDA F. (2006).
Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.

BUDA F., BOUNACEUR R., WARTH V., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005).
Progress towards a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C_4 to C_{10} between 600 and 1200 K.
Combust. Flame, **142**, p. 170-186.

CHAMBON M., MARQUAIRE P. M., CÔME G. M. (1987).
The formation of hydrocarbons in the high temperature reaction of chlorine-methane mixtures.
C1 Molecule Chemistry, **2(1)**, p. 47-59.

CIEZKI H.K., ADOMEIT G. (1993).
Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions.
Combust. Flame, **93 (4)**, p. 421-433.

CORRE C., DRYER F.L., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1992).
Two stage n-butane flame : a comparison between experimental measurements and kinetic modelling.
Proc. Combust. Inst., **24**, p. 843-835.

COX R. A., COLE J. A. (1985).
Chemical aspects of autoignition of hydrocarbon-air mixtures.
Combust. Flame, **60**, p. 109.

CROCHET M. (2008).
Adéquation moteur propre-carburant en combustion homogène. Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation de carburants modèles types gazoles en milieu ultra-pauvre.
Thèse de l'Université de Lille.

DA COSTA I. (2001).
Etude de l'oxydation de composés aromatiques en réacteur parfaitement agité et en tube à onde de choc.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.

DA COSTA I., FOURNET R., BILLAUD F., BATTIN-LECLERC F. (2003).
Experimental and modeling study of the oxidation of benzene.
Int. J. Chem. Kinet., **35 (10)**, p. 503-524.

DAGAUT P., REUILLON M., CATHONNET M. (1994).
SHORT COMMUNICATION High pressure oxidation of liquid fuels from low to high Temperature. 3.n-Decane.
Combust. Sci. Technol., **103 (1-6)**, p. 349-359.

DAGAUT P., REUILLON M., BOETTNER J.C., CATHONNET M. (1994).
Kerosene combustion at pressures up to 40 atm: Experimental study and detailed chemical kinetic modeling.
Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, **25 (1)**, p. 919-926.

DAGAUT P., CATHONNET M. (2006).
The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling.
Prog. Energy Combust. Sci., **32**, p. 48-92.

DAGAUT, P., EL BAKALI A., RISTORI A. (2006).
The combustion of kerosene: Experimental results and kinetic modelling using 1- to 3-component surrogate model fuels.
Fuel, **85(7-8)**, p. 944-956.

DAGAUT P., GAIL S. (2007).
Chemical Kinetic Study of the Effect of a Biofuel Additive on Jet-A1 Combustion.
J. Phys. Chem. A, **111(19)**, p. 3992–4000.

DAVIDSON D.F., HERBON J.T., HORNING D.C., HANSON R.K. (2001).
OH concentration time histories in n-alkane oxidation.
Int. J. Chem. Kinet., **33**, p. 775-83.

DAYMA G. (2003).
Etude de l'oxydation et de la combustion de précurseurs de suies.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.

DAYMA G., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2003).
Experimental and modeling study of the oxidation of cyclohexene.
Int. J. Chem. Kinet., **35**, p. 273.

DEAN A. M., BOZZELLI J.W. (2000).
Combustion Chemistry of Nitrogen, in Gas-phase Combustion Chemistry.
Gardiner W.C. Ed., Springer-Verlag, New York.

DE HOFFMANN E., CHARRETTE J., STROOBANT V. (1994).
Spectrométrie de Masse.
Masson, Paris, France, p. 178.

DELFAU J.L., BOUHRIA M., REUILLON M., SANOGO O., AKRICH R., VOVELLE C. (1991).
Experimental and computational investigation of the structure of a decane-O_2-Ar flame.
Proc. Combust. Inst., **23**, p. 1567-75.

DEMIRBAS A. (2005).
Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods.
Progress in Energy and Combustion science, **31**, p. 466-487.

DOOLEY S., CURRAN H.J., SIMMIE J.M. (2008).
Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate.
Combust. Flame, **153(1-2),** p. 2-32.

EL-NAHAS A.M., NAVARRO M.V., SIMMIE J.M., BOZZELLI J.W., CURRAN H.J., DOOLEY S., METCALFE W. (2007).
Enthalpies of Formation, Bond Dissociation Energies and Reaction Paths for the Decomposition of Model Biofuels: Ethyl Propanoate and Methyl Butanoate
J. Phys. Chem., A **111 (19)**, p. 3727-3739.

FAROOQ, A., DAVIDSON D.F., HANSON R.K., HUYNH L.K., VIOLI A. (2009).
An experimental and computational study of methyl ester decomposition pathways using shock tubes.
Proc. Combust. Inst., **32(1)**, p. 247-253.

FISH A. (1968a).
The cool flames of hydrocarbons.
Angew. Chem., Internat. Edit., **7**, p. 45.

FISH A. (1968b).
Oxidation of organic compounds, vol. 2.
Advances in Chemistry Series, **76**, p. 69.

FISHER E.M., PITZ W.J., CURRAN H.J., WESTBROOK C.K. (2000).
Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels.
Symposium (International) on Combustion, **28(2)**, p. 1579-1586.

FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., GLAUDE P.A., JUDENHERC B., WARTH V., CÔME G.M. SCACCHI G., RISTORI A., PENGLOAN G., DAGAUT P., CATHONNET M. (2001).
Experimental and modeling study of the gas-phase oxidation of n-hexadecane.
Int. J. Chem. Kinet., **33(10)**, p. 574-586.

FRISCH, M.J., TRUCKS G.W., SCHLEGEL H.B., SCUSERIA G.E., ROBB M.A., CHEESMAN J.R., MONTGOMERY J.A. Jr., VREVEN T., KUDIN K.N., BURANT J.C., MILLAM J.M., IYENGAR S.S., TOMASI J., BARONE V., MENNUCCI B., COSSI M., SCALMANI G., REGA N., PETERSSON G.A., NAKATSUJI H., HADA M., EHARA M., TOYOTA K., FUKUDA R., HASEGAWA J., ISHIDA M., NAKAJIMA T., HONDA Y., KITAO O., NAKAI H., KLENE M., LI X., KNOX J.E., HRATCHIAN H.P., CROSS J.B., BAKKEN V., ADAMO C., JARAMILLO J., GOMPERTS R., STRATMANN R.E., YAZYEV O., AUSTIN A.J., CAMMI R., POMELLI C., OCHTERSKI J.W., AYALA P.Y., MOROKUMA K., VOTH G.A., SALVADOR P., DANNENBERG J.J., ZAKRZEWSKI V.G., DAPPRICH S., DANIELS A.D., STRAIN M.C., FARKAS O., MALICK D.K., RABUCK A.D., RAGHAVACHARI K., FORESMAN J.B., ORTIZ J.V., CUI Q., BABOUL A.G., CLIFFORD S., CIOSLOWSKI J., STEFANOV B.B., LIU G., LIASHENKO A., PISKORZ P., KOMAROMI I., MARTIN R.L., FOX D.J., KEITH T., AL-LAHAM M.A., PENG C.Y., NANARAKKARA A., CHALLACOMBE M., GILL P.M.W., JOHNSON B., CHEN W., WONG M.W., GONZALEZ C., POPLE J.A. (2004).
Gaussian03, revision B05.
Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.

GAÏL S., SARATHY S.M., THOMSON M.J., DIÉVART P., DAGAUT P. (2008).
Experimental and chemical kinetic modeling study of small methyl esters oxidation: Methyl (E)-2-butenoate and methyl butanoate.
Combust. Flame, **155(4)**, p. 635-650.

GAÏL S., THOMSON M.J., SARATHY S.M., SYED S.A., DAGAUT P., DIÉVART P., MARCHESE A.J., DRYER F.L. (2007).
A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion.
Proc. Combust. Inst., **31(1)**, p. 305-311.

GAYDON A.G. (1967).
The use of shock tubes for studying fundamental combustion processes.
Symposium (International) on Combustion Volume **11** (1), 1967, p. 1-10.

GROSSER M. (1978).
Diesel: the man and the engine.
McClelland & Stewart.

GUIBET J.-C. (1999).
Fuels And Engines – Technology, Energy, Environment, Volume 1.
Editions Technip, Paris.

HADJALI K., CROCHET M., VANHOVE G., RIBAUCOUR M., MINETTI R. (2009).
A study of the low temperature autoignition of methyl esters.
Proc. Combust. Inst., **32(1)**, p. 239-246.

HALL, J.M., RICKARD M.J A., PETERSEN E.L. (2005).
Comparison of characteristic time diagnostics for ignition and oxidation of fuel/oxidizer mixtures behind reflected shock waves.
Combust. Sci. Technol., **177 (3)**, p. 455-483.

HERBINET O. (2006).
Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décane.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.

HERBINET O., MARQUAIRE P.M., BATTIN-LECLERC F., FOURNET R. (2007).
Thermal decomposition of n-dodecane: Experiments and kinetic modeling.
J. Anal. Appl. Pyrol., **78**, p. 419-429.

HERBINET O., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (2008).
Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate.
Combust. Flame, **154**, 507-528.

DE HOFFMANN E., CHARETTE J., STROOBANT V. (1994).
Spectrométrie de masse.
Edition Masson, Paris.

HORNING D.C., DAVIDSON D.F., HANSON R.K. (2002).
A Study of the High-Temperature Autoignition of n-Alkane/O2/Ar Mixtures.
J. Propul. Power, **18**, p. 363-71.

JOHNSON A.W. (1999).
Invitation to organic chemistry.
Edition Jones and Bartlett, Canada.

KEE R.J., RUPLEY F.M., MILLER J.A. (1993).
Chemkin II. A fortran chemical kinetics package for the analysis of a gas-phase chemical kinetics.
Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B.

KUMAR K., MITTAL G., SUNG C.J. (2009).
Autoignition of n-decane under elevated pressure and low-to-intermediate temperature conditions.
Combust. Flame, **156(6)**, p. 1278-1288.

LEFEBVRE G. (1978).
Chimie des hydrocarbures.
Edition Technip, Paris.

LENHERT D.B., CERNANSKY N.P., MILLER D.L. (2005).
Oxidation of Large Molecular Weight Hydrocarbons in a Pressurized Flow Reactor.
Proceedings of the 4th Joint Meeting of the U.S. Sections; Philadelphia.

MARTIN'S MARINE ENGINEERING PAGE.
www.dieselduck.net

MARQUAIRE P.M., WORNER R., RAMBAUD P., BARONNET F. (1999).
High temperature oxidation of dioxins.
Organohalogen Compounds, **40**, p. 519-522.

MATRAS D., VILERMAUX J. (1973).
Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides.
Chemical Engineering Science, **28**, p. 129-137.

METCALFE, W. K., DOOLEY S., CURRAN H.J., SIMMIE J.M., EL-NAHAS A.M., NAVARRO M.V. (2007).
Experimental and Modeling Study of $C_5H_{10}O_2$ Ethyl and Methyl Esters.
J. Phys. Chem. A*,* **111(19)***,* p. 4001-4014.

METCALFE W.K., TOGBÉ C., DAGAUT P., CURRAN H.J., SIMMIE J.M. (2009).
A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate oxidation.
Combust. Flame, **156(1)**, p. 250-260.

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.
J. Chim. Phys., **92**, p. 1154-1178.

NEHSE M., WARNATZ J. (1996).
Kinetic modeling of the oxidation of large aliphatic hydrocarbons.
Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute,
P. 773-780.

NIST (National Institute of Standard and Technology) Chemical Kinetic Database. (1993).
NSRDS-NBS 73, 1, 2, édité par WESTLEY F., HERRON J.T., CVETANOVIC R.J., HAMPSON R.F., GALLARD W.G..
Base disponible sur le site Internet : http://kinetics.nist.gov/index.php

OLCHANSKI E., BURCAT A. (2006).
Decane oxidation in a shock tube.
Int. J. Chem. Kinet., **38**, p. 703-713.

PAHL G. (2008).
Biodiesel: Growing a new energy economy.
Chelsea Green Publishing Company.

PARSONS B.I., DANBY C.J. (1956).
The Oxidation of Hydrocarbons and Their Derivatives.
J. Chem. Soc., p. 1795-1798.

PEDERSEN J.R, INGEMARSSON A., OLSSON J.O. (1999).
Oxidation of rapeseed oil, rapeseed methyl ester (RME) and Diesel fuel studied with GC/MS.
Chemosphere, **38(11)**, p. 2467-2474.

PFAHL U., FIEWEGER K., ADOMEIT G. (1996).
Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon-air mixtures under engine conditions.
Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute,
p. 781–789.

PFAHL U., FIEWEGER K., ADOMEIT G. (1996).
Shock tube investigation of ignition delay times of multi-component fuel/air mixtures under engine relevant conditions.
Final report, subprogramme FK4, IDEA-EFFECT.

PITCHARD H.O. (1960).
Shock waves
Quarterly Reviews, Chemical Society, **14 (1)**, p. 46-61.

PITZ W.J., WESTBROOK C.K., PROSCIA W.M., DRYER F.L. (1984).
A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of n-butane.
Proc. Combust. Inst., **20**, p. 831.

POLLARD R.T. (1977).
Hydrocarbons in Comprehensive chemical kinetics. Gas-phase combustion.
C.H. Bamford et C.F.H. Tippers Eds, Elsevier, New-York, **17**, p. 249.

POUSSE E. (2009).
Etude de l'oxydation de molécules modèles présentes dans les gazoles en vue de la mise au point du moteur HCCI.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.

RANZI E., DENTE M., BOZZANO G., GOLDANIGA A., FARAVELLI T. (2001).
Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures
Prog. Energy Combust. Sci., **27**, p. 99-139.

RISTORI A., DAGAUT P., CATHONNET M. (2001).
The oxidation of n-hexadecane: experimental and detailed kinetic modelling.
Combust. Flame, **125**, p. 1128-37.

SCHÖNBORN A., LADOMMATOS N., WILLIAMS J., ALLAN R., ROGERSON J. (2009).
The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion.
Combust. Flame **156**, p. 1396-1412

SESHADRI K., LU T., HERBINET O., HUMER S., NIEMANN U., PITZ W.J., SEISER R., LAW C.K. (2009).
Experimental and kinetic modeling study of extinction and ignition of methyl decanoate in laminar non-premixed flows.
Proc. Combust. Inst., **32**, 1067-1074.

STARK M.S., WADDINGTON D.J. (1995).
Oxidation of propene in the gas phase.
Int. J. Chem. Kinet., **27(2)**, p. 123-151.

SZYBIST J.P., SONG J., ALAM M., BOEHMAN A.L. (2007).
Biodiesel combustion, emissions and emission control.
Fuel Process. Technol., **88**, p. 679-691.

SZYBIST J.P., BOEHMAN A.L., Haworth D.C., Koga H. (2007).
Premixed ignition behavior of alternative diesel fuel-relevant compounds in a motored engine experiment.
Combust. Flame **149**, p. 112-128.

TOUCHARD S., BUDA F., DAYMA G., GLAUDE P.A., FOURNER R., BATTINLECLERC
F. (2005).
Experimental and modelling study of the oxidation of 1-pentene at high temperature.
Int. J. Chem. Kin., **37**, p. 451-463.

TRANCHANT J. (1982).
Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse.
Masson, Paris, France.

VAUGHN T., HAMMILL M., HARRIS M., MARCHESE A.J. (2006).
Ignition delay of bio-ester fuel droplets.
SAE Technical Paper Series, 2006-01-3302.

WALKER R. W., MORLEY C (1997).
Basic chemistry of combustion. Low-temperature combustion and autoignition.
M.J. PILLING Ed., **35**, p. 1.

WALTON S.M., WOOLDRIDGE M.S., WESTBROOK C.K. (2009).
An experimental investigation of structural effects on the auto-ignition properties of two C5 esters.
Proc. Combust. Inst., **32(1)**, p. 255-262.

WARNATZ J. (1983).
Hydrocarbon oxidation at high temperature.
Ber. Bunsenges. Phys. Chemie., **87**, p. 1008.

WARTH V., STEF N., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI G., CÔME G.M. (1998).
Computer-aided derivation of gas-phase oxidation mechanisms: Application to the modeling of the oxidation of n-butane.
Combust. Flame, **114(1-2)**, p. 81-102.

WESTBROOK C.K., PITZ W.J. (1987).
Proceeding of the 2nd workshop on modelling of Chemical reaction systems.
Warnatz J. et Jager W. ed., Springer-Verlag, Heidelberg, p. 39.

WESTBROOK C.K., PITZ W.J., HERBINET O., CURRAN H.J., SILKE E.J. (2009).
A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane.
Combust. Flame, **156(1)**, p. 181-199.

YAHYAOUI M., HAKKA M.H., BATTIN-LECLERC F. (2008).
Experimental and modeling study of the autoignition of cyclopentene.
Int. J. Chem. Kinet., **40**, p. 25-33.

ZEPPIERI S.P., KLOTZ S.D., DRYER F.L. (2000).
Modeling concepts for larger carbon number alkanes: A partially reduced skeletal mechanism for n-decane oxidation and pyrolysis.
Symposium (International) on Combustion, **28 (2)**, p. 1587-1595.

ZHUKOV V.P., SECHENOV V.A., STARIKOVSKII A.Y. (2008).
Autoignition of n-decane at high pressure.
Combust. Flame, **153(1-2)**, p. 130-136.

ZIEGLER I., FOURNET R., MARQUAIRE P. M. (2005).
Influence of surface on chemical kinetic of pyrocarbon deposition obtained by propane pyrolysis.
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **73(1)**, p. 107-115.

Annexes

Annexes A

Calcul de l'état des gaz après l'onde de choc

I. Détermination des paramètres de choc

Pour déterminer les paramètres de choc, on suppose que les gaz sont parfaits, non visqueux, non thermiquement conducteurs et on néglige les effets de paroi. Considérons le passage du gaz à travers une unité de surface du front de choc, qui est considéré immobile : on se place donc dans un référentiel lié au front de choc. Pour un tube de section constante nous pouvons écrire les équations de conservation de la masse (1), de la quantité de mouvement (2) et de l'énergie (3) concernant par exemple l'onde de choc incidente :

$$\rho_1 u_1 = \rho_0 u_0 \tag{1}$$

$$P_1 + \rho_1 {u_1}^2 = P_0 + \rho_0 {u_0}^2 \tag{2}$$

$$h_1 + \frac{1}{2}{u_1}^2 = h_0 + \frac{1}{2}{u_0}^2 \tag{3}$$

où ρ, P, h et u représentent respectivement la masse volumique, la pression, l'enthalpie par unité de passe et la vitesse du gaz dans le référentiel lié au front de choc. Les indices 0 et 1 correspondent à l'aval et à l'amont du front de choc. En exprimant u_0^2 et u_0^2 à partir des relations (1) et (2), on obtient, avec la relation (3), l'équation de *Hugoniot* caractéristique d'une onde de choc :

$$h_1 - h_0 = \frac{1}{2}(P_1 - P_0)\left(\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_1}\right)$$

Dans le cas d'un gaz parfait P=ρRT :

$$h_1 - h_0 = \frac{R}{2}(\rho_1 T_1 - \rho_0 T_0)\left(\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_1}\right) \tag{4}$$

En éliminant u_1 dans les relations (1) et (2), on détermine u_0 qui représente en fait la vitesse de l'onde de choc dans un référentiel fixe dans le cas où la vitesse matérielle du gaz en aval serait nulle, ce qui est le cas dans notre tube à onde de choc.

$$u_0 = \sqrt{\frac{R(\rho_{10} T_1 - T_0)}{1 - \frac{1}{\rho_{10}}}}$$

où $\rho_{10} = \frac{\rho_1}{\rho_0}$, calculé en résolvant l'équation (4).

Il convient alors d'introduire le concept de nombre de Mach (M) en relation avec l'écoulement du gaz. C'est le rapport de la vitesse du gaz sur la célérité du son, a, dans ce même gaz :

$$M_0 = \frac{u_0}{a_0} \quad \text{avec} \quad a = \sqrt{\gamma RT}$$

on obtient alors les paramètres de l'onde incidente :

$$\rho_{10} = \frac{\rho_1}{\rho_0} = \frac{(\gamma+1)M_0^{\,2}}{(\gamma-1)M_0^{\,2}+2}$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{2\gamma M_0^{\,2} - (\gamma-1)}{\gamma+1}$$

avec :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

II. Commentaires sur le programme de calcul

Le calcul des paramètres après les ondes de choc incidentes et réfléchies est effectué à l'aide du programme « CHOC » (Belmekki, 2001).

II.1 Calcul des paramètres du choc incident

On rappelle que dans notre étude, quatre capteurs de pression permettent de suivre le passage de l'onde incidente et permettent d'obtenir la vitesse moyenne de cette onde (V_{inc}). Un premier calcul aux conditions initiales permet d'estimer le nombre de Mach de l'onde incidente (M_{inc}) et la température du mélange derrière l'onde incidente (T_{inc}) :

$$M_{inc} = \frac{V_{inc}}{\sqrt{\frac{1000\gamma RT_{init}}{M_{moy}}}}$$

$R=8.314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
M_{moy}, la masse molaire moyenne du mélange étudié
T_{init}, la température du mélange gazeux à l'état initial (198K)

$$T_{inc} = \frac{T_{init}\left[2\gamma M_{inc}^{\,2} - (\gamma-1)\right]\left[(\gamma-1)M_{inc}^{\,2}+2\right]}{M_{inc}^{\,2}(\gamma+1)^2}$$

Une boucle sur T_{inc} permet ensuite d'obtenir une valeur calculée de la vitesse de l'onde de choc incidente : à partir de cette température sont successivement calculés h_1 et h_2 (enthalpies du mélange initial et du mélange choqué), ρ_{10} (rapport des densités du mélanges choqué et initial) et enfin $V_{inc.calc}$ (vitesse calculée de l'onde incidente). La condition d'itération repose sur la comparaison entre V_{inc} (connue expérimentalement) et $V_{inc.calc}$. On obtient alors une nouvelle valeur de T_{inc}. Le nombre de Mach calculé ($M_{inc.calc}$) permet, quant à lui, de connaître la pression derrière l'onde de choc incidente ($P_{inc.calc}$) :

$$M_{inc.calc} = \frac{V_{inc.calc}}{\sqrt{\frac{1000\gamma R T_{init}}{M_{moy}}}}$$

$$P_{inc.calc} = \frac{P_{init}\left[2\gamma {M_{inc}}^2 - (\gamma - 1)\right]}{(\gamma + 1)}$$

II.2 Calcul des paramètres du choc réfléchi

La température derrière l'onde de choc réfléchie ($T_{rèfl}$) est estimée à partir de l'hypothèse suivante : $T_{rèfl} = 2T_{inc}$ comme précédemment, une boucle sur $T_{rèfl}$ permet de calculer successivement r_{41} (rapport des densités du mélange choqué derrière les ondes réfléchie et incidente) et $V_{rèfl}$ (vitesse de l'onde réfléchie). La condition d'itération repose sur une majoration de l'estimation de l'erreur commise sur la vitesse de l'onde réfléchie ($V_{rèfl.err}$) :

$$\left|V_{rèfl.err}\right| = \sqrt{R\left(\frac{1000}{M_{moy}}\right)(\rho_{41}T_{rèfl} - T_{inc})\left(\frac{\rho_{41}-1}{\rho_{41}}\right)} - \frac{V_{inc.calc}(\rho_{10}-1)}{\rho_{10}} < 0,001$$

La température $T_{rèfl}$ obtenue permet de calculer la pression derrière l'onde de choc réfléchie ($P_{rèfl.calc}$) :

$$P_{rèfl.calc} = \frac{P_{init}\rho_{10}\rho_{41}T_{rèfl}}{T_{init}}$$

Annexes B

Résultats expérimentaux

Résultats de l'étude de l'oxydation du n-décane pur en réacteur auto-agité par jets gazeux
X_{C10H22} = 0,23 % mol., φ = 1, $C_{10}H_{22}/O_2$/He

T (K)	$C_{10}H_{22}$[1]	Conversion $C_{10}H_{22}$ (%)
550	2,08000E-03	9,49
600	1,12000E-03	51,23
650	1,17000E-03	49,13
700	1,55000E-03	32,43
750	2,27000E-03	1,14
800	2,35000E-03	0,00
850	1,65000E-03	28,30
900	7,77000E-04	66,20
950	3,32000E-04	85,56
1000	5,67000E-05	97,53
1050	2,66000E-05	98,84
1100	1,74000E-06	99,92

T (K)	O_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
550	3,57434E-02	0,00000E+00	0,00000E+00	4,32000E-07	0,00000E+00	2,11652E-06	0,00000E+00
600	3,15728E-02	9,48878E-04	0,00000E+00	1,11000E-06	0,00000E+00	4,87473E-05	2,56694E-07
650	2,90035E-02	2,27000E-03	0,00000E+00	1,06000E-05	2,01000E-07	2,55479E-04	1,34698E-06
700	3,40548E-02	3,13119E-04	1,04738E-04	7,16000E-06	0,00000E+00	1,26739E-04	3,73070E-07
750	3,62192E-02	0,00000E+00	0,00000E+00	1,92000E-07	0,00000E+00	8,83000E-07	0,00000E+00
800	3,65726E-02	0,00000E+00	0,00000E+00	2,67000E-06	0,00000E+00	1,13569E-05	5,90008E-08
850	3,60233E-02	3,50000E-05	8,65069E-05	8,91000E-05	0,00000E+00	4,10719E-04	3,76095E-06
900	3,34861E-02	1,92000E-03	1,41736E-04	6,98000E-04	2,82792E-06	3,72254E-03	8,57493E-05
950	2,49522E-02	8,52000E-03	1,00234E-03	1,46667E-03	3,21898E-05	5,89752E-03	1,80372E-04
1000	1,98842E-02	1,21000E-02	2,05847E-03	1,71000E-03	7,50170E-05	4,92374E-03	1,80276E-04
1050	1,35363E-02	1,49000E-02	5,39542E-03	1,33500E-03	5,91083E-05	2,81933E-03	1,55441E-04
1100	5,62817E-03	9,15000E-03	1,35751E-02	4,85000E-04	5,12867E-05	1,16391E-03	8,76007E-05

T(K)	Propène	Propane	Allène	Propyne	1-Butène	1,3-Butadiène	Butane
550	1,96493E-06	3,06603E-07	0,00000E+00	9,42109E-08	1,71075E-06	3,20934E-07	5,78584E-07
600	2,67511E-05	4,57080E-07	0,00000E+00	1,33286E-07	1,42337E-05	3,78670E-07	8,39458E-07
650	1,18027E-04	8,75181E-07	1,41000E-08	6,44798E-08	5,68605E-05	1,47341E-06	1,97569E-06
700	1,20000E-04	5,79412E-07	1,52224E-08	4,22522E-08	6,75655E-05	2,47404E-06	1,90117E-06
750	5,20000E-06	2,86597E-07	3,90485E-08	2,76208E-08	3,11058E-06	6,56404E-07	1,69214E-08
800	1,94000E-05	2,06626E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	1,20019E-05	0,00000E+00	4,04311E-07
850	2,56000E-04	7,43774E-07	4,37926E-08	3,71932E-08	1,65539E-04	1,45000E-05	9,34980E-07
900	7,01000E-04	8,09692E-06	1,09554E-06	1,67179E-06	2,80075E-04	9,66965E-05	3,94248E-06
950	6,63824E-04	1,72938E-05	2,04681E-06	4,31436E-06	1,99637E-04	1,13975E-04	4,98724E-06
1000	4,89000E-04	2,31648E-05	1,86967E-06	3,86415E-06	1,11699E-04	6,52863E-05	3,67978E-06
1050	2,34000E-04	1,59675E-05	1,41703E-06	2,60889E-06	5,51114E-05	3,72541E-05	2,11439E-06
1100	2,74255E-05	1,69932E-06	4,19900E-07	6,88864E-07	5,65944E-06	4,93779E-06	2,94059E-07

[1] Les valeurs présentées dans les tableaux de l'annexe D sont des fractions molaires. Nous présentons les valeurs de la moyenne des fractions molaires obtenues pour plusieurs expériences réalisées à chaque température.

T(K)	2-Butène	Méthanol	Acétaldéhyde	∑ (Propanal, acroléine)	1-Pentène	1-Hexène	1-Heptène
550	3,05119E-08	1,74300E-05	2,41362E-05	4,68880E-06	1,98507E-06	1,47997E-06	6,04562E-07
600	3,14429E-07	3,26263E-05	3,07000E-05	9,43000E-06	4,98752E-06	3,51000E-06	4,96000E-06
650	9,72839E-07	3,59000E-05	5,76000E-05	9,31000E-06	3,80782E-05	1,26429E-05	1,08092E-05
700	7,28469E-07	8,07000E-06	1,51000E-05	5,95000E-06	4,72993E-05	1,70076E-05	1,65060E-05
750	1,46756E-08	4,43926E-07	2,63447E-06	7,66508E-07	2,15321E-06	5,64715E-07	3,26756E-07
800	0,00000E+00	7,66928E-07	5,07972E-06	1,64091E-06	7,31128E-06	1,38435E-06	1,83840E-06
850	3,68486E-07	7,46657E-06	2,67842E-05	–	9,32510E-05	3,20437E-05	3,08254E-05
900	1,95526E-06	2,54547E-05	9,68465E-05	8,13812E-06	9,07707E-05	7,10360E-05	6,12993E-05
950	2,57552E-06	1,68294E-05	1,10190E-04	4,74650E-06	7,58511E-05	2,66872E-05	2,50446E-05
1000	2,20762E-06	6,34980E-06	6,68822E-05	4,12079E-06	3,78912E-05	1,61928E-06	2,15806E-06
1050	1,44809E-06	4,09498E-06	2,36457E-05	2,06303E-06	1,35188E-05	9,55226E-07	7,30711E-07
1100	1,56904E-07	8,89029E-07	2,23849E-06	4,90736E-07	1,34999E-06	0,00000E+00	1,13031E-08

T(K)	1-Octène	1-Nonène	1-Décène	2-Décène (E)	2-Décène (Z)	3-Décène	4-Décène
550	1,09720E-06	0,00000E+00	6,48609E-07	7,71934E-07	2,43228E-07	1,49297E-06	2,10798E-06
600	3,40000E-06	0,00000E+00	2,68000E-06	2,24000E-06	1,48000E-06	5,69000E-06	9,04000E-06
650	8,41867E-06	3,86468E-06	8,35718E-06	4,75212E-06	3,47396E-06	1,52396E-05	2,40883E-05
700	1,51557E-05	1,18173E-06	8,32090E-06	5,23126E-06	1,85663E-06	1,55239E-05	2,45007E-05
750	3,54177E-06	0,00000E+00	3,03821E-07	2,90140E-07	4,83863E-07	2,40525E-07	4,17753E-07
800	4,89934E-06	6,27126E-07	5,68589E-07	5,19134E-07	5,34471E-07	7,71914E-07	1,19142E-06
850	3,15756E-05	7,97474E-06	1,95176E-06	1,24705E-06	5,85917E-07	2,79305E-06	4,41364E-06
900	5,39398E-05	1,64257E-05	1,66439E-06	1,07898E-06	1,29826E-07	2,35463E-06	3,86794E-06
950	2,48009E-05	7,01430E-06	5,28330E-07	2,71854E-07	1,28309E-07	7,84948E-07	1,17182E-06
1000	3,09551E-06	1,13719E-06	3,97530E-07	3,12345E-07	0,00000E+00	3,69135E-07	4,25926E-07
1050	2,25358E-06	6,00223E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1100	1,25393E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00

T(K)	∑ (Ethers cycliques en C_{10})	2,5-Dipropyl-oxolane	2-Décanone	∑ (Décanones)	Octanal	Décanal
550	5,49107E-05	3,68411E-06	1,24369E-06	4,53333E-06	1,12474E-06	6,30569E-07
600	1,64000E-04	1,11000E-05	5,42000E-06	2,10000E-05	6,63000E-06	1,96000E-06
650	3,10077E-04	2,14518E-05	1,27012E-05	4,90160E-05	1,62895E-05	2,61104E-06
700	1,98611E-04	1,40931E-05	9,09410E-06	3,16328E-05	1,55689E-05	1,84736E-06
750	1,97915E-06	8,18662E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	7,74409E-07	0,00000E+00
800	2,85894E-06	3,77379E-07	3,22798E-07	7,29803E-07	1,27962E-06	7,50000E-07
850	9,59475E-06	7,53620E-07	3,26135E-07	1,20670E-06	3,72487E-06	6,68758E-07
900	6,94780E-06	6,37778E-07	3,82668E-07	1,53558E-06	2,91317E-06	3,06285E-07
950	2,43340E-06	3,26631E-07	1,97750E-07	7,08605E-07	6,71409E-07	0,00000E+00
1000	1,62820E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1050	5,51303E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1100	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00

Résultats de l'étude de l'oxydation du mélange n-hexadécane/n-décane (26/74 % mol.) en réacteur auto-agité par jets gazeux
$X_{mélange}$ = 0,2 % mol., φ = 1, mélange/O_2/He

T (K)	$C_{16}H_{34}$	Conversion $C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{22}$	Conversion $C_{10}H_{22}$
550	4,36029E-04	16,13	1,35289E-03	8,59
600	2,22216E-04	55,70	8,68091E-04	40,60
650	1,94804E-04	62,50	8,16603E-04	44,80
700	2,82518E-04	45,70	1,02342E-03	30,90
750	5,29876E-04	0,00	1,57610E-03	0,00
800	4,23494E-04	14,90	1,60441E-03	0,00
850	2,08637E-04	59,20	8,83188E-04	32,80
900	8,60295E-05	87,70	3,61957E-04	75,50
950	4,61299E-05	91,10	1,83618E-04	87,60
1000	2,31125E-05	95,60	7,23626E-05	95,10
1050	1,80193E-05	96,50	1,93133E-05	98,70

T(K)	O_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
550	3,54000E-02	0,00000E+00	0,00000E+00	1,78000E-07	0,00000E+00	2,40000E-06	1,38000E-07
600	3,10000E-02	1,02000E-03	0,00000E+00	1,47000E-06	0,00000E+00	6,26000E-05	3,43000E-07
650	3,09000E-02	2,26000E-03	0,00000E+00	8,87000E-06	0,00000E+00	3,00000E-04	1,00000E-06
700	3,43000E-02	5,32000E-04	0,00000E+00	8,44000E-06	0,00000E+00	2,08000E-04	3,38000E-07
750	3,68000E-02	0,00000E+00	0,00000E+00	3,64000E-06	0,00000E+00	2,16000E-05	0,00000E+00
800	3,63000E-02	7,67000E-05	0,00000E+00	2,46000E-05	0,00000E+00	3,80000E-04	4,48000E-07
850	3,40000E-02	1,53000E-04	0,00000E+00	1,23000E-04	1,27000E-06	5,41000E-04	2,24000E-05
900	2,88000E-02	2,24000E-03	0,00000E+00	7,85000E-04	1,64000E-05	3,56000E-03	8,32000E-05
950	2,21000E-02	7,95000E-03	8,87000E-04	1,48000E-03	6,62000E-05	4,56000E-03	1,67000E-04
1000	1,73000E-02	1,25000E-02	1,84000E-03	2,09000E-03	1,01000E-04	4,87000E-03	1,89000E-04
1050	1,28000E-02	1,37000E-02	4,18000E-03	1,59000E-03	7,96000E-05	2,37000E-03	1,39000E-04

T(K)	Propène	Propane	Allène	Propyne	1-Butène	1,3-Butadiène	Butane
550	1,80000E-07	4,94000E-08	0,00000E+00	0,00000E+00	1,76000E-07	2,11000E-08	1,90000E-08
600	6,08000E-06	2,93000E-07	0,00000E+00	6,14000E-08	3,21000E-06	0,00000E+00	2,39000E-07
650	3,55000E-05	1,76000E-07	0,00000E+00	1,04000E-07	1,69000E-05	4,39000E-07	7,79000E-07
700	4,18000E-05	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	2,33000E-05	1,09000E-06	5,25000E-07
750	3,89000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	2,98000E-06	2,95000E-07	8,98000E-08
800	5,07000E-05	4,84000E-08	0,00000E+00	0,00000E+00	1,84000E-05	1,84000E-06	7,07000E-08
850	2,64000E-04	1,30000E-06	1,09000E-07	1,06000E-07	1,37000E-04	2,58000E-05	1,13000E-06
900	4,25000E-04	5,94000E-06	7,27000E-07	1,43000E-06	1,33000E-04	6,73000E-05	2,62000E-06
950	3,57000E-04	1,09000E-05	1,03000E-06	2,33000E-06	9,11000E-05	5,63000E-05	2,42000E-06
1000	1,89000E-04	1,07000E-05	7,11000E-07	1,65000E-06	4,31000E-05	2,99000E-05	1,33000E-06
1050	3,72000E-05	2,72000E-06	2,33000E-07	4,32000E-07	8,20000E-06	5,44000E-06	3,11000E-07

T(K)	2-Butène	Méthanol	Acétaldéhyde	∑ (Propanal, acroléine)	1-Pentène	1-Hexène	1-Heptène
550	1,59000E-08	2,45000E-06	4,44000E-06	1,31000E-06	6,69000E-08	2,36000E-07	4,96000E-07
600	4,68000E-08	3,30000E-05	3,60000E-05	1,05000E-05	1,53000E-06	2,42000E-06	6,25000E-06
650	2,53000E-07	9,41000E-05	6,68000E-05	1,93000E-05	9,19000E-06	1,14000E-05	9,92000E-06
700	2,44000E-07	1,57000E-05	3,37000E-05	1,12000E-05	1,39000E-05	1,78000E-05	1,64000E-05
750	7,35000E-08	0,00000E+00	2,38000E-06	8,14000E-07	2,34000E-06	1,95000E-06	2,52000E-06
800	2,03000E-08	1,26000E-06	4,75000E-06	2,09000E-06	1,72000E-05	1,67000E-05	1,69000E-05
850	5,53000E-07	7,87000E-06	2,58000E-05	5,40000E-06	7,44000E-05	9,42500E-05	7,85500E-05
900	1,20000E-06	1,27000E-05	7,30000E-05	5,52000E-06	4,94000E-05	3,70500E-05	3,51500E-05
950	1,23000E-06	9,03000E-06	6,02000E-05	3,88000E-06	3,15000E-05	2,13000E-05	2,14000E-05
1000	7,17000E-07	4,44000E-06	2,93000E-05	1,88000E-06	1,37000E-05	2,33000E-06	3,33000E-06
1050	1,65000E-07	3,38000E-07	4,29000E-06	1,72000E-07	1,67000E-06	1,71000E-06	1,55000E-06

T(K)	1-Octène	1-Nonène	1-Décène	2-Décène E	2-Décène Z	3-Décène	4-Décène
550	1,32000E-06	0,00000E+00	1,08550E-06	5,08500E-07	3,19000E-07	8,02000E-07	1,15000E-06
600	2,36000E-06	8,02000E-07	2,67000E-06	1,46000E-06	5,86500E-07	4,09000E-06	7,54000E-06
650	7,92000E-06	2,18000E-06	7,07000E-06	2,71000E-06	2,26000E-06	8,88000E-06	1,49000E-05
700	1,48000E-05	4,64000E-06	9,56000E-06	4,00000E-06	1,91000E-06	1,15000E-05	1,86000E-05
750	4,35000E-06	1,30000E-06	1,55000E-06	4,09000E-07	3,47000E-07	1,14000E-06	1,82000E-06
800	1,76000E-05	7,05000E-06	6,07000E-06	8,89000E-07	3,25000E-07	2,60000E-06	4,12000E-06
850	6,70500E-05	2,92500E-05	1,72000E-05	1,45000E-06	0,00000E+00	3,50000E-06	7,02500E-06
900	3,29000E-05	1,53000E-05	7,74000E-06	5,19000E-07	0,00000E+00	9,49000E-07	1,97000E-06
950	1,98000E-05	9,09000E-06	5,07000E-06	4,23000E-07	0,00000E+00	5,35000E-07	9,58000E-07
1000	6,88000E-06	3,45000E-06	2,13000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1050	3,62000E-06	1,17000E-06	7,87000E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00

T(K)	1-Undécène	1-Dodécène	1-Tridécène	1-Tetradécène	1-Pentadécène	∑ (Décanones)	2-Décanone
550	–	2,62000E-07	2,12000E-06	1,03000E-06	3,31000E-07	3,41000E-06	1,68000E-06
600	–	6,79000E-07	3,14000E-06	1,57000E-06	6,36000E-07	1,80000E-05	5,32000E-06
650	–	1,63000E-06	2,54000E-06	1,82000E-06	8,29000E-07	2,86000E-05	7,56000E-06
700	–	3,03000E-06	2,80000E-06	3,34000E-06	1,50000E-06	2,56000E-05	7,40000E-06
750	–	8,15000E-07	8,94000E-07	1,03000E-06	9,50000E-07	1,58000E-06	4,91000E-07
800	6,99000E-06	3,76000E-06	3,48000E-06	3,38000E-06	1,49500E-06	2,08000E-06	6,39000E-07
850	1,59000E-05	1,10000E-05	9,59000E-06	8,18000E-06	3,04500E-06	3,14000E-06	9,27000E-07
900	7,30000E-06	4,78000E-06	4,22000E-06	3,89500E-06	1,72000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00
950	3,84000E-06	3,28000E-06	2,81000E-06	2,41000E-06	1,35000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00
1000	1,82000E-06	1,53000E-06	1,54000E-06	1,29000E-06	–	0,00000E+00	0,00000E+00
1050	6,09000E-07	4,36000E-07	4,48000E-07	3,53000E-07	4,45000E-07	0,00000E+00	0,00000E+00

T(K)	Octanal	Décanal	∑ (Cétones en C_{16})	2-Hexadécanone
550	6,66000E-07	1,03000E-06	1,08000E-06	7,09000E-07
600	5,77000E-06	3,58000E-06	5,12000E-06	1,95000E-06
650	1,10000E-05	4,28000E-06	6,27000E-06	–
700	1,12000E-05	4,15000E-06	7,92000E-06	9,06000E-07
750	1,41000E-06	4,42000E-07	1,01000E-06	3,20000E-07
800	2,59000E-06	6,91000E-07	1,28000E-06	1,98000E-07
850	4,29500E-06	8,88000E-07	1,42000E-06	4,58000E-07
900	1,11000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
950	7,76000E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1000	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1050	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00

Résultats de l'étude de l'oxydation du butanoate de méthyle ($C_5H_{10}O_2$) en tube à onde de choc (mélange $C_5H_{10}O_2/O_2/Ar$)

Butanoate de méthyle											
ϕ=1 ; $X_{C5H10O2}$=1% ; X_{02}=6,5% ; X_{Ar}=92,5%						ϕ=1 ; $X_{C5H10O2}$=0,5% ; X_{02}=3,25% ; X_{Ar}=96,25%					
P_1 (kPa)	P_5 (atm)	V (m/s)	ti (µs)	τ (µs)	T_5 (K)	P_1 (kPa)	P_5 (atm)	V (m/s)	ti (µs)	τ (µs)	T_5 (K)
26,66	8,49	803,00	560,4	98,21	1375,00	28,00	8,74	812,00	554,19	29,76	1474,00
24,01	8,03	817,00	550,8	66,00	1415,00	30,66	8,59	782,00	575,45	134,7	1380,00
22,66	8,37	846,00	531,92	19,02	1500,00	32,00	9,2	789,00	570,34	152,9	1402,00
21,33	7,85	845,00	532,54	28,43	1497,00	20,04	7,98	886,00	507,9	5,327	1718,00
20,00	7,92	867,00	519,03	11,9	1564,00	22,80	8,37	860,00	523,26	13,53	1631,00
20,00	8,2	878,00	512,53	5,997	1598,00	25,50	8,75	839,00	535,71	21,13	1563,00
23,33	8,59	845,00	532,54	26,64	1497,00	29,54	8,55	791,00	568,9	100,00	1408,00
29,33	8,42	775,00	580,65	423,9	1296,00	28,00	8,59	807,00	557,62	86,58	1458,00
28,40	8,12	774,00	581,4	366,9	1293,00	26,70	8,54	819,00	549,45	38,48	1496,00
28,00	9,07	808,00	556,93	106,7	1389,00	27,33	8,15	799,00	563,20	57,89	1433,00
29,01	8,77	789,00	570,34	240,3	1335,00	30,66	8,18	769,00	585,18	317,00	1341,00
29,33	9,03	794,00	566,75	216,2	1349,00	21,34	7,97	865,00	520,23	10,25	1648,00
30,00	8,26	764,00	589,01	544,00	1265,00	24,02	8,01	831,00	540,87	33,3	1536,00
22,60	8,29	844,00	533,18	24,12	1494,00	23,20	8,2	849,00	530,04	22,00	1593
–	–	–	–	–	–	20,66	7,84	870,00	517,24	7,2	1665,00
–	–	–	–	–	–	28,01	8,74	812,00	554,2	47,2	1474,00
ϕ=0,25 ; $X_{C5H10O2}$=0,5% ; X_{02}=13% ; X_{Ar}=86,5%						ϕ=2 ; $X_{C5H10O2}$=0,5% ; X_{02}=1,625% ; X_{Ar}=97,875%					
25,33	8,16	817,00	550,8	16,4	1408,00	22,66	8,22	858,00	524,48	56,48	1639,00
26,66	8,31	807,00	557,62	34,84	1380,00	21,33	7,87	863,00	521,44	46,93	1657,00
28,00	8,99	816,00	551,47	31,92	1405,00	20,00	8,2	897,00	502,23	13,88	1774,00
29,33	8,8	797,00	564,62	98,9	1350,00	18,68	7,78	902,00	499,45	16,19	1792,00
27,01	8,89	823,00	546,78	25,8	1426,00	17,37	7,74	925,00	486,49	9,1	1875,00
30,66	8,51	776,00	579,9	339,5	1290,00	24,00	8,72	858,00	542,17	62,1	1640,00
25,34	8,11	815,00	552,15	23,41	1402,00	25,36	8,34	828,00	543,48	93,01	1540,00
24,00	8,23	835,00	538,92	9,424	1461,00	20,74	7,99	876,00	513,7	24,03	1702,00
24,66	8,43	834,00	539,57	7,52	1458,00	19,35	8,06	902,00	499,45	15,65	1792,00
26,00	8,47	820,00	548,78	20,79	1417,00	18,20	7,66	905,00	497,24	14,4	1804,00
28,01	8,25	792,00	568,18	88,92	1335,00	16,69	7,69	936,00	480,77	5,86	1915,00
30,00	8,66	787,00	571,79	129,7	1320,00	22,66	8,31	861,00	522,65	52,27	1650,00
24,18	7,96	823,00	546,78	11,4	1426,00	–	–	–	–	–	–
23,34	8,01	835,00	538,92	9,084	1461,00	–	–	–	–	–	–
21,33	7,77	853,00	527,55	5,668	1515,00	–	–	–	–	–	–
31,08	8,77	780,00	576,18	307,8	1302,00	–	–	–	–	–	–
27,85	8,68	807,00	557,62	36,18	1380,00	–	–	–	–	–	–
24,00	8,09	830,00	542,17	11,66	1446,00	–	–	–	–	–	–
30,40	8,48	777,00	578,41	270,6	1294,00	–	–	–	–	–	–
28,66	8,73	801,00	561,8	63,68	1362,00	–	–	–	–	–	–

Note : P_1 (1 torr = 0,133 kPa) est la pression du mélange avant l'onde de choc, V est la vitesse de l'onde incidente, P_5 et T_5 sont la pression et la température après l'onde réfléchie, τ est le délai d'auto-inflammation.

Résultats de l'étude de l'oxydation du butanoate de méthyle ($C_5H_{10}O_2$) en réacteur auto-agité par jets gazeux (mélange $C_5H_{10}O_2/O_2/Ar$)

$X_{C5H10O2}$=2% ; φ = 0,5 ; 800K																	
Temps de passage (s)	1,5		3			4,5			6			7,5			9		
Espèces	**Fraction molaire**																
O_2	2.57E-01	2.55E-01	2.10E-01	2.09E-01	2.09E-01	1.94E-01	1.94E-01	1.95E-01	1.89E-01	1.88E-01	1.89E-01	1.87E-01	1.82E-01	1.83E-01	1.87E-01	1.83E-01	1.84E-01
CO	1.39E-04	1.45E-04	4.59E-03	5.26E-03	5.38E-03	1.78E-02	1.66E-02	1.55E-02	2.43E-02	2.51E-02	2.43E-02	2.81E-02	2.99E-02	2.99E-02	3.65E-02	3.66E-02	3.53E-02
CO_2	0.00E+00	2.92E-04	5.02E-04	1.50E-03	1.81E-03	3.54E-03	4.61E-03	2.97E-03	5.59E-03	6.02E-03	5.51E-03	6.95E-03	7.65E-03	6.96E-03	1.14E-02	1.04E-02	9.28E-03
CH_4	6.50E-05	6.41E-05	6.15E-04	6.70E-04	7.01E-04	1.57E-03	1.55E-03	1.40E-03	1.95E-03	2.03E-03	1.99E-03	2.05E-03	2.14E-03	2.11E-03	2.50E-03	2.44E-03	2.38E-03
C_2H_2	0.00E+00	0.00E+00	4.96E-07	6.71E-07	6.83E-07	3.31E-06	2.79E-06	3.45E-06	5.31E-06	5.00E-06	5.11E-06	6.02E-06	5.75E-06	6.17E-06	6.81E-06	6.56E-06	5.92E-06
C_2H_4	8.75E-05	8.09E-05	1.58E-03	1.71E-03	1.78E-03	3.53E-03	3.48E-03	3.20E-03	4.02E-03	4.13E-03	4.11E-03	4.02E-03	4.08E-03	4.02E-03	4.46E-03	4.36E-03	4.25E-03
C_2H_6	5.60E-07	7.81E-07	8.88E-06	1.04E-05	1.03E-05	2.05E-05	2.11E-05	1.82E-05	2.34E-05	2.44E-05	2.38E-05	2.18E-05	2.32E-05	2.25E-05	2.61E-05	2.44E-05	2.43E-05
Acrylate de méthyle	7.66E-05	7.82E-05	8.67E-04	8.93E-04	9.12E-04	1.29E-03	1.30E-03	1.32E-03	1.31E-03	1.29E-03	1.30E-03	1.19E-03	1.18E-03	1.18E-03	1.19E-03	1.20E-03	1.09E-03
Crotonate de méthyle	7.75E-05	7.61E-05	7.39E-04	7.68E-04	7.70E-04	8.81E-04	8.92E-04	9.03E-04	8.11E-04	7.87E-04	8.05E-04	7.10E-04	6.98E-04	7.23E-04	6.99E-04	7.03E-04	6.61E-04
Butanoate de méthyle	1.94E-02	1.72E-02	1.50E-02	1.56E-02	1.51E-02	1.02E-02	1.04E-02	1.04E-02	8.14E-03	7.87E-03	8.06E-03	6.50E-03	6.42E-03	6.59E-03	5.83E-03	5.92E-03	5.56E-03
$X_{C5H10O2}$=2% ; φ = 1; 850K																	
Temps de passage (s)	1,5		3			4,5			6			7,5			9		
Espèces	**Fraction molaire**																
O_2	9.77E-02	9.66E-02	8.41E-02	8.29E-02	8.84E-02	7.86E-02	7.37E-02	8.07E-02	7.51E-02	7.40E-02	8.50E-02	8.19E-02	8.51E-02	7.24E-02	6.63E-02	6.20E-02	–
CO	1.02E-02	1.09E-02	3.06E-02	2.92E-02	2.90E-02	3.64E-02	3.73E-02	3.78E-02	4.36E-02	4.06E-02	4.20E-02	4.09E-02	4.28E-02	4.45E-02	5.06E-02	5.11E-02	–
CO_2	2.10E-03	2.19E-03	7.30E-03	8.41E-03	6.69E-03	1.07E-02	1.14E-02	1.01E-02	1.26E-02	1.18E-02	1.37E-02	1.21E-02	1.44E-02	1.39E-02	1.75E-02	1.99E-02	–
CH_4	2.78E-03	2.87E-03	4.82E-03	4.75E-03	4.66E-03	5.01E-03	5.08E-03	5.20E-03	5.47E-03	5.56E-03	5.07E-03	5.33E-03	5.50E-03	5.21E-03	5.63E-03	5.75E-03	–
C_2H_2	2.49E-06	2.87E-06	9.76E-06	9.37E-06	1.08E-05	1.17E-05	1.16E-05	1.24E-05	1.30E-05	1.27E-05	1.28E-05	1.25E-05	1.29E-05	1.28E-05	1.34E-05	1.32E-05	_
C_2H_4	4.27E-03	4.45E-03	7.77E-03	7.70E-03	7.66E-03	8.04E-03	7.99E-03	8.27E-03	8.44E-03	8.51E-03	7.93E-03	8.13E-03	8.42E-03	7.85E-03	8.31E-03	8.41E-03	–
C_2H_6	1.06E-04	1.44E-04	1.90E-04	1.90E-04	1.85E-04	1.76E-04	1.72E-04	1.80E-04	1.81E-04	1.90E-04	1.63E-04	1.75E-04	1.81E-04	1.60E-04	1.70E-04	1.76E-04	–
Acrylate de méthyle	1.09E-03	1.07E-03	1.00E-03	1.09E-03	1.09E-03	8.05E-04	8.23E-04	–	7.23E-04	7.24E-04	7.37E-04	7.28E-04	7.18E-04	6.79E-04	4.92E-04	4.84E-04	3.85E-04
Crotonate de méthyle	2.86E-04	2.75E-04	2.50E-04	2.50E-04	2.23E-04	1.71E-04	1.63E-04	1.45E-04	1.36E-04	1.40E-04	1.28E-04	1.42E-04	1.38E-04	1.34E-04	8.70E-05	8.51E-05	7.13E-05
Butanoate de méthyle	1.12E-02	1.10E-02	6.53E-03	6.60E-03	5.86E-03	4.24E-03	4.13E-03	3.49E-03	3.47E-03	3.51E-03	3.56E-03	3.38E-03	3.32E-03	3.15E-03	2.06E-03	2.11E-03	1.74E-03

Résultats de l'étude de l'oxydation du mélange palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}0_2$)/n-décane (26/74 % mol.) en réacteur auto-agité par jets gazeux
$X_{mélange}$ = 0,2 % mol., φ = 1, mélange/O_2/He

T (K)	$C_{17}H_{34}0_2$	Conversion $C_{17}H_{34}0_2$	$C_{10}H_{22}$	Converion $C_{10}H_{22}$
550	3,46000E-04	33,54	1,44500E-03	2,37
600	1,97000E-04	62,06	7,80000E-04	47,31
650	1,67000E-04	67,89	7,53000E-04	49,10
700	3,24000E-04	37,61	1,12000E-03	24,53
750	4,68000E-04	9,99	1,31000E-03	6,56
800	4,49000E-04	13,73	1,52000E-03	0,00
850	3,41000E-04	34,33	1,41000E-03	4,90
900	1,27000E-04	75,49	7,37000E-04	50,21
950	5,10000E-05	90,19	2,27000E-04	84,65
1000	2,59000E-05	95,03	3,21000E-05	97,83
1050	5,38000E-05	89,66	2,01000E-05	98,64
1100	4,69000E-05	90,98	1,09000E-06	99,93

T (K)	O_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
550	3,49505E-02	1,72460E-05	3,39598E-05	9,58000E-08	0,00000E+00	2,10000E-06	0,00000E+00
600	3,07422E-02	1,06800E-03	3,34772E-04	1,44000E-06	0,00000E+00	5,44000E-05	2,58527E-07
650	3,17203E-02	1,74000E-03	0,00000E+00	5,38000E-06	0,00000E+00	1,67000E-04	6,04376E-07
700	3,53567E-02	2,02461E-04	0,00000E+00	5,22000E-06	0,00000E+00	8,10000E-05	9,06302E-08
750	3,62106E-02	1,43717E-04	0,00000E+00	2,97000E-05	0,00000E+00	8,53000E-07	0,00000E+00
800	3,64665E-02	2,67673E-05	0,00000E+00	5,74000E-06	0,00000E+00	8,02000E-06	1,94044E-07
850	3,65298E-02	2,81865E-04	0,00000E+00	4,82817E-05	3,07000E-07	2,42340E-04	6,54748E-06
900	3,43118E-02	1,20345E-03	0,00000E+00	4,54000E-04	5,13200E-06	2,31000E-03	5,07952E-05
950	2,68027E-02	8,54993E-03	6,97963E-04	1,10400E-03	4,21000E-05	4,37000E-03	1,24754E-04
1000	2,13832E-02	1,30015E-02	2,54037E-03	1,19250E-03	5,11000E-05	3,26000E-03	1,13916E-04
1050	1,12768E-02	1,39352E-02	7,08235E-03	8,05000E-04	3,74000E-05	1,62000E-03	1,00564E-04
1100	5,44232E-03	3,24081E-03	2,11524E-02	3,15000E-04	3,41000E-05	1,03000E-03	6,47338E-05

T(K)	Propène	Propane	Allène	Propyne	1-Butène	1,3-Butadiene	Butane
550	3.24000E-07	5,77000E-08	0,00000E+00	0,00000E+00	2,11000E-07	0,00000E+00	2,70000E-08
600	4.63000E-06	6,36000E-08	0,00000E+00	5,08000E-08	2,25000E-06	0,00000E+00	9,51000E-08
650	1.48000E-05	7,25000E-08	0,00000E+00	6,21500E-08	7,12000E-06	1,84000E-07	2,60000E-07
700	7.78000E-06	2,75000E-08	0,00000E+00	0,00000E+00	4,83000E-06	3,26000E-07	7,13000E-08
750	2.84000E-06	1,71000E-08	0,00000E+00	0,00000E+00	1,68000E-06	6,88000E-08	1,75000E-08
800	9.02000E-06	4,48000E-08	0,00000E+00	0,00000E+00	4,43500E-06	1,54000E-07	4,97000E-08
850	1.53000E-05	9,81000E-08	1.40000E-08	0,00000E+00	9,25000E-06	8,12000E-07	6,74000E-08
900	8.83000E-05	6,29000E-07	1.37000E-07	1,39000E-07	3,80000E-05	1,39000E-05	4,59000E-07
950	1.85000E-04	4,32000E-06	5.12000E-07	1,25000E-06	4,68500E-05	3,05667E-05	1,28000E-06
1000	7.03000E-05	3,69000E-06	3.45000E-07	6,47000E-07	1,83000E-05	1,12000E-05	4,73000E-07
1050	4.97500E-05	1,84000E-06	3.15000E-07	4,75000E-07	5,76750E-06	5,91000E-06	2,77000E-07
1100	2.94000E-05	7,28000E-07	–	–	–	3,52000E-06	1,77000E-07

T(K)	2-Butène	Méthanol	Acétaldéhyde	∑ (Propanal, acroléine)	1-Pentène	1-Hexène	1-Heptène
550	0,00000E+00	2,24000E-06	4,23000E-06	1,04000E-06	1,06000E-07	2,33000E-07	7,05000E-07
600	3,41000E-08	3,56500E-05	2,65500E-05	7,46500E-06	1,06000E-06	1,84000E-06	5,02000E-06
650	1,15000E-07	5,11500E-05	2,99000E-05	9,58000E-06	4,18000E-06	9,41000E-06	7,59000E-06
700	2,97000E-08	6,30000E-06	6,81000E-06	3,22500E-06	3,53000E-06	1,40000E-05	1,28000E-05
750	0,00000E+00	1,68000E-06	1,31000E-06	4,03000E-07	1,01000E-06	2,23000E-06	2,55000E-06
800	0,00000E+00	1,69000E-06	7,22000E-07	2,11000E-07	1,83000E-06	8,00000E-06	5,75800E-06
850	1,73000E-08	4,46000E-06	1,41000E-06	4,73000E-07	6,47000E-06	3,72000E-05	3,30000E-05
900	2,23000E-07	7,82000E-06	9,16000E-06	1,30000E-06	1,76000E-05	7,07000E-05	6,00000E-05
950	6,67000E-07	1,14000E-05	3,30000E-05	1,98000E-06	1,68000E-05	4,41000E-05	2,79000E-05
1000	3,07333E-07	5,41400E-06	1,21000E-05	6,68000E-07	5,47000E-06	1,24000E-06	1,55000E-06
1050	1,67000E-07	5,59000E-06	3,90000E-06	5,70000E-07	2,49000E-06	1,35000E-06	1,61000E-06
1100	1,11100E-07	2,55000E-06	1,97000E-06	2,21000E-07	2,68000E-07	0,00000E+00	8,28000E-07

T(K)	1-Octène	1-Nonène	1-Décène	2-Décène €	2-Décène(Z)	3-Décène	4-Décène
550	2,44000E-06	0,00000E+00	4,92000E-07	2,33000E-07	2,53000E-07	1,03000E-06	1,34000E-06
600	3,19000E-06	5,40000E-07	2,24000E-06	1,10000E-06	—	3,66000E-06	5,89000E-06
650	8,60000E-06	1,32000E-06	4,54000E-06	1,73000E-06	8,29000E-07	8,08000E-06	1,29000E-05
700	1,44250E-05	3,38000E-06	7,68000E-06	3,18000E-06	1,71000E-06	1,03000E-05	1,70750E-05
750	4,39000E-06	1,33000E-06	1,68000E-06	4,65000E-07	3,17000E-07	7,47000E-07	1,40000E-06
800	8,55000E-06	3,63000E-06	3,64000E-06	2,51000E-07	2,91000E-07	5,37000E-07	9,52000E-07
850	3,36000E-05	1,23000E-05	6,98000E-06	1,19000E-06	3,91000E-07	2,57000E-06	3,81000E-06
900	5,51000E-05	2,05000E-05	8,20000E-06	9,50000E-07	2,40000E-07	2,17000E-06	3,94000E-06
950	2,71000E-05	9,02000E-06	3,39000E-06	2,57000E-07	1,47000E-07	4,78000E-07	8,64000E-07
1000	4,34000E-06	1,45000E-06	1,08000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1050	3,75000E-06	1,11000E-06	5,79000E-07	—	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1100	5,43000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00

T(K)	1-Undécène	1-Dodécène	1-Tridécène	1-Tetradécène	1-Pentadécène	Acrylate de méthyle	5-Hexènoate de méthyle
550	—	2,92000E-07	1,75000E-06	3,69000E-07	5,18000E-07	4,91000E-07	0,00000E+00
600	—	4,77000E-07	2,57000E-06	8,95000E-07	1,14000E-06	7,87000E-06	1,16350E-06
650	—	—	2,18000E-06	7,98000E-07	1,21000E-06	2,01000E-05	2,19000E-06
700	—	1,55000E-06	1,86000E-06	2,98000E-06	1,12800E-06	1,23000E-05	4,28250E-06
750	3,00500E-06	1,18500E-06	7,79000E-07	2,49000E-06	5,47000E-07	3,61500E-06	1,99500E-06
800	3,71000E-06	2,10000E-06	1,43000E-06	4,69750E-06	6,49000E-07	7,64000E-06	3,78000E-06
850	6,54000E-06	4,19500E-06	2,74000E-06	7,96500E-06	2,34000E-06	1,91500E-05	7,38000E-06
900	6,03000E-06	4,33000E-06	2,89000E-06	5,94000E-06	3,09000E-06	3,35000E-05	8,89000E-06
950	2,65000E-06	1,90000E-06	1,43000E-06	2,40000E-06	2,18000E-06	2,73500E-05	4,77000E-06
1000	1,24000E-06	1,04000E-06	8,71000E-07	1,09000E-06	1,70000E-06	—	0,00000E+00
1050	3,50000E-07	3,47000E-07	4,44000E-07	3,20000E-07	1,34000E-06	5,99000E-06	0,00000E+00
1100	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	1,04000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00

T(K)	7-Octènoate de methyle	8-Nonènoate de methyle	9-Décènoate de methyle	10-Undécènoate de methyle	11-Dodécènoate de methyle	12-Tridécènoate de methyle	13-Tetradécènoate de methyle
550	1,06000E-07	5,33000E-07	1,65000E-06	3,35000E-07	3,52000E-07	5,43000E-07	2,48000E-07
600	3,80000E-07	1,31000E-06	3,09000E-06	6,18000E-07	9,07000E-07	7,98000E-07	4,33000E-07
650	–	3,70000E-06	2,40000E-06	9,30000E-07	1,33000E-06	9,68000E-07	5,90000E-07
700	2,44000E-06	4,34000E-06	2,62000E-06	2,35000E-06	2,33750E-06	1,73000E-06	9,73000E-07
750	1,57000E-06	1,60000E-06	1,14000E-06	1,55000E-06	1,04000E-06	9,93000E-07	1,37000E-06
800	3,14000E-06	2,40000E-06	2,24000E-06	1,89000E-06	1,74000E-06	2,01000E-06	1,90000E-06
850	4,69000E-06	4,20000E-06	4,05000E-06	4,27500E-06	4,08500E-06	3,30500E-06	2,78000E-06
900	6,64000E-06	5,28000E-06	4,73000E-06	4,29000E-06	3,81500E-06	3,16000E-06	1,97000E-06
950	3,02000E-06	2,47000E-06	1,83000E-06	2,28000E-06	1,95000E-06	1,60000E-06	1,25000E-06
1000	2,07000E-06	1,14000E-06	9,04000E-07	7,68000E-07	8,43000E-07	7,76000E-07	0,00000E+00
1050	5,65000E-07	3,21000E-07	3,84000E-07	4,93000E-07	5,04000E-07	–	0,00000E+00
1100	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	4,93000E-07	2,69000E-07	–

T(K)	14-Pentadécènoate de methyle	15-Hexadécènoate de méthyle	∑ (Ethers en cycliques en C_{17})	2-Méthyle,5-undécanoate de meth.-oxolane	Ether cyclique L[1]
550	1,39000E-07	6,71000E-07	1,26000E-05	1,08000E-06	4,50000E-07
600	1,71000E-07	2,00000E-06	2,93000E-05	2,54000E-06	6,28500E-07
650	2,13000E-07	2,82000E-06	3,81000E-05	2,94000E-06	6,93000E-07
700	4,75667E-07	6,06000E-06	4,79333E-05	4,24000E-06	5,90000E-07
750	1,03400E-06	2,20000E-06	1,23000E-05	1,21000E-06	2,25000E-07
800	4,95000E-07	1,20000E-06	7,44000E-06	6,35000E-07	1,67000E-07
850	1,52000E-06	2,01000E-06	3,03000E-06	4,95000E-07	2,53000E-07
900	1,34000E-06	1,12000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
950	9,25000E-07	3,34000E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1000	6,46000E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1050	–	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1100	2,51000E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00

[1] Ether cyclique comportant la fonction ester dans le cycle à 5 atomes (cf. chapitre V).

T(K)	∑ (Ethers cycliques en C_{10})	2,5-Dipropyle-oxolane	∑ (Décanones)	2-Décanone	Octanal	Décanal
550	3,33000E-05	2,36000E-06	3,24000E-06	1,17000E-06	1,04000E-06	6,17000E-07
600	1,21000E-04	8,24000E-06	1,47500E-05	4,43500E-06	5,54000E-06	1,53000E-06
650	1,49000E-04	1,04000E-05	2,07000E-05	6,08000E-06	7,17000E-06	1,94000E-06
700	1,29000E-04	8,34000E-06	1,99000E-05	5,93000E-06	1,03000E-05	2,05000E-06
750	5,17000E-06	5,32000E-07	1,38000E-06	3,58000E-07	1,36000E-06	3,73000E-07
800	3,50000E-06	3,20000E-07	1,26200E-06	3,78667E-07	9,54000E-07	3,50000E-07
850	9,36000E-06	5,14000E-07	2,14000E-06	7,21000E-07	3,02000E-06	2,37000E-07
900	4,70000E-06	2,80000E-07	1,39000E-06	2,83000E-07	2,64000E-06	1,87000E-07
950	4,85000E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	7,57000E-07	2,72000E-09
1000	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	7,91000E-07	0,00000E+00
1050	0,00000E+00	0,00000E+00	1,02000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1100	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00

Résultats de l'étude de l'oxydation du mélange oléate de méthyle de méthyle ($C_{19}H_{36}0_2$)/n-décane (26/74 % mol.) en réacteur auto-agité par jets gazeux
$X_{mélange}$ = 0,258 % mol., φ = 1,34, mélange/O_2/He

T (K)	$C_{19}H_{36}O_2$	Conversion $C_{19}H_{36}O_2$	$C_{10}H_{22}$	Conversion $C_{10}H_{22}$
550	4,24447E-04	15,40	1,42612E-03	0,13
600	1,98254E-04	60,49	8,82102E-04	38,23
650	1,76358E-04	64,85	7,50971E-04	47,41
700	2,99895E-04	40,23	1,14386E-03	19,90
750	4,07342E-04	18,81	1,41617E-03	0,83
800	2,99528E-04	40,30	1,25493E-03	12,12
850	1,05015E-04	79,07	5,18361E-04	63,70
900	3,84390E-05	92,34	1,86302E-04	86,95
950	1,42004E-05	97,17	9,82092E-05	93,12
1000	5,00136E-06	99,00	3,17532E-05	97,78
1050	3,68441E-07	99,93	2,06375E-06	99,86
1100	9,32217E-06	98,14	5,39487E-07	99,96

T (K)	O_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
550	3,65412E-02	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	1,95627E-07	0,00000E+00
600	3,12868E-02	1,07995E-03	0,00000E+00	1,23893E-06	0,00000E+00	4,46570E-05	0,00000E+00
650	3,08556E-02	1,79473E-03	0,00000E+00	6,89343E-06	1,36356E-07	1,75058E-04	5,77961E-07
700	3,49536E-02	2,11687E-04	0,00000E+00	5,19663E-06	0,00000E+00	6,93450E-05	1,74484E-07
750	3,69422E-02	0,00000E+00	0,00000E+00	5,49302E-06	0,00000E+00	2,25350E-05	0,00000E+00
800	3,68210E-02	1,80788E-04	0,00000E+00	8,68362E-05	0,00000E+00	4,02195E-04	4,31639E-06
850	3,13645E-02	3,13229E-03	0,00000E+00	7,26324E-04	6,16641E-06	3,32648E-03	7,34694E-05
900	2,52156E-02	9,53361E-03	4,03358E-04	1,38797E-03	3,31960E-05	5,06530E-03	1,50749E-04
950	2,01975E-02	1,45171E-02	1,39973E-03	1,87673E-03	6,83121E-05	5,27723E-03	1,94644E-04
1000	1,57897E-02	1,82078E-02	2,69468E-03	2,40623E-03	9,42396E-05	5,09692E-03	2,13581E-04
1050	1,13566E-02	2,15733E-02	4,61128E-03	2,62886E-03	1,03416E-04	3,60617E-03	1,80328E-04
1100	4,67422E-03	2,39440E-02	8,02178E-03	1,46012E-03	6,08445E-05	8,67566E-04	5,57046E-05

T(K)	Propène	Propane	Allène	Propyne	1-Butène	1,3-Butadiene	Butane
550	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
600	2,77560E-06	3,45148E-08	0,00000E+00	3,05669E-08	1,55589E-06	0,00000E+00	6,24799E-08
650	1,20342E-05	1,06849E-07	0,00000E+00	2,48444E-08	6,51473E-06	1,51137E-07	2,48916E-07
700	8,51619E-06	3,10317E-08	0,00000E+00	0,00000E+00	5,03899E-06	4,30244E-07	9,73693E-08
750	3,71362E-06	5,76849E-09	0,00000E+00	0,00000E+00	2,42814E-06	3,11753E-07	1,37990E-08
800	2,70647E-05	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	1,14454E-05	2,14354E-06	6,46209E-08
850	1,56379E-04	1,31874E-06	2,31711E-07	2,79498E-07	6,11844E-05	2,34200E-05	1,26574E-06
900	1,74311E-04	3,54337E-06	5,46210E-07	1,09899E-06	4,81167E-05	2,84764E-05	1,80922E-06
950	1,13070E-04	4,86096E-06	7,01464E-07	1,32566E-06	2,62952E-05	1,92852E-05	1,69224E-06
1000	1,00746E-04	6,59471E-06	7,29656E-07	1,28407E-06	2,03973E-05	1,77977E-05	1,34807E-06
1050	4,65381E-05	4,68412E-06	5,32320E-07	9,62758E-07	6,16869E-06	8,44862E-06	6,72785E-07
1100	1,08952E-05	1,78825E-06	2,72776E-07	4,88198E-07	9,65976E-07	2,51166E-06	1,71712E-07

T (K)	2-Butène	Méthanol	Acétaldéhyde	∑ (Propanal, acroléine)	1-Pentène	1-Hexène	1-Heptène
550	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	1,48614E-07	1,79603E-07
600	2,45802E-08	1,47279E-05	1,44775E-05	4,64130E-06	6,64117E-07	1,84352E-06	4,73007E-06
650	1,18835E-07	2,98983E-05	2,23440E-05	7,26602E-06	2,90760E-06	6,22980E-06	7,28176E-06
700	4,74277E-08	3,06387E-06	6,81042E-06	2,46501E-06	3,03662E-06	7,51061E-06	1,18738E-05
750	6,67537E-09	6,93626E-07	1,31689E-06	5,10938E-07	1,49238E-06	2,75569E-06	5,14219E-06
800	3,19778E-08	1,60469E-06	2,56686E-06	8,01148E-07	7,01483E-06	3,10854E-05	3,61981E-05
850	7,26192E-07	8,69501E-06	2,25403E-05	2,13496E-06	2,54855E-05	6,41302E-05	6,23658E-05
900	8,65051E-07	7,66196E-06	3,63699E-05	2,79764E-06	1,64547E-05	2,32623E-05	2,28069E-05
950	9,01651E-07	4,38777E-06	2,45628E-05	2,91403E-06	8,17328E-06	8,09710E-06	8,72056E-06
1000	7,54382E-07	3,25139E-06	1,77752E-05	1,15532E-06	4,92603E-06	3,37917E-06	–
1050	4,41927E-07	1,82120E-06	5,42366E-06	5,62655E-07	7,17425E-07	–	2,65268E-07
1100	1,31099E-07	1,56766E-06	1,40677E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00

T (K)	1-Octène	1-Nonène	1-Décène	2-Décène E	2-Décène Z	3-Décène	4-Décène
550	1,06200E-06	3,21425E-07	1,34807E-07	9,43650E-07	1,05920E-07	1,73324E-07	2,11840E-07
600	3,02998E-06	7,33644E-07	2,39030E-06	1,04396E-06	1,20880E-06	4,39562E-06	6,94325E-06
650	6,05044E-06	1,27933E-06	4,58003E-06	1,85677E-06	1,85677E-06	7,43284E-06	1,18833E-05
700	9,18173E-06	1,55827E-06	4,61268E-06	2,57226E-06	1,05748E-06	7,32602E-06	1,28613E-05
750	5,05325E-06	9,30492E-07	1,11999E-06	6,12259E-07	3,13596E-07	1,49331E-06	2,83730E-06
800	2,75108E-05	7,13696E-06	3,42088E-06	1,71044E-06	3,94219E-07	2,99327E-06	7,12684E-06
850	4,48304E-05	1,15875E-05	2,56576E-06	9,05564E-07	0,00000E+00	1,41872E-05	4,67875E-06
900	1,84386E-05	5,64439E-06	8,11697E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	5,24221E-06	9,49094E-07
950	9,85799E-06	3,18253E-06	6,25673E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	2,86022E-06	4,64786E-07
1000	3,92318E-06	1,18177E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1050	2,01657E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1100	1,81632E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00

T (K)	Acrylate de méthyle	5-Hexènoate de méthyle	2,5-Dipropyl-oxolane	2-Décanone	1,3-Undécadiène	1,3-Dodécadiène	8,10-Undécadiènoate de méthyle	9,11-Dodécadiènoate de méthyle
550	3,33211E-07	0,00000E+00	4,58473E-07	1,26168E-07	–	–	0,00000E+00	0,00000E+00
600	5,43246E-06	0,00000E+00	8,00611E-06	4,34995E-06	–	–	3,20128E-07	2,70837E-07
650	1,27093E-05	2,76299E-06	9,42566E-06	6,59420E-06	–	–	3,83384E-07	5,36480E-07
700	6,70673E-06	2,05521E-06	6,31275E-06	3,99965E-06	9,69376E-07	–	1,17495E-06	1,61530E-06
750	2,38503E-06	5,84456E-07	9,53408E-07	5,86999E-07	9,59083E-07	9,27370E-07	–	–
800	1,84289E-05	4,64191E-06	1,64074E-06	1,71200E-06	3,47615E-06	3,22640E-06	2,98479E-06	3,63192E-06
850	5,20453E-05	8,20867E-06	6,04290E-07	1,03063E-06	2,76622E-06	2,40366E-06	2,33561E-06	2,94244E-06
900	2,50790E-05	4,02438E-06	7,50261E-07	0,00000E+00	1,11017E-06	1,16247E-06	1,12389E-06	1,52923E-06
950	8,83722E-06	2,00782E-06	4,44921E-07	0,00000E+00	5,08484E-07	5,00514E-07	5,02338E-07	6,07993E-07
1000	4,24770E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1050	6,62246E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
1100	5,26284E-07	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00

Annexes C

Spectres de masse des éthers cycliques

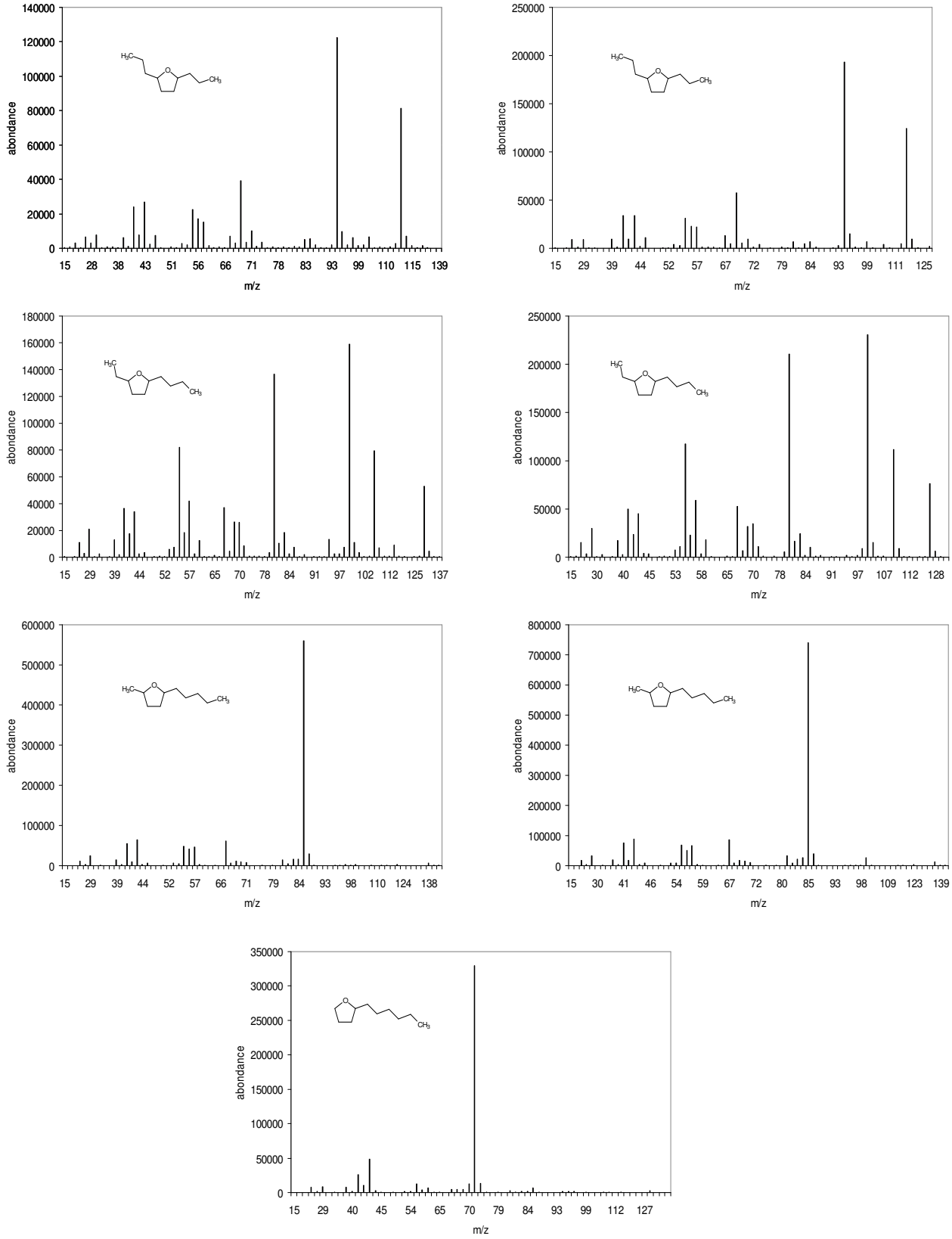


Figure C-1 : Spectres de masse des éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle issus de l'oxydation du n-décane.

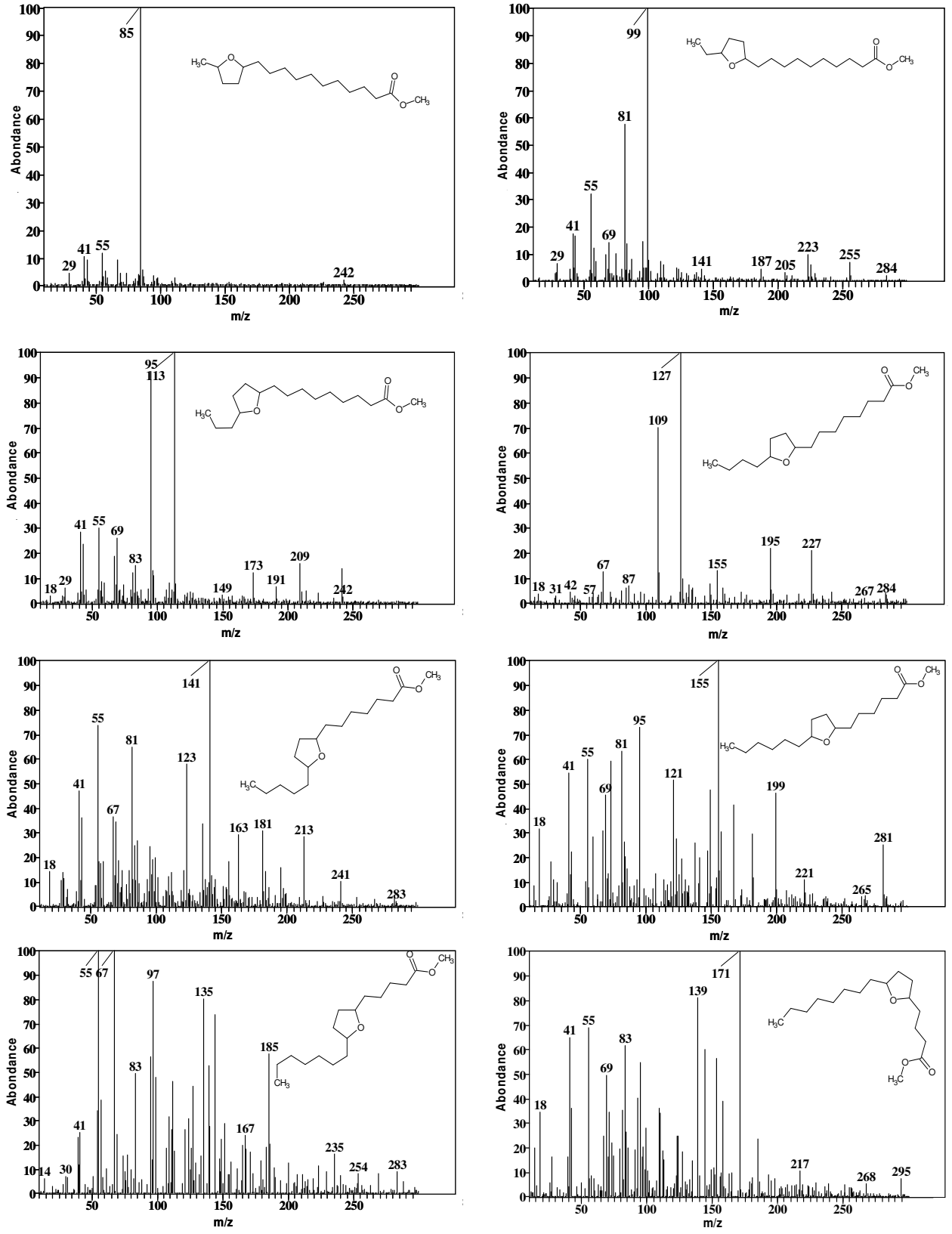


Figure C-2 : Spectres de masse des éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle issus de l'oxydation du palmitate de méthyle.

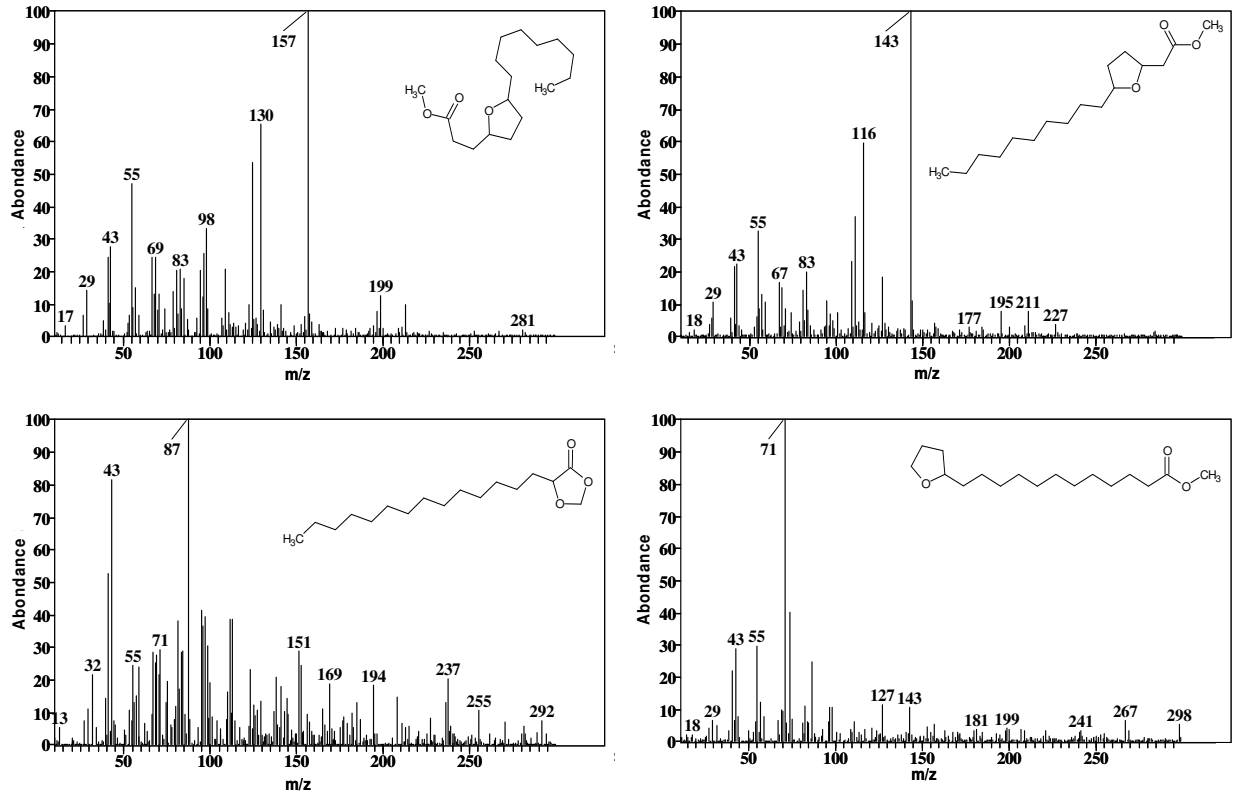


Figure C-2 : Spectres de masse des éthers cycliques à 5 atomes dans le cycle issus de l'oxydation du palmitate de méthyle (suite).

Annexes D

Règles de génération des réactions du secondaire

Tableau D-1: Nouvelles règles de génération par EXGAS des réactions des hydroperoxydes acycliques. Les constantes de vitesse sont données dans les unités cm^3, s^{-1}, mole.

Type de réaction	Produits obtenus	Constante de vitesse
Cétohydroperoxides ($C_nH_{2n}0_3$)		
Décomposition par cassure de la liaison O-OH	n est paire ($n \geq 4$) $\bullet OH + CO + \bullet C_{n/2}H_{(n+1)} + C_{(n-4)/2}H_{(n-3)}CHO$ n est impaire ($n \geq 3$) $\bullet OH + CO + \bullet C_{(n-1)/2}H_n + C_{(n-3)/2}H_{(n-2)}CHO$	$1.5 \times 10^{16} \exp(-21600/T)$
Hydroperoxides saturés ($C_nH_{(2n+2)}0_2$)		
Décomposition par cassure de la liaison O-OH	n est paire ($n \geq 2$) $\bullet OH + \bullet C_{n/2}H_{(n+1)} + C_{(n-2)/2}H_{(n-1)}CHO$ n est impaire ($n \geq 3$) $\bullet OH + \bullet C_{(n+1)/2}H_{(n+2)} + C_{(n-3)/2}H_{(n-2)}CHO$	$1.5 \times 10^{16} \exp(-21600/T)$
Hydroperoxides insaturés ($C_nH_{2n}0_2$)		
Décomposition par cassure de la liaison O-OH	$\bullet OH + \bullet C_{n-3}H_{(2n-5)} + C_2H_3CHO$	$1.5 \times 10^{16} \exp(-21600/T)$

Tableau D-2 : Nouvelles règles de génération par EXGAS des reactions des éthers cycliques et des espèces dérives. Les constantes de vitesse sont données dans les unités cm^3, s^{-1}, mol. Les radicaux réagissant par métathèse sont •H, •OH, $\bullet HO_2$, $\bullet CH_3$, $\bullet CH_3OO$,$\bullet C_2H_5$.

Type de réaction	Produits obtenus	Constante de vitesse
Ethers cycliques ($C_nH_{2n}O\#x$, x est la taille du cycle)		
Arrachage d'un atome H par de petits radicaux	n est paire ($n \geq 4$) $\bullet C_{n/2}H_{(n+1)} + C_{(n-2)/2}H_{(n-2)}CO$ n est impaire ($n \geq 5$) $\bullet C_{(n+1)/2}H_{(n+2)} + C_{(n-3)/2}H_{(n-3)}CO$ $x \geq 4$ quand dérivant du réactif $C_nH_{(2n-1)}O\#x$	Comme pour l'arrachage de 6 H secondaires à partir d'un alcane
Radicaux cycliques éthers ($C_nH_{(2n-1)}O\#x$)		
Béta-scission	$n \geq 4$: $\bullet CH_2CHO + C_{(n-2)}H_{(2n-4)}$	$5.0 \times 10^{13} \exp(-12480/T)$
Ethers cycliques cétohydroperoxides ($C_nH_{2n-2}0_4$)		
Décomposition par cassure de la liaison O-OH	$n \geq 3$: $\bullet OH + CO_2 + \bullet HCO + C_{(n-2)}H_{(2n-4)}$	$1.5 \times 10^{16} \exp(-21600/T)$

Tableau D-3 : Nouvelles règles de génération par EXGAS des réactions des cétones, alcanes, aldéhydes et alcools. Les constantes de vitesse sont données dans les unités cm^3, s^{-1}, mol. Les radicaux réagissant par métathèse sont •H, •OH, $•HO_2$, $•CH_3$, $•CH_3OO$,$•C_2H_5$.

Type de réaction	Produits obtenus	Constante de vitesse
Alcanes (C_nH_{2n+2})		
Arrachage d'un atome H par de petits radicaux	$•C_nH_{(2n+1)}$	Comme pour l'arrachage de 6 atomes de H primaries et (2n-4) secondaires à partir d'un alcane
Aldéhydes ($C_nH_{(2n+1)}CHO$)		
Arrachage d'un atome H par de petits radicaux	$•C_{(n+1)}H_{(2n+1)}O$	Comme pour l'arrachage d'un H aldéhydique[a]
Cétones ($C_nH_{2n+2}CO$)		
Arrachage d'un atome H par de petits radicaux	$CH_2CO+ •C_{(n-1)}H_{(2n-1)}$	Comme pour l'arrachage de 6 atomes H primaires et (2n-4) secondaires alkyliques à partir d'un alcane
Radicaux céto ($C_nH_{(2n+1)}CO$)		
Béta-scission	$CO + •C_nH_{(2n+1)}$	$1.8 \times 10^{14} \exp(-7850/T)$
Alcools ($C_nH_{(2n+1)}OH$)		
Arrachage d'un atome H par de petits radicaux	$•OH + C_nH_{2n}$	Comme pour l'arrachage de 3 atomes H primaires et (2n-2) secondaires alkyliques à partir d'un alcane
Arrachage d'un atome H par de petits radicaux	$HCHO + •C_{(n-1)}H_{(2n-1)}$	Comme pour l'arrachage d'un atome H tertiaire alkylique à partir d'un alcane

[a]: H : $k = 4.0.10^{13} \exp(-2100/T)$; OH : $k = 4.2.10^{12} \exp(-250/T)$; HO_2 : $k = 1.0.1012 \exp(-5000/T)$; CH_3 : $k = 2.0.10^{-6} \exp(-1250/T)$; C_2H_5 : $k= 1.3.10^{12} \exp(-4300/T)$.

Tableau D-4 : Nouvelles règles de généaration par EXGAS des reactions des alcènes. Les constantes de vitesse sont données dans les unités cm^3, s^{-1}, mol.

Autres espèces impliquées	Produits obtebus	Constante de vitesse
Additions		
Atomes H	$\bullet C_nH_{(2n+1)}$	$1.32.10^{13}$ exp(-785/T) + $1.32.10^{13}$ exp(-1640/T)
Radicaux OH	$HCHO + \bullet C_{(n-1)}H_{(2n-1)}$ $CH_3 + C_{(n-2)}H_{(2n-3)}CHO$	1.4×10^{12} exp(520/T) 1.4×10^{12} exp(520/T)
Atomes O	$CH_2CO + H + \bullet C_{(n-2)}H_{(2n-3)}$	$6.0 \times 10^4 T^{2.56}$ exp(770/T)
Radicaux CH_3	$C_4H_8 + \bullet C_{(n-3)}H_{(2n-5)}$ $C_3H_6 + \bullet C_{(n-2)}H_{(2n-3)}$	1.7×10^{11} exp(3720/T) 9.6×10^{10} exp(4030/T)
Radicaux HO_2	$\bullet OH + C_nH_{2n}O\#3$	1.0×10^{12} exp(7150/T)
Métathèse		
Radicaux : H, OH, O, CH_3, HO_2, CH_3OO, C_2H_5	$n \geq 4$: $C_4H_6 + \bullet C_{(n-4)}H_{(2n-7)}$	Comme pour l'arrachage de 2 atomes H secondaires alkyliques, 3 primaires alkyliques et (2n-8) secondaires à partir d'un alcène
Décomposition rétro-ène		
-	$n \geq 5$: $C_3H_6 + C_{(n-3)}H_{(2n-6)}$	8.0×10^{12} exp(-28400/T)

Tableau D-5 : Règles de génération du mécanisme secondaire du logiciel EXGAS pour les réactions des hydroperoxydes acycliques formés durant l'oxydation des esters méthyliques. Les constantes de vitesse sont dans les unités cm^3, s^{-1}, mole.

Valeur de n	Produits obtenus	Paramètres cinétiques
Décomposition des hydroperoxides esters méthyliques ($C_nH_{2n}0_4PS$)		
n est paire (n ≥ 4)	$^{\bullet}OH + {}^{\bullet}C_{(n/2)}H_{(n-1)}O_2S + C_{(n-2)/2}H_{(n-1)}CHO$	$1.5.10^{16}$ exp(-21640/T)
n est impaire (n ≥ 5)	$^{\bullet}OH + {}^{\bullet}C_{(n+1)/2}H_nO_2S + C_{(n-3)/2}H_{(n-2)}CHO$	$1.5.10^{16}$ exp(-21640/T)
Décomposition des hydroperoxides esters méthyliques insaturés ($C_nH_{(2n-2)}0_4PZS$)		
n = 4	$HCHO + CO_2 + {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}C_2H_3$	$1.5.10^{16}$ exp(-21640/T)
n ≥ 5	$C_2H_3CHO + {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}C_{(n-3)}H_{(2n-7)}O_2S$	$1.5.10^{16}$ exp(-21640/T)
Décomposition des cétohydroperoxides esters méthyliques ($C_nH_{(2n-2)}0_5KPS$)		
n ≥ 4	$HCHO + CO + CO_2 + {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}C_{(n-3)}H_{(2n-5)}$	$1.5.10^{16}$ exp(-21640/T)

Tableau D-6 : Règles de génération du mécanisme secondaire du logiciel EXGAS pour les réactions des éthers cycliques formés durant l'oxydation des esters méthyliques et des espèces dérivées. Les constantes de vitesse sont dans les unités cm^3, s^{-1}, mole. Les radicaux réagissant par métathèse sont •H, •OH, $•HO_2$, $•CH_3$, $•CH_3OO$,$•C_2H_5$.

Valeur de n	Produits obtenus	Paramètres cinétiques
Métathèses des éthers cycliques avec la fonction ester dans le cycle ($C_nH_{(2n-2)}0_3ES\#x$)[1]		
n ≥ 4	$^{\bullet}C_nH_{(2n-3)}0_3ES\#x$	Comme les métathèses de 6 H secondaires à partir des alcanes
Métathèses des éthers cycliques avec la fonction ester en dehors du cycle ($C_nH_{(2n-2)}0_3E\#xS$)		
n ≥ 5	$^{\bullet}C_nH_{(2n-3)}0_3E\#xS$	Comme les métathèses de 6 H secondaires à partir des alcanes
Décomposition des radicaux cyclo-éther-ester ($^{\bullet}C_nH_{(2n-3)}0_3ES\#x$)		
n ≥ 4	$CO_2 + {}^{\bullet}CHO + C_{(n-2)}H_{(2n-4)}$	$5.0.10^{13}$ exp(-12480/T)
Décomposition des radicaux esters cyclo-éther ($^{\bullet}C_nH_{(2n-3)}0_3E\#xS$)		
n = 5	$^{\bullet}CHO + C_4H_6O_2S$	$5.0.10^{13}$ exp(-12480/T)
n ≥ 6	$^{\bullet}CH_2CHO + C_{(n-2)}H_{(2n-6)}O_2S$	$5.0.10^{13}$ exp(-12480/T)
Addition d'O_2 sur les radicaux esters cyclo-éther ($^{\bullet}C_nH_{(2n-3)}0_3E\#xS$), seulement si x > 3		
n ≥ 5	$^{\bullet}C_nH_{(2n-3)}O_5E\#xUS$	$3.0.10^{19}$ $T^{-2.5}$
Izomérisation des radicaux peroxy esters cyclo-éther ($^{\bullet}C_nH_{(2n-3)}O_5E\#xUS$)		
n ≥ 5	$^{\bullet}C_nH_{(2n-3)}O_5E\#xPS$	$5.0.10^{22}$ $T^{-2.5}$ exp(-20130/T)
Addition d'O_2 sur les radicaux hydroperoxide esters cyclo-éther ($^{\bullet}C_nH_{(2n-3)}O_5E\#xPS$), seulement si x > 3		
n ≥ 5	$^{\bullet}C_nH_{(2n-3)}O_7E\#xUPS$	$8.0.10^{13}$ exp(-12830/T)
Décomposition des radicaux peroxy hydroperoxide esters cyclo-éther ($^{\bullet}C_nH_{(2n-3)}O_7E\#xUPS$)		
n ≥ 5	$^{\bullet}OH + C_nH_{(2n-4)}O_6E\#xKPS$	$1.0.10^{9}$ exp(-3770/T)
Décomposition des cétohydroperoxide esters cyclo-éther ($C_nH_{(2n-4)}0_6E\#xKPS$)		
n = 5	$^{\bullet}OH + {}^{\bullet}CH_3 + CH_2CO + 2\ CO_2$	$5.0.10^{13}$ exp(-12480/T)
n ≥ 6	$^{\bullet}OH + CO2 + {}^{\bullet}CHO + C_{(n-2)}H_{(2n-6)}O_2S$	$5.0.10^{13}$ exp(-12480/T)

[1] x est la taille du cycle.

Tableau D-7 : Nouvelles règles de génération du mécanisme secondaire du logiciel EXGAS pour les réactions des cétones, aldéhydes et alcools formés durant l'oxydation des esters méthyliques. Les constantes de vitesse sont dans les unités cm^3, s^{-1}, mole. Les radicaux réagissant par métathèse sont •H, •OH, $•HO_2$, $•CH_3$, $•CH_3OO$,$•C_2H_5$.

Valeur de n	Produits obtenus	Paramètres cinétiques
Métathèses des radicaux esters avec une fonction aldéhyde ($C_nH_{(2n-2)}0_3AS$)		
n ≥ 4	CO + $•C_{(n-1)}H_{(2n-3)}O_2S$	Comme pour l'arrachage de 3 H alkyliques primaires à partir d'un alcane
	CO + $•C_{(n-1)}H_{(2n-3)}O_2S$	Comme pour l'arrachage de (2n-6) H alkyliques secondaires à partir d'un alcane
	CO + $•C_{(n-1)}H_{(2n-3)}O_2S$	Comme pour l'arrachage d'un H aldéhydique à partir d'un alcane
Métathèses des radicaux esters avec une fonction cétone ($C_nH_{(2n-2)}0_3KS$)		
n ≥ 4	CH_2CO + $•C_{(n-2)}H_{(2n-5)}O_2S$	Comme l'arrachage de 6 H alkyliques primaires à partir d'un alcane
	CH_2CO + $•C_{(n-2)}H_{(2n-5)}O_2S$	Comme l'arrachage de (2n-8) H alkyliques secondaires à partir d'un alcane

Tableau D-8 : Nouvelles règles de génération du mécanisme secondaire du logiciel EXGAS pour les réactions des esters méthyliques insaturés. Les constantes de vitesse sont dans les unités cm^3, s^{-1}, mole. Les radicaux réagissant par métathèse sont •H, •OH, $•HO_2$, $•CH_3$, $•CH_3OO$,$•C_2H_5$.

Valeur de n	Produits obtenus	Paramètres cinétiques
Métathèses des esters méthyliques insaturés ($C_nH_{(2n-2)}0_2ZS$)		
n = 4	HCHO + CO + $•C_2H_3$	Comme pour l'arrachage de 3 H alkyliques primaires à partir d'un alcane
n = 5	HCHO + CO + $•C_3H_5$	Comme l'arrachage de 3 H alkyliques primaires et 2 allyliques secondaires à partir d'un alcane initial
n ≥ 6	HCHO + CO + C_4H_6 + $•C_{(n-6)}H_{(2n-11)}$	Comme l'arrachage de 3 H alkyliques primaires à partir d'un alcane
	C_4H_6 + $•C_{(n-4)}H_{(2n-9)}O_2S$	Comme l'arrachage de 2 H allyliques secondaires à partir d'un alcane
	$•C_2H_3$ + $C_{(n-2)}H_{(2n-6)}O_2S$	Comme l'arrachage de (2n-10) H alkyliques secondaires à partir d'un alcane
Additions sur les esters méthyliques insaturés ($C_nH_{(2n-2)}0_2ZS$)		
•H	$•CH_2$-$C_{(n-1)}H_{(2n-3)}O_2S$	$1.32.10^{13}$ exp(-1640/T)
	CH_3-$•CH$-$C_{(n-2)}H_{(2n-5)}O_2S$	$1.32.10^{13}$ exp(-785/T)
•OH	HCHO + $•C_{(n-1)}H_{(2n-3)}O_2S$	$2.74.10^{12}$ exp(520/T)
$•CH_3$	C_3H_6 + $•C_{(n-2)}H_{(2n-5)}O_2S$	$1.69.10^{11}$ exp(-3720/T)
		$9.64.10^{10}$ exp(-4030/T)

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Abdelkhaleq CHAKIR, Maître de Conférences, Université de Reims Champagne, Reims

Monsieur Siméon CAVADIAS, Professeur, ENSCP, Paris

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur HAKKA Mohammed Hichem

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

« Etude de l'oxydation en phase gazeuse de composants des gazoles et des biocarburants diesel »

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 13 janvier 2010
Le Président de l'I.N.P.L.
F. LAURENT



TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Etude de l'oxydation en phase gazeuse de composants des gazoles et des biocarburants Diesel

En raison de la complexité de leur composition, l'étude de l'oxydation des gazoles et des carburants biodiesel nécessite de choisir des molécules modèles représentant ces mélanges. Dans ce contexte nous avons sélectionné deux molécules pouvant représenter les gazoles : le n-décane, souvent considéré comme molécule modèle des paraffines contenues dans les gazoles, et le n-hexadécane, molécule de référence pour l'estimation de l'indice cétane, ainsi que deux molécules représentant les carburants biodiesel : le palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$, ester méthylique saturé) et l'oléate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_2$, ester méthylique insaturé). L'étude de l'oxydation de ces molécules a été menée en réacteur auto-agité par jets gazeux, à une richesse de 1, des températures comprises entre 550 et 1100 K, à pression atmosphérique et à un temps de passage constant de 1,5 s. La formation d'un nombre important d'espèces a été observée parmi lesquelles figurent des oléfines, des dienes, des esters méthyliques insaturés, des éthers cycliques avec différentes tailles de cycle, des cétones et des aldéhydes. Grâce à deux nouvelles versions du logiciel EXGAS, des mécanismes cinétiques détaillés de l'oxydation des molécules étudiées ont été générés et validés par comparaison avec les résultats expérimentaux. Enfin, une comparaison de la réactivité du n-décane, du n-hexadécane, du palmitate de méthyle et de l'oléate de méthyle et des quantités de produits formées (dont certains polluants) a été effectuée.

Mots clés : Oxydation, Cinétique chimique, Biocarburants, Diesel, Réacteur auto-agité par jets gazeux, Tube à onde de choc, n-décane, n-hexadécane, butanoate de méthyle, palmitate de méthyle, oléate de méthyle, Polluants.

Study of the oxidation of components of diesel and biodiesel fuels in gaseous phase

Because of the complexity of their compositions, the study of the oxidation of diesel and biodiesel fuels requires choosing model molecules (surrogates) representing the real mixtures. In this context, we have selected two molecules to represent the diesel fuel: n-decane, usually considered as model molecule of paraffin contained in diesel fuel, and n-hexadecane, molecule of reference for the estimation of the cetane number, and two molecules representing biodiesel fuel: methyl palmitate ($C_{17}H_{34}O_2$, a saturated methyl ester) and methyl oleate ($C_{19}H_{36}O_2$, an unsaturated methyl ester). The study of oxidation of these molecules has been conducted in a jet-stirred reactor, with an equivalence ratio of 1, temperatures between 550 and 1100 K, at atmospheric pressure and for a constant residence time of 1.5 sec. The formation of a large number of species has been observed which includes olefins, dienes, unsaturated methyl esters, cyclic ethers with different size of ring, ketones and aldehydes. Using two new versions of EXGAS software, detailed kinetic mechanisms for the oxidation of the studied molecules were generated and validated by comparaison with experiemental results. Finally, a comparison of the reactivity of n-decane, n-hexadecane, methyl palmitate and methyl oleate and amounts of formed products (including some pollutants) has been performed.

Key words: Oxidation, Chemical kinetics, Biofuels, Diesel fuel, Jet-stirred reactor, Shock tube, n-decane, n-hexadecane, methyl butanoate, methyl palmitate, methyl oleate, Pollutants.