



HAL
open science

Étude de l'oxydation et de la combustion de précurseurs de suies

Guillaume Dayma

► **To cite this version:**

Guillaume Dayma. Étude de l'oxydation et de la combustion de précurseurs de suies. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003. Français. NNT : 2003INPL097N . tel-01749702

HAL Id: tel-01749702

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749702v1>

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>

136035 3373

03 INPL097N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

E.N.S.I.C. - NANCY

(FD) 2003 DAYMA G.

THESE

Présentée à l'I.N.P.L.

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés

Ecole doctorale RP2E

Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

présentée par

Guillaume DAYMA

Département de Chimie Physique des Réactions UMR 7630

Sujet :

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

ETUDE DE L'OXYDATION ET DE LA COMBUSTION DE PRECURSEURS DE SUIES

Soutenue publiquement le 08 décembre 2003 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

<i>Présidente :</i>	Mme D. ESCUDIE
<i>Rapporteurs :</i>	MM. J.F. PAUWELS C. VOVELLE
<i>Examineurs :</i>	Mme F. BATTIN-LECLERC MM. R. FOURNET P.A. GLAUDE
<i>Invité :</i>	M. M. SARDIN

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Département de Chimie Physique des Réactions, Unité Mixte 7630 du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. Je remercie Madame Viriot, Directeur de Recherche du CNRS, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire qu'elle dirige. Je remercie également Monsieur Scacchi, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques qui dirige le Groupe de Cinétique Radicalaire du laboratoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à Madame Frédérique Battin-Leclerc pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe de Combustion Carburants-Cinétique Informatique et m'avoir fait confiance durant ces trois années. Mes remerciements vont également tout naturellement à Messieurs René Fournet et Pierre-Alexandre Glaude pour l'encadrement, les conseils avisés et l'aide précieuse qu'il ont su me donner tout au long de cette thèse. Ce travail expérimental et théorique n'aurait pu aboutir sans leur participation et leur savoir-faire.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Madame Escudié pour avoir accepté de présider le jury de thèse ainsi qu'à Messieurs Pauwels et Vovelle qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Monsieur Sardin qui a accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Messieurs Pierre Pommier et Christian Receveur, sans l'aide de qui tous ces montages expérimentaux délicats n'auraient pas vu le jour. Que soient également remerciés les membres du personnel technique et administratif qui ont participé au bon déroulement de cette thèse par leur disponibilité et leur bonne humeur.

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous les chercheurs et étudiants que j'ai pu côtoyer pendant ces trois années et avec lesquels j'ai partagé de si bons moments.

Enfin, tous mes remerciements et bien plus vont à Mélanie qui a supporté l'éloignement géographique avec courage et qui a su me reconforter et m'aider tout au long de cette thèse.

SOMMAIRE

<i>Sommaire</i>	1
<i>Nomenclature</i>	7
Introduction	14

Chapitre A

Oxydation des hydrocarbures – Etude bibliographique

I. Généralités sur les phénomènes d'oxydation et sur la combustion des carburants	17
I.1. Oxydation lente et vive.....	17
I.2. Les flammes froides et l'auto-inflammation.....	18
I.3. Essences, indices d'octane et cliquetis.....	19
I.4. Gazoles et indice de cétane.....	23
I.5. Les polluants émis à l'échappement.....	24
II. Généralités sur la formation des suies et des composés aromatiques polycycliques	26
II.1. Phase moléculaire.....	28
II.2. Phase de polymérisation.....	32
II.3. Phase particulaire.....	33
III. Mécanisme d'oxydation des hydrocarbures	34
III.1. Mécanisme d'oxydation des alcanes.....	34
III.2. Mécanisme d'oxydation des alcènes et des cyclanes.....	37
IV. Etude bibliographique de la combustion du cyclohexène et du propadiène	39
IV.1. Travaux sur le cyclohexène.....	39

<i>IV.1.1. Etudes en pyrolyse</i>	39
<i>IV.1.2. Travaux expérimentaux en oxydation</i>	41
IV.2. Travaux sur le propadiène.....	42
<i>IV.2.1. Etudes en pyrolyse</i>	42
<i>IV.2.2. Travaux expérimentaux en oxydation</i>	44
V. Conclusion	46

Chapitre B

Montages expérimentaux

I. Etude en tube à onde de choc	48
I.1. Le principe du tube à onde de choc.....	48
I.2. Le tube à onde de choc du D.C.P.R.....	52
<i>I.2.1. Description du montage expérimental</i>	52
<i>I.2.2. Mode opératoire</i>	55
II. Etude en réacteur parfaitement agité	58
II.1. Descriptif du montage expérimental.....	58
II.2. Montage expérimental pour les réactifs liquides.....	60
II.3. Analyse des produits en sortie de réacteur.....	61
<i>II.3.1. Les produits liquides</i>	62
<i>II.3.2. Les produits gazeux</i>	63
II.4. Mode opératoire.....	63
III. Etude en flamme laminaire de prémélange	65
III.1. Descriptif du montage expérimental.....	65
III.2. Mesure de profils d'espèces stables.....	68

<i>III.2.1. Protocole expérimental</i>	68
<i>III.2.2. Comparaison avec la littérature</i>	69
III.3. Mesure du profil de température.....	73
<i>III.3.1. Correction des effets catalytiques</i>	74
<i>III.3.2. Correction des effets dus au rayonnement</i>	74
<i>III.3.3. Comparaison avec la littérature</i>	77
III.4. Fluorescence induite par laser sur le radical $\cdot\text{OH}$	79
<i>III.4.1. Description du montage pour la fluorescence induite par laser</i>	81
<i>III.4.2. Protocole expérimental</i>	83
<i>III.4.3. Comparaison avec la littérature</i>	84

Chapitre C

Description des mécanismes et des logiciels

I. Base de réactions $\text{C}_0\text{-C}_6$ incluant le mécanisme d'oxydation du propadiène	87
I.1. La base $\text{C}_0\text{-C}_2$	87
I.2. La base $\text{C}_3\text{-C}_6$ pour les composés insaturés.....	88
I.3. Les améliorations apportées aux réactions du propadiène et du propyne.....	89
<i>I.3.1. Les réactions du propadiène</i>	89
<i>I.3.2. Les réactions du propyne</i>	92
<i>I.3.3. Les réactions du cyclopropane</i>	95
<i>I.3.4. Les réactions du cyclopropène et du radical cyclopropényle</i>	95
 II. Les principaux processus impliqués dans le mécanisme primaire d'oxydation du cyclohexène	99
II.1. Les réactions du cyclohexène.....	101

II.2. Les réactions des radicaux cyclohexényles.....	109
II.3. Les réactions des radicaux hexadiényles et hexynyles.....	116
II.4. Les réactions des autres radicaux en C ₄ , C ₆ et C ₇	122
II.5. Le mécanisme secondaire.....	127
III. Les logiciels utilisés.....	133
III.1. CHEMKIN II.....	133
<i>III.1.1. Présentation du logiciel.....</i>	<i>133</i>
<i>III.1.2. Les sous-programmes d'application.....</i>	<i>134</i>
III.2. KINGAS.....	136
III.3. THERGAS.....	136

Chapitre D

Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du propadiène

I. Etude expérimentale en flamme laminaire de prémélange.....	139
I.1. Conditions opératoires.....	139
I.2. Mesure du profil de température.....	140
I.3. Identification des produits analysés.....	141
I.4. Bilan de matière.....	142
I.5. Reproductibilité des résultats.....	144
II. Modélisation et comparaison avec les résultats expérimentaux.....	145
III. Analyse de vitesse.....	150

IV. Conclusion.....	153
----------------------------	------------

Chapitre E

Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du cyclohexène

I. Etude expérimentale en tube à onde de choc.....	155
I.1. Conditions opératoires.....	155
I.2. Etude paramétrique.....	156
I.3. Approche statistique.....	158
II. Etude expérimentale en réacteur parfaitement agité.....	160
II.1. Conditions opératoires.....	160
II.2. Identification des produits analysés.....	161
II.3. Bilan de matière.....	163
II.4. Reproductibilité des résultats.....	164
II.5. Etude paramétrique.....	165
<i>II.5.1. Influence de la température.....</i>	<i>165</i>
<i>II.5.2. Influence du temps de passage.....</i>	<i>166</i>
<i>II.5.3. Influence de la richesse.....</i>	<i>167</i>
<i>II.5.4. Influence de la fraction molaire d'entrée du cyclohexène.....</i>	<i>167</i>
III. Modélisation et comparaison avec les résultats expérimentaux.....	183
III.1. Cas du tube à onde de choc.....	183
<i>III.1.1. Analyse de vitesse.....</i>	<i>183</i>
<i>III.1.2. Analyse de sensibilité.....</i>	<i>187</i>
III.2. Cas du réacteur parfaitement agité.....	190

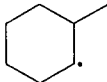
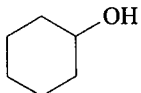
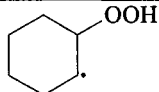
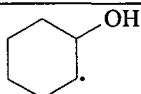
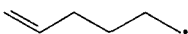


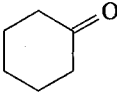
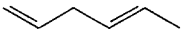
IV. Conclusion.....	198
Conclusion et perspectives.....	200
<i>Références bibliographiques.....</i>	202

ANNEXES


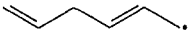
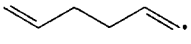
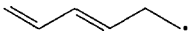
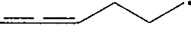
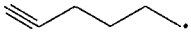
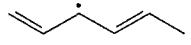
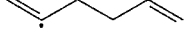
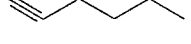



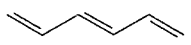
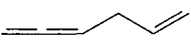



Annexe I : Calcul de l'état des gaz après l'onde de choc.....	216
Annexe II : Description du matériel.....	220
Annexe III : Résultats expérimentaux.....	223
Annexe IV : Coefficient d'évaporation et calcul des débits.....	234


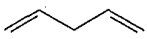

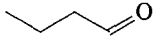





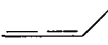

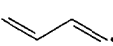
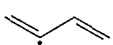

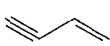




Nomenclature Chimique

Le tableau ci-dessous présente les formules brutes classées par ordre décroissant en nombre de carbone, les noms usuels et les formules développées des espèces citées dans ce mémoire. Les radicaux libres sont marqués par le symbole « · » qui représente le centre actif. Le symbole « c- » précise que l'espèce comporte au moins un cycle.


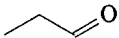


Formule brute	Nom de l'espèce	Formule développée
c-C ₁₂ H ₁₈	plusieurs isomères possibles	plusieurs isomères confondus
c-C ₇ H ₁₃	1-méthylcyclohex-2-yle	
C ₇ H ₁₂	méthylhexadiène	plusieurs isomères confondus
c-C ₇ H ₁₂	méthylcyclohexène	plusieurs isomères confondus
c-C ₆ H ₁₁ OH	cyclohexanol	
c-C ₆ H ₁₀ O ₂ H	hydroperoxycyclohex-2-yle	
c-C ₆ H ₁₀ OH	hydroxycyclohex-2-yle	
C ₆ H ₁₁	hex-1-èn-6-yle	
c-C ₆ H ₁₁	cyclohexyle	
c-C ₆ H ₁₀ O	7-oxabicyclo[4.1.0]heptane	
C ₆ H ₁₀ O	cyclohexanone	
C ₆ H ₉ OH	hexadiénol	plusieurs isomères confondus
c-C ₆ H ₉ OH	cyclohexénol	plusieurs isomères confondus
C ₆ H ₁₀	hexa-1,4-diène	

Nomenclature chimique et symboles

$c\text{-C}_6\text{H}_{10}$	cyclohexène	
$\text{C}_6\text{H}_9\text{-1}$	hexa-1,4-dièn-6-yle	
$\text{C}_6\text{H}_9\text{-2}$	hexa-1,5-dièn-6-yle	
$\text{C}_6\text{H}_9\text{-3}$	hexa-1,3-dièn-6-yle	
$\text{C}_6\text{H}_9\text{-4}$	hexa-1,2-dièn-6-yle	
$\text{C}_6\text{H}_9\text{-5}$	hex-1-yn-6-yle	
$\text{C}_6\text{H}_9\text{-6}$	hexa-1,4-dièn-3-yle	
$\text{C}_6\text{H}_9\text{-7}$	hexa-1,5-dièn-2-yle	
$\text{C}_6\text{H}_9\text{-8}$	hex-1-yn-3-yle	
$c\text{-C}_6\text{H}_9\text{-1}$	cyclohexèn-3-yle	
$c\text{-C}_6\text{H}_9\text{-2}$	cyclohexèn-2-yle	
$c\text{-C}_6\text{H}_9\text{-3}$	cyclohexèn-1-yle	
$1,3,5\text{-C}_6\text{H}_8$	hexa-1,3,5-triène	
$1,2,5\text{-C}_6\text{H}_8$	hexa-1,2,5-triène	
$\text{C}_6\text{H}_8\text{T}$	hexényne	plusieurs isomères confondus
$c\text{-C}_6\text{H}_8$	cyclohexa-1,3-diène	
$1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$	cyclohexa-1,4-diène	
$c\text{-C}_6\text{H}_7$	cyclohexadiényle	

C_6H_6	benzène	
C_5H_8	penta-1,4-diène	
c- C_5H_8	cyclopentène	
C_3H_7CHO	butanal	
trans- C_4H_8	trans-but-2-ène	
cis- C_4H_8	cis-but-2-ène	
a- C_4H_7	but-1-èn-3-yle	
C_4H_7-1	but-1-èn-4-yle	
C_4H_6	buta-1,3-diène	
	buta-1,2-diène	
	but-1-yne	
n- C_4H_5	buta-1,3-dièn-1-yle	
i- C_4H_5	buta-1,3-dièn-2-yle	
C_4H_5-1p	but-1-yn-4-yle	
C_4H_4	but-1-èn-3-yne	
C_3H_6	propène	
c- C_3H_6	cyclopropane	
a- C_3H_5	propèn-3-yle (ou allyle)	
s- C_3H_5	propèn-1-yle	

Nomenclature chimique et symboles

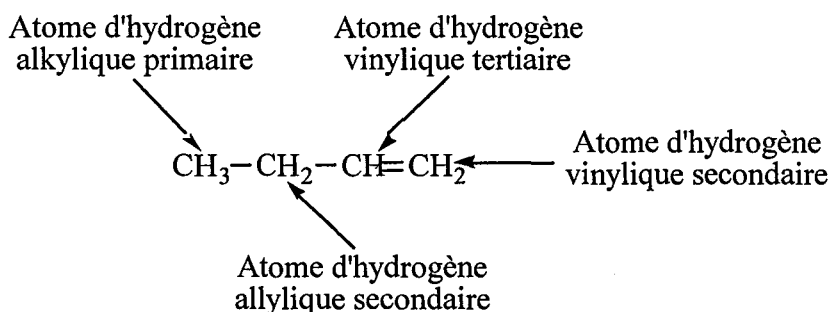
$t\text{-C}_3\text{H}_5$	propèn-2-yle	
$\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$	propéanal	
$a\text{-C}_3\text{H}_4$	propadiène (ou allène)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$
$p\text{-C}_3\text{H}_4$	propyne	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
$c\text{-C}_3\text{H}_4$	cyclopropène	
C_3H_3	propargyle (2 formes résonantes)	$\text{CH}\equiv\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $\text{H}\dot{\text{C}}=\text{C}=\text{CH}_2$
$c\text{-C}_3\text{H}_3$	cyclopropényle	
C_2H_4	éthylène	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
C_2H_3	vinyle	$\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$
C_2H_2	acétylène	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
CH_4	méthane	CH_4

Nature des atomes

➤ Carbone

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

➤ Hydrogène



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

Atome d'hydrogène alkylique

On appelle atome d'hydrogène alkylique primaire, secondaire ou tertiaire, tout atome d'hydrogène contenu dans un alcane, un éther ou un hydrocarbure insaturé si celui-ci est lié à un atome de carbone qui se trouve au moins en position γ d'une double liaison.

Atome d'hydrogène allylique

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

Atome d'hydrogène vinylique

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

Symboles et constantes

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

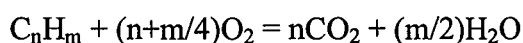
<i>Grandeur</i>	<i>Nom de l'unité</i>	<i>Symbole</i>	<i>Valeur en unités S.I.</i>
<i>Temps</i>			
	minute	min	= 60 s
<i>Energie</i>			
	calorie	cal	= 4,184 J
<i>Pression</i>			
	atmosphère	atm	= 101325 Pa
	bar	bar	= 10 ⁵ Pa
	torr	Torr	= 133,322 Pa

<i>Symbole</i>	<i>Grandeur</i>	<i>Unité ou valeur</i>
k	Constante de vitesse d'une réaction d'ordre n, de la forme Arrhenius modifiée : $k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$	$(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{n-1} \cdot \text{T}^{-n} \cdot \text{s}^{-1}$
A	Facteur préexponentiel pour une réaction d'ordre n	$(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$
n	Coefficient de température de la loi d'Arrhenius modifiée	-
E _a	Energie d'activation	cal.mol ⁻¹
h	Constante de Planck	6,63.10 ⁻³⁴ J.s
k _B	Constante de Boltzmann	1,38.10 ⁻²³ J.K ⁻¹
k _L a	Coefficient global de transfert	s ⁻¹
g	Accélération de la pesanteur	9,81 m.s ⁻²
P	Pression	Torr ou atm
\mathcal{P}	Puissance	W ou kg.m ² .s ⁻³
ε	Puissance spécifique	m ² .s ⁻³
V	Volume	m ³ ou L
F	Flux molaire	mol.s ⁻¹

<i>Symbole</i>	<i>Grandeur</i>	<i>Unité ou valeur</i>
Q	Débit volumique	m ³ .s ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	1,987 cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹
T	Température absolue	K
τ	Temps de passage	s
φ	Richesse	-
S	Section	m ²
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
a	Surface spécifique	m ²
u	Vitesse d'écoulement	m.s ⁻¹
h	Hauteur	m
C	Concentration	mol.m ⁻³
C(P)	Célérité du son	m.s ⁻¹
V _c	Vitesse des gaz brûlés	m.s ⁻¹
V _f	Vitesse des gaz frais	m.s ⁻¹
λ	Longueur d'onde	nm
μ	Viscosité dynamique	kg.m ⁻¹ .s ⁻¹
Re	Nombre de Reynolds	-
X	Fraction molaire	-

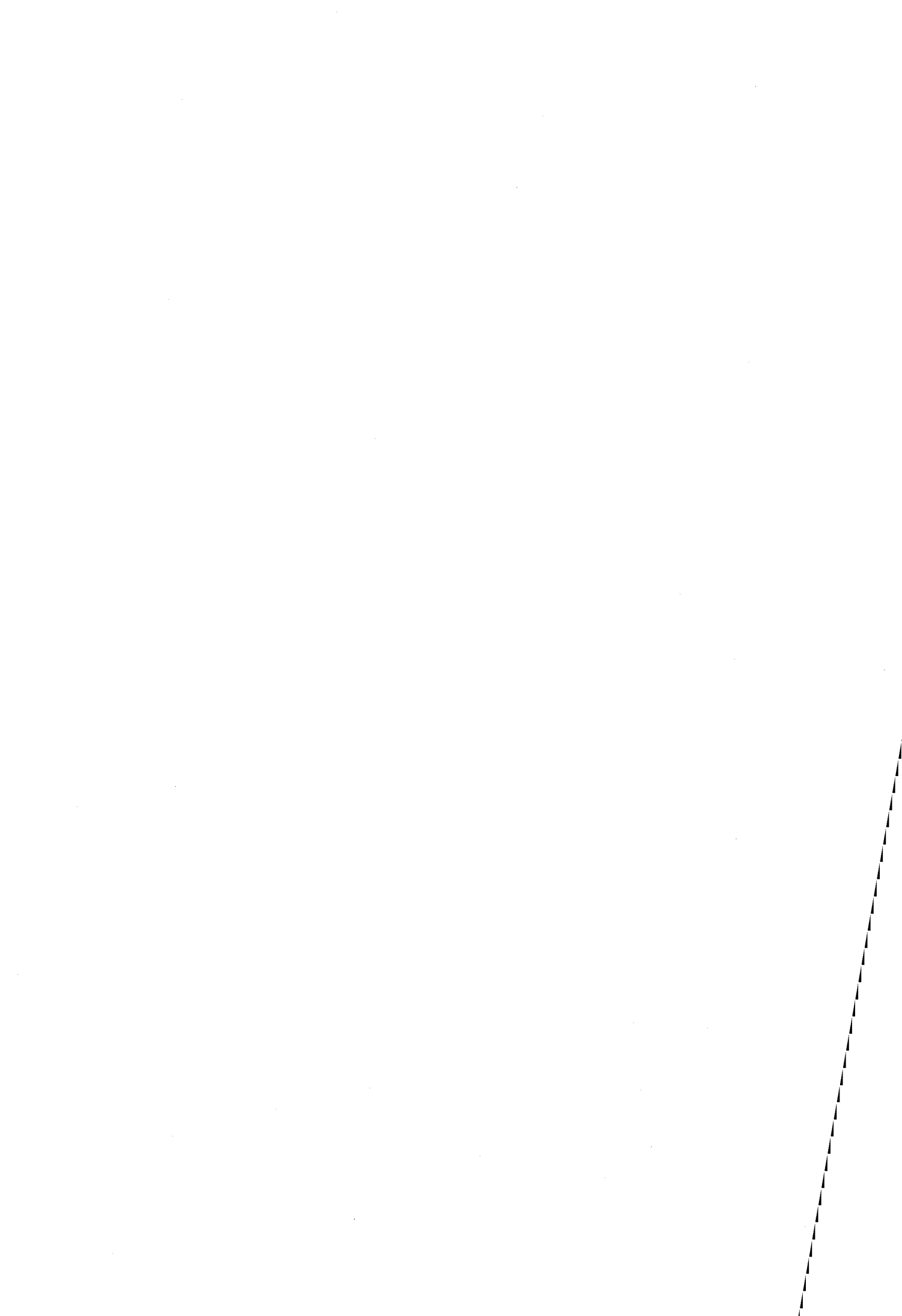
Définition de la richesse :

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



La richesse est définie par l'expression suivante :

$$\varphi = \frac{\left(\frac{\% \text{ hydrocarbure}}{\% \text{ oxygène}} \right)_{\text{experimental}}}{\left(\frac{\% \text{ hydrocarbure}}{\% \text{ oxygène}} \right)_{\text{stoechiométrique}}} = \frac{\left(\frac{\% \text{ hydrocarbure}}{\% \text{ oxygène}} \right)_{\text{experimental}}}{\left(\frac{1}{n + \frac{m}{4}} \right)}$$



INTRODUCTION

Les problèmes de pollution ainsi que leurs impacts sur notre environnement et notre santé sont de nos jours une préoccupation concernant aussi bien les industriels que les particuliers. Les diverses réglementations mises en place imposent des normes d'émissions dans l'atmosphère de plus en plus sévères mais ces contraintes réglementaires doivent établir un compromis entre les coûts d'investissement élevés et leur efficacité. La pollution de l'air est la résultante de multiples facteurs : croissance de la consommation d'énergie, développement des industries extractives, métallurgiques et chimiques, ou encore de la circulation routière et aérienne et de l'incinération des ordures ménagères et des déchets industriels. Ainsi, la production et l'utilisation d'énergie en sont les principaux moteurs. La pollution atmosphérique sévit surtout en milieu urbanisé et dans les zones d'activités, non seulement par suite de la concentration des industries et des foyers domestiques, mais aussi à cause de la circulation des véhicules à moteur. L'étalement des grandes agglomérations a pour corollaire des besoins en transports toujours plus nombreux. Les rejets produits par le secteur des transports revêtent une importance particulière, en raison du fort taux de croissance de ce secteur : le transport de marchandises par route en Europe s'est accru de 54 % depuis 1980, le transport de passagers par route de 46 % au cours des dix dernières années dans l'Union européenne et le transport de passagers par avion a progressé de 67 % au cours de la dernière décennie.

Les principaux rejets imputables à la circulation routière sont les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures (HC) et le monoxyde de carbone (CO), qui représentent respectivement 58 %, 50 % et 75 % de l'ensemble de ces émissions. Si les niveaux de rejet dans les pays économiquement les plus développés se stabilisent, ils ne cessent de s'élever dans les pays moins développés. En Europe, les directives communautaires fixant des normes plus sévères pour les émissions polluantes des véhicules automobiles ont donné des résultats positifs, mais les progrès constatés jusqu'à présent sont remis en cause par le nombre croissant de véhicules en circulation. Au cours de ces dernières années, la consommation de carburant a progressé de 1,5 % par an dans l'Union Européenne. Plusieurs directives communautaires ont été adoptées pour limiter les rejets polluants des véhicules en fixant des limites maximales d'émission et en prévoyant des mesures fiscales dans le secteur des transports pour inciter le consommateur à adopter un comportement plus respectueux de l'environnement.

Le carburant Diesel est particulièrement incriminé du fait de l'augmentation du parc automobile utilisant ce carburant. Outre les polluants cités dans le paragraphe précédent les

moteurs Diesel contribuent largement à l'émission de particules, qui font également partie des polluants visés par les réglementations européennes. La composition des particules émises à l'échappement de différentes sources et qui interviennent dans l'atmosphère reste complexe à déterminer vu qu'elles résultent de mélanges de substances et d'agrégats dont l'origine, la granulométrie et la composition chimique varient en fonction du temps et de l'environnement. On peut ainsi y relever du carbone, des composés minéraux d'origine tellurique ou anthropique (métaux, sels, nitrates, sulfates, composés organiques : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)). Les sulfates et le carbone restent les constituants principaux des particules. De plus, elles se modifient au cours de leur passage dans l'atmosphère. Par exemple, une particule carbonée d'origine Diesel de 0,1 micromètre (μm) peut s'agglomérer avec d'autres particules et s'enrober de nitrates et de sulfates provenant de la transformation chimique des polluants gazeux.

A l'heure où les pouvoirs publics décident d'augmenter les taxes sur le carburant Diesel et essaient parallèlement de promouvoir des carburants jugés moins polluants, il nous a semblé intéressant de travailler sur la formation des suies durant l'étape de combustion dans les moteurs, afin de limiter leur émission dans l'atmosphère. L'objectif majeur de ce travail est d'obtenir une meilleure compréhension des processus chimiques qui interviennent lors de la formation des suies et de leurs précurseurs durant les phénomènes de combustion et d'oxydation. Parmi ces précurseurs, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement le cyclohexène et le propadiène. Le cyclohexène est un intermédiaire important dans la chimie d'oxydation des naphthènes, qui représentent environ 20 % de la composition d'un carburant Diesel. Par ailleurs, le cyclohexène peut devenir très rapidement un précurseur de suie en conduisant à la formation de composés aromatiques comme le benzène. Le propadiène, quant à lui, est une molécule fortement insaturée, conduisant à un radical stabilisé par résonance, le propargyle, qui se recombine pour mener à la formation des premiers cycles aromatiques.

Nous avons ainsi obtenu des données expérimentales fiables sur un domaine de température allant de 700 à 1500 K et de pression allant de 6,5 kPa à 900 MPa. Nous avons mesuré les délais d'auto-inflammation de différents mélanges de cyclohexène et d'oxygène en tube à onde de choc et quantifié la formation des produits d'oxydation de cette molécule en réacteur parfaitement agité. Nous avons également installé un nouveau dispositif expérimental au DCPR, afin d'étudier la combustion du propadiène en flamme laminaire de prémélange. Dans ce but, nous avons mesuré les profils donnant l'évolution de la fraction molaire des

espèces stables en fonction de la distance au brûleur, le profil de température en fonction de cette même distance et le profil relatif de variation de la concentration du radical hydroxyle obtenu par fluorescence induite par laser qui permettent de mieux comprendre la structure de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ensemencée de propadiène que nous avons utilisée.

Parallèlement à ce travail expérimental, nous avons effectué un travail de modélisation des résultats obtenus en tube à onde de choc, pour le cyclohexène, et en flamme laminaire de prémélange pour le propadiène. Un mécanisme de haute température a été écrit pour l'oxydation du cyclohexène tandis que la modélisation de l'oxydation du propadiène a été réalisée à partir de la mise à jour d'une base de réactions pour décrire l'oxydation de composés fortement insaturés comprenant de trois à six atomes de carbone. Les simulations ont été réalisées grâce au logiciel CHEMKIN II et ont impliqué l'écriture d'un mécanisme de haute température pour le cyclohexène et une amélioration d'un mécanisme existant déjà (*Fournet et al.*, 1999) pour le propadiène.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres. Le premier chapitre rappelle brièvement certaines généralités sur la combustion dans les moteurs, sur les mécanismes d'oxydation à haute et basse température et sur la formation des polluants et plus particulièrement des suies. Il présente également une revue bibliographique des travaux antérieurs réalisés sur la pyrolyse et l'oxydation du cyclohexène et du propadiène. Le deuxième chapitre présente les trois différents montages expérimentaux utilisés pour ce travail, en rappelant les principes de fonctionnement et en détaillant plus précisément le montage de la flamme laminaire de prémélange qui a été installé pendant cette thèse. Le troisième chapitre est consacré à l'aspect théorique : il présente les deux mécanismes réactionnels qui ont été écrits ou améliorés afin de reproduire les résultats expérimentaux exposés dans les quatrième et cinquième chapitres. Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus en flamme laminaire de prémélange pour le propadiène et leur comparaison avec les profils modélisés. Le cinquième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus en tube à onde de choc et en réacteur parfaitement agité pour le cyclohexène. Il présente aussi la comparaison des délais d'auto-inflammation expérimentaux avec ceux obtenus par modélisation ainsi que les analyses de vitesse et de sensibilité relatives au mécanisme de haute température. Il propose enfin une analyse qualitative des voies réactionnelles envisagées pour l'oxydation du cyclohexène à basse température.



Chapitre A
Oxydation des hydrocarbures
Etude bibliographique

I. Généralités sur les phénomènes d'oxydation et sur la combustion des carburants

Cette partie présente un bref aperçu des phénomènes d'oxydation et rappelle les principales caractéristiques de la combustion des carburants usuels qui sont le plus souvent des hydrocarbures issus du pétrole. Elle décrit également les grandes familles de polluants émis à l'échappement, telles que les oxydes d'azote et de carbone, ainsi que les hydrocarbures imbrûlés.

I.1. Oxydation lente et vive

Lorsqu'un carburant et un comburant sont mis en présence l'un de l'autre, le mélange n'a que deux voies de réaction : par oxydation lente ou par combustion vive. L'oxydation lente est une réaction qui ne dégage pratiquement pas de chaleur. La combustion vive, en revanche, que l'on retrouve dans la plupart des applications énergétiques se distingue de la précédente par son auto-entretien dû à la présence, dans la zone de réaction, de certaines espèces transitoires (atomes, radicaux) en concentration élevée : après un temps plus ou moins long, la vitesse réactionnelle s'accélère brusquement (évolution non équilibrée thermodynamiquement).

Lors d'une combustion vive, l'apparition d'une flamme est due au phénomène de chimiluminescence par lequel les espèces transitoires émettent de la lumière. Des phénomènes de chimionisation sont également observés, illustrant de façon probante le déséquilibre thermodynamique caractéristique des plasmas. La vitesse réactionnelle de la combustion vive est très élevée et la transformation se poursuit jusqu'à son terme sans que l'on puisse généralement isoler les espèces actives ou arrêter la réaction à un stade intermédiaire. Sous certaines conditions de température, de pression et de composition du mélange, une réaction d'oxydation lente peut se transformer en combustion vive : on parle alors d'explosion au sens chimique du terme ou d'auto-inflammation.

I.2. Les flammes froides et l'auto-inflammation

L'étude expérimentale de la réaction d'oxydation d'un hydrocarbure en fonction de la température et de la pression initiale met en évidence l'existence de plusieurs zones de combustion distinctes. Il est habituel de représenter ces différentes zones dans un diagramme pression-température. La figure A-1 montre, pour l'heptane, la forme de la courbe frontière entre l'oxydation lente, les flammes froides et l'auto-inflammation. De façon générale, la température minimale d'auto-inflammation diminue lorsque la pression s'élève, jusqu'à atteindre, à basse température, le domaine des flammes froides qui se place dans la zone intermédiaire qui sépare la région des réactions lentes de la région des auto-inflammations. Ce domaine correspond à une zone appelée usuellement « zone de coefficient négatif de température », où la vitesse maximale de la réaction diminue lorsque la température augmente.

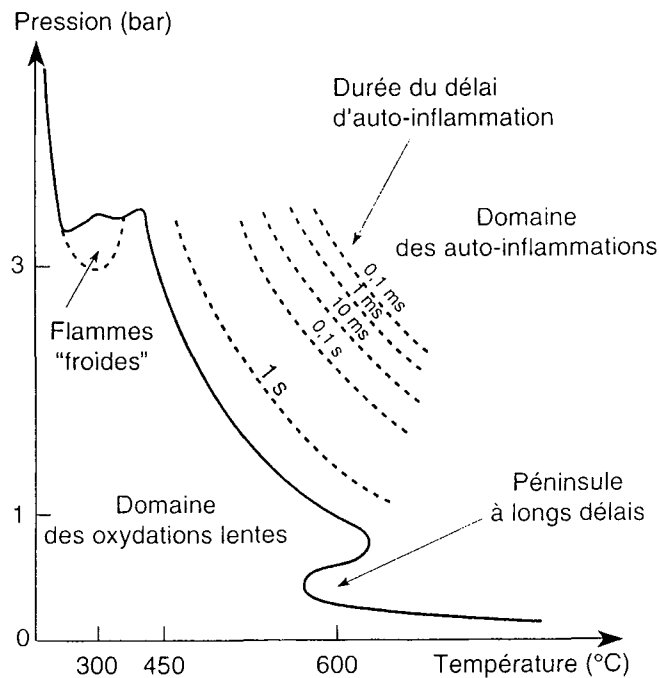


Figure A-1 : Représentation schématique des domaines d'oxydation lente et d'auto-inflammation pour un mélange heptane/air.

Une flamme froide correspond à une augmentation rapide et transitoire de la vitesse d'oxydation qui se superpose à la réaction lente. Elle se traduit par une pulsation de température, pouvant aller de 50 à 150 K au-dessus de la température initiale de la phase

gazeuse, ainsi que par une pulsation de pression. Le phénomène est suivi d'une faible émission lumineuse dont le spectre correspond à celui du formaldéhyde excité.

Le terme de « flamme froide » est utilisé pour distinguer ce phénomène d'une inflammation totale, pour laquelle l'élévation de température est beaucoup plus élevée (de 500 à 1500 K). Les phénomènes de flamme froide et d'auto-inflammation ne peuvent apparaître chacun que dans des domaines limités de température, de pression et de composition du mélange.

A plus haute température, en augmentant la pression, on passe directement du phénomène d'oxydation lente à l'auto-inflammation vraie. Le délai d'auto-inflammation est le temps écoulé entre le moment où le mélange est placé dans les conditions propices à l'auto-inflammation et l'instant où le phénomène apparaît.

I.3. Essences, indices d'octane et cliquetis

Les essences constituent la plus grande part des carburants utilisés dans les moteurs à allumage commandé. Deux caractéristiques expliquent cela : tout d'abord leur pouvoir calorifique important par rapport aux carburants oxygénés comme les éthers ou les alcools, ainsi que leur état liquide dans les conditions d'utilisation qui facilite le stockage et la distribution par rapport aux carburants gazeux comme le G.P.L. (gaz de pétrole liquéfié), le gaz naturel ou l'hydrogène.

Obtenues par mélange de coupes pétrolières légères et de produits issus de procédés de conversion dans les raffineries, les essences sont des mélanges complexes de plusieurs centaines de molécules organiques différentes. Ces espèces comportent pour la plupart entre 4 et 12 atomes de carbone. Les principales familles chimiques représentées sont les *n*-paraffines et les isoparaffines, les cyclanes, les aromatiques, les alcènes et quelques composés oxygénés comme les éthers (méthyl-tertbutyléther (MTBE) ou éthyl-tertbutyléther (ETBE)).

Le tableau A-1 présente l'analyse structurale simplifiée d'une essence commerciale ordinaire, en donnant la répartition des constituants par nombre d'atomes de carbone et par famille chimique.

Nombre de carbones	Familles						Total
	<i>n</i> -Paraffines (<i>n</i> -alcanes)	Isoparaffines (iso-alcanes)	Naphtènes (cyclanes)	Aromatiques	Oléfines (alcènes)	Oxygénés	
4	5,14	0,30			1,49		6,93
5	1,26	7,84			10,11	0,50	19,71
6	0,64	6,34	1,19	1,23	5,07	3,00	17,47
7	0,65	3,22	1,05	8,11	1,56		14,59
8	0,48	11,47	0,43	13,61	0,34		26,33
9	0,11	1,12	0,16	9,49	0,07		10,95
10	0,01	0,09	0,09	2,80	0,02		3,01
11		0,10		0,25			0,35
12		0,61					0,61
13		0,01					0,01
Total	8,29	31,10	2,92	35,49	18,66	3,50	99,96

Tableau A-1 : Analyse simplifiée d'une essence commerciale (en %) d'après Guibet (1997).

Lors du fonctionnement normal d'un moteur à allumage commandé, le front de flamme initié par l'étincelle se propage progressivement à l'ensemble de la chambre de combustion et la totalité de la charge est brûlée. Dans l'aérosol air-carburant, ce front de flamme se déplace à une vitesse relativement réduite (quelques mètres par seconde) et se situe à l'interface entre les gaz brûlés, à l'arrière, et les gaz frais, à l'avant. Ces derniers se retrouvent alors fortement comprimés par l'expansion des gaz brûlés. Cette compression provoque une élévation de la température des gaz frais qui, dans certains cas, peuvent s'auto-enflammer. Des points chauds se créent ainsi à l'avant du front de flamme et de nouveaux fronts de flamme apparaissent qui conduisent à des pressions locales élevées avec formation d'ondes de pression qui sont à l'origine de vibrations dont la manifestation audible est le cliquetis. Ce mauvais fonctionnement des moteurs a été mis en évidence dès leur origine. Il entraîne une perte de puissance, des vibrations et un échauffement exagéré du moteur qui peuvent provoquer, dans des conditions sévères de fonctionnement, une détérioration des soupapes, du piston et de la chambre de combustion. La figure A-2 représente l'évolution de

la pression dans le cylindre en fonction de l'angle de rotation du vilebrequin en cas de cliquetis intense.

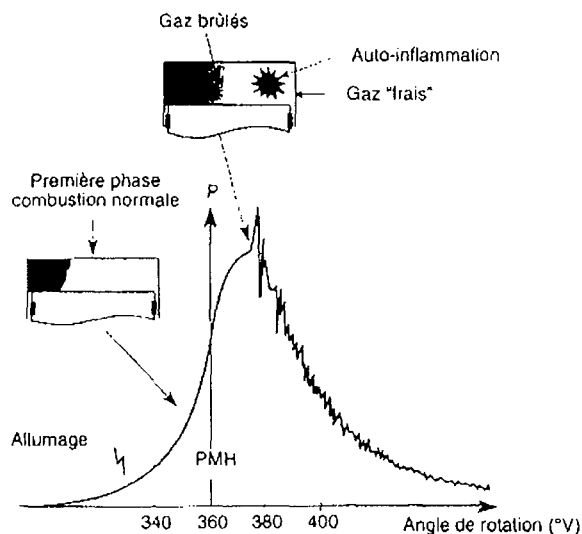


Figure A-2 : Diagramme de pression en fonction de l'angle de rotation du vilebrequin avec cliquetis intense (Guibet, 1997).

Afin de prévenir les dommages causés aux moteurs par le phénomène de cliquetis on a tenté très tôt d'établir des échelles de résistance des essences à l'auto-inflammation. Vers 1930, aux Etats-Unis, le Cooperative Fuel Research (CFR) Committee standardisa les essais de résistance au cliquetis à l'aide d'un moteur expérimental à taux de compression variable encore utilisé de nos jours pour ces tests sous le nom de « moteur CFR ». Il fut alors décidé d'utiliser une échelle relative de valeur qui exprime la résistance au cliquetis par rapport à deux hydrocarbures de référence. Ces références, qui sont toujours en vigueur, sont :

- le *n*-heptane d'indice 0,
- le 2,2,4-triméthylpentane, également appelé iso-octane, d'indice 100.

Les carburants de référence d'indice intermédiaire sont obtenus par mélange de ces deux composés. La référence d'indice d'octane 70 est ainsi un mélange en volume de 70 % d'iso-octane et de 30 % de *n*-heptane. Une première caractérisation en moteur CFR s'est appuyée sur un protocole expérimental dit « recherche » qui permet d'assigner au carburant un indice d'octane recherche (RON, Research Octane Number). Cependant, il est apparu que ce test ne permettait pas toujours une bonne prédiction du comportement des essences dans

les moteurs des véhicules. C'est pourquoi un second test a été proposé, dit « moteur », dans des conditions d'utilisation plus strictes, et qui détermine l'indice d'octane moteur (MON, Motor Octane Number).

Le mode opératoire consiste à faire varier le taux de compression du moteur jusqu'à obtenir une intensité de cliquetis standard avec l'échantillon examiné, puis à comparer cette intensité avec celle obtenue avec les carburants de référence dont les indices d'octane encadrent la valeur recherchée. Le tableau A-2 donne quelques indices d'octane RON et MON pour certains hydrocarbures purs.

Famille d'hydrocarbures	Hydrocarbures	Nombre d'atomes de carbone	Indice RON	Indice MON
Paraffines	<i>n</i> -hexane	6	24,8	26
	3-éthylpentane	7	65	69,3
Naphènes	1-méthylcyclopentane	6	91,3	80
	cyclohexane	6	83	77,2
Oléfines	1-heptène	7	54,5	50,7
Aromatiques	benzène	6	-	114,8
Dioléfines et Cyclènes	cyclohexène	6	83,9	63
	cyclohexa-1,3-diène	6	74,8	53

Tableau A-2 : Indices d'octane pour certains hydrocarbures purs (Guibet, 1997).

L'indice d'octane recherche des essences commerciales est situé entre 95 et 98, tandis que le MON est inférieur d'environ dix points. Le RON a beaucoup augmenté jusqu'aux années 1960 grâce à l'adjonction de plomb tétraéthyle et au développement de procédés de transformation dans les raffineries tel que le reformage catalytique ou les isomérisations qui ont permis de produire des composés à haut indice d'octane. L'abandon des additifs plombés et la limitation des teneurs en aromatiques ont fait stagner la valeur du RON depuis une vingtaine d'années. En outre, l'échelle a dû être extrapolée pour prendre en compte les espèces plus résistantes à l'auto-inflammation que l'iso-octane ; dans ce cas, on utilise comme référence l'iso-octane additionné de faibles quantités de plomb tétraéthyle.

I.4. Gazoles et indice de cétane

Les gazoles sont des carburants plus lourds que les essences, dont les constituants comportent entre 10 et 20 atomes de carbone. Le nombre d'espèces chimiques est plus important que dans le cas des essences. Les paraffines représentent entre 50 et 65 % des constituants en volume de ces carburants, les naphènes entre 20 et 30 % et les aromatiques de 10 à 30 % (Guibet, 1997). La caractérisation des carburants Diesel tient moins à leurs propriétés chimiques qu'aux grandeurs physiques que sont leur masse volumique, leur volatilité et leur viscosité. Ce sont en effet ces paramètres qui vont déterminer la qualité de l'injection du carburant et de la préparation du mélange auto-inflammable.

En effet, à l'inverse du moteur à allumage commandé, l'auto-inflammation est indispensable dans un moteur à allumage par compression. Le fonctionnement d'un tel moteur comprend toujours quatre phases : admission, compression, combustion et échappement. Dans un premier temps, le moteur aspire de l'air et le comprime fortement, ce qui provoque une élévation de la température. Le carburant est alors pulvérisé sous haute pression dans la chambre de combustion. Une auto-inflammation apparaît dans une ou plusieurs zones de la chambre et les gradients de pression importants qui se développent sont à l'origine du bruit caractéristique de ce type de moteur.

De la même façon qu'un indice d'octane a été défini, un indice dit « de cétane » caractérise le comportement d'auto-inflammation d'un gazole par comparaison avec deux molécules de référence, sur un moteur CFR normalisé. Ces espèces sont :

- l' α -méthyl-naphtalène, d'indice 0,
- le *n*-hexadécane, appelé usuellement cétane, d'indice 100.

Dans la pratique, les carburants de référence utilisent en fait l'heptaméthylnonane, d'indice 15, comme référence basse. Cette échelle est inversée par rapport à celle des indices d'octane : un indice de cétane élevé correspond à un indice d'octane plus bas. Les carburants Diesel commerciaux ont un indice de cétane compris entre 40 et 60. En Europe, la valeur minimum autorisée est 49.

I.5. Les polluants émis à l'échappement

On distingue principalement quatre types d'espèces polluantes : le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, les hydrocarbures imbrûlés et les particules de suies dont nous décrirons plus précisément la formation dans la partie suivante. La figure A-3 présente l'évolution de la concentration de ces polluants en fonction de la richesse du mélange.

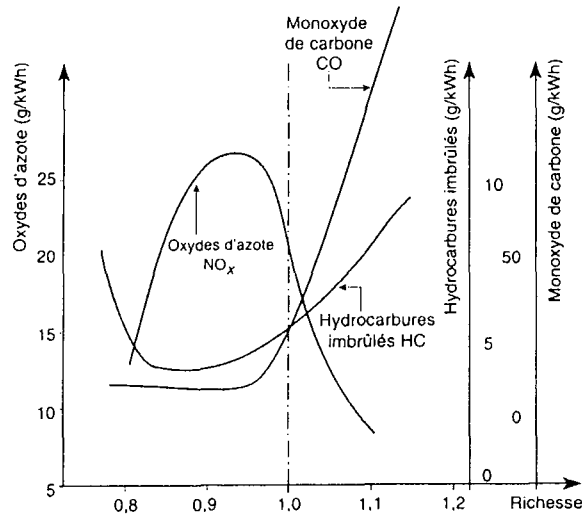


Figure A-3 : Evolution simultanée des émissions de polluants CO, NO_x et HC en fonction de la richesse dans un moteur à essence (Guibet, 1997).

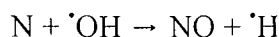
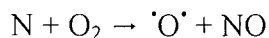
On constate sur cette figure que les oxydes d'azote se forment principalement dans les mélanges pauvres, alors que le monoxyde de carbone et les hydrocarbures imbrûlés se forment majoritairement lors de la combustion des mélanges riches.

- *Le monoxyde de carbone*

Le monoxyde de carbone est un produit intermédiaire important de l'oxydation des hydrocarbures. La quantité dégagée est fonction de la teneur en carbone dans le carburant. Théoriquement en milieu pauvre, la production de CO devrait être nulle, mais comme l'homogénéité de la richesse dans la chambre de combustion n'est pas parfaite, ceci n'est pas vérifié expérimentalement.

- *Les oxydes d'azote NO_x*

Les seuls oxydes d'azote réglementés sont le monoxyde d'azote, NO, et le dioxyde d'azote, NO₂. Le protoxyde d'azote, N₂O, n'est actuellement pas soumis aux normes antipollution. Le monoxyde est l'oxyde d'azote le plus abondamment formé. Sa principale voie de formation est la voie dite « thermique », plus connue sous le nom de « mécanisme de Zeldovitch ». Ce mécanisme contient trois réactions :



La formation « thermique » de NO croît de façon exponentielle avec la température de combustion et la concentration en oxygène. Cependant il existe deux autres voies de formation de monoxyde d'azote : la formation dite « précoce » ou « prompt NO » et la formation dite « fuel NO », dont les mécanismes ne seront pas explicités ici car ce sont des voies minoritaires.

- *Les hydrocarbures imbrûlés*

Sous ce terme générique sont regroupés les composants du carburant qui n'ont pas été consommés et les produits formés lors de l'oxydation incomplète des hydrocarbures. Ces derniers peuvent être des insaturés, des aldéhydes, des cétones, des alcools ou des acides organiques.

L'origine de l'émission de ces composés est multiple. Des phénomènes de « coincement » dans le front de flamme peuvent survenir, laissant des zones de carburant imbrûlé, mais également des phénomènes d'adsorption et de désorption dans le film d'huile dus aux variations de pression dans la chambre de combustion. L'existence de diverses zones de volumes morts dans la chambre contribue également à cette production d'hydrocarbures imbrûlés.

II. Généralités sur la formation des suies et des composés aromatiques polycycliques

Un des problèmes majeurs de la combustion des carburants classiques (essence, kérosène, gazole) est le rejet d'imbrûlés et la formation de particules de suie. Ces particules se forment aussi bien dans le cas de la combustion dans le moteur à allumage commandé à injection directe que dans les moteurs Diesel ou les moteurs d'avion. La formation de ces particules de suies, lors de la combustion incomplète du carburant dans le cylindre, est liée à la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dont le caractère cancérigène de certains n'est plus à prouver (*Bjorseth*, 1985, *Masclat*, 1986, *Benner Jr.*, 1989 et *Durant et al.*, 1996).

Dans le cas des moteurs automobiles, les problèmes de toxicité justifient les réglementations de plus en plus sévères concernant les émissions de particules de suie. Depuis 2000, la réglementation impose une limite de 0,05 grammes de particules de suie par kilomètre parcouru (en cycle urbain et péri-urbain) et elle devrait être diminuée de moitié en 2005. En ce qui concerne les moteurs Diesel, des progrès technologiques importants ont permis de réduire de façon non négligeable ces émissions de particules, en jouant simultanément sur les conditions de combustion et sur les caractéristiques du carburant. Des systèmes de post-traitement, notamment les catalyseurs d'oxydation, qui équipent aujourd'hui les véhicules neufs, ont également contribué à réduire ces émissions à l'échappement. Sur certains véhicules Diesel, les filtres à particules permettent aujourd'hui d'éliminer la quasi-totalité des suies présentes à l'échappement. Il n'en demeure pas moins que les mécanismes détaillés de formation de ces suies, lors de la combustion incomplète des hydrocarbures, est l'un des problèmes les moins bien résolus de la combustion.

Les suies sont des particules carbonées, peu hydrogénées, sphériques, de tailles variables et qui peuvent, quand leur diamètre atteint une vingtaine de nanomètres, se grouper en longues chaînes plus ou moins repliées sur elle-mêmes et difficilement oxydables. De façon générale, les suies se forment à partir de la phase gazeuse à des températures supérieures à 1250 K. Elles possèdent à leur surface des sites radicalaires qui peuvent se prêter à la réalisation de liaisons fortes. Elles sont par ailleurs capables de retenir par

adsorption des molécules ou des radicaux polyaromatiques, notamment au cours du refroidissement des fumées.

De façon générale, la vitesse de croissance des suies est rapide, après le délai d'induction que représente la zone moléculaire que nous détaillons dans les paragraphes suivants. Cette croissance varie de façon plus ou moins monotone selon la nature de l'hydrocarbure. Le mécanisme de croissance des suies résulte de la compétition entre un mécanisme de formation et un mécanisme de destruction. On peut envisager deux voies réactionnelles permettant d'expliquer la croissance des suies : l'une à partir de petites molécules fortement insaturées provenant de la dégradation des réactifs, et l'autre par un dépôt de molécules de masses molaires plus importantes, comportant des cycles aromatiques (HAP).

La formation de ces particules semble être due à un manque d'oxygène localisé et de ce fait leur quantité augmente avec la richesse du mélange combustible. Ainsi, l'ajout d'oxygène au mélange gazeux de départ a pour effet, même à de faibles richesses, de diminuer la formation de suie de façon très significative. D'autre part, l'ajout d'oxygène a tendance à déplacer la température optimale de formation des suies vers les plus basses températures, pour tous les hydrocarbures étudiés.

La conversion d'une molécule d'hydrocarbure contenant quelques atomes de carbone en un matériau carboné en contenant des millions est un processus extrêmement complexe. Il s'agit d'une sorte de transition entre la phase gazeuse et la phase solide, où la phase solide n'a pas une structure physique et chimique unique. D'un point de vue fondamental, de nombreuses recherches ont été entreprises pour obtenir une connaissance détaillée des différents processus qui permettent de passer des molécules d'hydrocarbures aux particules de suies comme nous le détaillerons dans les paragraphes suivants. Cependant, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de modèle qui soit capable de prédire fidèlement ce phénomène dans un large domaine de conditions expérimentales et encore moins d'expliquer la structure des particules obtenues en fonction des conditions de formation dans un moteur.

Comme le présente la figure A-4, on peut distinguer trois phases dans la formation des suies : une phase moléculaire où se forment les HAP, une phase de polymérisation des HAP

et une phase particulaire. Les limites de ces trois zones ne sont pas parfaitement définies, c'est pourquoi la figure A-4 les présente se chevauchant.

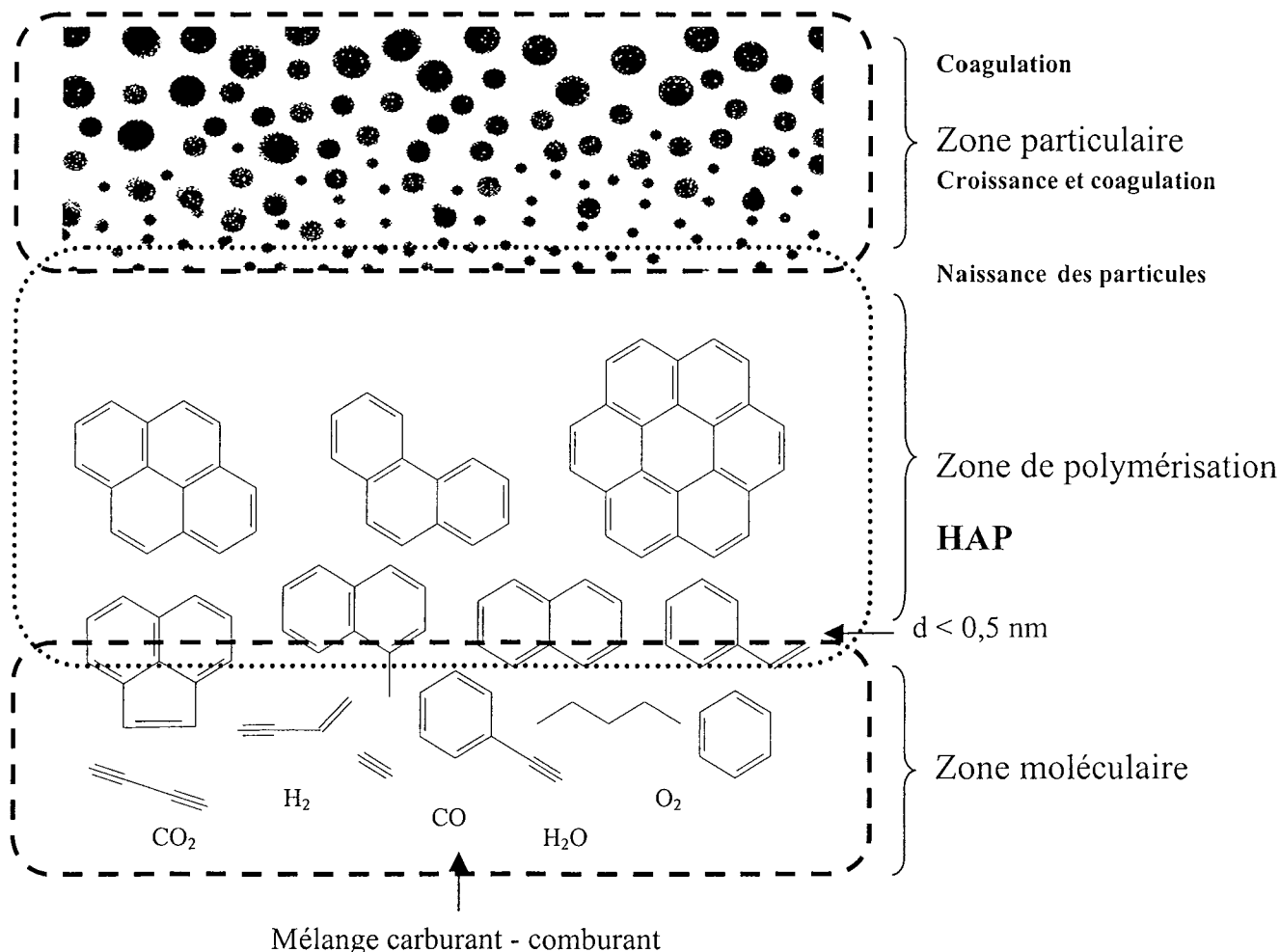
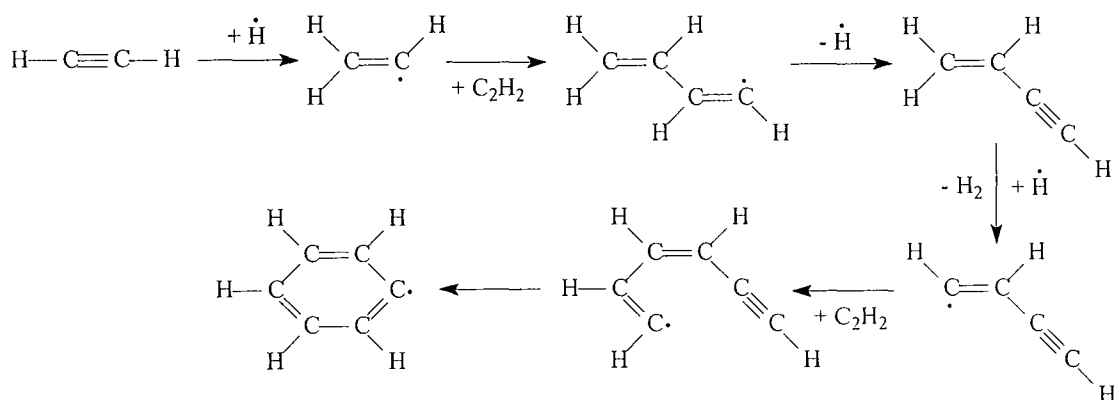


Figure A-4 : Schéma du principe de formation des suies (Pitz, 2003).

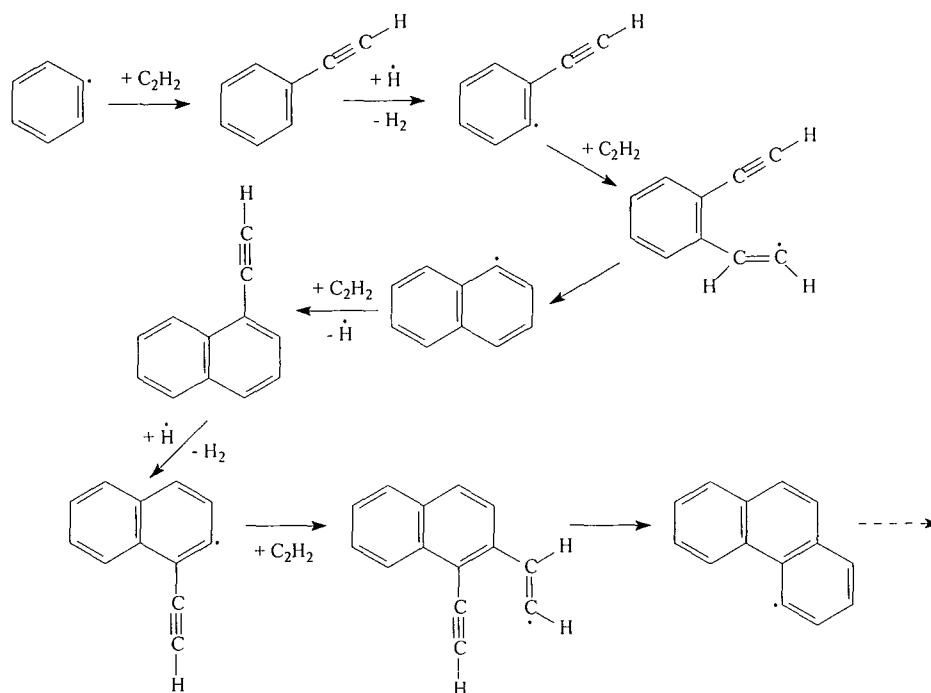
II.1. Phase moléculaire

Il est courant de considérer que cette première phase est une phase de croissance purement chimique. La taille des précurseurs aromatiques augmente par des successions de réactions chimiques ; un schéma réactionnel basé sur la formation de radicaux à partir de molécules aromatiques a été indépendamment proposé par *Bockhorn et al.* (1983) dans une étude de flamme de prémélange d'hydrocarbure et d'oxygène et par *Frenklach et al.* (1984) dans une étude de pyrolyse de l'acétylène en tube à onde de choc. Ces radicaux se formeraient par des arrachages d'atomes d'hydrogène suivis d'additions de la molécule d'acétylène (mécanisme HACA) : la molécule d'acétylène jouerait donc un rôle important dans les

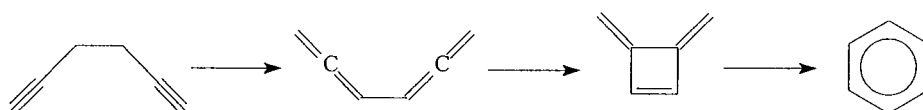
réactions de croissance des hydrocarbures aromatiques polycycliques. De plus, *Takahashi et Glassman* (1984) ont montré que, dans des conditions de prémélange et de richesse élevée, tous les hydrocarbures conduisent par décomposition à des quantités importantes d'acétylène. Ces résultats ont été corroborés par *Harris et Weiner* (1983 et 1984) par des études sur l'éthylène et le toluène. La voie de formation du benzène proposée par *Frenklach et al.* (1984) est la suivante :



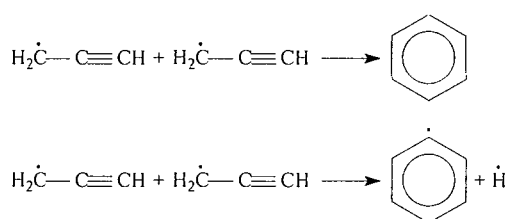
Une autre voie, envisagée par ces auteurs pour la formation des premiers noyaux aromatiques, passe par le diacétylène. La formation de composés polycycliques s'effectue itérativement comme le décrit le schéma suivant :



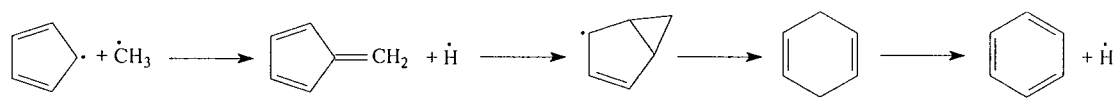
D'autres voies de formations des premiers cycles aromatiques sont également envisagées. *Stein et al.* (1990) et *Golovitchev et Chomiak* (2000) proposent une voie à partir des polyynes (composés comportant plusieurs triples liaisons) détaillée par le schéma suivant (*Stein et al.*, 1990) :



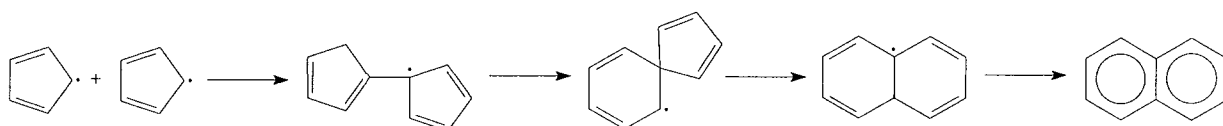
Plus généralement, la théorie des radicaux stabilisés par résonance et formés à partir de petites molécules fortement insaturées (propadiène, propyne, cyclopentadiène...) constitue également une voie de formation des premiers noyaux benzéniques. *Miller et Melius* (1992) suggèrent une voie de formation du benzène et du radical phényle par recombinaison de deux radicaux propargyles.



Melius et al. (1996) envisagent une formation du benzène par la recombinaison d'un radical cyclopentadiényle (C_5H_5) et d'un radical méthyle, en passant par la formation de fulvène. Le chemin réactionnel proposé par ces auteurs est complexe ; le schéma ci-dessous le reprend brièvement.



Melius et al. (1996) présentent également une voie de formation du naphthalène par la recombinaison de deux radicaux cyclopentadiényles. Le schéma réactionnel est résumé ci-dessous :



De nombreuses équipes ont étudié les voies de formation des noyaux aromatiques et des HAP essentiellement en flamme laminaire de prémélange. Il apparaît que la compréhension de la formation des suies passe par une meilleure connaissance des réactions impliquant ces précurseurs de suies. Les principaux hydrocarbures étudiés et les conditions expérimentales (réacteur, richesse, pression...) sont rassemblés dans le tableau A-3 ; mais ce tableau n'est en aucun cas une liste exhaustive des études sur le sujet.

Hydrocarbure étudié	Conditions expérimentales	Référence
benzène/O ₂ /Ar	flamme de prémélange $\phi = 2,4 / 5,33$ kPa	<i>Bittner et Howard (1981)</i>
buta-1,3-diène/O ₂ /Ar	flamme de prémélange $\phi = 2,4 / 2,67$ kPa	<i>Cole et al. (1984)</i>
dérivés chlorés du méthane	pyrolyse en tube à onde de choc 1300 - 3000 K / 0,04 - 0,36 MPa	<i>Frenklach et al. (1986)</i>
acétylène/O ₂ /Ar	flamme de prémélange $\phi = 2,4 / 2,63$ kPa	<i>Westmoreland et al. (1986)</i>
acétylène/O ₂ /Ar	flamme de prémélange $\phi = 2,76 / 11,84$ kPa	<i>Bockhorn et al. (1986)</i>
éthylène/O ₂ /Ar	flamme de prémélange $\phi = 2,76$ pression atmosphérique	<i>Harris et al. (1988)</i>
acétylène/O ₂ /Ar	flamme de prémélange $\phi = 2,5 / 2,67$ kPa	<i>Bastin et al. (1988)</i>
éthylène/air	flamme de prémélange C/O = 0,72 / 0,1 - 1,0 MPa	<i>Bönig et al. (1990)</i>
méthane, éthane, propane /O ₂ /Ar	flamme de prémélange $\phi = 2,5$ pression atmosphérique	<i>Senkan et Castaldi (1996)</i>
éthylène/O ₂ /Ar	flamme de prémélange $\phi = 3,06$ pression atmosphérique	<i>Castaldi et al. (1996)</i>
propane/O ₂ /Ar	flamme de prémélange $\phi = 2,6$ pression atmosphérique	<i>Marinov et al. (1997)</i>
<i>n</i> -heptane et iso-octane O ₂ /Ar	flamme de prémélange $\phi = 1,5-2,24$ (<i>n</i> -heptane) $\phi = 1,5-2,16$ (iso-octane) pression atmosphérique	<i>El-Bakali et al. (1997)</i>
<i>n</i> -heptane, carburant Diesel /air	cylindre de moteur Air/Fuel = 80 et Air/Fuel = 40 2000 tr/min	<i>Violi et al. (2000)</i>
éthylène/air	flamme de prémélange C/O = 0,37 - 0,92	<i>D'Alessio et al. (2000)</i>
méthane et <i>n</i> -heptane	réacteur ouvert tubulaire T = 1430 K pression atmosphérique	<i>Roesler et Auphan de Tessan (2000)</i>
<i>n</i> -heptane/O ₂ /Ar	flamme de prémélange C/O = 0,63 - 0,67 Pression atmosphérique	<i>Inal et Senkan (2002)</i>

Tableau A-3 : Etude bibliographique non exhaustive des travaux expérimentaux sur la formation des suies dans la zone moléculaire.

Certains modèles tentent de reproduire la formation des suies à partir de cette seule zone moléculaire par des mécanismes de pure cinétique chimique. Or, du fait de cette croissance chimique, les espèces formées acquièrent rapidement les propriétés d'une phase condensée, comme le suggèrent de récentes études (*Dobbins et al.*, 1998, *Violi et al.*, 2001). C'est pourquoi un tel modèle de croissance strictement chimique ne permet d'obtenir qu'un ordre de grandeur de la concentration des suies, sans fournir de renseignements précis quant à la taille des particules. Il est nécessaire d'introduire des conditions de coagulation entre les particules, et ce dès l'agglomération des premières espèces aromatiques (on se situe alors à la limite entre la zone moléculaire et la zone de polymérisation) pour obtenir un ordre de grandeur correct sur la taille des particules de suie (*Frenklach et al.*, 1990).

Ces modèles ont toutefois permis de mettre en évidence la corrélation entre la concentration des précurseurs et la quantité de suies formée. Parmi les plus importants, citons *Miller et Melius* (1992) pour la combustion de l'acétylène, *Mauss et Bockhorn* (1995) pour l'éthylène, *Marinov et al.* (1997) pour le propane, *Wang et Frenklach* (1997) pour l'éthylène et l'acétylène et *Richter et al.* (1999) pour le benzène. Cependant, ces mécanismes de formation nécessitent encore des validations. Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié, en flamme laminaire de prémélange, un précurseur insaturé comme le propadiène ainsi que la formation des composés aromatiques à basse température à partir de précurseurs de suies comme le cyclohexène.

II.2. Phase de polymérisation

Après la phase moléculaire, on observe une phase dite de polymérisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Cette phase est également appelée phase de nucléation, car elle voit apparaître les premiers agglomérats qui formeront les noyaux des suies. Au début de cette étape, les molécules peuvent toujours être distinguées mais leur comportement ne doit plus être considéré comme purement chimique. En effet, leur taille augmente rapidement, passant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. La modélisation de cette deuxième phase nécessite l'emploi de méthodes statistiques telles que la combinaison de la cinétique basée sur des algorithmes de type Monte-Carlo et de la dynamique moléculaire (KMC-MD) (*Violi et al.*, 2002). Ces modèles hybrides utilisent les paramètres obtenus par les modèles moléculaires de simulation de formation et de croissance

des suies sous différentes conditions de température. Ces méthodes sont très sensibles et réclament en conséquence une grande précision sur les paramètres. Un autre problème est la taille des systèmes qui doivent comprendre à la fois des mécanismes chimiques réalistes et des simulations de dynamique moléculaire : les ordinateurs dédiés à ces nouvelles méthodes sont parmi les plus puissants.

II.3. Phase particulaire

Cette troisième phase du processus de formation est une période d'agglomération et de croissance des noyaux précédemment formés. Cette croissance s'effectue par coagulation ou par réactions de surface. Les particules formées peuvent être considérées comme sphériques. Au-delà de cette période la fraction volumique des suies reste pratiquement constante. L'agglomération des particules aboutit à des chaînes constituées d'assemblages d'éléments de base quasi-sphériques. La formation de ces chaînes de particules a lieu essentiellement pendant la période de refroidissement des gaz. Cette partie peut également être traitée par des méthodes de cinétique stochastique et de dynamique moléculaire, avec comme données d'entrée, les résultats des deux étapes précédentes. Cependant, aucune étude approfondie n'a pour l'instant permis de modéliser cette zone du fait de la limitation des ressources informatiques. Néanmoins des études expérimentales sont menées grâce à la microscopie électronique (*Yazicioglu et al.*, 2001) ou la microscopie à force atomique (*Barone et al.*, 2003) qui permettent de caractériser et quantifier les suies.

En résumé, des trois zones présentées (cf. figure A-4), la zone de polymérisation est la moins connue. Elle reste pour l'instant difficilement accessible aux calculs informatiques et il est très délicat d'y accéder expérimentalement. Il n'y a jusqu'à présent eu aucune tentative de validation des mécanismes. La zone moléculaire suit un régime de cinétique chimique accessible aux modélisations et expérimentations et la zone des suies à proprement parler suit un régime particulaire, pour lequel la caractérisation des particules est possible par microscopie électronique.

III. Mécanisme d'oxydation des hydrocarbures

III.1. Mécanisme d'oxydation des alcanes

Nous détaillons ici le mécanisme d'oxydation des alcanes, désormais bien connu, car il est à la base du mécanisme d'oxydation des alcènes. En effet, les alcènes réagissent suivant les mêmes processus que les alcanes, auxquels il faut ajouter un certain nombre de réactions qui leur sont propres et que nous détaillerons dans le paragraphe III-2.

Dans le schéma général de l'oxydation des alcanes, on peut distinguer deux parties selon le domaine de température. On considère généralement que le mécanisme de basse température s'applique au-dessous de 800 K, tandis que le domaine de validité de 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 a priori. Le mécanisme d'oxydation des alcanes peut donc s'écrire comme une combinaison des deux modèles. La figure A-5 représente l'oxydation des radicaux alkyles, tant à basse qu'à haute température.

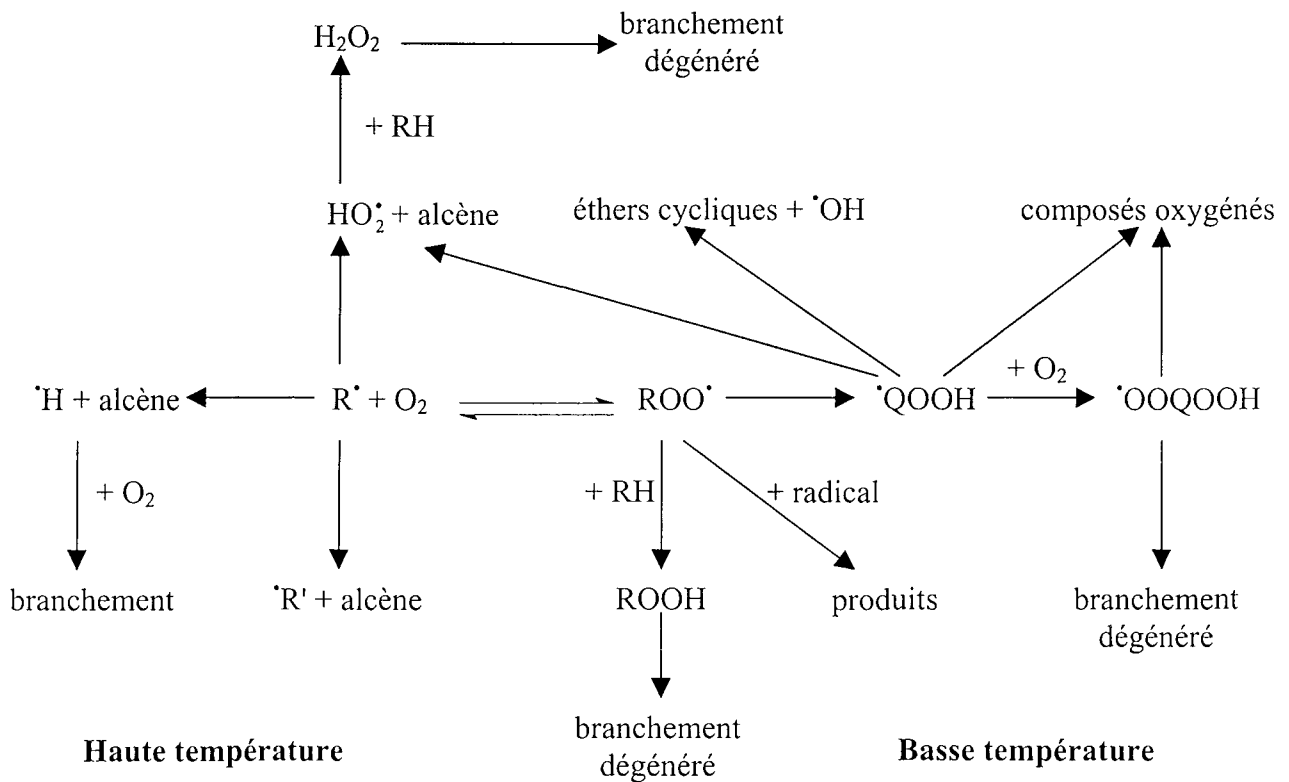
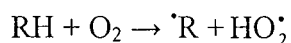


Figure A-5 : Oxydation des radicaux alkyles à haute et basse température.

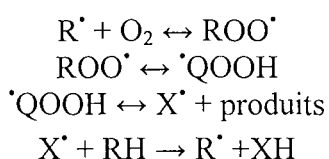
Le processus d'amorçage généralement reconnu aux basses températures est l'arrachage d'un atome d'hydrogène de la molécule d'hydrocarbure par une molécule de dioxygène pour former un radical alkyle et un radical hydroperoxyde :



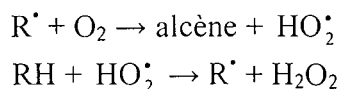
La nature exacte de cette réaction reste cependant discutée. Sa sensibilité à la nature et à l'étendue relative des parois a conduit par exemple *Benson et Nangia* (1979) à penser que l'amorçage pourrait se faire plutôt par des processus hétérogènes que dans la phase gazeuse.

Le schéma de basse température, élaboré par *Fish* (1968a) 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 trois processus de propagation concurrents :

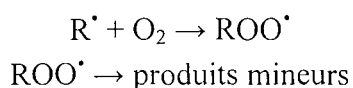
- La molécule O_2 peut s'additionner sur le radical alkyle pour donner un radical peroxyalkyle (*Fish*, 1968b). Ce radical, selon sa taille et sa structure, peut s'isomériser par transfert d'un atome d'hydrogène du groupement alkyle à l'atome d'oxygène qui porte un électron célibataire. Le nouveau radical formé est un radical hydroperoxyalkyle. Ce radical se décompose en espèces moléculaires et en de nouveaux radicaux. Le mécanisme présenté ci-dessous résume le mécanisme d'oxydation des alcanes à basse température selon ce modèle.



- Une deuxième voie conduit à la formation de l'alcène conjugué ; l'oxydation de cet alcène contribue ainsi pour une part non négligeable à la formation des produits oxygénés.



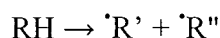
- Enfin, les produits minoritaires sont formés de façon hétérogène à la paroi du réacteur à partir des radicaux peroxyalkyles par le mécanisme suivant :



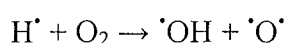
Une réaction de branchement conduit à partir d'un radical, à la formation de deux voire trois radicaux, contribuant à l'augmentation de la réactivité globale du système, pouvant aller jusqu'à l'auto-inflammation. Sur la figure A-5, ROOH est un agent de branchements dit « dégénéré » et $\cdot\text{OOQOOH}$ conduit à des agents de branchement dégénéré. En effet, leur formation donne lieu à des ramifications dites dégénérées car il s'écoule un certain laps de temps entre le moment où naît l'agent de branchement et le moment où il engendre des chaînes secondaires. Les agents de branchement s'accumulent progressivement dans le milieu réactionnel lorsque la réaction primaire progresse, de sorte que les vitesses d'amorçages secondaires augmentent, elles aussi, avec la durée de la réaction, conférant à celle-ci une allure auto-accélérée. Toutes ces espèces porteuses d'une ou plusieurs fonctions hydroperoxydes réagissent par rupture de la liaison O–OH suivie de la décomposition des radicaux formés en espèces de petite taille.

Le mécanisme de basse température a cependant des limites. En effet, la réaction d'addition du radical alkyle sur l'oxygène est réversible. A haute température, l'équilibre thermodynamique de cette réaction se déplace, si bien qu'au-delà de 800 K, le mécanisme d'oxydation proposé à basse température ne peut plus s'appliquer. La concentration des radicaux peroxydes $\text{ROO}\cdot$ n'est plus suffisante pour qu'un tel schéma réactionnel puisse rendre compte de la consommation du réactif. Un nouveau 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).

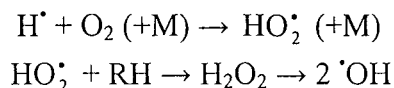
Le processus d'amorçage à haute température est la réaction de rupture unimoléculaire du réactif :



Dans ce modèle de haute température, les radicaux alkyles issus du réactif se décomposent en alcènes et en petits radicaux tels que $\cdot\text{H}$ et $\cdot\text{CH}_3$, par rupture de la liaison entre deux atomes de carbone ou entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène. *Pitz et Westbrook* considèrent que le radical méthyle, peu réactif, participe plutôt aux processus de terminaison, tandis que $\cdot\text{H}$ participe à de nombreuses étapes de propagation et de branchement. L'atome d'hydrogène peut, en effet, réagir avec l'oxygène par la réaction de branchement vrai qui produit les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$:



L'addition de $\cdot\text{H}$ sur la molécule de dioxygène produit le radical hydroperoxyle qui, par transfert d'un atome d'hydrogène avec le réactif, forme l'agent de branchement dégénéré H_2O_2 . Ce corps se décompose rapidement en deux radicaux $\cdot\text{OH}$ pour des températures supérieures à 800 K.



Le schéma général de l'oxydation des alcanes est ainsi posé. Les différents processus élémentaires mis en œuvre dans les séquences de propagation et de terminaison seront vus en détail lors de la description des mécanismes dans le chapitre C. Il s'agit des types de réaction suivants :

- Addition des radicaux $\text{R}\cdot$ et $\cdot\text{QOOH}$ sur l'oxygène,
- Isomérisation des radicaux $\cdot\text{R}$, $\text{ROO}\cdot$, $\cdot\text{QOOH}$ et $\cdot\text{OOQOOH}$,
- Décomposition des radicaux $\cdot\text{R}$ et $\cdot\text{QOOH}$,
- Oxydation des radicaux $\cdot\text{R}$,
- Décomposition des radicaux $\cdot\text{QOOH}$ en éthers cycliques,
- Arrachage d'un atome d'hydrogène du réactif (métathèse),
- Recombinaison et dismutation de radicaux.

III.2. Mécanismes d'oxydation des alcènes et des cyclanes

D'après les travaux de *Walker et Morley* (1997), *Heyberger* (2002) propose un schéma général d'oxydation des alcènes (figure A-6) et des cyclanes (figure A-7). Dans le cas des alcènes, la présence de la double liaison leur confère un comportement spécifique. En effet, ils vont essentiellement réagir par addition des radicaux sur la double liaison et par métathèse des atomes d'hydrogène allyliques. Dans les figures A-6 et A-7, $\cdot\text{X}$ est un radical susceptible de réagir par métathèse et $\cdot\text{Y}$ est un radical allylique (stabilisé par résonance). A partir du réactif (alcène), les flèches en pointillées représentent les métathèses et les flèches en traits pleins les additions.

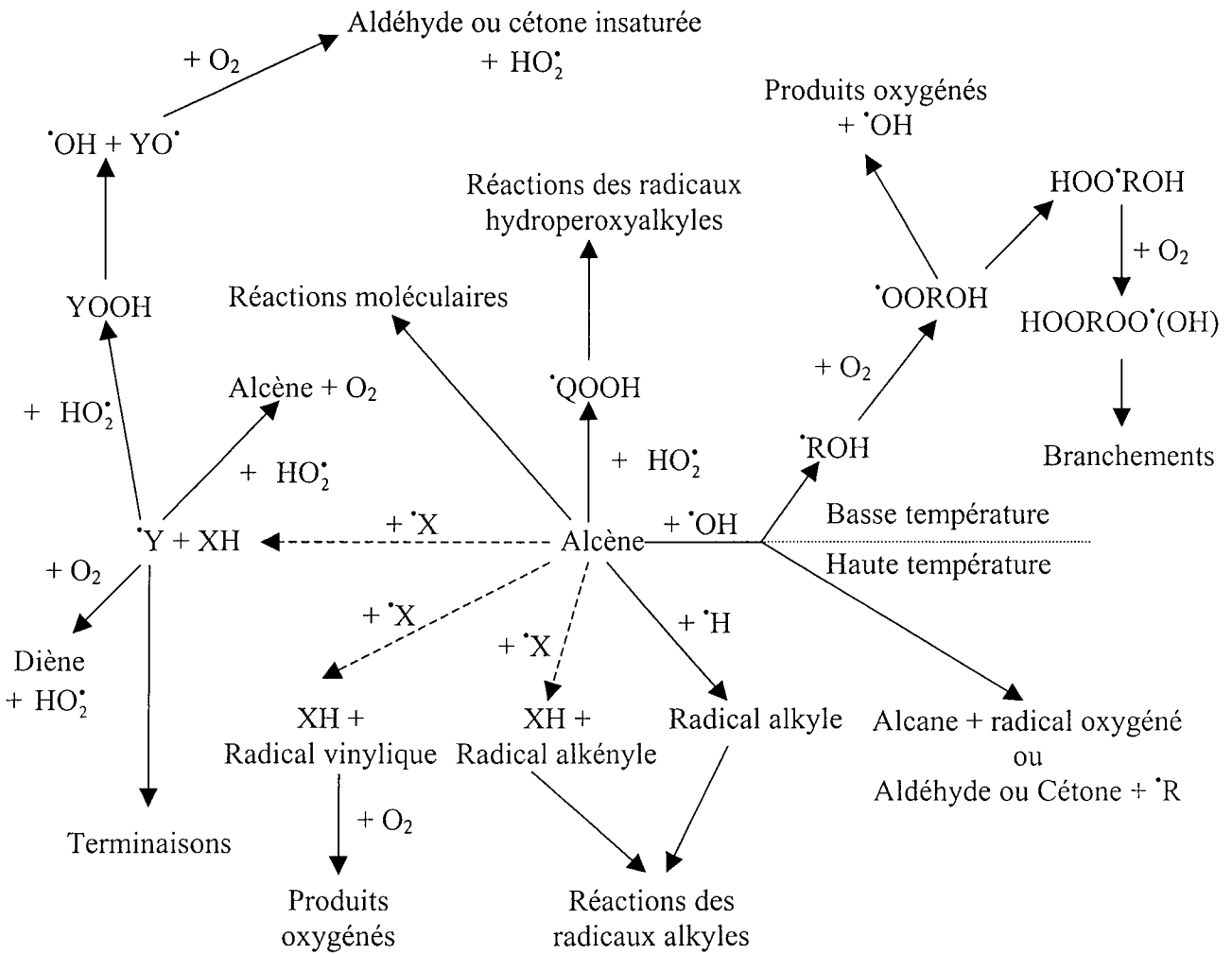


Figure A-6 : Oxydations des alcènes.

A propos des cyclanes, le schéma général d'oxydation est déduit des travaux de Walker et Morley (1997) qui ont étudié les voies réactionnelles d'oxydation du cyclohexane et du cyclopentane. La figure A-7 rassemble les voies étudiées quant à l'oxydation des radicaux cycloalkyles.

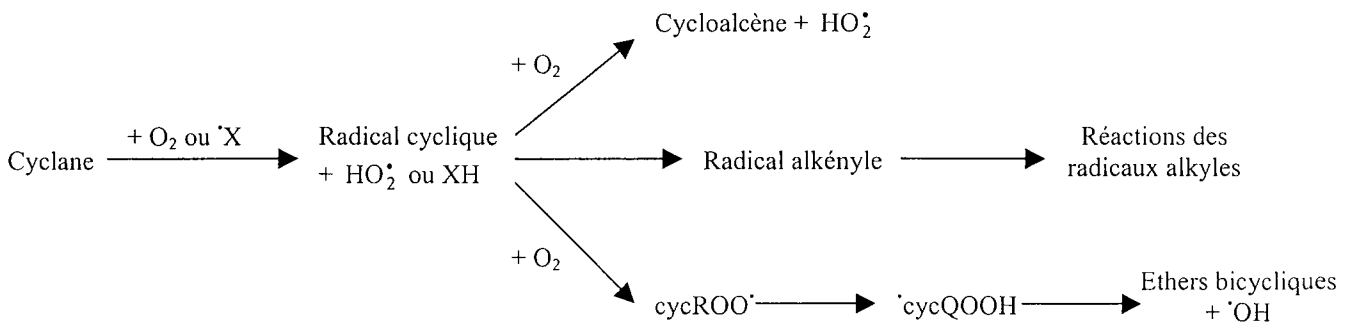


Figure A-7 : Oxydation des cyclanes.

On peut ensuite envisager de superposer ces deux schémas afin de décrire l'oxydation d'un alcène cyclique comme le cyclohexène. Tant que le cycle reste formé, les deux carbones en position alkylique réagissent comme les carbones des cyclanes, les quatre autres (positions allylique et vinylique) suivent les réactions typiques des alcènes. Une fois le cycle rompu, les deux premiers atomes de carbone cités deviennent alkényles et adoptent le comportement des alcanes, les autres se comportent toujours comme des alcènes.

IV. Etude bibliographique de la combustion du cyclohexène et du propadiène

L'objet de cette partie est de présenter une liste des principaux travaux expérimentaux et des modèles cinétiques proposés dans la littérature pour la pyrolyse et l'oxydation du cyclohexène et du propadiène. Nous pouvons déjà noter que peu de travaux concernent l'oxydation du cyclohexène en phase gazeuse. La majorité des études traite en effet de la pyrolyse de cette molécule ou bien de son oxydation en phase liquide. Le propadiène a, quant à lui, été étudié dans des conditions plus variées, y compris en flamme laminaire de prémélange.

IV.1. Travaux sur le cyclohexène

IV.1.1. Etudes en pyrolyse

Nous avons recensé plusieurs études relatives à la pyrolyse du cyclohexène dans la littérature. La majorité d'entre elles concerne la décyclisation de la molécule en buta-1,3-diène et en éthylène, connue sous le nom de réaction rétro Diels-Alder. Toutes ces études se situent sur un domaine de température allant de 700 à 2000 K et sont en très bon accord les unes avec les autres.

La plus ancienne étude est celle de *Küchler et al.* (1939). Les auteurs ont utilisé un réacteur fermé et ont suivi la réaction par des mesures de pression et des analyses de produits entre 760 et 840 K. Parmi les produits formés, ils n'avaient pas identifié le cyclohexa-1,3-diène et ont donc émis l'hypothèse que seuls le butadiène et l'éthylène étaient issus de réactions primaires : les autres produits étant le résultat de réactions secondaires. Ces

auteurs proposent également une valeur de la constante de vitesse de la réaction rétro Diels-Alder.

Smith et Gordon (1961) se sont attachés à montrer qu'il existe plusieurs voies concurrentes lors de la pyrolyse du cyclohexène. La plus importante d'entre elles reste la réaction rétro Diels-Alder, mais une autre réaction intramoléculaire, la déshydrogénation du cyclohexène conduisant au cyclohexa-1,3-diène sans passer par un intermédiaire radicalaire, semble être non négligeable. Ces expériences ont été menées en réacteur fermé, sur un domaine de température compris entre 700 et 810 K à partir d'un mélange de cyclohexène et de deutérium moléculaire (D_2) afin de vérifier le caractère intramoléculaire de ces réactions.

Uchiyama et al. (1964) se sont également intéressés à la décyclisation du cyclohexène en butadiène et en éthylène. Cette étude a été réalisée à pression atmosphérique, en réacteur ouvert, sur un domaine de température intermédiaire aux précédents, allant de 815 à 900 K. La constante de vitesse proposée pour cette réaction est en très bon accord avec celle de *Smith et Gordon* (1961) et cohérente avec les valeurs proposées pour la réaction inverse (*Rowley et Steiner*, 1951).

Tsang (1965, 1970) est le premier à avoir étudié la pyrolyse du cyclohexène en tube à onde de choc. Diverses techniques d'analyse ont ensuite été utilisées comme l'absorption UV à 253 nm par *Hidaka et al.* (1984) qui permet de suivre l'évolution de la concentration des produits. En outre, cette équipe fait état d'une rupture de pente sur la vitesse de la réaction rétro Diels-Alder pour des températures supérieures à 1300 K. *Kiefer et al.* (1987) ont, quant à eux, utilisé le densimètre par laser schlieren et l'absorption d'une émission de laser pulsé (PLFA) pour apporter un éclaircissement sur cette rupture de pente observée également par *Barnard et Parrot* (1976) dans les limites supérieures de leur domaine d'étude. Selon *Kiefer et al.*, cette rupture serait due au fait que les auteurs n'ont pas tenu compte de la baisse de température (~ 60 K) pendant la dissociation, due à l'endothermicité de la réaction de pyrolyse : cet effet est d'autant plus important que la conversion est élevée. Ceci expliquerait donc que les constantes de vitesse annoncées soient anormalement faibles au-dessus de 1300 K. Par ailleurs, la précision de la méthode du laser schlieren a permis à *Kiefer et al.* de mettre en évidence un effet de fall-off important pour les très hautes températures (> 1500 K).

Enfin, *Lewis et al.* (1984) ont étudié l'influence du trichlorure de bore sur les vitesses de réaction de diverses molécules cycliques dont le cyclohexène en réacteur fermé et en tube à onde de choc. Le domaine de température de l'étude va de 710 à 1190 K et les produits identifiés sont le butadiène et l'éthylène. Outre le fait que les auteurs n'ont pas observé d'effet catalytique de BCl_3 sur la réaction de décomposition du cyclohexène, ils proposent une valeur pour la constante de vitesse de la réaction rétro Diels-Alder en bon accord avec les études précédentes.

IV.1.2. Travaux expérimentaux en oxydation

Une des premières équipes à avoir étudié l'oxydation du cyclohexène en phase liquide est celle de *Shafikov et al.* (1975) qui a proposé une constante de vitesse pour la formation des deux radicaux produits par la réaction d'amorçage bimoléculaire entre le dioxygène et les molécules de *n*-heptane, de toluène et de cyclohexène ($\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$). Cette étude a été réalisée en réacteur fermé, sous haute pression (15 - 30 atm) et sur un domaine de température allant de 373 à 413 K.

Un autre travail en phase liquide a été mené par *Mahajani et al.* (1998), en réacteur fermé, à basse température (343-393 K) et sous une pression maintenue à 4 atm. Cette étude fait état des voies d'oxydation typiques du domaine de basse température et propose des chemins réactionnels menant à des composés tels que le cyclohexa-1,3-diène, le cyclohexanol, la cyclohexanone ou le 7-oxabicyclo[4,1,0]heptane. Les auteurs ont également étudié les effets catalytiques possibles dans le but d'améliorer les rendements industriels de production du cyclohexanol ou du cyclohexadiène qui trouvent leurs applications dans les industries du plastique et de la parfumerie.

Enfin, il est important de mentionner le travail réalisé par une équipe de l'université de Lille (*Lemaire et al.*, 2001) mettant en évidence la formation du benzène pendant l'oxydation en phase gazeuse du cyclohexane, du cyclohexène et du cyclohexa-1,3-diène. Cette étude a été menée en machine à compression rapide, sur un domaine de température allant de 600 à 900 K et un domaine de pression allant de 0,7 à 1,4 MPa. Les auteurs ont reporté les délais d'auto-inflammation en fonction de la température pour un mélange stœchiométrique et ont identifié des produits oxygénés comme la cyclohex-2-énone, les époxydes du cyclohexène et

du cyclohexane, mais aussi des aldéhydes doublement insaturés et bien sûr le cyclohexa-1,3-diène et le benzène. Ils ont également mis en évidence la présence d'une zone de coefficient négatif de température pour le cyclohexène et proposé un mécanisme réactionnel capable de reproduire leur résultats expérimentaux (*Lemaire*, 2001 et *Ribaucour et al.*, 2002). Cependant, ce mécanisme ne prend en compte que les réactions du radical cyclohexényle allylique, négligeant ainsi les nombreuses réactions du radical cyclohexényle alkylique.

IV.2. Travaux sur le propadiène

Le propadiène, le propyne et les radicaux qui en dérivent directement, le propargyle (C_3H_3) et l'allyle (C_3H_5), sont des composés qui ont été étudiés par plusieurs équipes et dans différents types de réacteurs. La plupart de ces travaux se sont attachés à montrer l'importance des réactions de ces composés pour expliquer la formation du benzène lors des réactions de combustion.

IV.2.1. Etudes en pyrolyse

Une des premières équipes à avoir étudié la dissociation de l'allène est celle de *Collin et Lossing* (1957) qui a obtenu une valeur de l'enthalpie de formation du radical propargyle. *Lifshitz et al.* (1975) ont proposé une étude concernant l'isomérisation de l'allène en propyne en tube à onde de choc à partir de ces composés deutérés. Cette même équipe (*Lifshitz et al.*, 1976) a également étudié la pyrolyse de l'allène et du propyne en tube à onde de choc sur un domaine de température compris entre 1040 et 1470 K, pour une pression derrière l'onde de choc réfléchie allant de 1,2 à 6 atm, et ont observé des produits majoritaires tels que le méthane, l'acétylène, l'éthylène et l'éthane par prélèvements en fond de tube et analyses en chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme. Ce travail a permis aux auteurs de montrer que le méthane était formé beaucoup plus vite à partir du propyne qu'à partir de l'allène, mais qu'en revanche la formation d'éthylène était bien plus rapide à partir de l'allène.

Kakumoto et al. (1987) ont également proposé une étude consacrée à l'isomérisation de l'allène en propyne en tube à onde de choc. Leur domaine d'étude se situe entre 1300 et

2100 K et la technique de mesure utilisée est l'émission infra rouge. La constante de vitesse de l'isomérisation de l'allène en propyne est mesurée dans la région de fall-off alors que la constante de vitesse de la réaction inverse (propyne \rightarrow allène) est déterminée grâce à la constante d'équilibre. Les auteurs confirment que cette isomérisation se fait via une série de réactions passant par le cyclopropène comme l'avait suggéré *Honjou et al.* (1984).

L'étude de *Wu et Kern* (1987) en tube à onde de choc se situe sur un domaine de température allant de 1300 à 2000 K, pour un domaine de pression allant de 0,2 à 0,5 atm. Les auteurs présentent des profils d'espèces en fonction du temps obtenus par spectrométrie de masse à temps de vol (TOF) à partir de mélanges contenant 4,3 % d'allène dilués dans du néon, faisant ainsi apparaître des produits majoritaires comme l'acétylène, le vinylacétylène, le méthane et le benzène. Ils proposent enfin un mécanisme qui reproduit de façon satisfaisante leurs résultats.

Karni et al. (1988) se sont attachés à déterminer les constantes d'isomérisation entre le propyne et l'allène via le cyclopropène. Cette étude a été menée en tube à onde de choc sur un domaine de température allant de 800 à 1200 K. Le rapport [propyne]/[allène] a ainsi pu être mesuré pour différentes valeurs de température et de pression. Ce travail est complété par une partie théorique comprenant les calculs *ab initio* des énergies de liaison et des fréquences vibrationnelles de deux états de transition : les constantes de vitesse ont ensuite été calculées par la méthode RRKM et comparées aux résultats expérimentaux. La théorie et les expériences sont en très bon accord.

L'équipe d'*Hidaka et al.* (1989) a également suivi la décomposition thermique de l'allène et du propyne en tube à onde de choc entre 1200 et 1570 K et des pressions allant de 1,7 à 2,6 atm. Les techniques d'analyse utilisées sont la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie infra rouge, ce qui a permis aux auteurs d'identifier l'acétylène, le benzène et le méthane comme étant les produits majoritaires, exception faite de l'isomère de la molécule de départ. Cette équipe suggère également que, pour des températures inférieures à 1300 K, la réaction d'isomérisation est plus rapide et plus importante que la décomposition. De nouvelles constantes de vitesse ont été évaluées permettant au mécanisme réactionnel de reproduire correctement les résultats expérimentaux.

Notons enfin les travaux de *Kiefer et al.* (1997) qui ont utilisé deux techniques complémentaires en tube à onde de choc : le densimètre par laser schlieren (LS) et le spectromètre de masse à temps de vol (TOF). Les travaux expérimentaux avec le densimètre ont été menés entre 1800 et 2500 K et une pression comprise entre 6,58 et 85,53 kPa, alors que les expériences avec la spectrométrie de masse ont eu lieu entre 1770 et 2081 K. Cette équipe a évalué l'importance de la déshydrogénation moléculaire dans les réactions de l'allène et du propyne et a proposé des intermédiaires réactionnels pour les voies de formation du benzène à partir de deux radicaux C_3H_3 et pour l'isomérisation entre l'allène et le propyne.

IV.2.2. Travaux expérimentaux en oxydation

L'oxydation de l'allène a été étudiée par *Dagaut et al.* (1990) en réacteur parfaitement agité (RPA) sous pression atmosphérique, pour des températures allant de 1030 à 1070 K et des richesses comprises entre 0,2 et 2. Les profils de concentrations, obtenus par chromatographie en phase gazeuse (FID), des espèces moléculaires telles que CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆, p-C₃H₄, a-C₃H₄ et C₆H₆ ont été mesurés. Le mécanisme réactionnel proposé reproduit assez correctement les résultats expérimentaux en RPA et a également permis aux auteurs de modéliser des résultats obtenus lors de l'oxydation du propyne en tube à onde de choc (1125-2000 K) par *Radhakrishnan et al.* (1987) sans ajustement sur les constantes de vitesse.

Une autre équipe (*Curran et al.*, 1996) s'est intéressée à l'auto-inflammation en tube à onde de choc du propyne et de l'allène. Cette étude expérimentale et théorique couvre un domaine de température allant de 1200 à 1900 K pour l'allène et de 1100 à 2030 K pour le propyne pour des pressions allant de 2 à 5 bar. Les auteurs proposent une approche statistique de leurs résultats en tube à onde de choc, donnant pour les deux réactifs une expression du délai d'auto-inflammation de la forme Arrhénius. Un des résultats mis en évidence par cette approche est que le propyne et l'allène présentent pratiquement les mêmes caractéristiques d'inflammation. Le mécanisme cinétique proposé par cette équipe contient 748 réactions mettant en jeu 121 espèces. Cette étude reprend également les résultats expérimentaux obtenus en RPA par *Dagaut et al.* (1990) et les reproduit de façon satisfaisante grâce à ce même mécanisme.

Un autre travail, réalisé par *Pauwels et al.* (1995), présente une étude consacrée à l'oxydation de l'allène dans une flamme de dihydrogène et de dioxygène, diluée dans l'argon et maintenue sous basse pression. La température a été mesurée grâce à un thermocouple et par fluorescence induite par laser sur le radical $\cdot\text{OH}$. Les profils d'espèces stables ont été réalisés par spectrométrie de masse et la concentration de $\cdot\text{OH}$ a été déterminée par fluorescence induite par laser. Les auteurs ont mis en évidence la formation précoce de méthane et d'acétylène comme étant la conséquence de la recombinaison du radical propargyle avec un atome d'hydrogène. Le mécanisme réactionnel proposé permet de reproduire correctement les résultats expérimentaux malgré un écart entre les points expérimentaux et le profil simulé, particulièrement visible sur le profil d'allène. Les auteurs expliquent cette différence par le fait que la condition de flux uni-dimensionnel à proximité du brûleur n'est pas adaptée pour décrire la sortie du flux gazeux par le poreux.

Ces mêmes auteurs (*Miller et al.*, 1996) proposent un travail concernant les effets d'une addition d'allène sur la structure d'une flamme d'acétylène et de dioxygène dilués dans l'argon. Cette flamme laminaire de prémélange est maintenue sous une pression de 25 Torr, avec une richesse $\phi = 1,67$. L'addition d'allène correspond à 4 % en volume. Le profil de température dans la flamme est obtenu par fluorescence induite par laser (FIL) sur les radicaux $\cdot\text{OH}$. De plus, outre les profils d'espèces moléculaires (CH_4 , C_2H_2 , C_3H_4 , CO , CO_2 , C_6H_6 , O_2 , C_4H_2 et H_2O), les profils des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{CH}$, obtenus par FIL, sont présentés dans l'article. Le mécanisme réactionnel proposé reproduit correctement les résultats expérimentaux en s'appuyant sur les données cinétiques disponibles dans la littérature.

Enfin, *Fournet et al.* (1999) ont étudié l'oxydation de l'acétylène, du propyne, de l'allène et du buta-1,3-diène en tube à onde de choc. La partie expérimentale a été menée entre 1000 et 1650 K pour des pressions comprises entre 8,5 et 10 atm. Le mécanisme proposé pour ces quatre molécules reproduit de façon satisfaisante les résultats obtenus. Les auteurs ont également validé leur mécanisme grâce à des résultats de la littérature en flamme laminaire de prémélange d'acétylène et de buta-1,3-diène (*Westmoreland et al.*, 1986, *Bastin et al.*, 1988 et *Cole et al.*, 1984).

V. Conclusion

A la lumière de ces éléments de littérature, il nous a semblé intéressant d'approfondir les études des mécanismes d'oxydation tant pour le cyclohexène, que pour le propadiène. Dans le cas du cyclohexène, le manque de données expérimentales, à haute comme à basse température, pour une molécule dont l'oxydation mène majoritairement à la formation de benzène, nous a conduit à réaliser ce travail en tube à onde de choc (hautes températures) ainsi qu'en réacteur parfaitement agité (basses températures). Nous espérons ainsi mettre en évidence les principales voies de consommation du cyclohexène et de formation du benzène et de molécules aromatiques issues de l'oxydation du cyclohexène sur un large domaine de température et de pression. Concernant le propadiène, nous avons jugé intéressant d'approfondir les études précédemment réalisées sur cette molécule insaturée, impliquée dans les mécanismes de formation des HAP à travers la formation de benzène. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier l'oxydation du propadiène en flamme laminaire de prémélange de méthane sous basse pression, avec de nouvelles conditions de richesse, de pression et de vitesse des gaz frais afin d'obtenir des données complémentaires sur l'influence des différentes variables. Par cette étude, nous souhaitons faire apparaître les voies de formation de composés insaturés, précurseurs de suies, sans toutefois aller jusqu'à la formation des particules.

Chapitre B
Montages expérimentaux

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé trois types de réacteur. Ce chapitre détaille les montages expérimentaux ainsi que les modes opératoires et les spécificités de chacun de ces réacteurs :

- un tube à onde de choc pour la détermination des délais d'auto-inflammation du cyclohexène à haute température (1000-1500 K) et sous haute pression (7-9 atm),
- un réacteur parfaitement agité afin de suivre l'oxydation lente du cyclohexène à basse température (700-750 K) et à pression atmosphérique,
- une flamme laminaire de prémélange pour étudier la structure d'une flamme de méthane et d'oxygèneensemencée de propadiène et maintenue sous basse pression (50 Torr). Ce montage représente un nouvel outil pour l'étude de la cinétique de combustion des hydrocarbures et a été entièrement développé au cours de ce travail de thèse.

I. Etude en tube à onde de choc

I.1. Le principe du tube à onde de choc

Un tube à onde de choc est un appareillage qui permet de chauffer de façon adiabatique et homogène un gaz ou un mélange gazeux à étudier grâce à une onde de choc engendrée par une importante différence de pression entre deux zones. 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 ($\sim 10^{-10}$ s) pour que les molécules puissent diffuser vers la paroi froide du tube. Le transfert d'énergie à la paroi est donc négligeable durant le temps d'observation ($\sim 1-2$ ms) : le réacteur est ainsi parfaitement adiabatique et les réactions hétérogènes sont négligeables. Notons que cette 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.

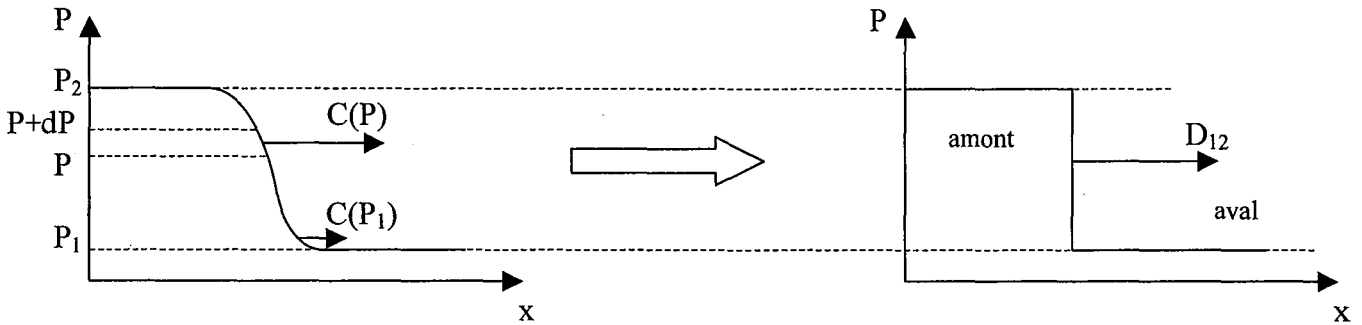
Le tableau B-1 présente les notations et indices utilisés dans les schémas représentant le tube à onde de choc.

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 choc réfléchi

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

Un tube à onde de choc est constitué de deux parties : une partie haute pression (tube moteur) où l'on injecte le 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. Au moment de la rupture du diaphragme, la différence de pression entre les deux milieux fait qu'un paquet d'ondes de compression se propage dans l'échantillon alors qu'une onde de détente remonte dans le gaz piston. Comme le montre la figure B-1, ces ondes de compression ont des vitesses, $C(P)$, de



plus en plus élevées lorsque la pression croît.

Figure B-1 : Formation de la discontinuité appelée « onde de choc ».

Ces vitesses, qui correspondent en fait à la célérité locale du son, sont liées à la pression par la relation suivante où P est la pression locale, ρ , la masse volumique, V , le volume massique et S , l'entropie.

$$C(P) = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S} = V \sqrt{-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}$$

Comme la pression augmente après leurs passages respectifs, ces ondes de compression se rattrapent les unes les autres jusqu'à former un front de choc au bout d'une distance comparable à quelques diamètres de tube. L'échantillon est alors comprimé sous l'effet de cette onde incidente qui se propage à une vitesse supersonique par rapport à l'aval (état 1). De plus, l'onde de choc va plus vite que la surface de séparation entre l'échantillon et le gaz piston. La propagation de cette interface est toutefois suffisamment rapide pour considérer qu'il n'y a pas de diffusion entre les deux gaz : le gaz moteur et le gaz d'étude ne se mélangent pas. Le choc incident porte les gaz frais, initialement à une pression P_1 et une température T_1 , à une pression P_2 et une température T_2 plus élevées. Le gaz piston, initialement à une pression P_4 et une température T_4 , subit le passage de la détente qui se propage en sens inverse. Il 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 matérielle de ces gaz devient u_2 pour l'échantillon et u_3 pour le gaz piston. Comme on peut le voir sur la figure B-2, l'équilibre mécanique impose alors $P_2 = P_3$ et $u_2 = u_3$.

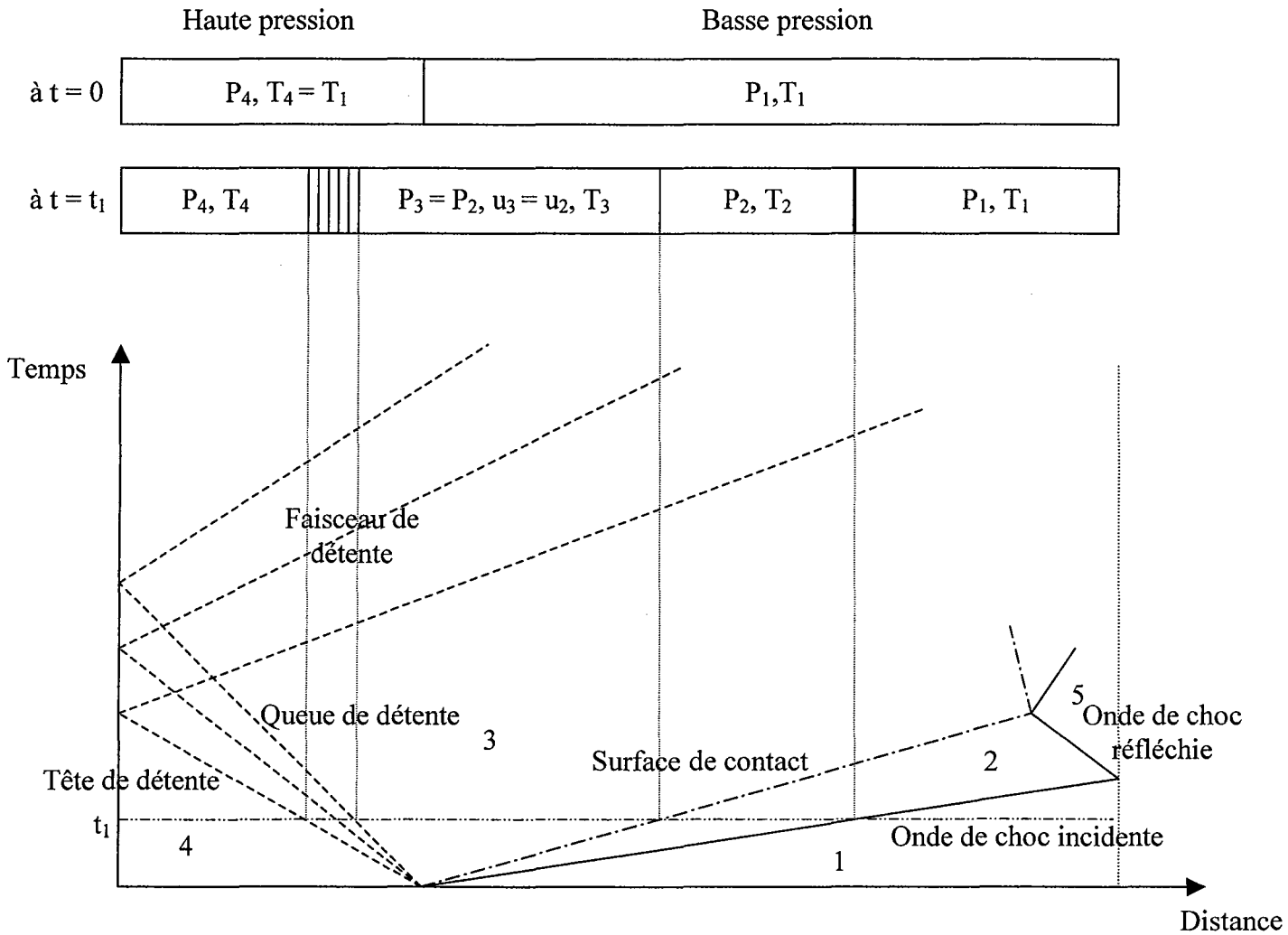


Figure B-2 : Diagramme de propagation des ondes dans un tube à onde de choc.

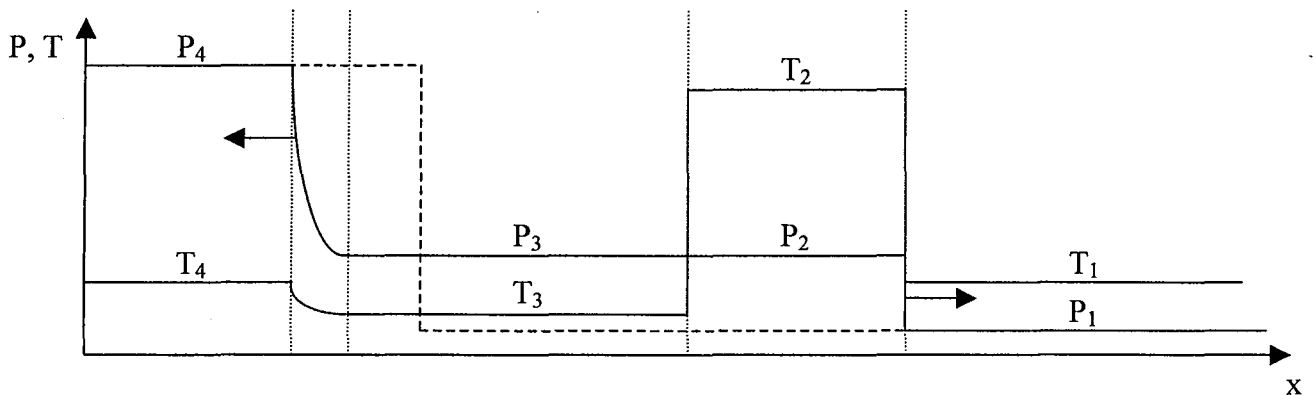


Figure B-3 : Schéma de l'évolution de la température et de la pression le long du tube, à l'instant t_1 (traits pleins) par rapport à t_0 (trait pointillé).

La figure B-3 permet de visualiser à l'instant t_1 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 réfléchi 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 . Les particules composant le gaz d'étude sont alors stoppées par le passage de cette onde en sens inverse : $u_5 = 0$. Dans un gaz inerte, les températures et les pressions atteintes derrière l'onde de choc réfléchi restent relativement constantes tant que cette onde n'a pas rencontré la surface de contact. Dans un milieu réactif, les caractéristiques physiques (température, pression...) sont alors telles que des réactions chimiques se déclenchent au sein du gaz échantillon.

La figure B-4 propose une vue en trois dimensions de l'évolution des ondes dans un tube à onde de choc. On peut remarquer les fronts raides de l'onde de choc incidente et de l'onde de choc réfléchi ainsi que le front étalé de l'onde de détente remontant le gaz moteur.

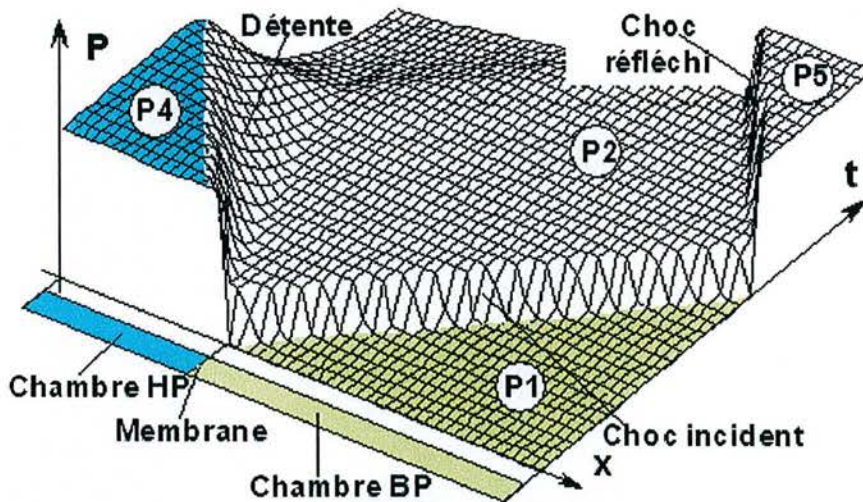


Figure B-4 : Diagramme de propagation des ondes dans un tube à onde de choc. Représentation de l'évolution de la pression en fonction de la distance et du temps (LMD - ENSAM).

La célérité de l'onde de choc incidente est déduite à partir des enregistrements des signaux délivrés par des capteurs de pression placés au voisinage de la surface de réflexion de

l'onde. En effet, la distance entre les capteurs étant connue avec précision, la mesure du temps de passage de l'onde de choc incidente entre deux capteurs donne la vitesse de cette onde. 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 la résolution des équations de Rankine-Hugoniot, les paramètres de choc (pression, température, célérité des ondes incidente et réfléchie, nombre de Mach...) sont calculés par un procédé itératif sur la température (cf. annexe I).

Ces équations de conservation sont au nombre de trois et s'écrivent, dans un repère fixe (description eulérienne) :

Conservation de la masse :	$\rho_1 u_1 = \rho_0 u_0$
Conservation de la quantité de mouvement :	$P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_0 + \rho_0 u_0^2$
Conservation de l'énergie :	$h_1 + \frac{1}{2} u_1^2 = h_0 + \frac{1}{2} u_0^2$

où ρ , P , h et u désignent respectivement la masse volumique, la pression, l'enthalpie massique et la vitesse matérielle du gaz. Les indices 0 et 1 correspondent respectivement à l'aval et à l'amont du front de choc.

I.2. LE TUBE A ONDE DE CHOC DU DCPR

I.2.1. Description du montage expérimental

La figure B-5 est une photographie du tube à onde de choc du laboratoire du Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR) et de son environnement. Cet appareillage a été utilisé lors de précédents travaux concernant l'auto-inflammation de différentes molécules en C_3 , C_4 , C_6 et C_7 (*Baugé, 1998, Belmekki, 2001 et Da Costa, 2001*). La figure B-6 est un schéma présentant les caractéristiques du montage.



Figure B-5 : Photographie du tube à onde de choc et de son environnement proche.

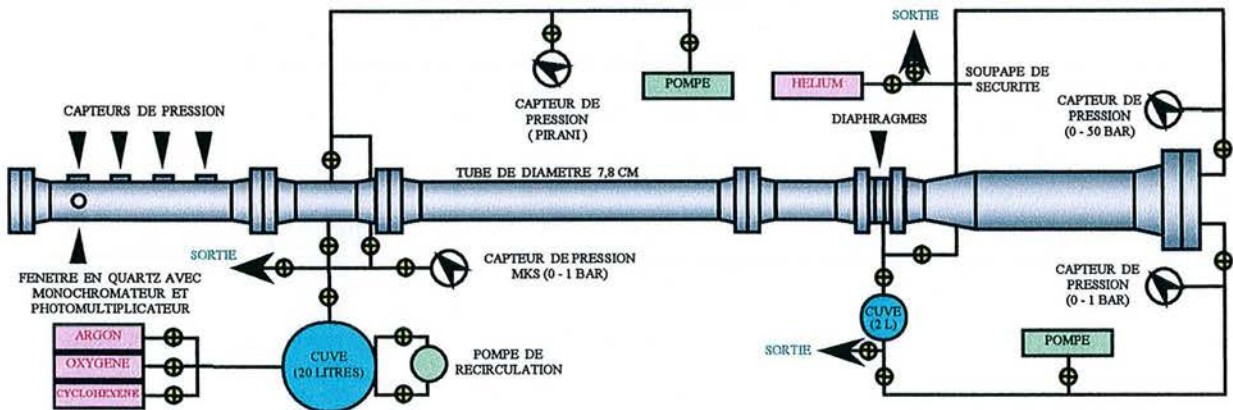


Figure B-6 : Schéma du tube à onde de choc utilisé au sein du DCPR.

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 palette, à la cuve dans laquelle le mélange est préparé ainsi qu'à une bouteille 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 E717-21) permet de suivre l'émission des radicaux hydroxyles.

La partie haute pression (longueur : 90 cm ; diamètre intérieur : 12,82 cm) est reliée à une pompe à palette, à une bouteille d'hélium et à une remise à l'air (purge). L'utilisation d'une chambre haute pression de section supérieure à celle de la chambre basse pression permet d'augmenter la célérité de l'onde de choc pour un même rapport de pression (gaz piston/gaz d'étude) et de vitesse du son par rapport à un tube de section constante (*Resler* 1952).

Le compartiment intermédiaire (longueur : 5,2 cm ; diamètre intérieur : 5,8 cm), 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 palette, 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 s'effectue à 1 mm de l'extrémité du tube (position du dernier capteur de pression) grâce à l'enregistrement simultané du passage de l'onde de choc réfléchi et de l'émission des radicaux hydroxyles. Cette émission est suivie à la longueur d'onde $\lambda = 306 \text{ nm}$ grâce à un monochromateur couplé à un photomultiplicateur. Le choix de cette distance pour la mesure se justifie par le fait que plus on est près de la surface de réflexion et plus on augmente le créneau temporel (cf. figure B-2) pour l'observation d'un délai d'auto-inflammation dans des conditions connues avec précision (T_5 et P_5). Le délai d'auto-inflammation est alors défini comme le temps qui sépare l'arrivée de l'onde de choc réfléchi en face de la fenêtre et l'instant où le signal des radicaux OH^* atteint 10% de son maximum. Le signal enregistré est celui des radicaux OH^* excités dont la population ne suit pas linéairement la population totale du radical OH en fonction de la température. De plus, dans nos conditions de travail, l'onde de choc réfléchi rencontre la surface de contact après environ 1000 μs , ce temps variant en fonction de la pression du gaz échantillon et de la composition du mélange. Les délais d'auto-inflammation doivent donc obligatoirement être inférieurs à ce temps pour être considérés comme ayant eu lieu dans les conditions T_5 et P_5 . Enfin, les effets de parois sur les délais sont généralement considérés comme négligeables.

I.2.2. Mode opératoire

L'ensemble du tube est pompé à l'aide de trois pompes à palettes jusqu'à l'obtention d'un vide de l'ordre de 10^{-2} Torr (1,3 Pa) que l'on vérifie grâce à une jauge de pression de type Pirani (Balzers TPG 251). On introduit ensuite environ 1 atm d'argon dans la partie basse pression. En quelques secondes l'argon est évacué à l'aide des trois pompes : le tube est purgé deux fois de cette façon avant chaque tir.

Lorsque la pression est revenue à 10^{-2} Torr, on introduit le mélange gazeux préalablement préparé et stocké dans une cuve de 20 L sous une pression d'environ 800 Torr (105,3 kPa). Ce mélange est réalisé par la méthode des pressions partielles (manométrique). On peut considérer que la précision est de l'ordre d'environ 5% sur la composition du mélange. Le circuit peut être commuté vers une station de vide où des réactifs initialement liquides sont dégazés et vaporisés.

Le tableau B-2 présente les puretés des gaz utilisés lors des expériences en tube à onde de choc.

Nature du gaz (Air Liquide)	Impuretés en ppm V
Hélium U	$O_2 < 5$; $H_2O < 5$
Argon C	$O_2 < 3$; $C_nH_m < 1,5$; $H_2O < 3$; $N_2 < 10$
Oxygène C	$H_2O < 5$; $CH_4 < 5$

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

100 à 300 Torr (13 à 40 kPa) sont tout d'abord introduits dans la partie basse pression du tube pour chaque expérience. On introduit ensuite environ 2,5 bar (250 kPa) d'hélium dans la partie haute pression ainsi que dans le compartiment intermédiaire. La membrane se trouve alors incurvée vers le gaz échantillon. On poursuit alors le remplissage de la partie haute pression jusqu'à atteindre 5,3 bar (530 kPa).

Une fois le tube isolé, le tir est déclenché par l'ouverture de la vanne permettant 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. Derrière cette onde de choc incidente, les gaz choqués sont portés à une température T_2 (500 à 1500 K) et à une pression P_2 (< 5 bar). Cette onde se propage jusqu'à l'extrémité du tube où elle se réfléchit pour porter les gaz à une température T_3 (1000 à 1550 K) et une pression P_3 pouvant atteindre 9 bar. L'élévation de température à la paroi n'excède pas quelques degrés car les gaz brûlés sont rapidement refroidis par l'arrivée de l'hélium.

La figure B-7 illustre les élévations de pression enregistrées par deux des quatre capteurs (le premier (1) et le dernier (4)) ainsi que le signal fourni par le photomultiplicateur. Les indices numérotés indiquent l'arrivée de l'onde incidente sur ces capteurs. Les indices numérotés et étoilés représentent la deuxième élévation de pression due au passage de l'onde réfléchie. Les enregistrements des signaux délivrés par les quatre capteurs de pression en fonction du temps 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 pour déterminer les paramètres de pression et température derrière l'onde de choc réfléchie. On considère, en général, que l'erreur réalisée sur la détermination de la température T_3 est d'environ 20 K.

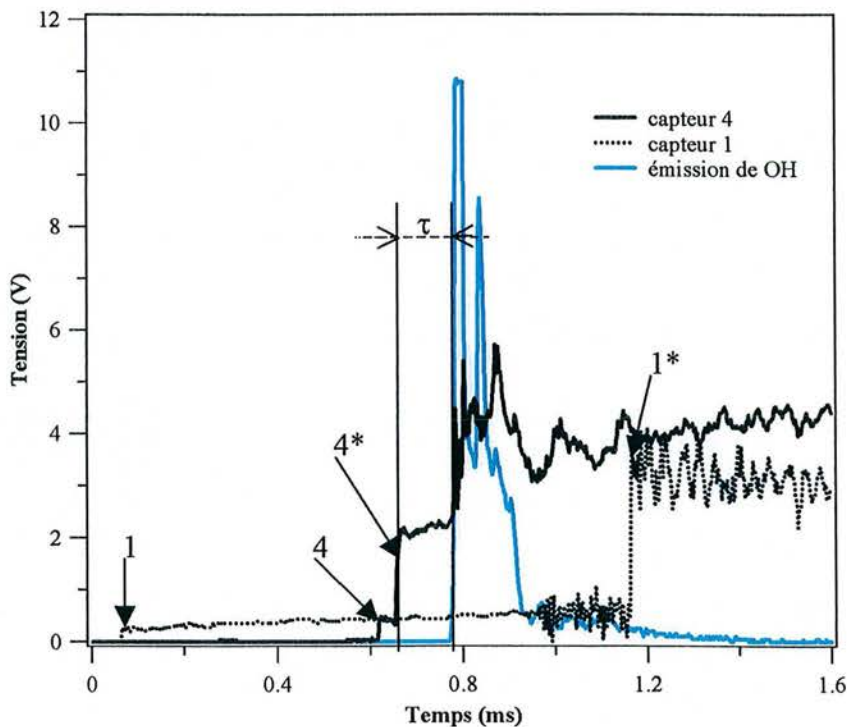


Figure B-7 : Détermination de la vitesse de l'onde incidente et du délai d'auto-inflammation.

Le délai d'auto-inflammation, τ , est alors défini comme le temps écoulé entre le deuxième saut de pression (4*) et l'accroissement à 10 % du signal d'émission total des radicaux hydroxyles. Ce critère est totalement arbitraire mais souvent repris dans les publications sur le sujet. On peut enfin remarquer sur le signal fourni par le dernier capteur de pression (4) l'apparition d'un troisième saut. Ce saut est en fait 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. Concernant l'erreur faite sur la mesure du délai d'auto-inflammation, on peut considérer qu'elle est inférieure à 3 μ s. Cette estimation tient compte des temps de réponse des capteurs piézoélectriques, du photomultiplicateur ainsi que des cartes d'acquisition et de l'erreur faite à la lecture.

II. Etude en réacteur parfaitement agité

II.1. Descriptif du montage expérimental

Durant ce travail, l'oxydation à basse température d'hydrocarbures en phase gazeuse est réalisée dans un réacteur isotherme parfaitement agité par jets gazeux. Cet appareillage a déjà été utilisé lors de l'étude de l'oxydation de l'isobutène (Baugé, 1998) et du benzène et du toluène (Da Costa, 2001). Ce réacteur en quartz, d'un volume réactionnel de 88 cm^3 , est du même type que celui mis au point par Matras et Villiermaux (1973). Les gaz pénètrent dans le réacteur sphérique par quatre tuyères disposées aux extrémités d'un injecteur en forme de croix situé au centre de la zone de réaction (cf. figure B-8). L'agitation et l'homogénéité du mélange sont alors assurées par les jets provenant des tuyères.

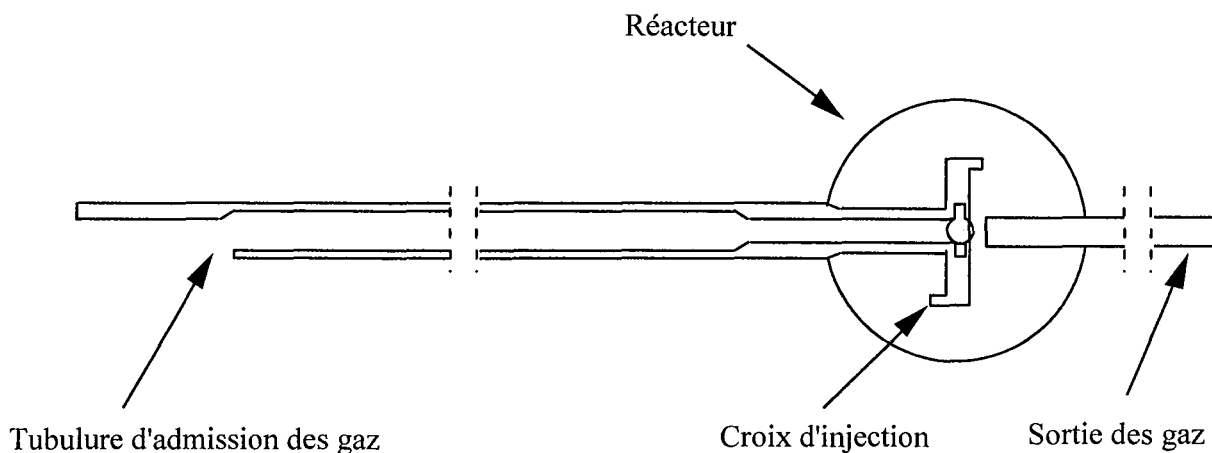


Figure B-8 : Schéma du réacteur parfaitement agité par jets gazeux.

Le mélange des gaz dans ce réacteur est dû à l'effet combiné des deux jets turbulents créés par les quatre tuyères et circulant dans des plans perpendiculaires. Tout d'abord le faible rapport entre le diamètre des tuyères et le rayon du réacteur fait que les jets de gaz sont turbulents. De plus, la sphéricité du réacteur permet la création de deux courants circulaires de recyclage interne entraînant le reste du volume gazeux. Ces deux courants se forment perpendiculairement l'un par rapport à l'autre, ils génèrent une turbulence supplémentaire lors de leur croisement. David et Matras (1973) ont défini des critères d'extrapolation pour que les quatre tuyères rendent véritablement la composition du mélange gazeux homogène dans tout

le réacteur. Il en ressort trois contraintes : une condition de turbulence du jet, une condition de recyclage et une condition de limite sonique.

Le chauffage du réacteur est assuré par des résistances Thermocoax comportant des gaines en Inconel qui sont enroulées sous forme de spirales serrées autour de la paroi même du réacteur. L'ensemble est calorifugé avec de la laine de quartz. La régulation de température s'effectue grâce à un régulateur électronique à thyristor de très faible temps de réponse. Un thermocouple chromel-alumel de régulation est positionné entre la paroi de quartz et les spirales des résistances. La température de réaction est mesurée par un thermocouple placé dans un doigt de gant inséré à l'intérieur du réacteur, au centre de la croix d'injection.

Afin d'éviter d'importants gradients de température à l'intérieur de la zone réactionnelle, les réactifs doivent entrer à une température voisine de celle de la réaction. Le préchauffage nécessaire du mélange gazeux se fait au niveau d'un échangeur annulaire constitué de deux tubes concentriques chauffés au moyen de résistances Thermocoax enroulées autour du tube extérieur. Le préchauffage se fait en deux étapes : la première partie est chauffée à 100 K en dessous de la température de réaction, alors que la dernière partie du volume de préchauffage est à la même température que celle du réacteur. On peut toutefois considérer que le préchauffage du gaz n'a pas d'effet appréciable sur l'avancement de la réaction car le temps de passage des réactifs dans cette partie de volume représente, même pour les temps de passage les plus élevés, moins de 1% de celui de ces mêmes réactifs dans le réacteur proprement dit.

La sortie des produits s'effectue par un tube situé au centre du réacteur. Un réfrigérant à eau connecté à la sortie du réacteur permet de faire chuter très vite la température des gaz : l'avancement hors du réacteur est donc négligeable. Notons enfin que les différents mélanges sont fortement dilués dans un gaz inerte, l'hélium, afin de limiter les risques d'auto-inflammation et les variations de température dues à l'exothermicité de la réaction.

II.2. Montage expérimental pour les réactifs liquides

Pour les hydrocarbures liquides à la température ambiante, il est nécessaire d'utiliser un gaz porteur dont le rôle consiste à entraîner le réactif en phase gazeuse. Pour cela, nous avons utilisé un bulleur dans lequel circule de l'hélium, notre gaz porteur. L'hélium passe une première fois par un fritté et s'en échappe sous forme de fines bulles à travers l'hydrocarbure liquide. Ce mélange d'hélium et d'hydrocarbure passe une nouvelle fois par un fritté, entraînant à nouveau les vapeurs d'hydrocarbure. Le bulleur est maintenu à température constante inférieure à la température ambiante grâce à un cryostat permettant de garder une pression de vapeur saturante de l'hydrocarbure constante dans le temps. La figure B-9 présente le dispositif mis en place pour l'entraînement d'hydrocarbure gazeux.

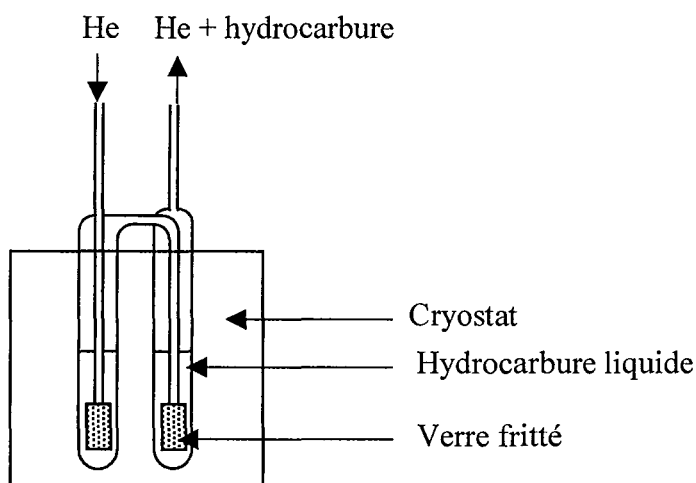


Figure B-9 : Système utilisé pour l'entraînement d'hydrocarbure gazeux par le gaz porteur.

Afin de diminuer les gradients de température dus à l'exothermicité de la réaction au sein du réacteur lors des études à avancement élevé, il a été nécessaire de travailler avec une concentration initiale d'hydrocarbure plus faible que celle imposée par notre système d'entraînement à l'hélium. Pour ce faire, nous avons mis en place un réseau secondaire pour qu'une partie du flux d'hélium ne traverse pas l'hydrocarbure. Nous avons ainsi travaillé avec deux flux d'hélium : un premier flux, représentant 30 à 35% du flux total, traverse le système d'entraînement d'hydrocarbure alors qu'un flux secondaire, servant à réguler le temps de passage à l'intérieur du réacteur, vient diluer le mélange avant l'entrée du réacteur. Le flux d'oxygène est également incorporé avant l'entrée du réacteur. Les flux gazeux sont réglés à l'aide de trois régulateurs de débit massique (RDM 280 Alphagaz Tylan) afin de contrôler les deux débits d'hélium et celui d'oxygène.

La figure B-10 présente le schéma de principe du montage expérimental du réacteur parfaitement agité.

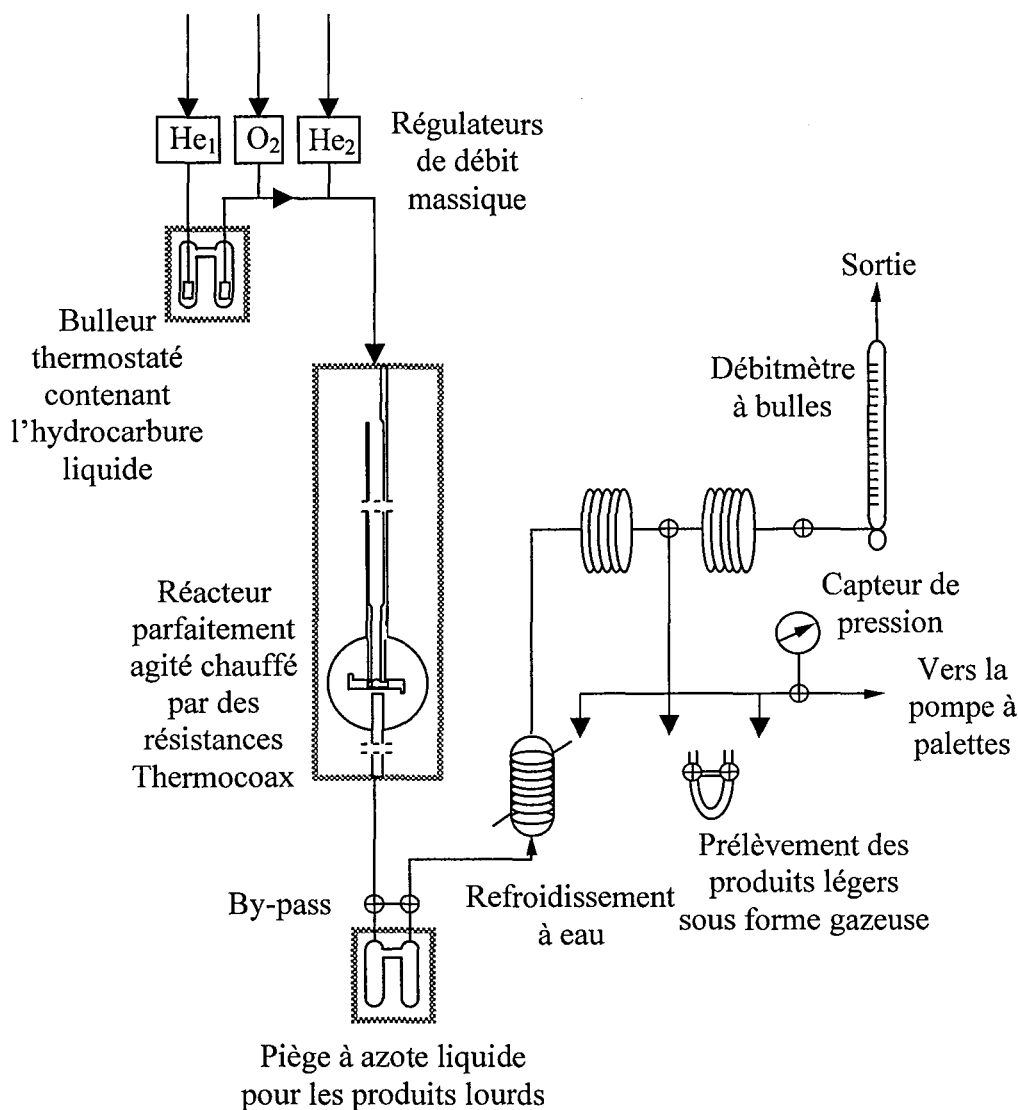


Figure B-10 : Schéma du montage incluant le réacteur parfaitement agité.

II.3. Analyse des produits en sortie du réacteur

Sur le montage que nous avons utilisé, deux types de prélèvement des produits de combustion sont nécessaires. Les produits dits « lourds » sont piégés dans une série de trois tubes baignant dans l'azote liquide, tandis que les composés plus légers sont prélevés sous forme gazeuse après la colonne de refroidissement sur une rampe à vide (cf. figure B-10). Les

différents types de chromatographes ainsi que les types de colonnes utilisés sont décrits dans l'annexe II.

II.3.1. Les produits liquides

En sortie du réacteur, les produits issus de l'oxydation circulent dans une série de trois pièges plongés dans l'azote liquide. Les composés lourds se condensent alors sur les parois de verre. La connexion entre ces pièges et le réacteur reste ouverte pendant une durée déterminée qui ne doit pas être trop courte pour que l'accumulation soit suffisante pour permettre la détection par le chromatographe, mais pas trop longue tout de même, afin que le premier piège ne soit pas bouché par la vapeur d'eau produite. A la fin du prélèvement, les pièges sont lavés avec 30 cm³ d'acétone (fournie par SDS, pureté > 99,7 %) qui servira de solvant pour l'analyse chromatographique. Une fois ce lavage terminé, un étalon interne est ajouté à l'échantillon qui est alors prêt pour l'analyse sur un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

La méthode de l'étalon interne permet de s'affranchir de problèmes liés à la quantité d'échantillon injectée dans le chromatographe : celle-ci n'a alors pas besoin d'être mesurée de façon précise. De même la réponse du détecteur, qui varie dans le temps, importe peu car seul compte le rapport des surfaces des différents pics par rapport à celle du pic étalon. Pour chaque pic identifié, une série de solutions contenant différents rapports connus de nombre de mole du produit identifié et de l'étalon interne sont préparés. Ces échantillons sont ensuite analysés et les rapports des surfaces produit/étalon sont portés sur une courbe en fonction des rapports des nombres de mole du produit/étalon :

$$n_j / n_{\text{étalon}} = f(A_j / A_{\text{étalon}})$$

Lors de chaque manipulation, on ajoute un nombre de mole connu de l'étalon à l'échantillon liquide recueilli. Le mélange est ensuite analysé et le rapport des surfaces produit/étalon est déterminé. Ainsi, grâce aux courbes d'étalonnage, les nombres de mole des produits formés au cours de l'oxydation peuvent être déterminés.

II.3.2. Les produits gazeux

Les échantillons de gaz légers sont prélevés par détente du mélange gazeux quittant le réacteur dans une rampe de prélèvement munie d'ampoules chromatographiques dans lesquelles le vide a préalablement été établi (cf. figure B-3). Le volume de la rampe de prélèvement étant petit devant celui des canalisations situées entre la sortie du réacteur et le robinet d'isolement de la rampe, on peut considérer qu'en régime permanent cette rampe est remplie par un gaz de même composition que celui qui sort du réacteur. Ces produits gazeux sont prélevés dans une ampoule chromatographique en verre, fermée par deux robinets de type « *vestale* » à trois voies et sont injectés dans les chromatographes par balayage de l'ampoule par le gaz vecteur.

Les gaz purs de référence sont stockés dans une station de vide à partir de laquelle on peut prélever des échantillons à des pressions déterminées, mesurées par un capteur de pression (MKS, type Baratron, 0-100 Torr, précision 10^{-2} Torr). Pour chaque gaz répertorié sur les chromatogrammes, on trace la courbe d'étalonnage $P_j = f(A_j)$ qui lie la surface des pics à la pression partielle dans l'échantillon du gaz qui l'a formé. De cette manière on obtient le coefficient de réponse des gaz testés dans les conditions de températures et de débits utilisées pour l'analyse.

II.4. Mode opératoire

Le tableau B-3 présente l'origine et la pureté des gaz utilisés dans le réacteur parfaitement agité.

Gaz utilisés	Fournisseurs	Pureté	Impuretés en ppm(V)
Hélium C	Air Liquide	< 99,995 %	H ₂ O < 3 ; O ₂ < 2 ; CH ₄ < 1,5
Oxygène C	Air Liquide	< 99,5 %	H ₂ O < 5 ; CH ₄ < 5

Tableau B-3 : Caractéristiques des gaz utilisés dans le réacteur parfaitement agité.

La première étape est la mise en température du cryostat contenant le bulleur et l'hydrocarbure liquide. Lorsque celui-ci a atteint la température de travail, nous effectuons la mise en route des régulateurs de débit massique de l'hélium et de l'oxygène. Ensuite, on respecte une phase de stabilisation (≈ 30 min) pour être sûr d'avoir atteint le régime permanent. Tout est alors prêt pour réaliser la phase de prélèvement à « blanc » : tous les paramètres expérimentaux sont fixés pour obtenir les conditions de temps de passage, de richesse et de fractions molaires initiales souhaitées mais le réacteur reste à température ambiante. Dans ce cas, le temps de passage n'est bien évidemment pas respecté puisqu'il dépend des débits et donc de la température du réacteur : ce « blanc » sert uniquement à vérifier la quantité d'hydrocarbure entraînée par l'hélium ainsi que la quantité d'oxygène. Une fois ce « blanc » réalisé et le flux de sortie du réacteur mesuré au débitmètre à bulles, le réacteur est rapidement chauffé jusqu'à la température de consigne. Une phase de mise en régime permanent est à nouveau respectée (≈ 30 min), la phase de prélèvement à « chaud » peut alors débuter.

La phase de prélèvement à « chaud » se déroule en deux étapes : le prélèvement des composés lourds et celui des composés légers. Le même protocole est alors suivi pour chaque expérience. On accumule pendant 6 min les composés lourds dans le piège à azote liquide. Une fois le temps imparti écoulé, le flux gazeux provenant du réacteur est dévié par un robinet by-pass permettant de court-circuiter le piège à azote liquide. Le flux gazeux circule alors directement à travers la colonne de refroidissement où se condense une partie des composés lourds. Seuls les composés légers continuent vers la rampe de prélèvement et le débitmètre à bulles. Le piège, à présent isolé du reste du circuit, est retiré. Dans un deuxième temps, on procède au prélèvement des composés gazeux légers par détente dans une ampoule. Une fois tous les prélèvements effectués, on mesure le débit volumique total en sortie du circuit à l'aide d'un débitmètre à bulles. Cette valeur, très proche de celle mesurée lors du « blanc », servira aux calculs des flux molaires des produits de l'oxydation.

III. Etude en flamme laminaire de prémélange

Durant mon travail de thèse, j'ai développé au DCPR. un appareillage expérimental permettant l'étude d'une flamme laminaire de prémélange à basse pression. Ce travail a pu être accompli grâce aux conseils prodigués par P. Desgroux et J.F. Pauwels du PC2A de Lille ainsi que C. Vovelle du LCSR d'Orléans.

III.1. Descriptif du montage expérimental

L'appareillage expérimental développé lors de cette étude permet d'étudier la combustion à basse pression en flamme laminaire de prémélange, stabilisée au-dessus d'un brûleur dans une enceinte sous pression réduite. Cette flamme a la particularité d'être plate, c'est-à-dire qu'elle se présente sous la forme d'une soucoupe, décollée du brûleur du fait de la basse pression et admettant une symétrie cylindrique. L'intérêt de travailler dans une enceinte sous pression réduite est que la flamme se trouve dilatée par l'effet de pression, permettant ainsi une analyse détaillée de sa structure. L'alimentation en gaz est assurée par quatre régulateurs de débit massique : trois RDM 280 Alphagaz (Tylan) et un régulateur Bronkhorst (El-Flow) pour les petits débits. Les flammes étudiées sont constituées d'un mélange d'hydrocarbures, de dioxygène et d'argon. Le dioxygène (pureté 99,995 %) et l'argon (pureté 99,999 %) sont fournis par la société Air Liquide. Le mélange gazeux ainsi formé est ensuite conduit jusqu'au brûleur à travers un réseau de billes en verre afin d'améliorer l'homogénéité.

Le brûleur, fourni par McKenna Products et dont le schéma est présenté par la figure B-11, est constitué de trois parties. Tout d'abord, le centre qui est un disque poreux de 6,3 cm de diamètre, en bronze, refroidi par un circuit d'eau thermostatée. Un anneau poreux est disposé autour du disque central, pour l'introduction d'un gaz d'appoint permettant une meilleure stabilité de la flamme. Enfin, ces deux premières parties sont logées dans un assemblage en acier inoxydable de 12 cm de diamètre, permettant les connections des différents gaz ainsi que du réseau d'eau provenant d'un bain thermostaté gardant l'eau à 60°C pour assurer une meilleure stabilité de la flamme. Le brûleur est mobile sur un axe vertical grâce à une vis moletée permettant d'ajuster sa position.

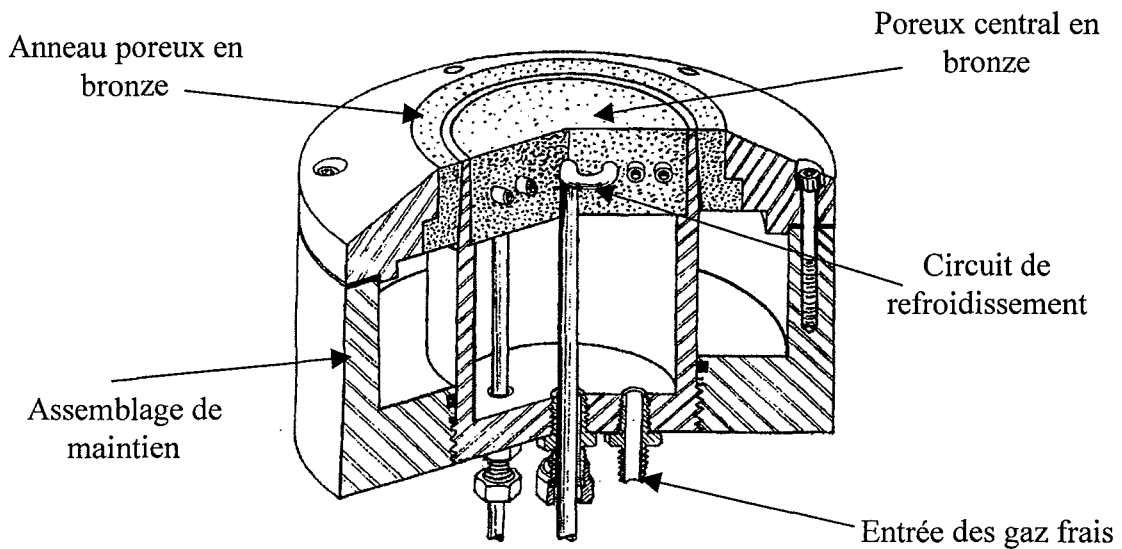


Figure B-11 : Schéma du brûleur.

L'enceinte est également refroidie à l'eau non thermostatée et le pompage est assuré par deux pompes à palettes. Les gaz issus de la combustion (essentiellement de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone) traversent un premier circuit de refroidissement maintenu à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ par un bain thermostaté. Ils passent ensuite à travers deux pièges à azote liquide (un avant chaque entrée de pompe) afin d'éliminer un maximum d'eau. La pression dans l'enceinte est fixée grâce à une vanne d'équerre à soufflet (VAT) et mesurée au moyen d'un capteur de pression MKS de type Baratron (0-100 Torr). La flamme est allumée par un arc électrique qui se forme entre une tige métallique traversant l'enceinte et le brûleur. Cet arc est déclenché par un pistolet à décharge Edwards créant une différence de potentiel pouvant atteindre 55 kV.

L'accès optique, pour l'étude visuelle, les mesures de la position de la sonde et l'étude par fluorescence induite par laser se fait par quatre hublots disposés de façon symétrique autour de la chambre de combustion. L'emplacement permettant l'introduction du thermocouple pour les mesures de température est situé dans le même plan que les hublots : le thermocouple se glisse ainsi parallèlement à la surface du brûleur.

La photographie de la figure B-12 présente le montage utilisé ainsi que son environnement et la figure B-13 propose un schéma de ce montage.

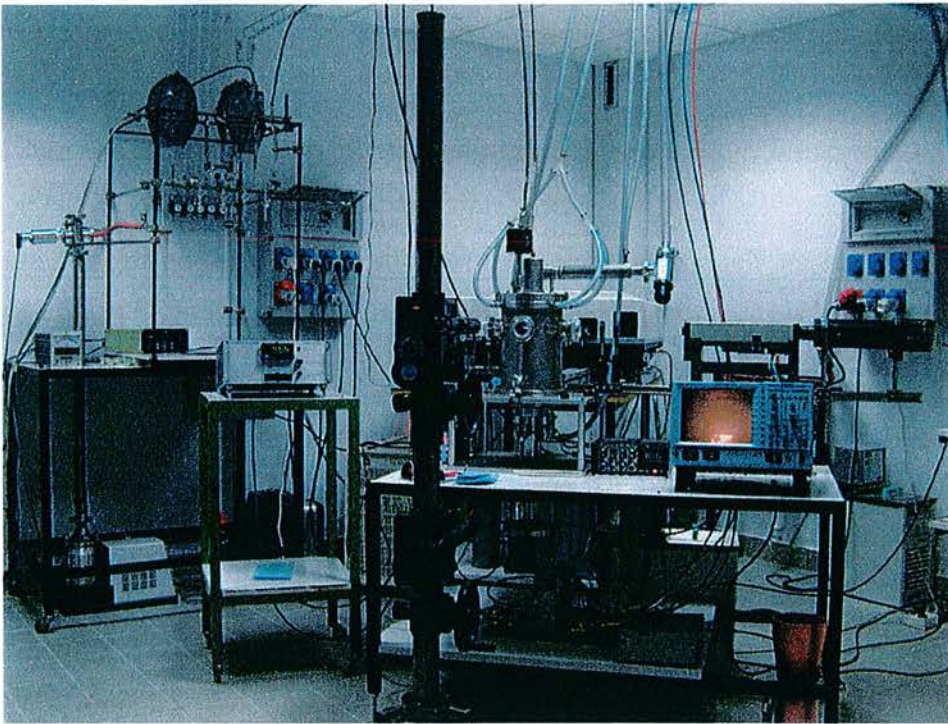


Figure B-12 : Le montage expérimental de la flamme plate utilisé au D.C.P.R.

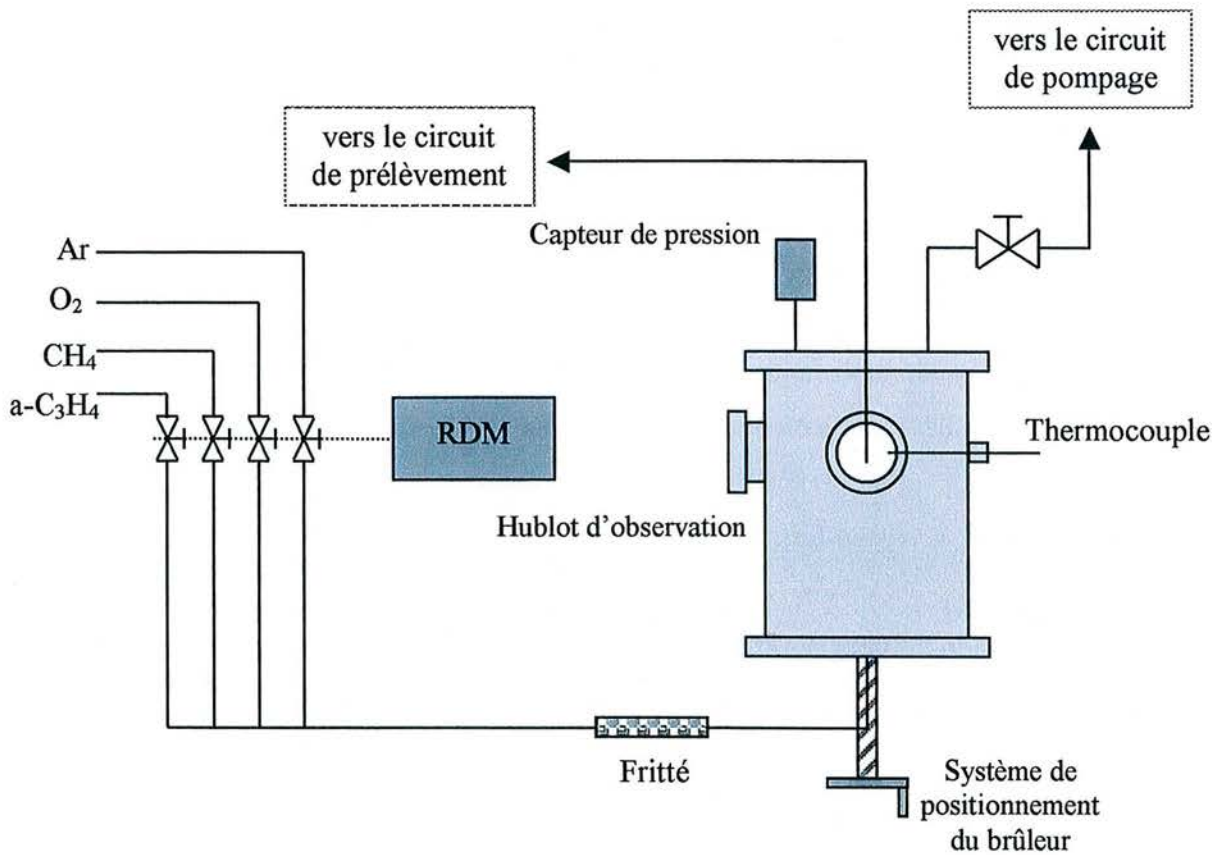


Figure B-13 : Schéma du montage expérimental de la flamme plate.

III.2. Mesure de profils d'espèces stables

Dans cette partie, nous présentons, d'une part le protocole expérimental que nous avons suivi pour réaliser les profils d'espèces stables, et d'autre part, la comparaison que nous avons effectuée avec une flamme de la littérature afin de valider le montage expérimental et le protocole suivi. Cette comparaison nous a semblé indispensable étant donné que l'appareillage a été développé au cours de ce travail de thèse.

III.2.1. Protocole expérimental

Les prélèvements gazeux au cœur de la flamme sont effectués au moyen d'une sonde en quartz, préalablement inertée par trempage dans l'acide fluorhydrique. Cette sonde est spécialement conçue afin de stopper les réactions chimiques, de manière à obtenir un échantillon représentatif de la position étudiée. Le diamètre d'entrée de la sonde est de 0,05 mm, le diamètre supérieur vaut 6 mm et le divergent entre les deux est réalisé avec un angle de 40°. Alors que la pression d'étude est de l'ordre de plusieurs kPa (25-50 Torr), la pression dans la sonde est de l'ordre du Pascal (10^{-2} Torr) au début du prélèvement pour atteindre environ 1 kPa (10 Torr) à la fin de celui-ci ; cette détente permet de geler les réactions.

La sonde de prélèvement, placée perpendiculairement à la surface du brûleur, est fixe par rapport à l'enceinte. Le brûleur, monté sur une vis moletée, permet un échantillonnage de la flamme en fonction de la distance entre la sonde et la surface du brûleur ; cette hauteur est dite « distance au brûleur » et est mesurée par une lunette de visée (précision 0,01 mm). Les prélèvements gazeux sont recueillis sur une station de vide dans des ampoules chromatographiques en verre, fermées par deux robinets de type « vestale » à trois voies et sont injectés dans les chromatographes par balayage de l'ampoule par le gaz vecteur. Le pompage de la station de vide, équipée d'une jauge de pression MKS de type Baratron (0-10 Torr) et d'une jauge Alcatel (FA 111) de type Penning (10^{-2} - 10^{-7} mbar), est assuré par une pompe turbomoléculaire Alcatel (ATP 80).

La figure B-14 présente la sonde plongée dans la flamme.

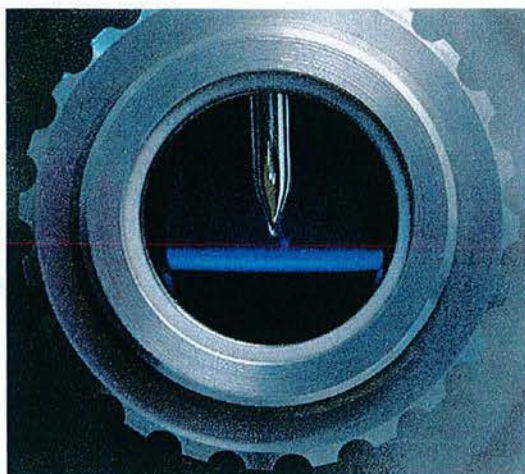


Figure B-14 : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ en présence de la sonde de prélèvement des espèces stables vue par un des hublots.

Avant la prise d'échantillon, une fois la hauteur du brûleur réglée par rapport à la sonde, un balayage de plusieurs minutes est effectué afin d'être sûr que le prélèvement correspond bien à la population dans la flamme. L'ampoule est alors sous un vide poussé ($\sim 10^{-4}$ Pa) et n'est ouverte que lorsque l'accès à la pompe turbomoléculaire est fermé. L'échantillon gazeux s'accumule alors dans la station et dans l'ampoule jusqu'à environ 10 Torr (1 kPa). La station et l'ampoule sont alors isolées de l'enceinte et le prélèvement est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Les chromatographes utilisés dans cette partie sont les mêmes que ceux utilisés pour l'analyse des produits issus de l'oxydation en réacteur parfaitement agité (cf. annexe II) à l'exception du Stang ST200 équipé d'une colonne PONA.

III.2.2. Comparaison avec la littérature

Afin de valider ce montage, nous avons tout d'abord effectué des prélèvements sur une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ afin de pouvoir les comparer avec les profils de concentration d'espèce proposés dans la littérature. Nous avons pour cela étudié une flamme constituée de 18 % de méthane, 34 % de dioxygène et 48 % d'argon. La pression dans l'enceinte a été maintenue à 25, puis 50 Torr (soit 3,25 et 6,5 kPa) et nous avons suivi le protocole décrit ci-dessus pour le dosage des espèces stables. La flamme que nous avons utilisée comme référence (Sanogo, 1993) est une flamme constituée de 17 % de méthane, 34 % de dioxygène et 49 % d'argon. Elle est stabilisée au-dessus d'un brûleur de 9,5 cm de diamètre et maintenue sous 32 Torr (4,2 kPa). Les conditions sont proches de la stœchiométrie ($\phi = 1$) pour les deux flammes et

les vitesses des gaz frais sont très proches. Toutes ces caractéristiques sont rappelées dans le tableau B-4.

Nature du gaz (Air Liquide)	Impuretés en volume
Méthane G20	CH ₄ 96,4 % ; C ₂ H ₆ 2,5 % ; C ₃ H ₈ 0,25 % isoC ₄ H ₁₀ 0,15 % ; C ₄ H ₁₀ 0,33 %
Argon C	O ₂ <3 ppm ; C _n H _m <1,5 ppm H ₂ O<3 ppm ; N ₂ <10 ppm
Oxygène C	H ₂ O<5 ppm ; CH ₄ <5 ppm

Tableau B-4 : Caractéristiques des flammes de Sanogo (1993) et de ce travail.

Les débits volumiques sont donnés à 298 K.

Toutefois, le brûleur que nous utilisons a un diamètre différent, modifiant vraisemblablement les pertes par conduction ; de la même façon, les débits volumiques des gaz frais sont plus élevés dans nos conditions de travail et les pressions d'étude sont différentes. De plus, le méthane utilisé pour nos travaux, fourni par la société Air Liquide, est un gaz de qualité industrielle dont les caractéristiques sont précisées dans le tableau B-5. Enfin, les profils réalisés par *Sanogo* (1993) ont été effectués grâce à un faisceau moléculaire alors que nous nous proposons d'utiliser une sonde conique en quartz. Ainsi la comparaison que nous nous proposons d'effectuer n'a qu'une valeur qualitative et nous ne nous attendons pas à reproduire parfaitement les profils obtenus par *Sanogo* (1993), seul nous importe la forme générale des profils ainsi que les ordres de grandeur.

	<i>Sanogo</i> (1993)	Ce travail
Diamètre du brûleur (cm)	9,5	6
Débit CH ₄ (L.min ⁻¹)	1,632 (17 %)	0,772 (18 %)
Débit O ₂ (L.min ⁻¹)	3,264 (34 %)	1,420 (34 %)
Débit Ar (L.min ⁻¹)	4,716 (49 %)	2,010 (48 %)
Pression	32 Torr (4,2 kPa)	25 et 50 Torr (3,25 et 6,5 kPa)
Richesse	1	1,09
Vitesse des gaz frais (cm.s ⁻¹)	54 (à 298 K et 32 Torr)	80,8 et 40,4 (à 298 K et 25 et 50 Torr)

Tableau B-5 : Composition des gaz utilisés en flamme laminaire de prémélange.

Les figures B-15 et B-16 proposent, en superposition, les profils obtenus par *Sanogo* (1993) et ceux réalisés au cours de nos expériences de validation.

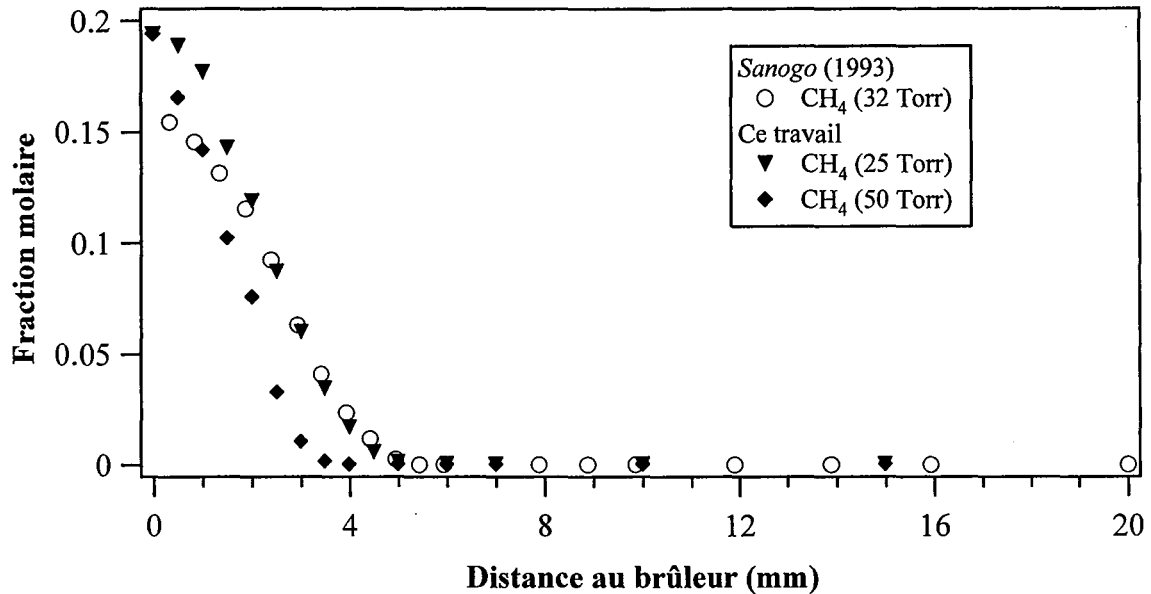


Figure B-15 : Evolution de la fraction molaire de méthane en fonction de la distance au brûleur sous les conditions du tableau B-4.

Comme on peut le constater sur la figure B-15, et bien que les fractions molaires initiales de méthane soient légèrement différentes, la consommation totale du réactif a lieu sur la même distance : passé environ 5 mm, le méthane a quasiment disparu. Les fractions molaires maximales de monoxyde de carbone sont également différentes, comme on peut le voir sur la figure B-16a, mais il est intéressant de noter que la valeur maximale, atteinte à environ 4,5 mm à 32 Torr par *Sanogo* (1993), s'intercale entre nos valeurs obtenues à 50 et 25 Torr, respectivement à environ 3 et 5 mm. Cela s'explique par le fait que la diminution de la pression dans l'enceinte se traduit uniquement par une dilatation des profils d'espèces, à condition de rester dans une gamme de pression du même ordre de grandeur. Les profils de dioxyde de carbone, présentés par la figure B-16b, concordent : une fois de plus le profil de *Sanogo* (1993) vient se placer entre les profils que nous avons obtenus à 50 et 25 Torr. De plus, les valeurs des fractions molaires dans les gaz brûlés semblent converger. Enfin les figures B-16c et B-16d proposent une confrontation des profils d'éthylène et d'acétylène. Ces profils sont en bon accord quant à la position du pic de formation de ces produits intermédiaires et leurs fractions molaires sont du même ordre de grandeur.

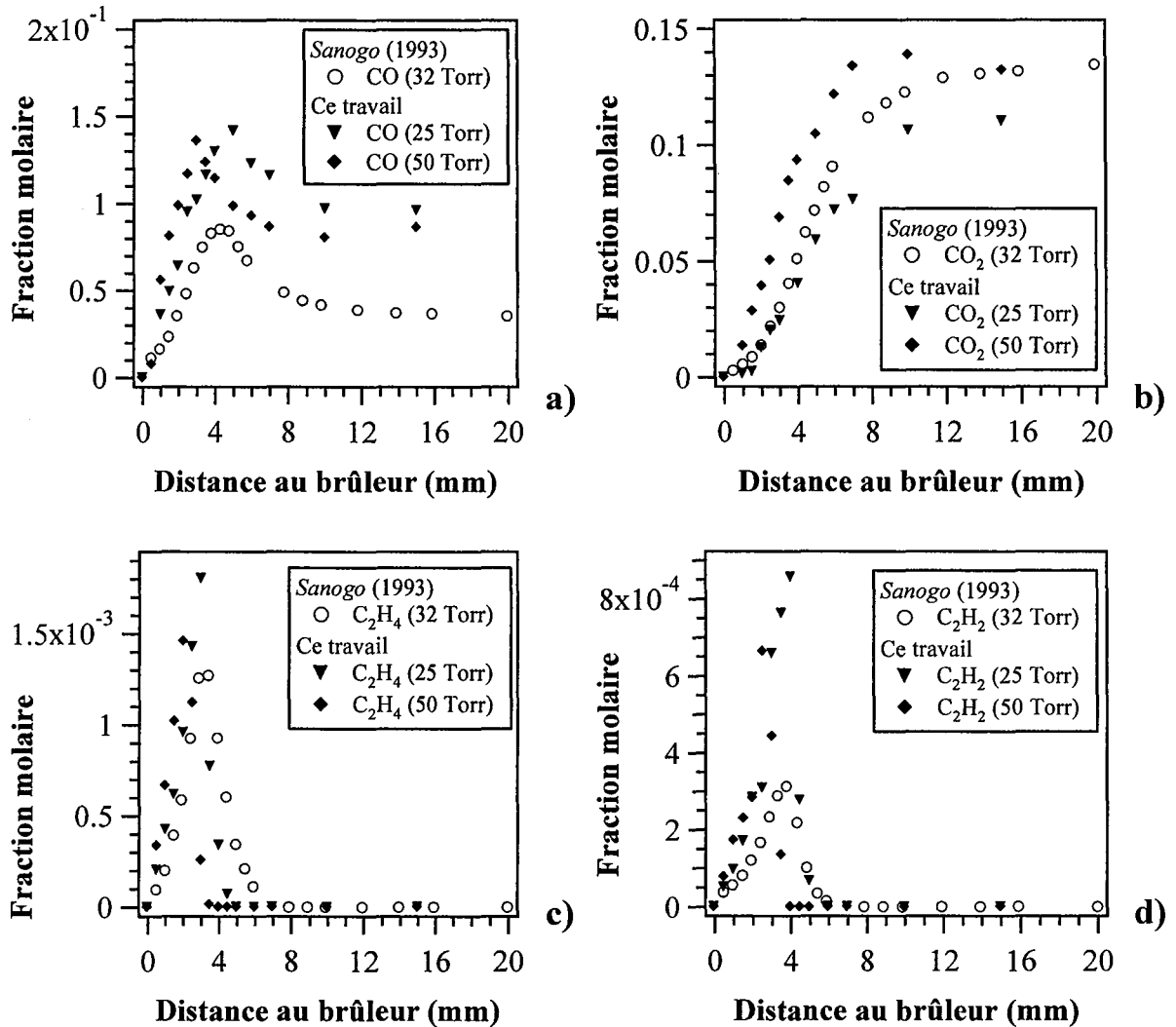


Figure B-16 : Evolution de la fraction molaire de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, d'éthylène et d'acétylène en fonction de la distance au brûleur sous les conditions du tableau B-4.

En conclusion, le protocole expérimental que nous avons suivi pour prélever et quantifier les espèces stables semble donner de bons résultats. Les différences avec les profils proposés par Sanogo (1993) peuvent s'expliquer par la différence de diamètre des brûleurs, la différence des débits volumiques des gaz frais et surtout la différence de composition du combustible. Nous avons de plus dosé les autres réactifs que sont l'éthane, l'isobutane et le butane, mais nous n'avons pas jugé utile de les présenter, car ils n'étaient pas présents dans la flamme de Sanogo (1993).

III.3. Mesure du profil de température

Connaître précisément le profil de température le long de la flamme est indispensable à l'étude de la combustion, car c'est grâce à ce profil que l'on peut relier la concentration d'une espèce à sa fraction molaire, grandeur généralement utilisée pour décrire une flamme. De plus, le profil de température fait partie des pré-requis pour la modélisation numérique.

Plusieurs méthodes expérimentales sont utilisées pour mesurer la température en milieu réactif parmi lesquelles la plus courante est une technique intrusive basée sur l'utilisation d'un thermocouple. Ce thermocouple est généralement à base de platine (Pt), réputé pour ses excellentes propriétés thermiques ($T_{\text{fusion}} = 2042 \text{ K}$) auquel on ajoute une quantité variable de rhodium (Rh). Le thermocouple que nous avons utilisé est en platine rhodié (6%) et platine rhodié (30%) (PtRh6%-PtRh30% / type B) car il a une meilleure tenue à la température ($T_f = 2173^\circ\text{C}$). Les fourches ont la forme d'un demi-cercle au bout duquel est tendu le filament. Celui-ci traverse la flamme dans un plan horizontal de manière à ce que les éventuelles pertes par conduction se compensent du fait de la symétrie cylindrique. Le filament a un diamètre de $100 \mu\text{m}$, ce qui permet une assez bonne résolution spatiale et le diamètre des branches est de $500 \mu\text{m}$.

Cependant, l'introduction d'un thermocouple au sein de la flamme comporte deux inconvénients majeurs : tout d'abord, le platine peut jouer le rôle de catalyseur vis-à-vis de nombreuses réactions, en particulier les recombinaisons radicalaires. Ensuite, un flux de chaleur (par conduction, convection et rayonnement) s'installe entre le thermocouple et le milieu environnant. L'énergie est apportée par convection et perdue par rayonnement, abaissant ainsi artificiellement la température : sans correction, la mesure sous-estime la température réelle. Les pertes par conduction sont, quant à elles, limitées si les gradients de température sont faibles autour du thermocouple et si le rapport longueur sur diamètre du filament est inférieur à 50 ($L/D < 50$). Malgré les gradients importants au cœur de la flamme, cette condition est réalisée dans la mesure où le thermocouple est positionné dans un plan parallèle à la flamme, dans lequel les variations de température sont relativement faibles. De même, plus le thermocouple sera fin et plus les pertes par conduction seront réduites ($L/D \ll 1$).

III.3.1. Correction des effets catalytiques

Pour éviter les effets catalytiques du platine, une méthode de recouvrement du fil par un matériau réfractaire a été proposée par *Kent* (1970). Cette technique consiste à déposer une fine couche de matériau céramique BeO-Y₂O₃ afin de réaliser une isolation chimique du platine. Ce matériau doit être bien sûr non catalytique, mais également inerte vis-à-vis du platine et du rhodium. Il doit également être un mauvais conducteur électrique afin de ne pas court-circuiter le thermocouple, surtout à haute température. Il ne doit ni se sublimer, ni changer de phase cristalline à haute température et doit enfin pouvoir s'appliquer de façon uniforme sur le fil du thermocouple.

La méthode de recouvrement consiste en :

- un trempage du filament dans une solution d'acide chlorhydrique à 100°C dans laquelle on a dilué un mélange de cristaux Y₂(CO₃)₃ (93 % massique) et BeO (7 % massique),
- un séchage du fil imprégné à la flamme d'un bec Meker,
- un renouvellement des deux opérations précédentes jusqu'au recouvrement total de la surface.

III.3.2. Correction des effets dus au rayonnement

Le problème des pertes thermiques par rayonnement peut être résolu grâce à une méthode de calibration sous vide comme l'a proposé *Bonne et al.* (1960). Ces pertes par rayonnement ne sont pas négligeables et doivent être prises en compte dans l'estimation de la température. Celles-ci se manifestent par un rougeoiement puis un blanchiment du filament lorsque la température dépasse les 1000 K, démontrant clairement l'émission de rayonnements dans le proche infra rouge, puis dans tout le spectre visible. Cette émission de radiation abaisse la température du thermocouple qui devient alors inférieure à la température des gaz environnants. A l'équilibre thermique, l'énergie reçue par convection par le thermocouple est alors égale à l'énergie cédée par radiation :

$$h(T_g - T_t) = \varepsilon \cdot \sigma (T_t^4 - T_0^4)$$

où h est le coefficient d'échange de chaleur par convection,

ϵ , le coefficient d'émissivité du thermocouple,
 σ , la constante de Stephan-Boltzmann,
 T_g , la température réelle des gaz environnants,
 T_t , la température du thermocouple,
 et T_0 , la température des parois de l'enceinte.

La méthode dite « de compensation » consiste à faire circuler un courant alternatif dans le thermocouple afin que l'apport énergétique par effet Joule compense exactement les pertes occasionnées par les radiations (*Bonne et al.*, 1960). Ce courant doit être de très haute fréquence (entre 8 et 10 kHz) car il nécessite l'application d'une différence de potentiel de l'ordre du volt, alors que la différence de potentiel créée par effet Seebeck dans le thermocouple plongé dans la flamme est de l'ordre du millivolt. Il n'est alors possible de séparer la tension liée à l'alimentation de la tension due à la température qu'avec un courant de haute fréquence. La figure B-17 montre une vue du thermocouple plongé dans la flamme en présence de la sonde de prélèvement.

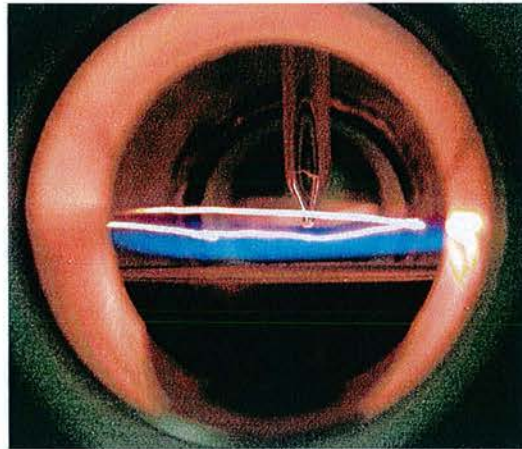


Figure B-17 : Vue du thermocouple plongé dans la flamme en présence de la sonde de prélèvement.

Le thermocouple doit être préalablement placé dans une enceinte maintenue sous un vide poussé ($\sim 10^{-4}$ Pa) par une pompe turbomoléculaire afin de s'affranchir de la convection. On fait alors circuler un courant dont on connaît l'intensité et que l'on contrôle au moyen d'un ampèremètre. Cette étape permet de réaliser une courbe donnant le carré de l'intensité parcourant le filament en fonction de la température lue : cette courbe est notée « enceinte sous vide » sur la figure B-18. En absence de gaz environnant, le bilan énergétique s'écrit :

$$R.I^2 = \epsilon.\sigma.(T_t^4 - T_0^4)$$

où R est la résistance électrique du thermocouple,
et I, la valeur de l'intensité le parcourant.

En présence de la flamme, le bilan énergétique devient :

$$R.I^2 + h(T_g - T_t) = \epsilon.\sigma.(T_t^4 - T_0^4)$$

Il est alors possible de tracer les variations de la température mesurée en fonction du carré de l'intensité lorsque le thermocouple est dans l'enceinte d'étalonnage et lorsque qu'il est placé dans la flamme. Quand l'énergie apportée par effet Joule compense exactement l'énergie perdue par radiation, on a $T_g = T_t$, ce qui correspond au point d'intersection des deux courbes tracées.

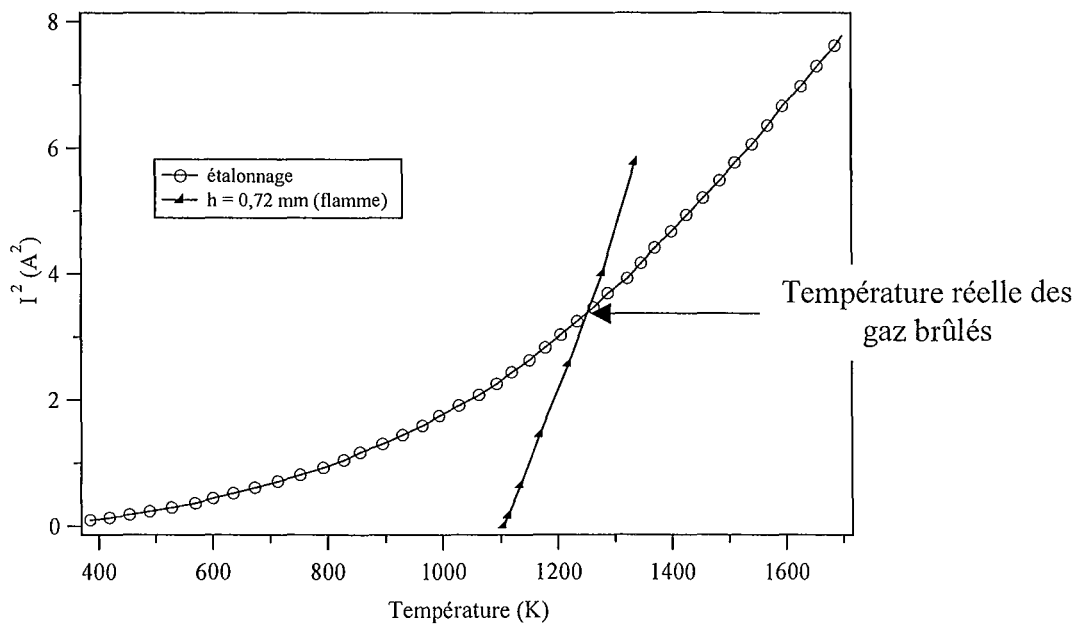


Figure B-18 : Détermination de la température réelle des gaz pour une hauteur donnée dans la flamme $CH_4/O_2/Ar$ ensemencée de $\alpha-C_3H_4$.

La température réelle de la flamme à la hauteur considérée correspond au point d'intersection des deux courbes comme le montre la figure B-18. Le profil de température réel est alors accessible, en utilisant la méthode précédente pour chaque hauteur relative du thermocouple dans la flamme. Cependant, malgré une température de fusion élevée, le

filament ne peut supporter un environnement à plus de 2000 K auquel on ajouterait une compensation par effet Joule. En effet, sans atteindre réellement le point de fusion, le thermocouple flue lors d'une exposition prolongée à haute température, faussant ainsi la précision sur la distance au brûleur et augmentant les pertes par conduction. On peut cependant constater une corrélation entre la température lue et la température corrigée, ce qui permet d'évaluer la température réelle des zones les plus chaudes de la flamme, là où le thermocouple ne résisterait pas à la compensation. Il est possible d'effectuer une régression linéaire basée sur les températures basses dans la flamme que l'on extrapole aux températures élevées comme l'illustre la figure B-19.

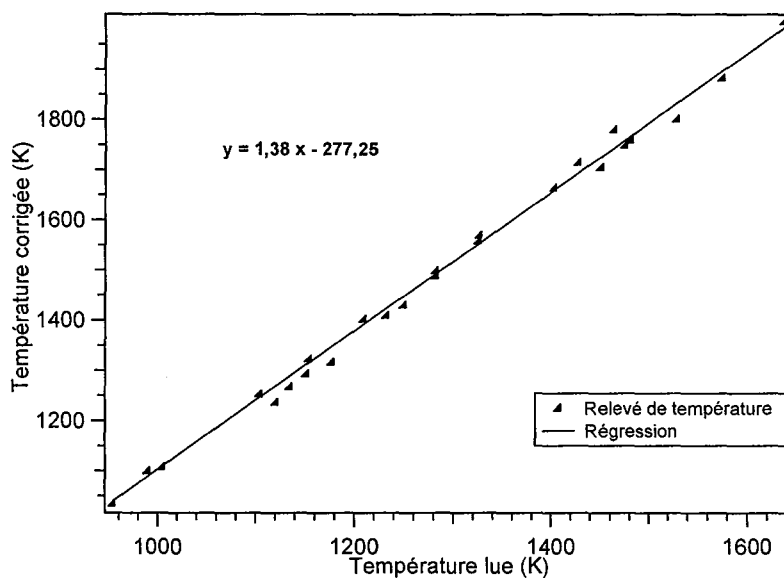


Figure B-19 : Droite de régression de la température corrigée en fonction de la température réelle dans la flamme.

II.3.3. Comparaison avec la littérature

Afin de vérifier que le protocole de mesure de température que nous utilisons fournissait des résultats correspondant à ce que l'on pouvait trouver dans la littérature, nous avons réalisé deux profils de température : l'un pour la flamme stabilisée à 25 Torr et l'autre pour celle à 50 Torr. Les conditions de richesse, de débits volumiques, de pureté des gaz et de vitesse de flamme sont égales par ailleurs (cf. tableau B-4). Ces résultats ont ensuite été comparés avec le profil réalisé à 32 Torr et proposé par *Sanogo* (1993). Nous avons choisi de comparer les profils non perturbés par la présence de la sonde de prélèvement car les sondes

utilisées, et donc les pertes thermiques qu'elles provoquent, sont différentes. Ces profils non perturbés, hormis par la présence du thermocouple lui-même, sont également dépendants du brûleur. En effet, les pertes par conduction, engendrées par la proximité du brûleur, jouent un rôle important, notamment sur la valeur maximale de la température. Le brûleur utilisé par *Sanogo* (1993) étant différent du nôtre, nous nous attendions à ne pas obtenir des profils parfaitement identiques mais néanmoins comparables quant à leur forme générale. Les trois profils sont réunis sur la figure B-20.

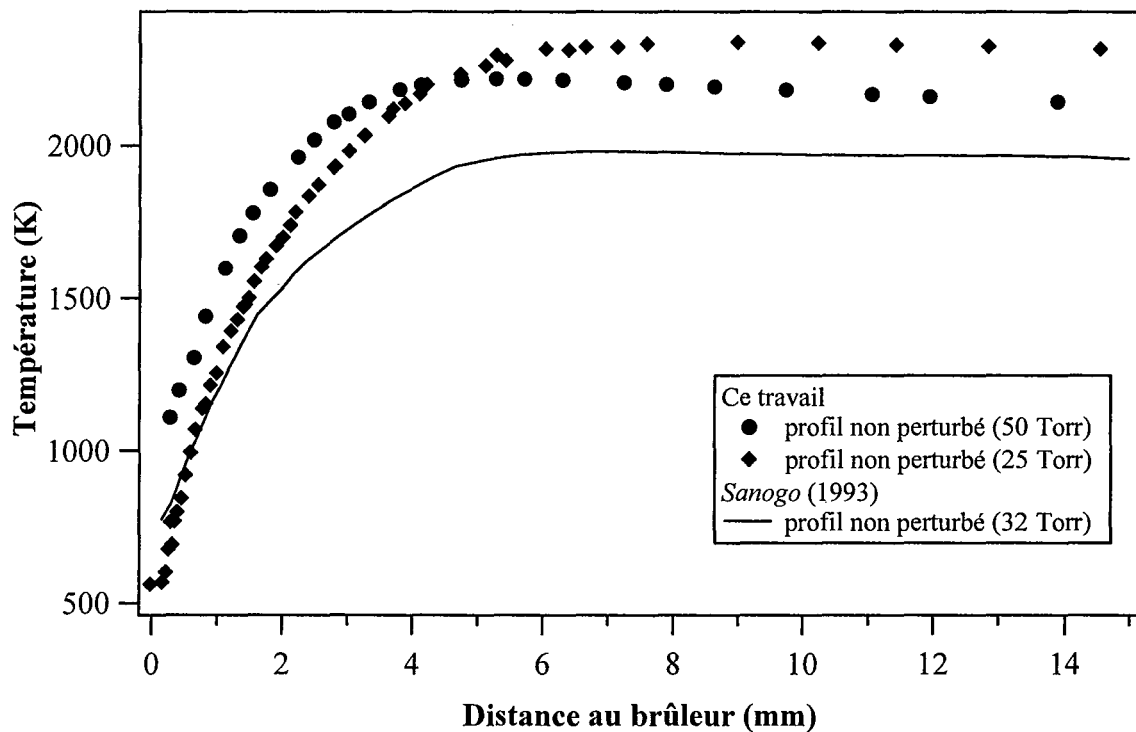


Figure B-20 : Evolution de la température en fonction de la distance au brûleur sous les conditions du tableau B-4.

Les trois profils adoptent une forme générale semblable : augmentation très rapide de la température sur les deux premiers millimètres, puis stabilisation autour de la valeur maximale et enfin légère décroissance dans la zone des gaz brûlés. L'effet thermique du brûleur est rendu particulièrement visible par l'effet de pression. Quand la pression diminue, la flamme se dilate et s'éloigne ainsi du brûleur. Les pertes par conduction se trouvent alors réduites et l'énergie libérée par la combustion, qui est la même quelle que soit la pression, permet d'atteindre une température maximale plus élevée pour les pressions les plus faibles. C'est pourquoi la température maximale de la flamme stabilisée à 25 Torr est plus haute que

celle de la flamme à 50 Torr. Le profil proposé par *Sanogo* (1993), bien qu'ayant une forme semblable, n'atteint pas des températures aussi élevées dans les gaz brûlés. Ceci peut être dû d'une part à la différence de richesse, et d'autre au fait que, le brûleur étant différent, les pertes thermiques sont plus importantes.

III.4. Fluorescence induite par laser sur le radical $\cdot\text{OH}$

Des sources laser de plus en plus rapides et des gammes de longueurs d'onde accessibles étendues ouvrent à l'étude de la structure des flammes de nouvelles perspectives. Parmi ces nouveaux outils d'analyse, un intérêt croissant est accordé à la fluorescence induite par laser (FIL). En effet, cette technique non intrusive offre la possibilité de quantifier la population de certains radicaux libres tels $\cdot\text{OH}$ ou $\cdot\text{CH}$, mais également d'obtenir une mesure indirecte de la température. Cette technique est parfaitement adaptée à l'étude de flammes laminaires basse pression du fait de sa très bonne résolution spatiale, de sa sélectivité ainsi que de sa très grande sensibilité.

Cette méthode consiste dans un premier temps à exciter l'espèce choisie sur un état électronique supérieur par absorption d'un rayonnement laser. La fréquence de ce rayonnement est accordée sur celle d'une transition rovibronique propre du radical, donnant ainsi le caractère sélectif de cette méthode. Le signal de fluorescence est le rayonnement qu'émet spontanément l'espèce excitée au cours de sa relaxation vers les états d'énergie inférieurs. La détection et l'analyse du signal de fluorescence permettent d'exprimer la densité de population du niveau d'énergie rovibronique excité et donc la concentration de l'espèce considérée. La figure B-21 représente un modèle simple à deux niveaux permettant de bien comprendre les concepts de base gouvernant le principe de la FIL.

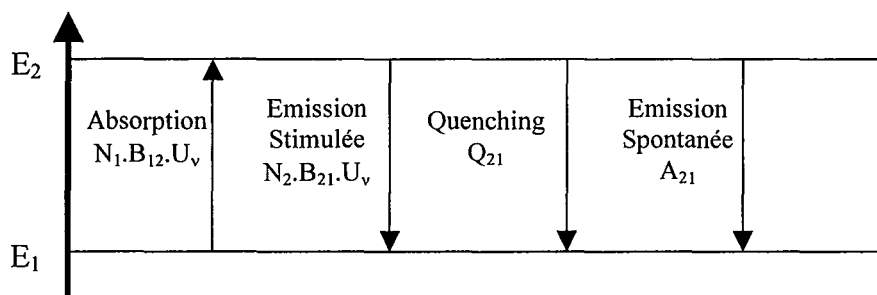


Figure B-21 : Hypothèse simplifiée d'un schéma à deux niveaux.

En considérant que la molécule ne peut occuper que les deux niveaux rovibroniques d'énergie E_1 et E_2 , la variation de la population du niveau excité E_2 , lors de l'impulsion laser, s'exprime selon la loi suivante :

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} U_\nu - N_2 B_{21} U_\nu - N_2 A_{21} - N_2 Q_{21}$$

Le flux instantané de photons de fluorescence collecté sur la transition $2 \leftrightarrow 1$, issu du volume de mesure V et collecté dans un angle solide Ω , avec un gain lié au dispositif optique G , est donné par la relation :

$$\varphi(t) = G \iiint_V N_2(t) \frac{A_{21} \Omega}{4\pi} dv$$

Néanmoins, cette technique ne fournit que des profils relatifs de concentration à cause de la difficulté à relier le flux de photons de fluorescence à la population du niveau excité. L'expression théorique liant ces deux quantités met en jeu des paramètres comme le gain des dispositifs optiques et électroniques qui sont difficilement accessibles. Il est donc nécessaire d'effectuer un étalonnage. Les techniques par spectroscopie d'absorption simple passage ou multi-passages (ICLAS et CRDS) se présentent comme des méthodes absolues de détermination de la concentration afin de calibrer les profils relatifs d'espèces obtenus par FIL (Mercier, 2000). Elles nécessitent de travailler dans un milieu homogène et offrent une résolution spatiale moyenne. Elles sont donc utilisées de préférence dans les flammes plates, dans les zones de faibles gradients de températures (Gasnot, 1995). Nous n'avons pas eu le temps de développer ces techniques durant ce travail, c'est pourquoi les profils de $\cdot\text{OH}$ présentés sont des profils de concentration relatifs.

III.4.1. Description du montage pour la fluorescence induite par laser

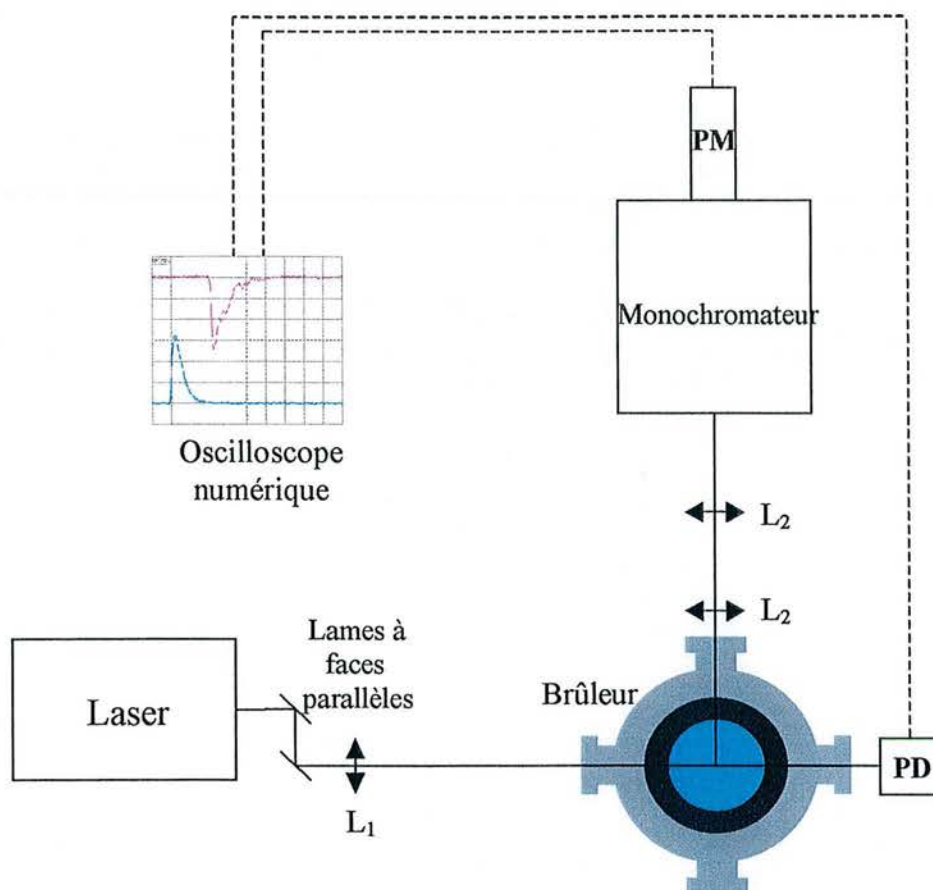


Figure B-21 : Schéma du dispositif expérimental de fluorescence induite par laser.

Le montage expérimental que nous avons mis en place au D.C.P.R. dans le but d'étudier la fluorescence du radical $\cdot\text{OH}$ est présenté schématiquement par la figure B-21. Il est constitué de deux parties : une partie pour l'émission du faisceau incident et une autre consacrée à la collection du signal de fluorescence. La première partie est constituée d'un laser à colorant pompé par un laser YAG dopé au néodyme fourni par Quantel (TDL 50). La longueur d'onde de sortie du laser YAG est 1064 nm, celle-ci passe à travers un cristal doubleur puis vient exciter la cavité résonante du laser à colorant. La longueur d'onde à la sortie de la ligne d'amplification est alors fixée autour de la longueur d'onde donnant l'intensité maximale pour le colorant utilisé : pour l'excitation du radical $\cdot\text{OH}$, nous avons utilisé la rhodamine 590 chloride, fournie par Exciton, dont la longueur d'onde d'intensité maximale est 560 nm. Autour de l'intervalle centré sur le pic maximum, l'intensité faiblit jusqu'à devenir nulle. Après passage à travers un autre cristal doubleur, la longueur d'onde de sortie vaut $\lambda_i = 280$ nm et peut être ajustée grâce à un réseau mobile situé dans la

cavité résonante, avec une précision de 2 pm, afin d'obtenir la longueur d'onde précise d'excitation du radical choisi.

Dès sa sortie, le faisceau laser UV est dévié par deux lames à faces parallèles afin d'une part de pouvoir le positionner correctement par rapport au brûleur et d'autre part de diminuer sa puissance. Avant son entrée dans l'enceinte contenant le brûleur, ce faisceau est focalisé par une lentille convergente (L_1) de 50 cm de focale : il permet ainsi une meilleure résolution spatiale. Il est cependant nécessaire d'abaisser sa puissance grâce à des réflexions sur les lames à faces parallèles afin d'éviter d'éventuelles réactions photochimiques dans la flamme. Nous ne pouvons, actuellement, mesurer l'énergie du faisceau incident et nous l'estimons donc en considérant que chaque lame réfléchit environ 5 % du faisceau incident. Le faisceau sort ensuite par le hublot situé dans l'alignement de la lentille de focalisation et vient illuminer une photodiode (PD) (Hamamatsu 51722) qui servira au déclenchement de l'enregistrement du signal de fluorescence et de référence pour normaliser l'intensité des tirs.

Le banc de collection du signal de fluorescence est placé perpendiculairement au trajet du faisceau laser dans l'enceinte. Il est composé d'un système afocal, d'un monochromateur (Jobin Yvon H20 UV) et d'un photomultiplicateur (PM) (Philips XP2020Q). La collection du signal de fluorescence se fait dans le volume défini par le croisement entre le faisceau laser incident et l'image de la fente d'entrée du monochromateur par le système afocal constitué de deux lentilles convergentes (L_2) de 20 cm de focale. La longueur d'onde de collection est fixée à 310 nm grâce au monochromateur. Les signaux fournis par la photodiode et le photomultiplicateur sont enregistrés par un oscilloscope numérique (Lecroy LT372). La distance zéro entre le brûleur et le faisceau laser est choisie lorsque l'intensité reçue par la photodiode diminue de moitié par rapport à l'intensité maximale. La distance au brûleur est mesurée à partir de ce point zéro par un repère micrométrique (précision 0,01 mm) fixé au brûleur.

III.4.2. Protocole expérimental

La première étape est la réalisation d'un spectre d'excitation du radical $\cdot\text{OH}$ afin de déterminer précisément la raie $R_1(7)$ appartenant à la bande vibrationnelle (1,0) du système électronique $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$. La figure B-22 présente ce spectre d'excitation que nous avons réalisé dans les conditions du tableau B-4 en se plaçant dans les gaz brûlés. Le choix de cette bande vibrationnelle se justifie par l'absence du phénomène de « trapping », c'est-à-dire de capture des photons émis, ainsi que par un rapport signal sur bruit satisfaisant, notamment au voisinage du brûleur où la diffusion du faisceau laser est ainsi supprimée (Gasnot, 1995). Le niveau pompé ($N''=7, J''=7,5$) présente également un facteur de Boltzmann dont la variation n'excède pas 6% sur la gamme de température de mesure. Le repérage des raies du radical a été effectué à partir des travaux de Diecke et Crosswhite (1962). Il est nécessaire de repérer la longueur d'onde d'excitation correspondant à cette raie car les indications de longueur d'onde fournies par le boîtier de contrôle du réseau mobile de la cavité résonante ne sont pas précises : la valeur de la longueur d'onde de sortie n'est pas connue précisément, seul l'intervalle entre deux longueurs d'onde est précis au picomètre près.

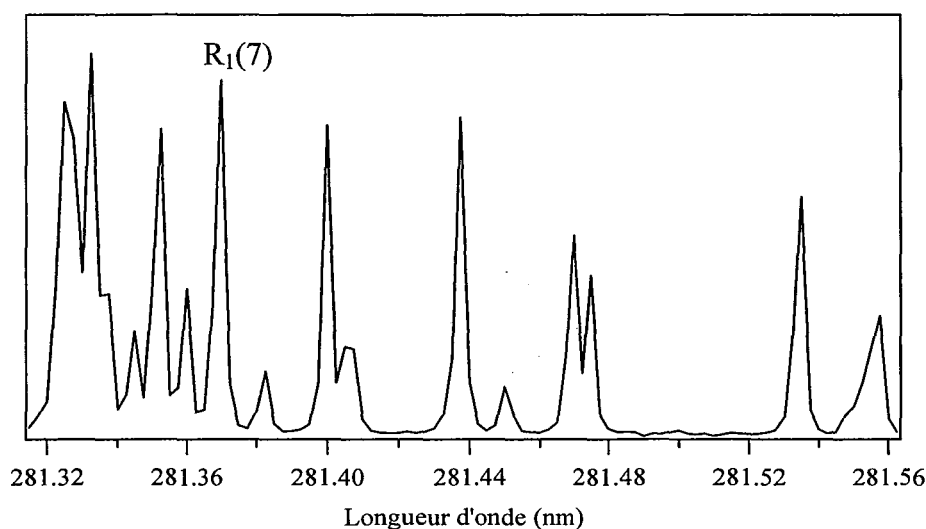


Figure B-22 : Spectre d'excitation expérimental de la bande $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (1,0) du radical $\cdot\text{OH}$ moyenné sur 10 tirs.

Les profils du radical $\cdot\text{OH}$ ont donc été obtenus par excitation de la raies $R_1(7)$, en moyennant le signal de fluorescence sur 500 tirs laser. Le signal de la voie de référence (fourni par la photodiode) est utilisé pour normaliser le signal de fluorescence. Pour les distances inférieures à 2,5 mm du brûleur, un facteur correctif est appliqué afin de prendre en

compte les variations de l'angle solide de collection. Le balayage sur la hauteur de la flamme se fait de la même façon que pour le prélèvement des espèces stables, en déplaçant le brûleur sur sa vis moletée.

III.4.3. Comparaison avec la littérature

La figure B-23 présente une comparaison entre le profil du radical $\cdot\text{OH}$ réalisé par *Sanogo* (1993) à 32 Torr et celui obtenu durant ce travail sous une pression de 50 Torr. Le profil de *Sanogo* (1993) a été obtenu en mesurant l'abondance du radical $\cdot\text{OH}$ par spectrométrie de masse. Le décalage que l'on observe entre les deux profils peut être attribué à la différence de pression dans l'enceinte. En effet, les deux profils sont cohérents avec les profils de température présentés par la figure B-20 : la concentration maximale du radical est atteinte pour la température la plus élevée. Le profil expérimental de *Sanogo* (1993) suggère une diminution, de faible amplitude, de la concentration du radical hydroxyle après 7 mm. Nous observons également cette décroissance, mais son amplitude est beaucoup plus importante dans nos conditions et nous ne pouvons expliquer actuellement cette chute importante du profil passé 5 mm.

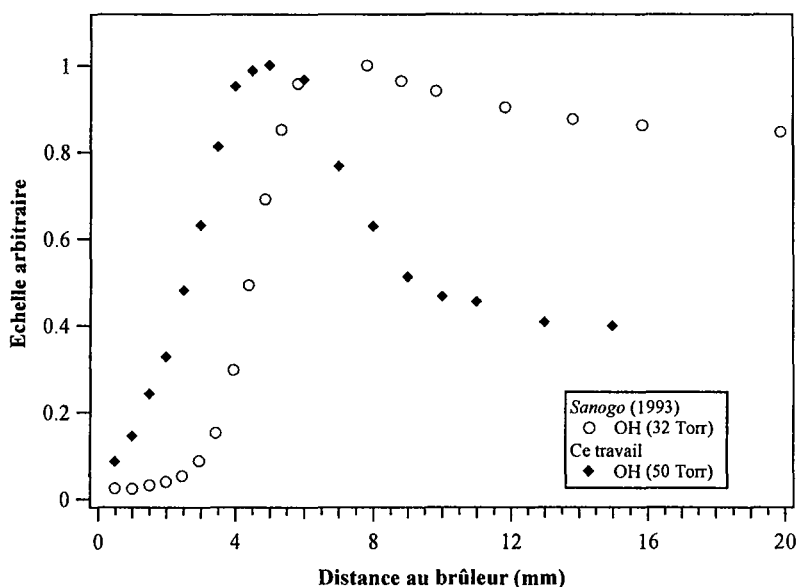


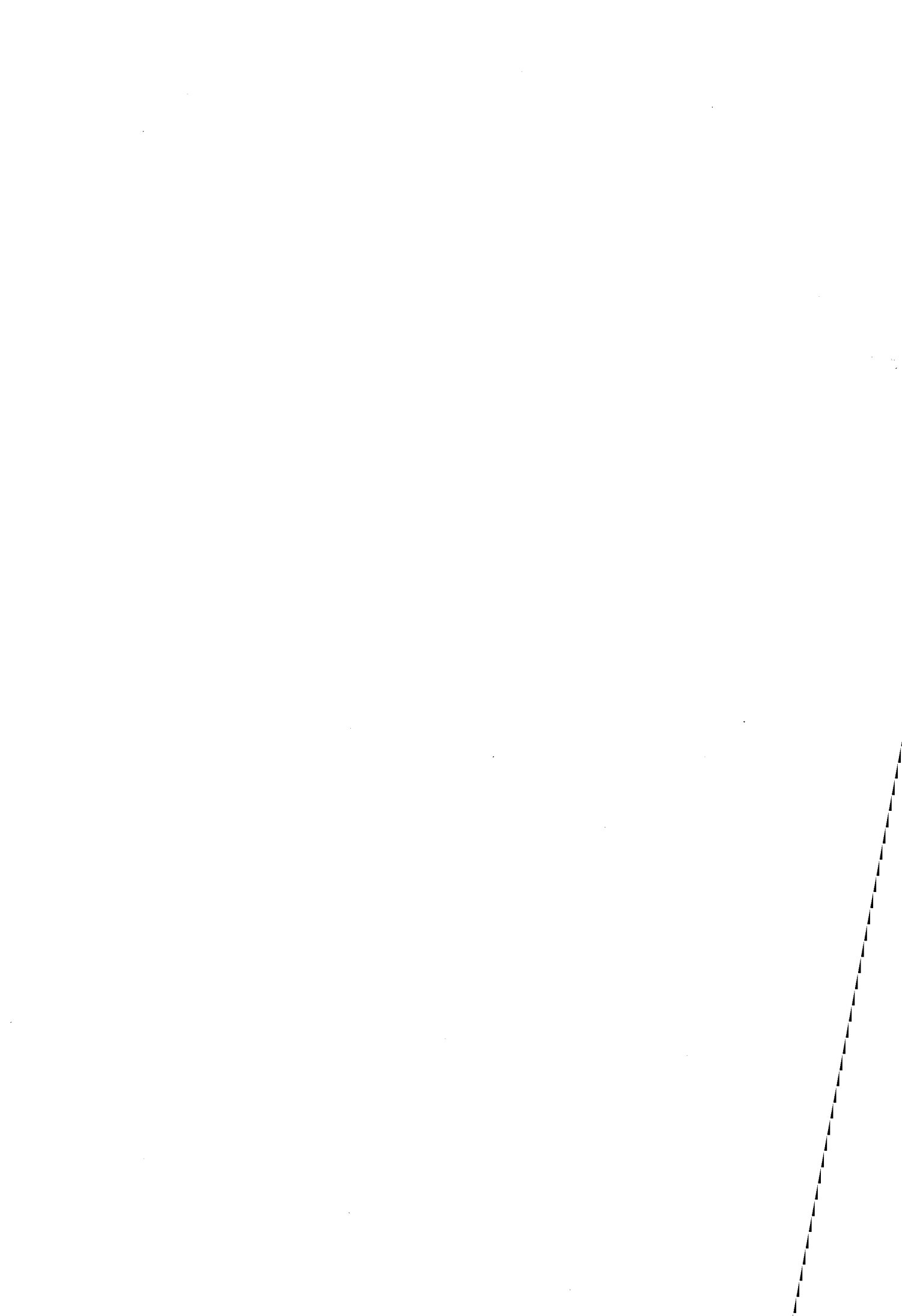
Figure B-23 : Profils de concentration relatifs du radical $\cdot\text{OH}$ en fonction de la distance au brûleur dans les conditions du tableau B-4.

Les deux profils sont présentés en échelle normalisée bien que celui de *Sanogo* (1993) soit un profil de concentration absolu. De plus, le profil que nous avons obtenu par fluorescence induite par laser a été réalisé en l'absence de la sonde de prélèvement alors que le profil de *Sanogo* (1993) subit inévitablement une perturbation puisque les prélèvements sont effectués par faisceau moléculaire.

Néanmoins, il est important de noter que ce montage n'a pu être totalement réalisé qu'à la fin de ce travail de thèse. Des améliorations et des validations supplémentaires devront être réalisées dans le futur.

Chapitre C
Description des mécanismes et des logiciels

L'objectif majeur de cette partie consiste à présenter les principales réactions élémentaires introduites dans les mécanismes d'oxydation du propadiène et du cyclohexène. Une synthèse bibliographique des différentes constantes de vitesse proposées dans la littérature a été effectuée et nous avons cherché à justifier le choix des valeurs retenues dans nos modèles. Le mécanisme du propadiène est une amélioration du mécanisme écrit par *Fournet et al.* (1998). Le mécanisme de haute température du cyclohexène a été intégralement rédigé durant ce travail. Nous n'avons pas eu le temps d'écrire le mécanisme de basse température du cyclohexène : une analyse qualitative des voies réactionnelles sera fournie dans le chapitre D.



I. Base de réactions C₀-C₆ incluant le mécanisme d'oxydation du propadiène

Le mécanisme, présenté par le tableau C-7 (p. 96), est une extension de la base C₀-C₆ qui fut élaborée afin de modéliser l'oxydation des petits insaturés précurseurs de suies que sont le propadiène, le propyne, les butadiènes et les butynes, ainsi que la formation et l'oxydation du benzène. Cette base est en fait issue de l'union entre la base C₀-C₂ (*Barbé et al.*, 1995) et la base C₃-C₆ (*Fournet et al.*, 1999 et *Belmekki et al.*, 2002). Les modifications effectuées afin de reproduire les résultats expérimentaux obtenus en flamme laminaire de prémélange concernent les réactions mettant en jeu des molécules insaturées de la base C₃-C₆. Par la suite, le numéro des réactions se réfère au tableau C-7.

I.1. La base C₀-C₂

Cette base comprend toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces qui contiennent jusqu'à deux atomes de carbone et pour lesquelles les données cinétiques sont disponibles dans la littérature. Les paramètres cinétiques proviennent en grande majorité des bases de données de *Tsang et al.* (1986) et de *Baulch et al.* (1994), avec des compléments issus de la base développée par le NIST (1993).

Pour les réactions soumises au phénomène de « fall-off », c'est-à-dire celles dont la constante de vitesse est une fonction de la pression, *Troe* (1974) a proposé une relation entre cette constante « k » à une pression donnée et les constantes extrapolées à pression nulle, k₀, et à pression infinie, k_∞ :

$$\frac{k}{k_{\infty}} = \frac{y}{1+y} F(y)$$

où la variable réduite « y » désigne le rapport $\frac{k_0[M]}{k_{\infty}}$, avec [M] la concentration molaire équivalente au total des espèces dans le milieu. Le facteur F(y) est une correction apportée à

la relation $\frac{y}{1+y}$ issue de la théorie de Lindemann. Troe fournit également les expressions qui permettent d'évaluer cet écart :

$$\log F(y) = \frac{1}{1 + \left[\frac{\log y + c}{n - d(\log y + c)} \right]^2} \log F_{\text{cent.}}$$

$$F_{\text{cent.}} = (1 - a) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right)$$

où $c = -0,4 - 0,67 \log F_{\text{cent.}}$

$n = -0,75 - 1,27 \log F_{\text{cent.}}$

$d = 0,14$

Pour les processus dépendant de la pression, la base contient les paramètres k_0 , k_∞ , a , T^{***} et T^* . Le terme $\exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right)$, peu important, est généralement négligé.

I.2. La base C₃-C₆ pour les composés insaturés

Afin de représenter la formation et la consommation des hydrocarbures insaturés, spécialement des composés aromatiques comme le benzène, qui conduisent aux molécules polyaromatiques précurseurs de suies lors de la combustion, une base de réactions a été développée au DCPR (*Fournet et al.*, 1999 et *Belmekki et al.*, 2002). Elle se compose notamment des réactions de C₃H₂, $\dot{\text{C}}_3\text{H}_3$ (dans ce cas, seul l'isomère CHCC'H₂ du radical propargyle, stabilisé par résonance est pris en compte), C₃H₆, C₄H₂, C₄H₃ (deux isomères sont ici considérés, $\dot{\text{C}}\text{HCHCCH}$ et CH₂C'CCH), C₄H₄, $\dot{\text{C}}_4\text{H}_5$, C₄H₆ (soit le buta-1,3-diène, le buta-1,2-diène, le méthylcyclopropène, le but-1-yne et le but-2-yne) et décrit les différentes voies de formation des molécules aromatiques. Cette base a été bâtie principalement à partir de données récentes disponibles dans la littérature (*Westmoreland et al.*, 1989, *Tsang et al.*, 1991, *Miller et al.*, 1992, *Leung et al.*, 1995, *Lindstedt et al.*, 1996, *Hidaka et al.*, 1996, *Marinov et al.*, 1996 et *Wang et al.*, 1997) ainsi qu'à partir de corrélations entre structure et réactivité issues de travaux récents sur l'oxydation de composés insaturés (*Da Costa*, 2001 et

Heyberger, 2002). Cette base a été validée sur des résultats de la littérature en flamme laminaire de prémélange d'acétylène et de buta-1,3-diène (*Westmoreland et al.*, 1986, *Bastin et al.*, 1988 et *Cole et al.*, 1984) ainsi que sur des résultats en tube à onde de choc pour l'acétylène, le propyne, l'allène et le buta-1,3-diène (*Fournet et al.*, 1999)

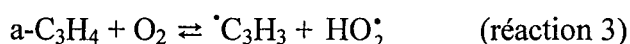
I.3. Les améliorations apportées aux réactions du propadiène et du propyne

Afin de décrire correctement l'oxydation du propadiène en flamme de prémélange, nous avons dû rajouter un certain nombre de réactions, négligées dans les études précédentes (*Fournet et al.*, 1999 et *Belmekki et al.*, 2002), car sans effet direct sur la cinétique et la sélectivité des produits. Ceci peut s'expliquer par deux raisons majeures : premièrement par le domaine de température et deuxièmement par la faible concentration en propadiène ou en propyne dans ces études. Il est important de noter que ces modifications n'ont pas seulement touché les réactions du propadiène, mais également celles du propyne. En effet, comme nous le verrons plus en avant dans l'analyse du mécanisme, la principale réaction de consommation du propadiène est l'isomérisation en propyne, qui crée une grande quantité de ce composé qui réagit à son tour. Nous avons également ajouté les réactions du cyclopropane, qui est un des réactifs, et du cyclopropène, dont le rôle semble important dans l'isomérisation entre le propadiène et le propyne. Dans la suite, le numéro des réactions renvoie au tableau C-6 qui rassemble toutes les réactions du propadiène, du propyne, du cyclopropane, du cyclopropène et du radical propargyle.

I.3.1. Les réactions du propadiène

➤ Nous avons réévalué la constante de vitesse de l'amorçage bimoléculaire entre le propadiène et le dioxygène (réaction 3). La constante précédemment utilisée était celle proposée par *Dagaut et al.* (1990). La valeur de l'énergie d'activation nous semblait trop élevée par rapport à l'enthalpie de la réaction et fournissait ainsi une énergie d'activation fortement positive pour la réaction inverse alors que la dismutation a classiquement une énergie d'activation proche de zéro. La nouvelle valeur retenue pour l'expression de la constante de vitesse suit la règle suggérée par *Ingham et al.* (1994) : l'énergie d'activation est prise égale à l'enthalpie de réaction et le facteur préexponentiel est égal à $7.10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

par atome d'hydrogène susceptible d'être arraché. Cette valeur du facteur préexponentiel est celle préconisée pour les hydrocarbures qui conduisent à la formation de radicaux alkényles ne possédant pas de délocalisation électronique. Or, le fait est que le radical propargyle possède effectivement une délocalisation électronique ; nous avons cependant choisi cette valeur car elle suppose, implicitement, que l'on n'observe pas la perte d'un rotor entre le réactif et le radical, ce qui est le cas pour le propadiène car tous les atomes de carbone de cette molécule sont hybridés sp^2 .



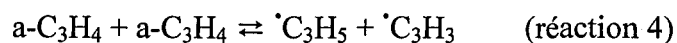
La valeur de cette constante de vitesse est présentée dans le tableau C-1.

Auteurs	Constante de vitesse k en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Origine
<i>Dagaut et al. (1990)</i>	$4,0 \cdot 10^{+13} \exp(-61,5 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$	Estimation
<i>ce travail</i>	$2,8 \cdot 10^{+13} \exp(-39,0 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$	Corrélation d'après <i>Ingham et al. (1994)</i>

Tableau C-1 : Constante de vitesse de la réaction d'amorçage bimoléculaire entre le propadiène et le dioxygène.

La diminution de $22,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sur l'énergie d'activation de cette réaction a pour conséquence l'augmentation de la constante de vitesse d'un facteur $6 \cdot 10^6$ à 1000 K, 10^5 à 1500 K et $2 \cdot 10^4$ pour une température de 2000 K.

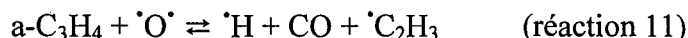
➤ Nous avons également ajouté une réaction d'amorçage bimoléculaire : deux molécules de propadiène conduisent à la formation des radicaux allyle et propargyle (réaction 4). Cette réaction est proposée par *Dagaut et al. (1991)*.



L'expression de sa constante de vitesse est :

$$k_4 = 5,0 \cdot 10^{+14} \exp\left(-\frac{64,7 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (\text{en } \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

➤ De la même façon, nous avons ajouté une réaction proposée par *Aleksandrov et al.* (1980) qui considère une seconde voie d'addition entre l'oxygène atomique et le propadiène. Une première voie, proposée par *Herbrechtmeier et al.* (1972) et déjà utilisée dans les précédents travaux, conduisait à la formation d'éthylène et de monoxyde de carbone (réaction 10). La voie suggérée par *Aleksandrov et al.* (1980) mène à un atome d'hydrogène et au radical C_2H_3CO qui se décompose rapidement pour donner du monoxyde de carbone et un radical vinyle (réaction 11).

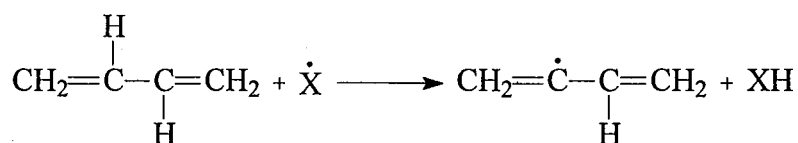


L'expression de la constante de vitesse de la réaction ainsi globalisée s'écrit :

$$k_{11} = 6,6 \cdot 10^{+12} \exp\left(-\frac{3,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (\text{en cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

➤ La plus importante modification réalisée au sein des réactions du propadiène est l'ajout des réactions de métathèse par les radicaux $\cdot H$, $\cdot OH$, $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H$, $\cdot C_2H_3$, $\cdot C_2H_5$, $a\text{-}\cdot C_3H_5$ et $CH_3O\cdot$ (réactions 14 à 21). Ces réactions, mettant en jeu des arrachages d'atomes d'hydrogène vinyliques, n'avaient pas été prises en considération dans les précédents travaux (*Fournet et al.*, 1999) pour des questions énergétiques. En effet, la liaison carbone-hydrogène vinylique a une grande énergie de liaison. La métathèse est donc plus difficile que pour les autres types de liaisons. Néanmoins, en considérant les hautes températures régnant au sein d'une flamme, nous avons pensé qu'il était important d'ajouter ces réactions pour décrire correctement nos résultats expérimentaux. Le tableau C-2 résume les différentes constantes de vitesse de ces réactions.

Pour les constantes de vitesse qui n'étaient pas disponibles dans la littérature nous avons utilisé les mêmes valeurs que pour les métathèses du buta-1,3-diène. En effet, le buta-1,3-diène peut subir deux types de métathèse. La première arrache un des quatre atomes d'hydrogène vinyliques secondaires situés à l'extrémité de la molécule ; le radical créé est vinylique et n'est pas stabilisé par résonance. La deuxième, en revanche, arrache un des deux atomes d'hydrogène vinyliques tertiaires, créant un radical stabilisé par résonance comme dans le cas des métathèses du propadiène qui conduisent à la formation du radical propargyle. La réaction générale suivante explique cette analogie.



Dans le cas de la métathèse du propadiène avec le radical $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (réaction 19), nous avons estimé que la réactivité du radical éthyle était la même que celle du radical vinyle. Ainsi la constante de vitesse de la réaction 19 est identique à celle de la réaction 18.

Radical mis en jeu	Constante de vitesse k en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Origine
$\cdot\text{H}$	$1,3 \cdot 10^{+6} \times T^{2,53} \times \exp(-9,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	buta-1,3-diène <i>Wang (1997)</i>
$\cdot\text{OH}$	$6,2 \cdot 10^{+5} \times T^{2,0} \times \exp(-0,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	buta-1,3-diène <i>Wang (1997)</i>
$\cdot\text{CH}_3$	$2,0 \cdot 10^{+12} \exp(-7,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	<i>Wu et Kern (1987)</i>
$\cdot\text{C}_2\text{H}$	$1,0 \cdot 10^{+13}$	<i>Wu et Kern (1987)</i>
$\cdot\text{C}_2\text{H}_3$	$5,0 \cdot 10^{+14} \exp(-19,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	buta-1,3-diène <i>Hidaka (1996)</i>
$\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	$5,0 \cdot 10^{+14} \exp(-19,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	Estimation / réaction précédente
$\alpha\text{-}\cdot\text{C}_3\text{H}_5$	$2,0 \cdot 10^{+12} \exp(-7,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	<i>Dagaut et al. (1991)</i>
$\text{CH}_3\text{O}\cdot$	$4,0 \cdot 10^{+12} \exp(-9,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	<i>Heyberger et al. (2002)</i>

Tableau C-2 : Paramètres cinétiques des réactions de métathèses du propadiène.

1.3.2. Les réactions du propyne

Comme nous l'avons expliqué plus haut, nous avons dû modifier également quelques réactions du propyne. En fait, les réactions comme les métathèses étaient déjà écrites pour cette espèce ; seule la métathèse entre le propyne et le radical $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ a été rajoutée. Les changements sur cette partie du mécanisme consistent essentiellement en une mise à jour des constantes.

➤ Nous avons remplacé la valeur de la constante de vitesse de la réaction d'amorçage unimoléculaire qui produit un radical méthyle et un radical $\cdot\text{C}_2\text{H}$ à partir du propyne (réaction 25). La valeur précédemment utilisée était issue des travaux de *Wu et Kern (1987)* et l'énergie

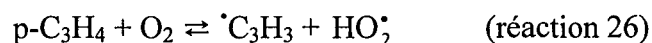
d'activation suggérée pour la rupture d'une telle liaison carbone-carbone nous paraissait trop faible par rapport à l'enthalpie de la réaction (125 kcal.mol⁻¹). Nous l'avons donc recalculée grâce à KINGAS (Bloch-Michel, 1995), de même que le facteur préexponentiel. Le logiciel KINGAS permet de calculer les valeurs des constantes de vitesse à partir de la théorie des collisions modifiée, comme nous le verrons dans la partie IV de ce chapitre. La valeur retenue pour cette constante de vitesse est présentée dans le tableau C-3.



Auteurs	Constante de vitesse k en s ⁻¹	Origine
<i>Wu et Kern (1987)</i>	$4,2 \cdot 10^{+16} \exp(-100,0 \text{kcal.mol}^{-1}/RT)$	littérature
<i>ce travail</i>	$4,2 \cdot 10^{+15} \exp(-125,0 \text{kcal.mol}^{-1}/RT)$	KINGAS

Tableau C-3 : Constante de vitesse d'une réaction d'amorçage unimoléculaire du propyne.

➤ Nous avons également modifié la valeur de la constante de vitesse de la réaction d'amorçage bimoléculaire entre le propyne et le dioxygène (réaction 26), pour les mêmes raisons que pour le propadiène. La constante précédemment utilisée était celle proposée par *Dagaut et al.* (1990). La nouvelle valeur retenue pour l'expression de la constante de vitesse est, à nouveau, celle suggérée par *Ingham et al.* (1994) : l'énergie d'activation est prise égale à l'enthalpie de réaction et le facteur préexponentiel est égal à $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ par atome d'hydrogène susceptible d'être arraché. Cette valeur du facteur préexponentiel est celle préconisée pour les hydrocarbures qui conduisent à la formation de radicaux possédant une délocalisation électronique, ce qui entraîne la perte d'une rotation interne. C'est le cas du propyne qui peut perdre un des trois atomes d'hydrogène situés sur le carbone hybridé sp³. La valeur de constante de vitesse retenue est exprimée dans le tableau C-4.



Auteurs	Constante de vitesse k en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Origine
Dagaut (1990)	$5,0 \cdot 10^{+12} \exp(-51,0 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	Estimation
ce travail	$2,1 \cdot 10^{+12} \exp(-40,8 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	Corrélation d'après Ingham et al. (1994)

Tableau C-4 : Constante de vitesse de la réaction d'amorçage bimoléculaire entre le propyne et le dioxygène.

➤ La constante de vitesse de la réaction entre le propyne et l'hydrogène conduisant à la formation d'acétylène et d'un radical méthyle (réaction 27) a été revue. Fournet et al. (1999) avaient utilisé une constante de vitesse pour la réaction inverse proposée par Dean et al. (1987). La constante que nous avons utilisée est proposée par Marinov et al. (1997), dans un mécanisme reproduisant l'oxydation du propane en flamme laminaire (cf. tableau C-5). Les constantes de vitesse des réactions d'addition de l'hydrogène sur la triple liaison du propyne conduisant à la formation des radicaux C_3H_5 secondaire et tertiaire n'ont pas été modifiées.

Auteurs	Constante de vitesse k en s^{-1}	Origine
Dean et al. (1987) réaction inverse	$6,7 \cdot 10^{+19} \times T^{-2,08} \exp(-31,6 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	calculs RRKM
Marinov et al. (1997)	$5,1 \cdot 10^{+10} \times T^{1,0} \exp(-2,06 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	estimation

Tableau C-5 : Constante de vitesse de la réaction entre le propyne et l'hydrogène conduisant à la formation d'acétylène et d'un radical méthyle.

➤ Concernant les métathèses du propyne, nous avons ajouté la réaction avec le radical $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ (réaction 41) qui produit du formaldéhyde et du propargyle en estimant la valeur de la constante de vitesse à partir de réactions similaires sur les alcènes comme cela est décrit dans le travail de Heyberger et al. (2002). Nous avons également actualisé la valeur de la métathèse entre le propyne et l'oxygène atomique (réaction 35) en remplaçant la valeur proposée par Tsang (1991) par une valeur plus récente suggérée par Adusei et al. (1996). Les valeurs des constantes de vitesse de ces deux métathèses sont reprises dans le tableau C-6.

Radical mis en jeu	Constante de vitesse k en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Origine
$\cdot\text{O}\cdot$	$3,4 \cdot 10^{+4} \times T^{2,16} \times \exp(-4,8 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	<i>Adusei (1996)</i>
$\text{CH}_3\text{O}\cdot$	$2,0 \cdot 10^{+12} \exp(-4,0 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	Estimation d'après <i>Heyberger et al. (2002)</i>

Tableau C-6 : Paramètres cinétiques des réactions de métathèses du propyne avec les radicaux $\cdot\text{O}\cdot$ et $\text{CH}_3\text{O}\cdot$.

1.3.3. Les réactions du cyclopropane

Dans l'écriture de ce mécanisme, nous avons également pris en compte les réactions du cyclopropane car c'est un des réactifs, présent à hauteur de 0,5% en masse dans le propadiène. La constante de vitesse de l'isomérisation entre le cyclopropane et le propène (réaction 42) est celle proposée par *Hidaka (1987)*. Elle a été mesurée expérimentalement en traçant l'évolution de l'absorption à 3,39 μm en fonction du temps grâce à des expériences en tube à onde de choc sur un domaine de température allant de 1100 à 1450 K. Les constantes de vitesse des réactions 43 et 44 sont celles proposées respectivement par *Marshall (1986)* et *Dobe (1992)* pour les métathèses du cyclopropane avec $\cdot\text{H}$ et $\cdot\text{OH}$ conduisant à la formation d'un radical cyclopropyle. En réalité, nous n'avons pas considéré la formation du radical cyclopropyle mais directement la formation du radical allyle. En effet, la tension de cycle importante dans le cyclopropane conduit à une forte instabilité du radical cyclopropyle. Enfin, la constante de vitesse de la réaction de métathèse par $\cdot\text{CH}_3$ (réaction 45) est la valeur préconisée pour les métathèses des alcanes avec le radical $\cdot\text{CH}_3$ par *Glaude (1999)*.

1.3.4. Les réactions du cyclopropène et du radical cyclopropényle

Nous avons également écrit les réactions du cyclopropène afin de rendre compte d'une autre voie que la voie directe pour l'isomérisation entre le propadiène et le propyne. Les constantes de vitesse des réactions 46 et 47, qui conduisent respectivement à l'allène et au propyne, sont celles proposées par *Karni et al. (1988)*. Elles ont été obtenues à partir de données expérimentales et de calculs *ab initio* sur un domaine de température allant de 800 à 1200 K. Les réactions 48 et 49 sont des métathèses avec les radicaux $\cdot\text{H}$ et $\cdot\text{OH}$. Les valeurs des constantes de vitesse de ces réactions sont celles préconisées par *Heyberger (2002)* pour

les métathèses d'atomes d'hydrogène allyliques secondaires. La réaction 50 est une addition de $\cdot\text{OH}$ sur la double liaison du cyclopropène. La valeur de la constante de vitesse retenue pour cette réaction conduisant à la formation d'éthylène et du radical $\cdot\text{CHO}$ est celle proposée par *Heyberger* (2002) pour les additions des alcènes. Enfin les réactions 51, 52 et 53 sont des terminaisons dont les constantes de vitesse ont été calculées avec KINGAS pour les réactions 51 et 52 et proposée par *Allara et Shaw* (1980) pour la recombinaison avec $\cdot\text{H}$.

Toutes les réactions présentes dans le tableau C-7 et qui ne sont pas reprises dans le texte proviennent des travaux de *Fournet et al.* (1999) et de *Belmekki et al.*, (2002).

Réactions	A	n	E _a
Réactions du propadiène			
1. $aC_3H_4 \rightleftharpoons pC_3H_4$	$2,5 \cdot 10^{+12}$	0	59000
2. $aC_3H_4 + M \rightleftharpoons C_3H_3 + H + M$	$2,0 \cdot 10^{+18}$	0	80000
3. $aC_3H_4 + O_2 \rightleftharpoons C_3H_3 + HO_2$	$2,8 \cdot 10^{+13}$	0	39000
4. $aC_3H_4 + aC_3H_4 \rightleftharpoons aC_3H_5 + C_3H_3$	$5,0 \cdot 10^{+14}$	0	64800
5. $aC_3H_4 + H \rightleftharpoons aC_3H_5$	$4,0 \cdot 10^{+12}$	0	2700
6. $aC_3H_4 + H \rightleftharpoons tC_3H_5$	$8,5 \cdot 10^{+12}$	0	2000
7. $C_2H_4 + CH \rightleftharpoons aC_3H_4 + H$	$1,3 \cdot 10^{+14}$	0	-300
8. $C_2H_3 + CH_2 \rightleftharpoons aC_3H_4 + H$	$3,0 \cdot 10^{+13}$	0	0
9. $iC_4H_3 + CH_2 \rightleftharpoons aC_3H_4 + C_2H$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	0
10. $aC_3H_4 + O \rightleftharpoons C_2H_4 + CO$	$7,8 \cdot 10^{+12}$	0	1600
11. $aC_3H_4 + O \rightleftharpoons H + CO + C_2H_3$	$6,6 \cdot 10^{+12}$	0	3000
12. $aC_3H_4 + OH \rightleftharpoons CH_2CO + CH_3$	$2,0 \cdot 10^{+12}$	0	-200
13. $aC_3H_4 + OH \rightleftharpoons HCHO + C_2H_3$	$2,0 \cdot 10^{+12}$	0	-200
14. $aC_3H_4 + H \rightleftharpoons C_3H_3 + H_2$	$1,3 \cdot 10^{+6}$	2,53	9200
15. $aC_3H_4 + OH \rightleftharpoons C_3H_3 + H_2O$	$6,2 \cdot 10^{+6}$	2,0	400
16. $aC_3H_4 + CH_3 \rightleftharpoons C_3H_3 + CH_4$	$2,0 \cdot 10^{+12}$	0	7700
17. $aC_3H_4 + C_2H \rightleftharpoons C_3H_3 + C_2H_2$	$1,0 \cdot 10^{+13}$	0	0
18. $aC_3H_4 + C_2H_3 \rightleftharpoons C_3H_3 + C_2H_4$	$5,0 \cdot 10^{+14}$	0	19800
19. $aC_3H_4 + C_2H_5 \rightleftharpoons C_3H_3 + C_2H_6$	$5,0 \cdot 10^{+14}$	0	19800
20. $aC_3H_4 + aC_3H_5 \rightleftharpoons C_3H_3 + C_3H_6$	$2,0 \cdot 10^{+12}$	0	7700
21. $aC_3H_4 + CH_3O \rightleftharpoons C_3H_3 + CH_3OH$	$4,0 \cdot 10^{+12}$	0	9600
22. $aC_3H_4 + C_3H_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + H$	$1,4 \cdot 10^{+12}$	0	10000
Réactions du propyne			
23. $pC_3H_4 + M \rightleftharpoons C_3H_3 + H + M$	$4,7 \cdot 10^{+18}$	0	80000
24. $C_2H_2 + CH_2 \rightleftharpoons pC_3H_4$	$3,5 \cdot 10^{+12}$	0	0
25. $pC_3H_4 \rightleftharpoons C_2H + CH_3$	$4,2 \cdot 10^{+15}$	0	125000
26. $pC_3H_4 + O_2 \rightleftharpoons C_3H_3 + HO_2$	$2,1 \cdot 10^{+12}$	0	40800
27. $pC_3H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_2 + CH_3$	$5,1 \cdot 10^{+10}$	1,0	2060
28. $pC_3H_4 + H \rightleftharpoons tC_3H_5$	$6,5 \cdot 10^{+12}$	0	1700
29. $pC_3H_4 + H \rightleftharpoons sC_3H_5$	$5,8 \cdot 10^{+12}$	0	3100
30. $pC_3H_4 + CH_3 \rightleftharpoons C_3H_3 + CH_4$	2,2	3,5	5700
31. $pC_3H_4 + C_2H \rightleftharpoons C_3H_3 + C_2H_2$	$3,6 \cdot 10^{+12}$	0	0
32. $pC_3H_4 + C_2H_3 \rightleftharpoons C_3H_3 + C_2H_4$	2,2	3,5	4700
33. $pC_3H_4 + C_2H_5 \rightleftharpoons C_3H_3 + C_2H_6$	2,2	3,5	6600
34. $pC_3H_4 + O \rightleftharpoons CHCO + CH_3$	$1,5 \cdot 10^{+13}$	0	2100
35. $pC_3H_4 + O \rightleftharpoons C_3H_3 + OH$	$3,4 \cdot 10^{+4}$	2,16	4800
36. $pC_3H_4 + H \rightleftharpoons C_3H_3 + H_2$	$1,7 \cdot 10^{+5}$	2,5	2500
37. $pC_3H_4 + OH \rightleftharpoons CH_2CO + CH_3$	$4,3 \cdot 10^{+11}$	0	-800
38. $pC_3H_4 + OH \rightleftharpoons C_3H_3 + H_2O$	$3,1 \cdot 10^{+6}$	2,0	-300
39. $pC_3H_4 + HO_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + CO + OH$	$6,0 \cdot 10^{+9}$	0	8000
40. $pC_3H_4 + HO_2 \rightleftharpoons C_3H_3 + H_2O_2$	$9,6 \cdot 10^{+3}$	2,6	13900
41. $pC_3H_4 + CH_3O \rightleftharpoons C_3H_3 + CH_3OH$	$2,0 \cdot 10^{+12}$	0	4000

<i>Réactions du cyclopropane</i>				
42.	<i>cC₃H₆ ⇌ C₃H₆</i>	<i>4,6.10⁺¹⁴</i>	<i>0</i>	<i>62500</i>
43.	<i>cC₃H₆+H ⇌ aC₃H₅+H₂</i>	<i>1,6.10⁺¹⁴</i>	<i>0</i>	<i>11700</i>
44.	<i>cC₃H₆+OH ⇌ aC₃H₅+H₂O</i>	<i>7,0.10⁺⁷</i>	<i>1,5</i>	<i>1000</i>
45.	<i>cC₃H₆+CH₃ ⇌ aC₃H₅+CH₄</i>	<i>2,0.10⁺¹¹</i>	<i>0</i>	<i>9600</i>
<i>Réactions du cyclopropène et du cyclopropényle</i>				
46.	<i>cC₃H₄ ⇌ aC₃H₄</i>	<i>1,5.10⁺¹⁴</i>	<i>0</i>	<i>50500</i>
47.	<i>cC₃H₄ ⇌ pC₃H₄</i>	<i>7,1.10⁺¹³</i>	<i>0</i>	<i>47800</i>
48.	<i>cC₃H₄+H ⇌ cC₃H₃+H₂</i>	<i>5,4.10⁺⁴</i>	<i>2,5</i>	<i>-1900</i>
49.	<i>cC₃H₄+OH ⇌ cC₃H₃+H₂O</i>	<i>3,0.10⁺⁶</i>	<i>2,0</i>	<i>-1500</i>
50.	<i>cC₃H₄+OH ⇌ C₂H₄+CHO</i>	<i>2,8.10⁺¹²</i>	<i>0</i>	<i>-1000</i>
51.	<i>cC₃H₃+HO₂ ⇌ OH+C₂H₂+CHO</i>	<i>1,0.10⁺¹⁵</i>	<i>-0,8</i>	<i>0</i>
52.	<i>cC₃H₃+CH₃ ⇌ cC₄H₆</i>	<i>1,0.10⁺¹³</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
53.	<i>cC₃H₃+H ⇌ cC₃H₄</i>	<i>1,0.10⁺¹⁴</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>Réactions du propargyle</i>				
54.	<i>CH₂+C₂H₂ ⇌ C₃H₃+H</i>	<i>1,8.10⁺¹⁴</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
55.	<i>C₃H₃+H ⇌ C₃H₂+H₂</i>	<i>2,0.10⁺¹³</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
56.	<i>C₃H₃+O ⇌ C₂H+HCHO</i>	<i>1,4.10⁺¹⁴</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
57.	<i>C₃H₃+OH ⇌ C₃H₂+H₂O</i>	<i>2,0.10⁺¹³</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
58.	<i>C₃H₃+OH ⇌ C₂H₃+CHO</i>	<i>4,0.10⁺¹³</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
59.	<i>C₂H₂+CHCO ⇌ C₃H₃+CO</i>	<i>1,0.10⁺¹¹</i>	<i>0</i>	<i>3000</i>
60.	<i>C₃H₃+O₂ ⇌ CH₂CO+CHO</i>	<i>3,0.10⁺¹⁰</i>	<i>0</i>	<i>2900</i>
61.	<i>C₃H₂+H ⇌ C₃H₃</i>	<i>1,0.10⁺¹⁴</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
62.	<i>C₃H₃+HO₂ ⇌ OH+C₂H+HCHO</i>	<i>1,0.10⁺¹⁵</i>	<i>-0,8</i>	<i>0</i>
63.	<i>C₃H₃+aC₃H₅ ⇌ C₆H₆+2H</i>	<i>5,6.10⁺²⁰</i>	<i>-2,535</i>	<i>1700</i>
64.	<i>C₃H₃+C₃H₃ ⇌ C₆H₆</i>	<i>1,0.10⁺¹²</i>	<i>0</i>	<i>0</i>

Tableau C-7 : Détail du mécanisme d'oxydation du propadiène et du propyne en flamme laminaire de prémélange. $k = A T^n \exp(-E_d/RT)$ en $\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}, \text{cal}$.

Les réactions et constantes de vitesse en italique gras ont été ajoutées ou modifiées par rapport à Belmekki et al. (2002).

II. Les principaux processus impliqués dans le mécanisme d'oxydation du cyclohexène

Le mécanisme primaire est composé des réactions mettant en jeu les seuls réactif initial et radicaux issus du réactif par les réactions de propagation. Toutes les espèces stables produites par le mécanisme primaire sont ensuite traitées dans le mécanisme secondaire de même que les radicaux issus de ces espèces stables.

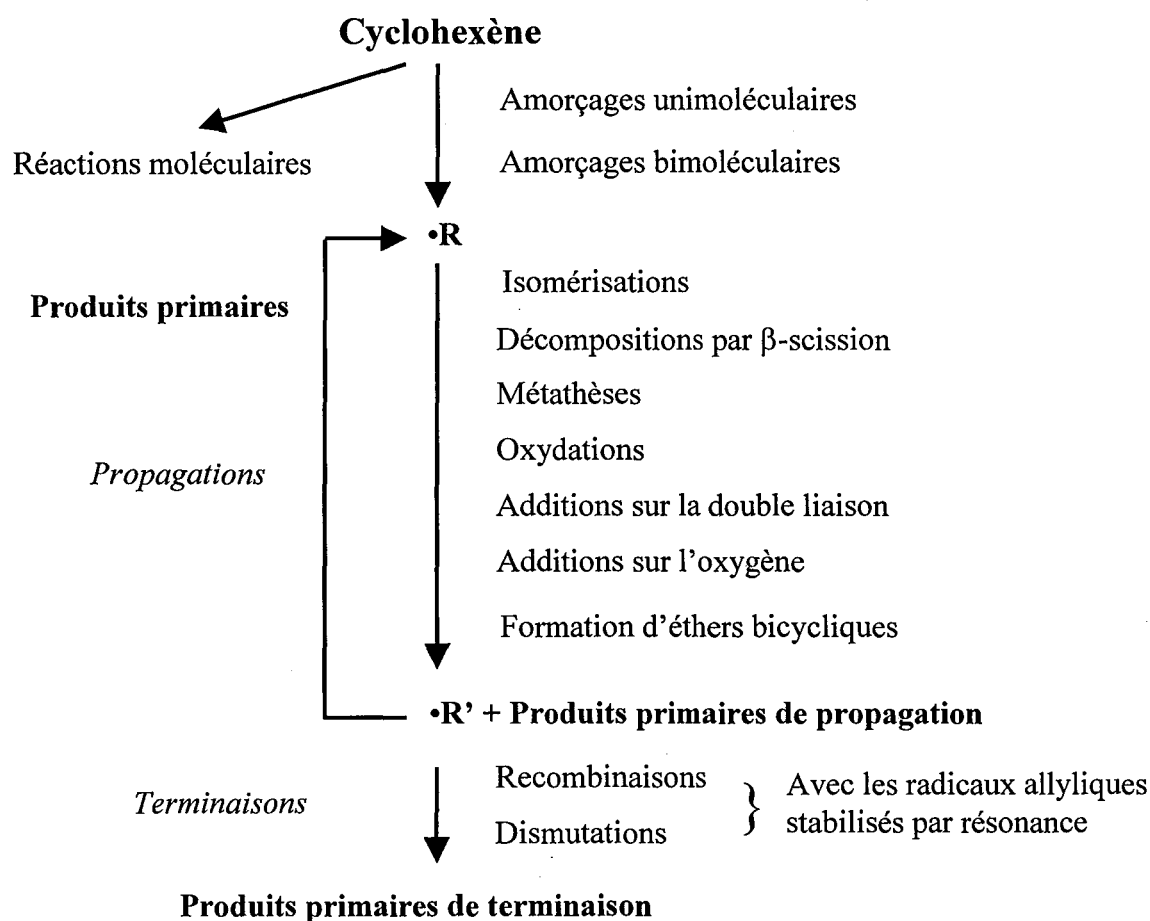


Figure C-1 : Méthode de génération du mécanisme primaire.

En s'inspirant de la systématique utilisée par le logiciel de génération automatique de réactions (EXGAS, Warth *et al.*, 2000) pour l'oxydation des alcanes (Glaude, 1999) et des alcènes (Heyberger, 2002), le mécanisme a été bâti de manière hiérarchique et systématique à l'aide de règles génériques définies pour chaque type de processus chimique (cf. figure C-1). 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 (alcane, éthers, alcènes et cyclanes) selon les modèles proposés dans la littérature (*Pollard, 1977 et Pilling, 1997*). Tout réactif, molécule ou radical, est soumis à chacune de ces réactions génériques ; la réaction est écrite si l'espèce considérée est susceptible de réagir selon le processus considéré. Lorsqu'un nouveau radical apparaît à l'issue d'une réaction, il est soumis à son tour à l'ensemble de ces règles.

Toutefois, selon le domaine de température dans lequel évolue le système étudié, il est possible de négliger certaines catégories de réactions élémentaires qui n'auraient que très peu d'influence. On obtient de cette manière un mécanisme simplifié, valable sur un domaine restreint de température, comme celui dit de haute température ($T > 1000 \text{ K}$).

L'objectif de cette partie est de présenter les principales réactions élémentaires utilisées dans le mécanisme primaire d'oxydation du cyclohexène. Suivant le domaine de température dans lequel nous choisissons de mener l'étude, deux types de mécanisme sont à considérer : un mécanisme de haute température et un mécanisme de basse température. La cohérence entre les données cinétiques et les données thermodynamiques est assurée : le rapport entre les constantes de vitesse des réactions directes et inverses doit être en accord avec la constante d'équilibre de la réaction considérée. Les données thermochimiques sont estimées grâce au logiciel THERGAS (*Muller et al., 1995*) que nous verrons dans la partie III de ce chapitre. Une synthèse bibliographique des différentes constantes de vitesse disponibles dans la littérature a été effectuée et nous avons cherché à justifier le choix des valeurs retenues dans notre modèle.

Dans cette partie, nous décrivons uniquement le mécanisme de haute température qui est un sous-ensemble du mécanisme de basse température, car il est écrit en négligeant les réactions d'addition des radicaux alkyles sur l'oxygène qui ne sont importantes que dans le domaine des basses températures. Pour la même raison, seuls les petits radicaux et les radicaux stabilisés par résonance réagissent par des réactions bimoléculaires. Cette partie présente les réactions impliquant le cyclohexène, les radicaux cyclohexényles alkylique, allylique et vinylique, les radicaux hexadiényles et hexynyles ainsi que les radicaux cyclohexyles, hexényles, hydroxycyclohexyles, hydroperoxycyclohexyles et butényles produits dans le mécanisme primaire. Le tableau C-24 (p.130) présente le mécanisme cinétique d'oxydation du cyclohexène à haute température utilisé dans ce travail. Par la suite,

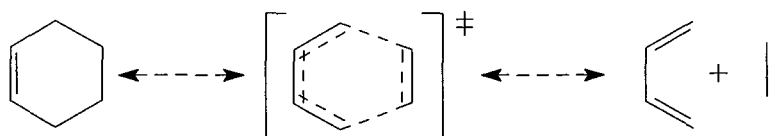
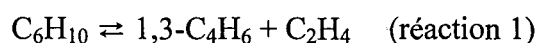
le numéro inscrit à côté des réactions se réfère au tableau C-24. Ce mécanisme dans sa globalité, c'est-à-dire mécanisme de haute température et base C₀-C₆, contient 123 espèces et 843 réactions. La nomenclature utilisée est décrite au début de ce mémoire.

II.1. Les réactions du cyclohexène

➤ Éliminations moléculaires

Les éliminations moléculaires sont des réactions propres aux éthers et aux alcènes. Pour ce type de réaction, deux voies sont envisageables : une réaction dite retro Diels-Alder, qui est une réaction concertée à six centres, et une élimination moléculaire à quatre centres de H₂ conduisant directement au cyclohexa-1,3-diène sans passer par une espèce radicalaire.

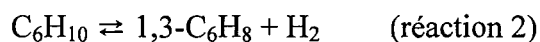
➤ Retro Diels-Alder

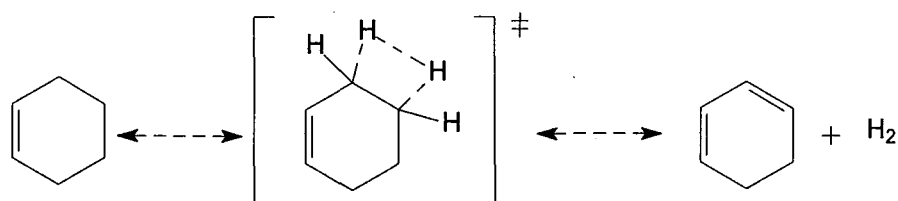


Cette réaction a été étudiée en pyrolyse par de nombreuses équipes (cf. A.IV.1.). Nous avons choisi d'utiliser dans notre mécanisme la constante de vitesse proposée par *Hidaka et al.* (1984) qui a été mesurée dans des conditions de température et de pression semblables aux nôtres. Ceci nous permet également de considérer cette réaction comme étant unimoléculaire alors que l'on pourrait également l'écrire de façon bimoléculaire, avec une tierce molécule, en tenant compte de l'effet de pression. Son expression est :

$$k_1 = 1,5 \cdot 10^{+15} \exp\left(-\frac{66,9 \text{ kcal.mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (\text{en s}^{-1})$$

➤ Déshydrogénation moléculaire





Auteurs	Constante de vitesse k en s ⁻¹	Origine
Smith et Gordon (1961)	$1,6 \cdot 10^{+16} \exp(-71,2 \text{kcal.mol}^{-1}/RT)$	700 < T < 800 K
ce travail	$5 \cdot 10^{+13} \exp(-61,7 \text{kcal.mol}^{-1}/RT)$	Valeur retraitée (voir texte)

Tableau C-8 : Constante de vitesse de la réaction d'élimination moléculaire du cyclohexène dans le mécanisme de haute température.

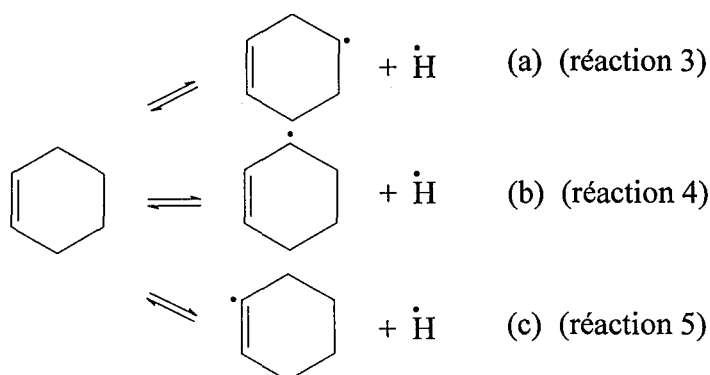
Les données cinétiques de cette réaction de déshydrogénation, présentées dans le tableau C-8, proviennent du travail de *Smith et Gordon* (1961), mais l'expression d'Arrhénius que nous avons utilisée a été recalculée à partir de leurs points expérimentaux en choisissant un facteur préexponentiel en accord avec les recommandations de *Benson* (1976) pour une telle élimination à quatre centres. Une nouvelle expression d'Arrhénius a été calculée à 800 K ; l'énergie d'activation correspond à celle de réactions similaires (*Benson*, 1976). L'extrapolation de la constante de vitesse à 1500 K est alors dix fois moins importante que celle proposée par l'expression originale.

➤ *Amorçages*

Dans le cas d'amorçages unimoléculaires qui correspondent, pour le cyclohexène, à la rupture d'une liaison C-H (réactions 3 à 5) et d'amorçages bimoléculaires, soit avec l'oxygène moléculaire (réactions 6 à 8), soit entre deux molécules insaturées (réactions 9 à 12), les constantes de vitesse ont été calculées à partir de celles des réactions inverses (recombinaisons) dont les constantes de vitesse ont été évaluées grâce au logiciel KINGAS (*Bloch-Michel*, 1995). Ce logiciel est basé sur des méthodes de cinétiques thermochimiques comme nous le verrons dans la partie III de ce chapitre. Trois réactions ont été distinguées selon que l'on obtient les radicaux cyclohexényles respectivement alkyle (a), allylique (b) ou vinylique (c).

➤ Amorçage unimoléculaire

Les ruptures des liaisons C–H, conduisant aux trois radicaux cyclohexényles plus un atome d'hydrogène, ont été prises en compte. Le cyclohexène est constitué de quatre atomes de carbone secondaires et de deux atomes de carbone tertiaires. Le facteur préexponentiel des réactions 3 et 4 a donc été multiplié par 4 (2 atomes d'hydrogène par carbone secondaire) et celui de la réaction 5, par 2 (1 atome d'hydrogène par carbone tertiaire). Les constantes de vitesse de ces trois réactions sont présentées par le tableau C-9. Les ruptures de liaisons C–C ne sont pas considérées car les produits formés sont ceux des réactions moléculaires (déshydrogénation et retro Diels-Alder) avec lesquelles ces amorçages se confondent.



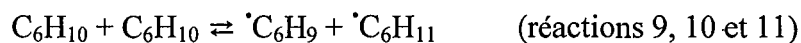
Auteurs	Constante de vitesse k en s ⁻¹	Origine
<i>ce travail</i>	(a) $1,2 \cdot 10^{+15} \exp(-98,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$ (b) $1,2 \cdot 10^{+15} \exp(-83,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$ (c) $1,1 \cdot 10^{+15} \exp(-107,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$	KINGAS

Tableau C-9 : Constantes de vitesse des amorçages unimoléculaires du cyclohexène dans le mécanisme de haute température.

➤ Amorçages bimoléculaires

Nous avons considéré trois amorçages bimoléculaires : le cyclohexène peut réagir avec lui-même, avec le buta-1,3-diène ou encore avec le dioxygène.

Dans le cas de la réaction du cyclohexène avec lui-même, les trois constantes de vitesse sont rassemblées dans le tableau C-10.



Auteurs	Constante de vitesse k en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Origine
<i>ce travail</i>	(a) $1,9 \cdot 10^{+13} \exp(-66,6 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$ (b) $1,9 \cdot 10^{+13} \exp(-50,9 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$ (c) $3,9 \cdot 10^{+13} \exp(-75,5 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	KINGAS

Tableau C-10 : Constantes de vitesse des amorçages bimoléculaires entre deux molécules de cyclohexène dans le mécanisme de haute température.

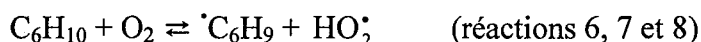
Nous avons également considéré la réaction entre le cyclohexène et le buta-1,3-diène, celui-ci étant rapidement produit et en grande quantité. En réalité, cette réaction fait partie du mécanisme secondaire, car elle met en jeu le buta-1,3-diène qui n'est pas un réactif, mais un produit stable du mécanisme primaire. Cependant les réactions du mécanisme secondaire sont peu nombreuses et nous avons choisi de les intégrer à ce chapitre.



Dans ce cas, nous ne tenons compte que de la réaction amenant à la formation du radical cyclohexényle allylique. La constante de vitesse de cette réaction, évaluée par le logiciel KINGAS, a pour expression :

$$k_{12} = 4,5 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{32,6 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{RT}}\right) \quad (\text{en } \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

Dans le cas de l'arrachage d'un atome d'hydrogène par de l'oxygène moléculaire, l'énergie d'activation a été prise égale à l'enthalpie de réaction alors que le facteur préexponentiel a été recalculé par KINGAS. L'amorçage bimoléculaire entre le cyclohexène et l'oxygène moléculaire mène également à la formation des trois formes possibles du radical cyclohexényle. Les constantes de vitesse sont regroupées dans le tableau C-11.



Auteurs	Constante de vitesse k en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Origine
<i>ce travail</i>	(a) $4 \cdot 10^{+13} \exp(-50,7 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$ (b) $7,2 \cdot 10^{+13} \exp(-34,8 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$ (c) $2 \cdot 10^{+13} \exp(-59,1 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	KINGAS

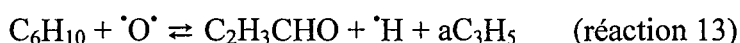
Tableau C-11 : Constantes de vitesse des amorçages bimoléculaires entre le cyclohexène et le dioxygène dans le mécanisme de haute température.

➤ Additions

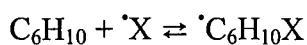
Les réactions d'addition des radicaux sur la double liaison représentent une classe de réactions spécifiques aux hydrocarbures insaturés. Les radicaux peuvent s'additionner sur l'un ou l'autre des carbones de la double liaison pour former les deux isomères possibles. Cependant dans le cas du cyclohexène et du fait de la symétrie de la molécule, une seule réaction est à envisager quel que soit le carbone concerné.

➤ Addition avec $\cdot\text{O}$

La constante de la réaction d'addition avec un atome d'oxygène, de même que les produits formés lors de cette réaction, a été choisie par analogie avec les travaux de *Tsang* (1991) pour le même type de réaction sur le propène. En effet, les additions d'oxygène atomique ne permettent pas de former un adduit stable, mais conduisent directement à des produits de décomposition.



➤ Addition avec les petits radicaux



où $\cdot\text{X}$ peut être $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{OH}$ ou HO_2 (réactions 14, 15, 16, 17)

Les constantes adoptées pour ces additions (réactions 14 à 17) sont des valeurs proposées précédemment pour des alcènes linéaires (*Heyberger*, 2002). Les paramètres cinétiques des additions des radicaux $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{CH}_3$ sur les carbones tertiaires sont estimés par analogie avec les travaux de *Tsang* (1991) sur le propène. Dans le cas du cyclohexène,

l'addition sur la double liaison a lieu sur un carbone tertiaire et conduit à un radical secondaire. Comme nous n'avions aucune donnée sur ce type d'addition, nous avons décidé d'utiliser les énergies d'activation de l'addition sur un carbone secondaire, mais conduisant à la formation d'un radical secondaire.

Espèce additionnée	Nature des carbones	Constante de vitesse k en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Origine
$\cdot\text{O}\cdot$	C_{III}	$1,2 \cdot 10^{+5} \times T^{2,56} \times \exp(1,13 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	Propène <i>Tsang, 1991</i>
$\text{H}\cdot$	C_{III}	$2,6 \cdot 10^{+13} \exp(-1,56 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	Propène <i>Tsang, 1991</i>
$\cdot\text{CH}_3$	C_{III}	$3,4 \cdot 10^{+11} \exp(-7,4 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	Propène <i>Tsang, 1991</i>
$\cdot\text{OH}$	C_{III}	$2,8 \cdot 10^{+12} \exp(1,04 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	Propène <i>Tsang, 1991</i>
$\text{HO}_2\cdot$	$\text{C}_{\text{III}}=\text{C}_{\text{III}}$	$1,0 \cdot 10^{+12} \exp(-12 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT})$	<i>Stark, 1997</i>

Tableau C-12 : Constantes de vitesse de l'addition des radicaux $\cdot\text{O}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_3$ et $\text{HO}_2\cdot$ sur le cyclohexène dans le mécanisme de haute température.

Dans le cas de l'addition du radical hydroperoxyde, les paramètres cinétiques dépendent fortement de l'encombrement stérique autour de la double liaison, et par conséquent de la nature des carbones engagés dans cette double liaison comme l'a développé *Stark* (1997). C'est pourquoi il est nécessaire de tenir compte de la nature des deux carbones formant la double liaison et plus seulement celle du carbone sur lequel a lieu l'addition. Les données relatives aux additions des petits radicaux sur la double liaison du cyclohexène sont reprises dans le tableau C-12.

➤ Métathèses

Les métathèses sont des réactions d'arrachage d'un atome d'hydrogène du réactif par un radical. Ces réactions sont, avec les additions de radicaux sur la double liaison, les principales réactions de propagation qui consomment les réactifs.

Les métathèses du réactif ont été écrites pour les radicaux $\cdot\text{O}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ et $\cdot\text{CH}_3$ et correspondent aux réactions 80 à 93 dans le mécanisme présenté par le tableau C-24. Pour chaque radical (ou biradical), nous avons considéré qu'il était possible d'obtenir les trois

formes possibles du radical cyclohexényle, excepté pour les métathèses avec le radical hydroperoxyde qui ne conduisent qu'aux formes alkyliques et allyliques. En effet, HO₂[•] est le moins réactif des cinq radicaux considérés et l'hydrogène vinylique est le plus difficile à arracher. Les constantes réactionnelles de ces métathèses sont celles utilisées pour les alcanes et les alcènes linéaires (*Glaude et al.*, 1998 et *Heyberger et al.*, 2002).

Trois cas de figures s'offrent à nous selon que l'on considère la formation d'un radical cyclohexényle alkylique, allylique ou vinylique. La nature de l'hydrogène arraché détermine la nature du radical formé. De plus, les atomes de carbone en position alkylique et allylique sont secondaires alors que ceux en position vinylique sont tertiaires. Nous avons utilisé les données cinétiques disponibles à partir des travaux de *Chevalier et al.* (1990) pour les métathèses produisant des radicaux alkyles et les radicaux [•]O, [•]H, HO₂[•] et [•]CH₃ et de *Atkinson* (1986) pour les métathèses produisant des radicaux alkyles et le radical [•]OH. *Heyberger* (2002) propose des corrélations pour les métathèses produisant des radicaux allyliques et vinyliques, en se basant principalement sur les travaux de *Tsang* (1991) sur le propène.

Les paramètres cinétiques relatifs aux métathèses du cyclohexène à haute température sont rassemblés dans le tableau C-13.

Réactions	Nature des hydrogènes arrachés	Constantes de vitesse			Références
		A	b	E _a	
Avec $\cdot\text{O}$					
(80)	4 alkyliques secondaires	$5,2 \cdot 10^{+13}$	0	5200	Chevalier et al., 1990
(81)	4 allyliques secondaires	$1,8 \cdot 10^{+11}$	0,7	3250	Heyberger, 2002
(82)	2 vinyliques tertiaires	$1,2 \cdot 10^{+11}$	0,7	7630	Heyberger, 2002
Avec $\cdot\text{H}$					
(83)	4 alkyliques secondaires	$1,8 \cdot 10^{+7}$	2	5000	Chevalier et al., 1990
(84)	4 allyliques secondaires	$1,1 \cdot 10^{+5}$	2,5	-1900	Heyberger, 2002
(85)	2 vinyliques tertiaires	$8,2 \cdot 10^{+5}$	2,5	9790	Heyberger, 2002
Avec $\cdot\text{OH}$					
(86)	4 alkyliques secondaires	$5,2 \cdot 10^{+6}$	2	-770	Atkinson, 1986
(87)	4 allyliques secondaires	$6,0 \cdot 10^{+6}$	2	-1520	Heyberger, 2002
(88)	2 vinyliques tertiaires	$2,2 \cdot 10^{+6}$	2	1450	Heyberger, 2002
Avec $\text{HO}_2\cdot$					
(89)	4 alkyliques secondaires	$8,0 \cdot 10^{+11}$	0	15500	Chevalier et al., 1990
(90)	4 allyliques secondaires	$1,3 \cdot 10^{+4}$	2,6	12400	Heyberger, 2002
Avec $\cdot\text{CH}_3$					
(91)	4 alkyliques secondaires	$4,0 \cdot 10^{+11}$	0	9600	Chevalier et al., 1990
(92)	4 allyliques secondaires	$2,0 \cdot 10^{+11}$	0	7300	Heyberger, 2002
(93)	2 vinyliques tertiaires	2,0	3,5	11700	Heyberger, 2002

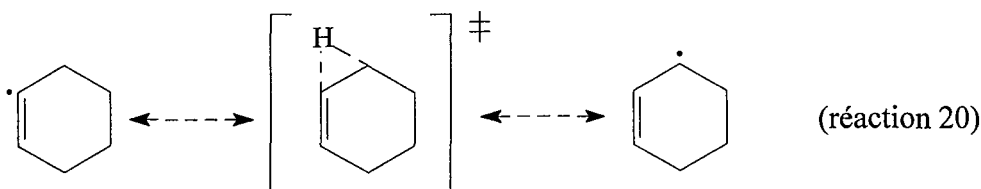
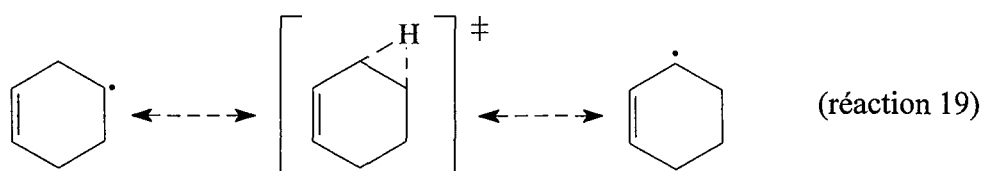
Tableau C-13 : Paramètres cinétiques des métathèses du cyclohexène dans le mécanisme de haute température. $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$ en cm^3 , mol, s, cal.

II.2. Les réactions des radicaux cyclohexényles

Les radicaux cyclohexényles alkyles, allyliques et vinyliques sont parmi les premiers formés lors de la décomposition du cyclohexène, comme nous l'avons vu précédemment. En suivant la même logique que celle du logiciel EXGAS (*Warth et al.*, 1998), ils sont à leur tour soumis à un certain nombre de règles génériques propres aux radicaux libres que sont les isomérisations, les β -scissions, les oxydations et la décomposition en éther cyclique pour le radical hydroperoxycyclohexényle.

➤ Isomérisations

Les constantes d'isomérisation des radicaux libres (réactions 19 à 24) ont été évaluées en accord avec les méthodes thermochimiques (*Benson*, 1976 et *Bloch-Michel*, 1995) utilisées par le logiciel KINGAS. Le facteur préexponentiel a été calculé en considérant la variation d'entropie entre le radical parent et l'état de transition. L'énergie d'activation a été estimée comme étant la somme de l'énergie de tension de cycle de l'état de transition et de l'énergie d'activation de l'arrachage interne d'un atome d'hydrogène.



Concernant plus précisément les radicaux cyclohexényles (réactions 19 et 20), nous avons considéré que l'isomérisation entre les radicaux alkyles et vinyliques et les radicaux allyliques, stabilisés par résonance, se faisait par un état de transition bicyclique dont l'énergie de tension est estimée par analogie avec celle des hydrocarbures de structure identique (*Cohen* 1996). Ainsi, pour l'estimation de l'énergie d'activation de la réaction 19, nous avons utilisé l'énergie de tension de cycle du bicyclo-[4,1,0]-heptane, soit $30,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, en faisant l'hypothèse que la double liaison n'avait aucune influence sur la valeur de la tension de cycle. Cette hypothèse semble acceptable du fait que les valeurs de l'énergie de tension de cycle du cyclohexane et du cyclohexène sont très proches. Il convient d'ajouter à

cela l'énergie d'arrachage d'un atome d'hydrogène allylique par un radical alkylique, soit 6,5 kcal.mol⁻¹. Pour le coefficient préexponentiel, O'Neal a proposé une relation approchée (Brocard *et al.*, 1983) permettant de le calculer :

$$A = e^1 \frac{k_B T}{h} \times \text{rpd} \times \exp\left[\frac{(\Delta n_{i,\text{rot}}^* + 1) \times 3,5}{R}\right] \text{ s}^{-1}$$

où e¹ est la base des logarithmes népériens = 2,72

k_B, la constante de Boltzmann = 1,38.10⁻²³ J.K⁻¹,

h, la constante de Planck = 6,63.10⁻³⁴ J.s,

T, la température en Kelvin,

rpd, « reaction path degeneracy », le nombre d'atomes d'hydrogène transférables,

Δn_{i,rot.}^{*}, la variation du nombre de rotations internes entre le réactif et le complexe activé,

Le facteur 3,5 représente la contribution moyenne d'une rotation interne à l'entropie d'activation et R = 1,987 cal.mol⁻¹.K⁻¹.

On obtient pour cette réaction une constante de vitesse de la forme :

$$k_{19} = 1,9.10^{+13} \exp\left(-\frac{36,7\text{kcal.mol}^{-1}}{RT}\right)$$

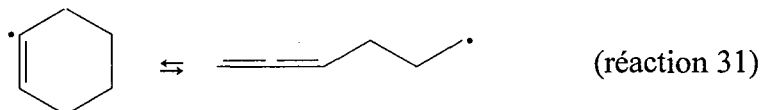
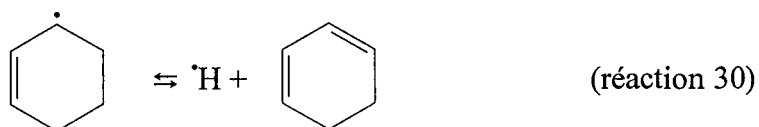
Pour la réaction 20, nous avons choisi de prendre la valeur de la constante de vitesse préconisée par Benson (1976). Soit :

$$k_{20} = 1,3.10^{+13} \exp\left(-\frac{44,5\text{kcal.mol}^{-1}}{RT}\right)$$

Cette valeur de l'énergie d'activation semble en accord avec la méthode que nous avons utilisée précédemment. En effet, si on prend comme référence l'énergie de tension de cycle du méthylèncyclopropane, soit 41 kcal.mol⁻¹, en supposant cette fois que la tension du cycle à six, qui est proche de zéro dans le cas du cyclohexène, n'a pas d'influence sur l'énergie de tension du bicycle, il faut prendre une énergie d'arrachage de l'atome d'hydrogène allylique par un radical vinylique égale à 3,5 kcal.mol⁻¹. Le radical vinylique étant plus réactif que le radical alkylique, la valeur de l'énergie d'arrachage doit bien être inférieure à la valeur utilisée pour la réaction 19.

➤ *Béta-scissions*

Les radicaux créés dans le mécanisme primaire peuvent se décomposer par rupture de liaisons en β du site radicalaire. Les réactions considérées dans le mécanisme de haute température prennent uniquement en compte la rupture d'une liaison entre deux atomes de carbone et entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène, ce qui correspond aux réactions 25 à 60 du tableau C-24. Plus précisément, les β -scissions concernant les radicaux cyclohexényles correspondent aux réactions 25 à 32. Par rupture de liaisons C–C, ces radicaux conduisent à la formation de radicaux linéaires, comme le montre la réaction 31, alors que les produits formés restent cycliques par rupture de liaisons C–H, comme le montre la réaction 30. En ce qui concerne le radical cyclohexényle vinylique, aucune rupture de liaison carbone-hydrogène n'a été envisagée.



Les constantes de vitesse ont été choisies par analogie avec celles utilisées pour de petits alcènes en se référant aux relations entre structure et réactivité présentées par *Heyberger* (2002). Les constantes de vitesse, qui tiennent compte du type de liaison rompue ainsi que de la nature des radicaux initiaux et finaux, sont rassemblées dans le tableau C-13. Dans le cas d'une rupture de liaison C–H, l'énergie d'activation a été évaluée à partir de la réaction inverse d'addition d'un atome d'hydrogène sur la double liaison. Cette réaction se produit avec une énergie d'activation de $1560 \text{ cal.mol}^{-1}$ (*Heyberger*, 2002) comme nous l'avons vu pour l'addition d'hydrogène sur la double liaison (réaction 14). La constante de vitesse de la réaction mettant en jeu le radical allylique (réaction 30) est celle proposée par *Heyberger* (2002). Les constantes de vitesse des réactions faisant intervenir le radical alkyle (réactions 27 et 28) ont été recalculées dans le cadre de ce travail.

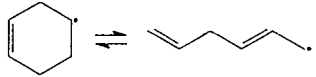
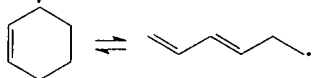
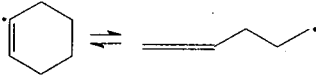
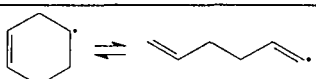
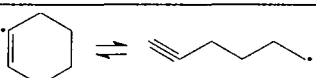
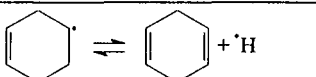
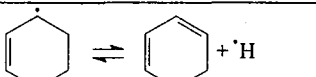
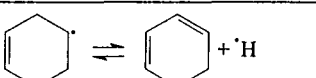
Réactions	Type des radicaux formés	Constantes de vitesse	Origines	Références
Rupture d'une liaison Csp³-Csp³				
Radical alkyle cyclique				
(25) 	radical allylique	$3,3 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{22500}{RT}\right)$	littérature	Heyberger, 2002
Radical allylique cyclique				
(29) 	radical alkyle primaire	$1,3 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{35900}{RT}\right)$	estimation	Heyberger, 2002
Radical vinylique cyclique				
(31) 	radical alkyle primaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002
Rupture d'une liaison Csp³-Csp²				
Radical alkyle cyclique				
(26) 	radical vinylique secondaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{35500}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002
Radical vinylique cyclique				
(32) 	radical alkyle primaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{33000}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002
Rupture de liaisons Carbone - Hydrogène alkylque secondaire				
Radical alkyle cyclique				
(28) 	H _s + diène	$3,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{33800}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	ce travail
Radical allylique cyclique				
(30) 	H _s + diène	$3,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{50500}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002
Rupture de liaisons Carbone - Hydrogène allylique secondaire				
Radical alkyle cyclique				
(27) 	H _s + diène	$3,2 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{34500}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	ce travail

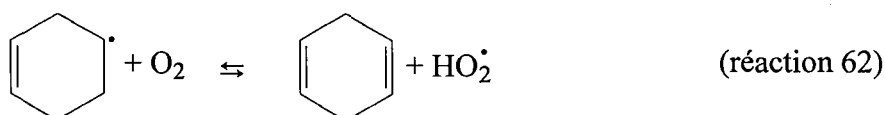
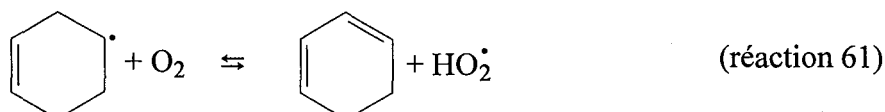
Tableau C-14 : Paramètres cinétiques des β-scissions des radicaux cyclohexényles du mécanisme de haute température. $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$ en cm³, mol, s, cal.

➤ *Oxydations*

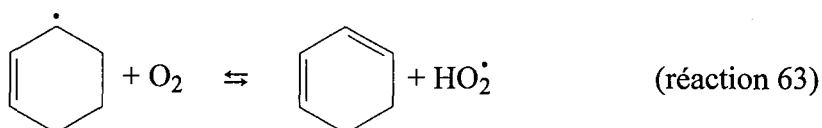
L'arrachage, sur un radical, d'un atome d'hydrogène par le dioxygène conduit à la formation de l'alcène conjugué (réactions 61 à 79). Les réactions concernant les trois

isomères des radicaux cyclohexényles sont numérotées de 61 à 64 et leurs données cinétiques sont rassemblées dans le tableau C-15.

Le radical cyclohexényle alkylique (réactions 61 et 62) peut réagir de deux façons différentes selon que l'atome d'hydrogène arraché est allylique ou alkylique, conduisant respectivement au cyclohexa-1,3-diène ou au cyclohexa-1,4-diène.



Le radical cyclohexényle allylique (réaction 63) ne peut quant à lui que conduire à la formation de cyclohexa-1,3-diène par arrachage du H alkylique, l'atome d'hydrogène vinylique étant difficile à attaquer ; d'autant plus difficile que le produit formé serait alors un cycle avec un carbone à deux doubles liaisons, ce qui impose une tension de cycle beaucoup trop importante. L'énergie d'activation de cette réaction a été recalculée à partir de travaux sur le radical allylique pent-1-èn-3-yle. *Baldwin et Walker* (1981) ont déduit de leurs données expérimentales la valeur du rapport entre la constante de vitesse d'oxydation du radical pent-1-èn-3-yle en penta-1,3-diène et la constante de vitesse de β -scission de ce même radical donnant du buta-1,3-diène et un radical méthyle. *Touchard* (2002) a utilisé la valeur de la constante de vitesse de la réaction de β -scission, mesurée par *Perrin et al.* (1988), afin d'obtenir une valeur de la constante de vitesse de la réaction d'oxydation à 753 K. Le facteur préexponentiel de la réaction 63 est choisi identique à celui préconisé par *Glaude* (1999) pour l'oxydation des radicaux alkyles, puisque les atomes d'hydrogène arrachés sont de même nature ; on obtient ainsi une valeur de l'énergie d'activation pour la réaction d'oxydation du radical cyclohexényle allylique, soit $15160 \text{ cal.mol}^{-1}$.



En ce qui concerne le facteur préexponentiel des réactions 61, 62 et 63, son calcul doit tenir compte de la différence de degré de liberté entre le radical initial et l'état de transition, comme nous l'avons vu lors de l'isomérisation des radicaux cyclohexényles dans la formule de O'Neal. Dans le cas des radicaux alkyles, *Glaude* (1999) recommande un facteur

préexponentiel de $7,9.10^{+11}$ par atomes d'hydrogène susceptibles d'être arrachés. Cependant, ces valeurs dérivent de mesures effectuées sur des molécules linéaires pour lesquelles la formation d'une double liaison impliquait la perte d'un rotor. Dans les cas qui nous intéressent (réactions 61, 62 et 63), nous partons d'un radical cyclique, pour aboutir à une molécule également cyclique, dont le degré de rotation n'est pas affecté par la formation d'une double liaison supplémentaire. Dans ces conditions, on n'observe plus la perte d'un rotor. Il est donc nécessaire de considérer un gain sur l'entropie d'activation de $3,5 \text{ cal.mol}^{-1}$ (lié à la contribution moyenne sur l'entropie de la perte d'un rotor) comme proposé par O'Neal (II.1.2. Isomérisations), ce qui équivaut à multiplier le facteur préexponentiel par un facteur 6.

L'oxydation du radical cyclohexényle vinylique (réaction 64) conduisant à la formation d'un cycle stable n'a pas été écrite. Cette réaction décompose directement le radical vinylique en petites espèces avec une constante de vitesse proposée par *Mebel et al.* (1996), par analogie avec la réaction $\cdot\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$.

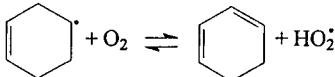
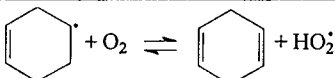
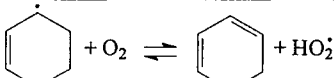
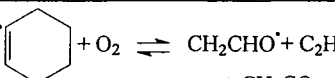
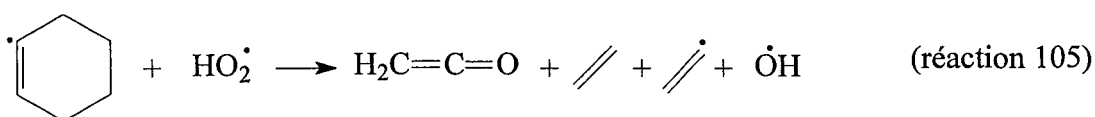
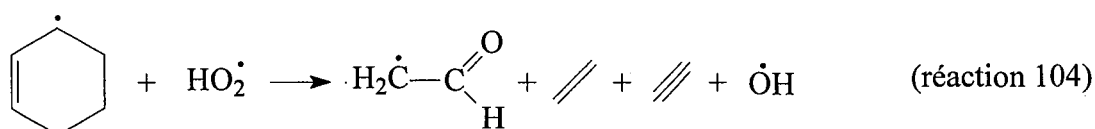
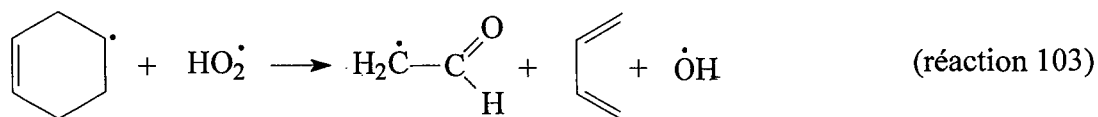
Réactions	Radicaux initiaux	Nature des hydrogènes arrachés	Constantes de vitesse			Références
			A	b	E _a	
(61) 	alkényle cyclique	2 allyliques secondaires	$9,6.10^{+12}$	0	2500	Heyberger et al., 2002
(62) 	alkényle cyclique	2 alkyliques secondaires	$9,6.10^{+12}$	0	5000	Heyberger et al., 2002
(63) 	allylique cyclique	2 alkyliques secondaires	$9,6.10^{+12}$	0	15160	Touchard, 2002
(64) 	vinylique cyclique		$4,5.10^{+16}$	-1,39	1000	Mebel et al., 1996

Tableau C-15 : Paramètres cinétiques des oxydations des radicaux cyclohexényles du mécanisme de haute température. $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$ en $\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}, \text{cal}$.

➤ *Terminaisons*

Les recombinaisons des radicaux $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ et $\cdot\text{CH}_3$ avec les trois radicaux cyclohexényles correspondent aux réactions numérotées respectivement de 97 à 99, de 103 à 105 et de 110 à 112. Nous n'avons pas eu besoin d'écrire les recombinaisons avec $\cdot\text{H}$ car les réactions d'amorçages unimoléculaires étaient écrites réversibles. A ces températures, les

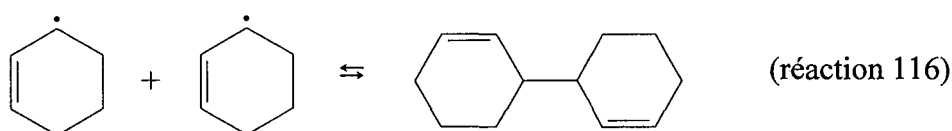
recombinaisons avec le radical hydroperoxyle ne conduisent pas à la formation de composés hydroperoxydes. Ceux-ci, peu stables, se décomposent immédiatement en petites espèces, dont des aldéhydes et le radical $\dot{\text{O}}\text{H}$.



L'expression des constantes de vitesse de ces réactions, qui ont fait l'objet d'une étude précédente (Heyberger, 2002), a été déterminée par régression linéaire entre 500 et 1200 K à partir des constantes de vitesse calculées par le logiciel KINGAS à différentes températures. Son expression est :

$$k = 10^{+15} T^{-0,8} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous avons de plus considéré la recombinaison du radical cyclohexényle allylique avec lui-même (réaction 116) ainsi qu'avec tous les radicaux stabilisés par résonance comme nous le verrons dans la partie suivante. Le produit de cette réaction est un C_{12} dont nous avons choisi de ne pas différencier les isomères.



De manière générale, les différents isomères formés par les réactions de recombinaison n'ont pas été distingués tant qu'ils n'affectaient pas significativement la cinétique du modèle. Leurs caractéristiques thermodynamiques étant très proches les unes des autres, l'effet thermique des réactions reste correct. De plus, nous avons considéré que toutes les constantes de vitesse de ces réactions de terminaison étaient à leur limite de pression

supérieure : nous les avons donc écrites comme des processus bimoléculaires. Les constantes de vitesse ont été évaluées en utilisant des méthodes thermochimiques proposées par Benson (1976) et appliquées par le logiciel KINGAS (Bloch-Michel, 1995). L'énergie d'activation est nulle et le facteur préexponentiel est calculé à partir de la théorie des collisions modifiée.

II.3. Les réactions des radicaux hexadiényles et hexynyles

Dans le mécanisme primaire, les radicaux hexadiényles sont au nombre de six mais nous considérerons également les radicaux hex-1-yn-6-yle (C_6H_9-5) et hex-1-yn-3-yle (C_6H_9-8), isomères des précédents. Tous ces radicaux sont créés par β -scission ou par isomérisation, à partir des radicaux cyclohexényles. Parmi ces huit isomères, les radicaux C_6H_9-1 et 8 sont stabilisés par résonance et le radical C_6H_9-6 l'est doublement.

➤ Isomérisations

Comme pour les radicaux cyclohexényles, nous avons considéré les isomérisations les plus probables entre les radicaux hexadiényles, ainsi qu'entre les deux isomères de radicaux hexynyles.

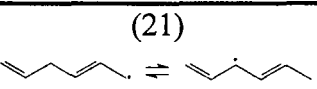
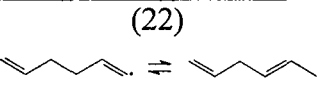
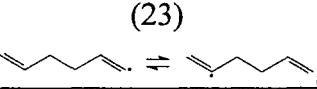
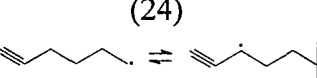
Réactions	Nature du radical initial	Nature de l'hydrogène transféré	Energie d'arrachage ($kcal.mol^{-1}$) E_{arr}	Nombre de centres et insaturation	Tension de cycle ($kcal.mol^{-1}$) E_{cycle}	Energie d'activation ($kcal.mol^{-1}$) E
(21) 	Allylique	Allylique secondaire	15,5	5 centres 1 insaturation	5,9	21,4
(22) 	Vynilique	Allylique secondaire	6,5	5 centres 1 insaturation	5,9	12,4
(23) 	Vynilique	Vynilique tertiaire	12,8	6 centres 1 insaturation	1,4	14,2
(24) 	Alkyle	Allylique secondaire	6,5	5 centres saturé	6,3	12,8

Tableau C-16 : Calculs de l'énergie d'activation des isomérisations des radicaux hexadiényles et hexynyles ($E = E_{arr} + E_{cycle}$) (Heyberger, 2002).

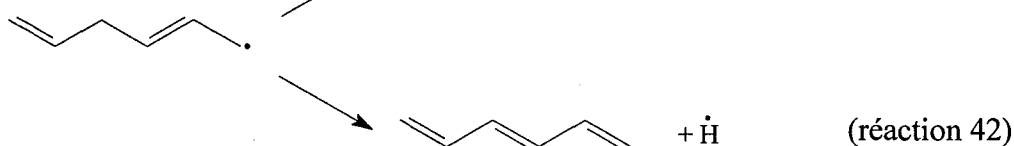
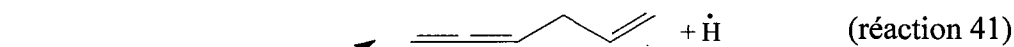
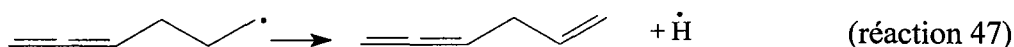
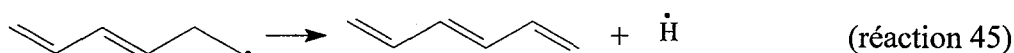
Les facteurs préexponentiels des isomérisations des radicaux cyclohexényles (réactions 21 à 24) sont calculés grâce à la formule de O'Neal (Brocard et al., 1983) et

l'énergie d'activation est considérée comme étant la somme de l'énergie de tension de cycle de l'état de transition et de l'énergie d'arrachage d'un atome d'hydrogène. Ces énergies sont rassemblées dans le tableau C-16.

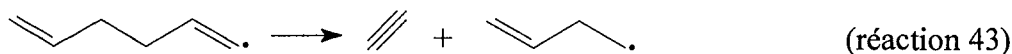
➤ *Béta-scissions*

Deux types de β -scissions sont envisageables dans la boucle de propagation : premièrement la perte d'un atome d'hydrogène par rupture d'une liaison carbone-hydrogène qui mène à un hexatriène et deuxièmement, la rupture d'une liaison carbone-carbone conduisant à de petites espèces en C_2 et C_4 . Notons qu'aucun radical en C_5 n'est obtenu par β -scission à partir des radicaux hexadiényles et hexynyles. Les paramètres cinétiques de ces réactions sont rassemblés dans les tableaux C-17 et C-18.

Notons que certains radicaux peuvent amener à considérer uniquement la formation d'hexa-1,3,5-triène (comme la réaction 45), d'autres d'hexa-1,2,5-triène (comme les réactions 47 et 57) et d'autres encore des deux isomères (réactions 41, 42 et 54, 55). Les réactions suivantes sont présentées à titre d'exemple.



Toutes les réactions de β -scission possibles ont été examinées et nous avons choisi de négliger dans notre mécanisme les réactions les plus énergétiquement défavorables. Ainsi, nous n'avons pas considéré de rupture de liaison C-H pour le radical hexa-1,5-diène-1-yle car le seul atome d'hydrogène disponible pour une β -scission est vinylique : cette liaison est donc nettement plus solide que la liaison C-C (réaction 43).



Réactions	Nature des hydrogènes arrachés	Constantes de vitesse	Origines	Références
Rupture de liaisons Carbone - Hydrogène alkyle				
Radical alkyle				
(47) $C_6H_9-4 \rightarrow \cdot H + 1,2,5-C_6H_8$ (49) $C_6H_9-5 \rightarrow \cdot H + C_6H_8T$	2×H _S	$3,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{38000}{RT}\right)$	littérature	Glaude, 1999
Radical allylique				
(54) $C_6H_9-6 \rightarrow \cdot H + 1,3,5-C_6H_8$	3×H _P	$3,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{51500}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002
(59) $C_6H_9-8 \rightarrow \cdot H + C_6H_8T$	2×H _S	$3,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{50500}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002
Rupture de liaisons Carbone - Hydrogène allylique secondaire				
Radical alkyle				
(45) $C_6H_9-3 \rightarrow \cdot H + 1,3,5-C_6H_8$	2×H _S	$3,2 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{34800}{RT}\right)$	littérature	Heyberger, 2002
Radical allylique				
(42) $C_6H_9-1 \rightarrow \cdot H + 1,3,5-C_6H_8$	2×H _S	$3,2 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{40700}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	ce travail (voir texte)
Radical vinylique				
(57) $C_6H_9-7 \rightarrow \cdot H + 1,2,5-C_6H_8$	2×H _S	$3,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{38000}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002
Rupture de liaisons Carbone - Hydrogène vinylique tertiaire				
Radical allylique				
(41) $C_6H_9-1 \rightarrow \cdot H + 1,2,5-C_6H_8$	1×H _T	$1,4 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{60000}{RT}\right)$	littérature	Heyberger, 2002
(55) $C_6H_9-6 \rightarrow \cdot H + 1,2,5-C_6H_8$	2×H _T	$2,8 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{60000}{RT}\right)$	littérature	Heyberger, 2002

Tableau C-17 : Paramètres cinétiques des ruptures de liaisons C-H par β-scission des radicaux hexadiényles et hexynyles dans le mécanisme de haute température.

$$k = A T^n \exp(-E_a/RT) \text{ en cm}^3, \text{ mol, s, cal.}$$

La constante de vitesse de la réaction 42 qui conduit à la formation d'hexa-1,3,5-triène à partir d'hexa-1,4-diène-6-yle a été évaluée à partir de la réaction inverse, l'addition d'un atome d'hydrogène sur une des doubles liaisons de l'hexa-1,3,5-triène. En effet, nous n'avons trouvé aucune donnée relative à la rupture d'une liaison carbone - hydrogène allylique pour un radical allylique. En outre, pour les réactions 49 et 59, nous avons choisi d'écrire la

formation d'un composé globalisé, C_6H_8T . En fait, ces deux réactions ne mènent pas au même produit, mais cette globalisation a priori se justifie par la moindre importance des produits formés. De plus, la constante de vitesse de la réaction 59 a été recalculée en tenant compte du produit réellement formé. Ainsi, comme pour les recombinaisons des radicaux cyclohexényles, l'effet cinétique des réactions reste correct.

Réactions	Type des radicaux formés	Constantes de vitesse	Origines	Références
Rupture d'une liaison Csp^3-Csp^3				
Radical alkyle				
(46) $C_6H_9-4 \rightarrow iC_4H_5 + C_2H_4$	radical allylique	$3,3 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{22500}{RT}\right)$	littérature	Heyberger, 2002
(48) $C_6H_9-5 \rightarrow C_4H_5-1p + C_2H_4$	radical alkylique primaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{28700}{RT}\right)$	littérature	Glaude, 1999
Radical allylique				
(58) $C_6H_9-8 \rightarrow C_4H_4 + C_2H_5$	radical alkylique primaire	$1,3 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{35900}{RT}\right)$	estimation	Heyberger, 2002
Radical vinylique				
(56) $C_6H_9-7 \rightarrow aC_3H_4 + aC_3H_5$	radical alkylique primaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002
Rupture d'une liaison Csp^3-Csp^2				
Radical alkyle				
(44) $C_6H_9-3 \rightarrow nC_4H_5 + C_2H_4$	radical vinylique secondaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{35500}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002
Radical allylique				
(40) $C_6H_9-1 \rightarrow C_2H_3 + C_4H_6$	radical vinylique secondaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right)$	littérature	Heyberger, 2002
Radical vinylique				
(43) $C_6H_9-2 \rightarrow C_2H_2 + C_4H_7-1$	radical alkylique primaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{33000}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002

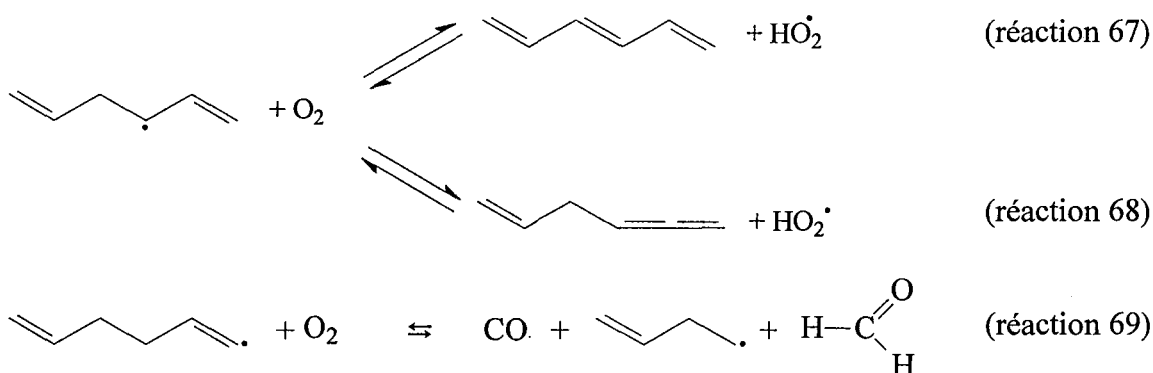
Tableau C-18 : Paramètres cinétiques des ruptures de liaisons C-C par β -scission des radicaux hexadiényles et hexynyles dans le mécanisme de haute température.

$$k = A T^n \exp(-E_a/RT) \text{ en } cm^3, \text{ mol, s, cal.}$$

➤ Oxydations

Les réactions d'oxydation et les paramètres cinétiques associés aux radicaux hexadiényles et hexynyles sont regroupées dans le tableau C-19.

Comme l'illustrent les trois réactions suivantes (réactions 67, 68 et 69), les radicaux allyliques mènent aussi bien à la formation de l'hexa-1,3,5-triène que de son isomère l'hexa-1,2,5-triène (réactions 67 et 68), alors que les radicaux vinyliques se décomposent immédiatement en formaldéhyde, monoxyde de carbone et un composé en C₄ (réactions 69). Les constantes de vitesse des réactions mettant en jeu des radicaux allyliques (réactions 67, 75 et 78) ont été calculées par analogie avec le travail effectué par *Touchard* (2002) à partir des données de *Baldwin et Walker* (1981). De plus, comme nous l'avons signalé dans le paragraphe traitant des β-scissions, le produit de la réaction 78 a été globalisé sous l'appellation C₆H₈T : cependant, la constante de vitesse de cette réaction tient compte de la nature du radical initial (allylique), de celle des hydrogènes arrachés (alkylique secondaire) ainsi que de celle du véritable produit (hex-3-èn-1-yne).



Pour les réactions d'oxydation des radicaux vinyliques (réactions 69 et 77), la constante de vitesse a été prise égale à la valeur déterminée par *Mebel et al.* (1996) pour l'oxydation du radical vinyle conduisant au formaldéhyde et au radical $\dot{\text{C}}\text{HO}$.

Les radicaux hexadiényles alkyles, quant à eux, forment soit l'hexa-1,3,5-triène, soit l'hexa-1,2,5-triène (réactions 70 et 71). Les données cinétiques utilisées dans le mécanisme sont celles issues des travaux de *Glaude* (1999). Cependant, il est nécessaire de prendre en compte la perte d'un rotor supplémentaire pour l'estimation du facteur préexponentiel dans le cas de l'oxydation d'un radical alkényle qui conduit à la formation d'un diène conjugué (réaction 70). En effet, la formation du diène conjugué implique non seulement la perte du rotor due à la nouvelle double liaison, mais également l'empêchement de la rotation causée

par la conjugaison des deux doubles liaisons qui apparaît. Ainsi, le facteur préexponentiel est divisé par un facteur 6 dans le cas de réaction 70.

Réactions	Radicaux initiaux	Nature des hydrogènes arrachés	Constantes de vitesse			Références
			A	b	E _a	
(67) C ₆ H ₉ -1 + O ₂ ⇌ HO ₂ [•] + 1,3,5-C ₆ H ₈	allylique	2 allyliques secondaires	1,6.10 ⁺¹²	0	15160	voir texte
(68) C ₆ H ₉ -1 + O ₂ ⇌ HO ₂ [•] + 1,2,5-C ₆ H ₈	allylique	2 vinyliques tertiaires	1,0.10 ⁺¹²	0	22730	Heyberger et al., 2002
(69) C ₆ H ₉ -2 + O ₂ ⇌ C ₄ H ₇ -1 + CO + HCHO	vinylique	-	4,5.10 ⁺¹⁶	-1,39	1000	Mebel et al., 1996
(70) C ₆ H ₉ -3 + O ₂ ⇌ HO ₂ [•] + 1,3,5-C ₆ H ₈	alkényle	2 allyliques secondaires	2,7.10 ⁺¹¹	0	2500	Heyberger et al., 2002
(71) C ₆ H ₉ -4 + O ₂ ⇌ HO ₂ [•] + 1,2,5-C ₆ H ₈	alkényle	2 alkyliques secondaires	1,6.10 ⁺¹²	0	5000	Stothard et Walker, 1992
(72) C ₆ H ₉ -5 + O ₂ ⇌ HO ₂ [•] + C ₆ H ₈ T	alkényle	2 alkyliques secondaires	1,6.10 ⁺¹²	0	5000	Heyberger et al., 2002
(75) C ₆ H ₉ -6 + O ₂ ⇌ HO ₂ [•] + 1,3,5-C ₆ H ₈	allylique	3 alkyliques primaires	6,9.10 ⁺¹¹	0	15160	voir texte
(76) C ₆ H ₉ -6 + O ₂ ⇌ HO ₂ [•] + 1,2,5-C ₆ H ₈	allylique	1 vinylique tertiaire	2,0.10 ⁺¹²	0	22730	Heyberger et al., 2002
(77) C ₆ H ₉ -7 + O ₂ ⇌ C ₄ H ₇ -1 + CO + HCHO	vinylique	-	4,5.10 ⁺¹⁶	-1,39	1000	Mebel et al., 1996
(78) C ₆ H ₉ -8 + O ₂ ⇌ HO ₂ [•] + C ₆ H ₈ T	allylique	2 alkyliques secondaires	1,6.10 ⁺¹²	0	15160	voir texte

Tableau C-19 : Paramètres cinétiques des oxydations des radicaux hexadiényles et hexynyles dans le mécanisme de haute température. $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$ en cm³, mol, s, cal.

Enfin, les radicaux hexynyles conduisent à des composés hexénynes qui ont été globalisés, comme nous l'avons déjà vu, afin de ne pas surcharger le mécanisme.

➤ Terminaisons

Dans le cas des radicaux hexadiényles, les terminaisons envisagées sont les mêmes que pour les radicaux cyclohexényles. Cependant, nous n'avons considéré de réactions de terminaison que pour les formes stabilisées par résonance, qui sont les seules dont la concentration est suffisante pour avoir un effet cinétique non-négligeable sur la réactivité globale. Ainsi les radicaux C₆H₉-1, 6 et 8 réagissent avec les espèces [•]H, [•]OH, HO₂[•] et [•]CH₃ pour former des molécules stables dont nous n'avons pas différencié les isomères. La constante de vitesse utilisée pour la recombinaison avec le radical [•]H (réactions 94, 95 et 96) est celle préconisée par Allara et Shaw (1980). Celles utilisées pour les recombinaisons avec le radical [•]OH et HO₂[•] (réactions 100, 101 et 102 et 106, 107 et 108) sont les mêmes que

celles utilisées pour les recombinaisons des radicaux cyclohexényles. Enfin pour les recombinaisons avec le radical $\cdot\text{CH}_3$ (réactions 113, 114 et 115), l'énergie d'activation est nulle et le facteur préexponentiel est calculé avec KINGAS.

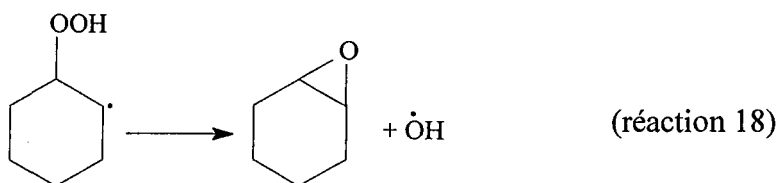
De même que le radical cyclohexényle allylique réagissait avec lui-même, nous avons choisi d'écrire des réactions de terminaison entre ce même radical et les radicaux linéaires stabilisés par résonance (réactions 117, 118 et 119). Ces réactions conduisent à la formation de composés insaturés contenant douze atomes de carbone, dont un cycle à six, et pour lequel nous ne différencions pas les isomères. La constante de vitesse est la même que pour la recombinaison des deux radicaux cyclohexényles allyliques.

II.4. Les réactions des autres radicaux en C_4 , C_6 et C_7

Nous abordons, dans cette partie, les radicaux cycliques produits par addition sur le réactif (i.d. le cyclohexyle, le 1-méthylcyclohex-2-yle, l'hydroperoxycyclohex-2-yle et l'hydroxycyclohex-2-yle) ainsi que le radical hex-1-èn-6-yle, produit par β -scission du cyclohexyle. Les deux radicaux (but-1-èn-3-yle et but-1-èn-4-yle) issus du buta-1,3-diène par addition d'hydrogène sont également considérés dans cette partie car ils n'appartiennent pas à la base C_0 - C_6 . Pour ces radicaux, nous n'avons pas considéré d'isomérisation et nous n'avons écrit que les β -scissions (réactions 33 à 39, 50 à 53 et 60) et les oxydations (réactions 65, 66, 73, 74 et 79) les plus probables. Nous avons également considéré la décomposition en éther cyclique pour le radical hydroperoxycyclohexyle (réaction 18).

➤ *Décomposition en éther cyclique*

Les radicaux hydroperoxycycloalkyles peuvent se décomposer pour former des éthers bicycliques. La présence des deux cycles entraîne une importante énergie de tension de cycle, ce qui rend la formation de ces éthers difficile. Dans le cas qui nous intéresse (réaction 18), le radical hydroperoxycyclohex-2-yle provient de l'addition du radical hydroperoxyde sur la double liaison du cyclohexène. Ainsi, le carbone porteur du groupement hydroperoxyde est situé en α du site radicalaire : l'éther formé est le 7-oxabicyclo[4.1.0]heptane.



Le facteur préexponentiel de la réaction 18 est calculé comme proposé par *Heyberger* (2002). L'énergie d'activation est estimée en ajoutant à l'énergie d'activation de la réaction de formation de l'éther cyclique, fournie par *Baldwin et al.* (1986) pour les oxiranes, la tension de cycle induite par le bicyclic par rapport à la molécule monocyclique (*Heyberger*, 2002).

La constante de vitesse de la réaction 18 s'écrit alors :

$$k_{18} = 6,2 \cdot 10^{+12} \times \exp\left(-\frac{17,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (\text{s}^{-1})$$

➤ *Béta-scission*

Les paramètres cinétiques des β -scissions relatifs aux radicaux cyclohexyle, hexynyle, méthylcyclohexyle et butényle sont rassemblés dans les tableaux C-20 et C-21.

Réactions	Type des radicaux formés	Constantes de vitesse	Origines	Références
Rupture d'une liaison Csp³-Csp³				
Radical alkyle				
(33) $\text{cC}_6\text{H}_{11} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{11}$	radical alkényle primaire	$4,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{28700}{RT}\right)$	littérature	Glaude, 1999
(52) $\text{C}_6\text{H}_{11} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_7-1 + \text{C}_2\text{H}_4$ (34) $\text{cC}_7\text{H}_{13} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{sC}_3\text{H}_5$ (35) $\text{cC}_7\text{H}_{13} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$	radical alkényle primaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{28700}{RT}\right)$	littérature	Glaude, 1999
Rupture d'une liaison Csp³-Csp²				
Radical alkyle				
(50) $\text{C}_4\text{H}_7-1 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	radical vinylique secondaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{35500}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002

Tableau C-20 : Paramètres cinétiques des ruptures de liaisons C-C par β -scissions des radicaux cyclohexyle, hexényle, méthylcyclohexyle et butényle dans le mécanisme de haute température. $k = A T^n \exp(-E_d/RT)$ en cm^3 , mol, s, cal.

Réactions	Type des radicaux formés	Constantes de vitesse	Origines	Références
Rupture de liaisons Carbone - Hydrogène alkylique				
Radical alkyle				
(53) $C_6H_{11} \rightarrow \cdot H + C_6H_{10}$	$H_S + \text{diène}$	$3,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{38000}{RT}\right)$	littérature	Glaude, 1999
Radical allylique				
(60) $aC_4H_7 \rightarrow \cdot H + C_4H_6$	$H_P + \text{diène}$	$3,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{51500}{RT}\right)$	estimation / réaction inverse	Heyberger, 2002
Rupture de liaisons Carbone - Hydrogène allylique secondaire				
Radical alkényle				
(51) $C_4H_7-1 \rightarrow \cdot H + C_4H_6$	$H_S + \text{diène}$	$3,2 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{34800}{RT}\right)$	littérature	Heyberger, 2002

Tableau C-21 : Paramètres cinétiques des ruptures de liaisons C-H par β -scissions des radicaux hexényle et butényle dans le mécanisme de haute température.

$$k = A T^n \exp(-E_a/RT) \text{ en cm}^3, \text{ mol, s, cal.}$$

Concernant les radicaux hydroxycyclohexyle et hydroperoxycyclohexyle, nous n'avons considéré, pour chacun, que la rupture des liaisons Csp^3-Csp^3 . Une de ces liaisons est conjuguée à un atome d'oxygène, ce qui la rend plus fragile. Dans ce cas, nous avons diminué l'énergie d'activation de la réaction de 2 kcal afin de rendre compte de l'effet électronégatif de l'atome d'oxygène sur la liaison. Les données cinétiques de ces β -scissions sont rassemblées dans le tableau C-22.

Réactions	Type des radicaux formés	Constantes de vitesse	Origines	Références
Rupture d'une liaison Csp³-Csp³				
Radical alkyle				
(36) cC ₆ H ₁₀ OH → 2C ₂ H ₄ + CH ₂ CHO (38) cC ₆ H ₁₀ O ₂ H → 2C ₂ H ₄ + CH ₂ CO + OH	radical alkényle primaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{26700}{RT}\right)$	littérature	d'après Glaude, 1999
(37) cC ₆ H ₁₀ OH → C ₂ H ₃ + C ₂ H ₄ + CH ₃ CHO (39) cC ₆ H ₁₀ O ₂ H → C ₂ H ₄ + C ₄ H ₆ + HO ₂ [•]	radical alkényle primaire	$2,0 \cdot 10^{+13} \exp\left(-\frac{28700}{RT}\right)$	littérature	d'après Glaude, 1999

Tableau C-22 : Paramètres cinétiques des β-scissions des radicaux hydroxycyclohexyle et hydroperoxycyclohexyle dans le mécanisme de haute température.

$$k = A T^n \exp(-E_a/RT) \text{ en cm}^3, \text{ mol, s, cal.}$$

Aucun radical en C₅ n'est créé ; par conséquent, tous les autres radicaux du mécanisme sont pris en charge par la base C₀-C₆.

➤ Oxydations

Nous avons écrit les oxydations de ces radicaux sans différencier les isomères parmi les produits : la réaction 66 par exemple peut conduire à la formation du 2-méthylcyclohex-1-ène ou du 3-méthylcyclohex-1-ène selon que l'atome d'hydrogène arraché est secondaire ou tertiaire. Cette réaction produit globalement du méthylcyclohexène et distinguer ses isomères n'a aucune influence sur la cinétique. Nous n'avons en outre écrit aucune oxydation pour les deux radicaux oxygénés. Les données cinétiques relatives à l'oxydation de ces radicaux en C₄, C₆ et C₇ sont rassemblées dans le tableau C-23.

Comme pour les oxydations des autres radicaux allyliques, l'énergie d'activation de la réaction 79 a été choisie en accord avec Touchard (2002) et le facteur préexponentiel est celui proposé par Glaude (1999) pour les radicaux alkyles.

Réactions	Nature des radicaux réactifs	Nature des hydrogènes arrachés	Constantes de vitesse			Références
			A	b	E _a	
(65) $cC_6H_{11} + O_2 \rightleftharpoons HO_2^{\bullet} + cC_6H_{10}$	alkyle	4 alkyliques secondaires	$3,2 \cdot 10^{+12}$	0	5000	Glaude, 1999
(66) $cC_7H_{13} + O_2 \rightleftharpoons HO_2^{\bullet} + cC_7H_{12}$	alkyle	2 alkyliques secondaires 1 alkylique tertiaire	$2,0 \cdot 10^{+12}$	0	5000	Glaude, 1999
(73) $C_4H_7-1 + O_2 \rightleftharpoons HO_2^{\bullet} + C_4H_6$	alkényle	2 allyliques secondaires	$1,6 \cdot 10^{+12}$	0	2500	Heyberger, 2002
(74) $C_6H_{11} + O_2 \rightleftharpoons HO_2^{\bullet} + C_6H_{10}$	alkényle	2 alkyliques secondaires	$1,6 \cdot 10^{+12}$	0	5000	Heyberger, 2002
(79) $a-C_4H_7 + O_2 \rightleftharpoons HO_2^{\bullet} + C_4H_6$	allylique	3 alkyliques primaires	$6,9 \cdot 10^{+11}$	0	15160	Touchard, 2002

Tableau C-23 : Paramètres cinétiques des oxydations des radicaux cyclohexyle, hexényle, méthylcyclohexyle et butényle dans le mécanisme de haute température.

$$k = A T^n \exp(-E_a/RT) \text{ en } cm^3, \text{ mol}, s, \text{ cal.}$$

➤ *Terminaisons*

La seule réaction de terminaison écrite pour ces radicaux est la recombinaison du but-1-èn-3-yle, stabilisé par résonance, avec le radical hydroperoxyde (réaction 109). La constante de vitesse utilisée est la même que celle utilisée pour les radicaux cyclohexényles, hexadiényles et hexynyles. Cette valeur est valable quel que soit le radical allylique considéré car les valeurs des constantes de vitesse des terminaisons varient peu avec la taille du radical allylique.

II.5. Le mécanisme secondaire

Cette partie a pour but de présenter les réactions qui constituent le mécanisme secondaire de l'oxydation du cyclohexène à haute température, reprises dans le tableau C-25.

➤ *Les réactions des cyclohexadiènes*

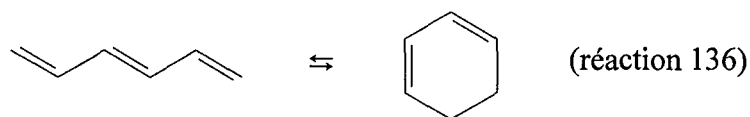
Les cyclohexadiènes subissent les mêmes types de réactions que le réactif principal, le cyclohexène. La réaction 120 est une déshydrogénation moléculaire du cyclohexa-1,3-diène dont la constante de vitesse a été évaluée de la même façon que pour le cyclohexène à partir des travaux de *Smith et Gordon* (1961). La constante de vitesse de la réaction 127, qui est également une déshydrogénation moléculaire, est issue des travaux de *Benson* (1967). La réaction 121, de même que la réaction 128, sont les amorçages unimoléculaires des deux cyclohexadiènes dont les constantes de vitesse ont été évaluées par le logiciel KINGAS. La réaction 122 et la réaction 129 sont des amorçages bimoléculaires : les facteurs préexponentiels ont été calculés par KINGAS et les énergies d'activation prises égales à l'enthalpie de réaction.

Les réactions 123 à 126 pour le cyclohexa-1,3-diène et les réactions 130 à 133 pour le cyclohexa-1,4-diène sont des réactions de métathèses entre les cyclohexadiènes et les petits radicaux $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ et $\cdot\text{CH}_3$. Pour ces réactions, nous avons considéré que seul le radical cyclohexadiényle allylique était formé et que les métathèses avec l'oxygène atomique n'avaient aucun rôle. Les constantes de vitesse sont prises par analogie avec les travaux de *Tsang* (1991) sur le propène y compris pour le radical hydroperoxyde.

➤ *Les réactions des radicaux en C₆*

Le radical cyclohexadiényle, formé par les réactions du mécanisme secondaire, est doublement stabilisé par résonance. Il est aussi bien formé à partir du cyclohexa-1,3-diène que du cyclohexa-1,4-diène. Il se décompose par oxydation, menant à la formation de benzène et d'un radical hydroperoxyde (réaction 134). La constante de vitesse de cette réaction est la même que celle choisie pour les réactions d'oxydation des autres radicaux allyliques. Ce radical mène à la formation de benzène par β -scission (réaction 135). La constante de vitesse de cette réaction est celle proposée par *Meredith et al.* (1986).

➤ *La cyclisation de l'hexa-1,3,5-triène*



Parmi tous les produits lourds formés à l'issue du mécanisme primaire, il nous a paru assez important de considérer le devenir de l'hexa-1,3,5-triène qui possède trois doubles liaisons conjuguées. En effet, ce produit primaire apparaît comme pouvant être l'un des plus importants après les cyclohexadiènes et le benzène. Cependant, le mécanisme que nous avons élaboré est un mécanisme de haute température, écrit pour simuler des délais d'auto-inflammation très courts : c'est pourquoi seules les premières étapes de la réaction d'oxydation sont vraiment sensibles. Les réactions de l'hexa-1,3,5-triène se limitent donc à une cyclisation qui conduit à la formation de cyclohexa-1,3-diène (réaction 136). L'expression de sa constante de vitesse est proposée par *Orchard* (1974) à condition de considérer que tout l'hexa-1,3,5-triène formé se trouve sous une forme *trans*.

Réactions		A	n	E _a
<i>Eliminations moléculaires</i>				
1.	$cC_6H_{10} \rightleftharpoons C_2H_4 + C_4H_6$	$1,5 \cdot 10^{+15}$	0	66900
2.	$cC_6H_{10} \rightleftharpoons cC_6H_8 + H_2$	$5,0 \cdot 10^{+13}$	0	61700
<i>Amorçages</i>				
3.	$cC_6H_{10} \rightleftharpoons cC_6H_9-1 + H$	$1,2 \cdot 10^{+15}$	0	98900
4.	$cC_6H_{10} \rightleftharpoons cC_6H_9-2 + H$	$1,2 \cdot 10^{+15}$	0	83200
5.	$cC_6H_{10} \rightleftharpoons cC_6H_9-3 + H$	$1,1 \cdot 10^{+15}$	0	107800
6.	$cC_6H_{10} + O_2 \rightleftharpoons cC_6H_9-1 + HO_2$	$4,0 \cdot 10^{+13}$	0	50700
7.	$cC_6H_{10} + O_2 \rightleftharpoons cC_6H_9-2 + HO_2$	$7,2 \cdot 10^{+13}$	0	34800
8.	$cC_6H_{10} + O_2 \rightleftharpoons cC_6H_9-3 + HO_2$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	59100
9.	$cC_6H_{10} + cC_6H_{10} \rightleftharpoons cC_6H_9-1 + cC_6H_{11}$	$1,9 \cdot 10^{+13}$	0	66600
10.	$cC_6H_{10} + cC_6H_{10} \rightleftharpoons cC_6H_9-2 + cC_6H_{11}$	$1,9 \cdot 10^{+13}$	0	50900
11.	$cC_6H_{10} + cC_6H_{10} \rightleftharpoons cC_6H_9-3 + cC_6H_{11}$	$3,9 \cdot 10^{+13}$	0	75500
12.	$cC_6H_{10} + C_4H_6 \rightleftharpoons cC_6H_9-2 + aC_4H_7$	$4,5 \cdot 10^{+13}$	0	32600
<i>Additions</i>				
13.	$cC_6H_{10} + O \rightarrow C_2H_3CHO + H + aC_3H_5$	$1,2 \cdot 10^{+05}$	2,56	-1130
14.	$cC_6H_{10} + H \rightleftharpoons cC_6H_{11}$	$2,6 \cdot 10^{+13}$	0	1560
15.	$cC_6H_{10} + CH_3 \rightleftharpoons cC_7H_{13}$	$3,4 \cdot 10^{+11}$	0	7400
16.	$cC_6H_{10} + OH \rightleftharpoons cC_6H_{10}OH$	$2,8 \cdot 10^{+12}$	0	-1040
17.	$cC_6H_{10} + HO_2 \rightleftharpoons cC_6H_{10}O_2H$	$1,0 \cdot 10^{+12}$	0	12000
<i>Décomposition en éther cyclique</i>				
18.	$cC_6H_{10}O_2H \rightarrow OH + C_6H_{10}O$	$6,2 \cdot 10^{+12}$	0	17700
<i>Isomérisations</i>				
19.	$cC_6H_9-1 \rightleftharpoons cC_6H_9-2$	$1,9 \cdot 10^{+13}$	0	36700
20.	$cC_6H_9-3 \rightleftharpoons cC_6H_9-2$	$1,3 \cdot 10^{+13}$	0	44500
21.	$C_6H_9-1 \rightleftharpoons C_6H_9-6$	$1,7 \cdot 10^{+09}$	1	21400
22.	$C_6H_9-2 \rightleftharpoons C_6H_9-1$	$6,0 \cdot 10^{+08}$	1	12400
23.	$C_6H_9-2 \rightleftharpoons C_6H_9-7$	$5,2 \cdot 10^{+07}$	1	14200
24.	$C_6H_9-5 \rightleftharpoons C_6H_9-8$	$1,0 \cdot 10^{+08}$	1	12800
<i>Beta-scissions</i>				
25.	$cC_6H_9-1 \rightleftharpoons C_6H_9-1$	$3,3 \cdot 10^{+13}$	0	22500
26.	$cC_6H_9-1 \rightleftharpoons C_6H_9-2$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	35500
27.	$cC_6H_9-1 \rightleftharpoons H + cC_6H_8$	$3,2 \cdot 10^{+13}$	0	34500
28.	$cC_6H_9-1 \rightleftharpoons H + 1,4-cC_6H_8$	$3,0 \cdot 10^{+13}$	0	33800
29.	$cC_6H_9-2 \rightleftharpoons C_6H_9-3$	$1,3 \cdot 10^{+13}$	0	35900
30.	$cC_6H_9-2 \rightleftharpoons H + cC_6H_8$	$3,0 \cdot 10^{+13}$	0	50500
31.	$cC_6H_9-3 \rightleftharpoons C_6H_9-4$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	31000
32.	$cC_6H_9-3 \rightleftharpoons C_6H_9-5$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	33000
33.	$cC_6H_{11} \rightleftharpoons C_6H_{11}$	$4,0 \cdot 10^{+13}$	0	28700
34.	$cC_7H_{13} \rightarrow C_2H_4 + sC_3H_5$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	28700
35.	$cC_7H_{13} \rightarrow C_2H_3 + C_2H_4 + C_3H_6$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	28700

Chapitre C

36.	$cC_6H_{10}OH \rightarrow C_2H_4 + CH_2CHO$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	26700
37.	$cC_6H_{10}OH \rightarrow C_2H_3 + C_2H_4 + CH_3CHO$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	28700
38.	$cC_6H_{10}O_2H \rightarrow C_2H_4 + CH_2CO + OH$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	26700
39.	$cC_6H_{10}O_2H \rightarrow C_2H_4 + C_4H_6 + HO_2$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	28700
40.	$C_6H_9-1 \rightarrow C_2H_3 + C_4H_6$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	50000
41.	$C_6H_9-1 \rightarrow H + 1,2,5-C_6H_8$	$1,4 \cdot 10^{+13}$	0	60000
42.	$C_6H_9-1 \rightarrow H + 1,3,5-C_6H_8$	$3,2 \cdot 10^{+13}$	0	40700
43.	$C_6H_9-2 \rightarrow C_2H_2T + C_4H_7-1$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	33000
44.	$C_6H_9-3 \rightarrow nC_4H_5 + C_2H_4$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	35500
45.	$C_6H_9-3 \rightarrow H + 1,3,5-C_6H_8$	$3,2 \cdot 10^{+13}$	0	34800
46.	$C_6H_9-4 \rightarrow iC_4H_5 + C_2H_4$	$3,3 \cdot 10^{+13}$	0	22500
47.	$C_6H_9-4 \rightarrow H + 1,2,5-C_6H_8$	$3,0 \cdot 10^{+13}$	0	38000
48.	$C_6H_9-5 \rightarrow C_4H_5-1p + C_2H_4$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	28700
49.	$C_6H_9-5 \rightarrow H + C_6H_8T$	$3,0 \cdot 10^{+13}$	0	38000
50.	$C_4H_7-1 \rightarrow C_2H_3 + C_2H_4$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	35500
51.	$C_4H_7-1 \rightarrow H + C_4H_6$	$3,2 \cdot 10^{+13}$	0	34800
52.	$C_6H_{11} \rightarrow C_4H_7-1 + C_2H_4$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	28700
53.	$C_6H_{11} \rightarrow H + C_6H_{10}$	$3,0 \cdot 10^{+13}$	0	38000
54.	$C_6H_9-6 \rightarrow H + 1,3,5-C_6H_8$	$3,0 \cdot 10^{+13}$	0	51500
55.	$C_6H_9-6 \rightarrow H + 1,2,5-C_6H_8$	$2,8 \cdot 10^{+13}$	0	60000
56.	$C_6H_9-7 \rightarrow aC_3H_4 + aC_3H_5$	$2,0 \cdot 10^{+13}$	0	31000
57.	$C_6H_9-7 \rightarrow H + 1,2,5-C_6H_8$	$3,0 \cdot 10^{+13}$	0	38000
58.	$C_6H_9-8 \rightarrow C_4H_4 + C_2H_5$	$1,3 \cdot 10^{+13}$	0	35900
59.	$C_6H_9-8 \rightarrow H + C_6H_8T$	$3,0 \cdot 10^{+13}$	0	50500
60.	$aC_4H_7 \rightarrow C_4H_6 + H$	$3,0 \cdot 10^{+13}$	0	51500
Oxydations produisant l'alcène conjugué				
61.	$cC_6H_9-1 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + cC_6H_8$	$9,6 \cdot 10^{+12}$	0	2500
62.	$cC_6H_9-1 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + 1,4-cC_6H_8$	$9,6 \cdot 10^{+12}$	0	5000
63.	$cC_6H_9-2 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + cC_6H_8$	$9,6 \cdot 10^{+12}$	0	15160
64.	$cC_6H_9-3 + O_2 \rightleftharpoons CH_2CHO + C_2H_4 + CH_2CO$	$4,5 \cdot 10^{+16}$	-1,39	1000
65.	$cC_6H_{11} + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + cC_6H_{10}$	$3,2 \cdot 10^{+12}$	0	5000
66.	$cC_7H_{13} + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + cC_7H_{12}$	$2,0 \cdot 10^{+12}$	0	5000
67.	$C_6H_9-1 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + 1,3,5-C_6H_8$	$1,6 \cdot 10^{+12}$	0	15160
68.	$C_6H_9-1 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + 1,2,5-C_6H_8$	$1,0 \cdot 10^{+12}$	0	22730
69.	$C_6H_9-2 + O_2 \rightleftharpoons C_4H_7-1 + CO + HCHO$	$4,5 \cdot 10^{+16}$	-1,39	1000
70.	$C_6H_9-3 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + 1,3,5-C_6H_8$	$2,7 \cdot 10^{+11}$	0	2500
71.	$C_6H_9-4 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + 1,2,5-C_6H_8$	$1,6 \cdot 10^{+12}$	0	5000
72.	$C_6H_9-5 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + C_6H_8T$	$1,6 \cdot 10^{+12}$	0	5000
73.	$C_4H_7-1 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + C_4H_6$	$2,7 \cdot 10^{+11}$	0	2500
74.	$C_6H_{11} + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + C_6H_{10}$	$1,6 \cdot 10^{+12}$	0	5000
75.	$C_6H_9-6 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + 1,3,5-C_6H_8$	$6,9 \cdot 10^{+11}$	0	15160
76.	$C_6H_9-6 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + 1,2,5-C_6H_8$	$2,0 \cdot 10^{+12}$	0	22730
77.	$C_6H_9-7 + O_2 \rightleftharpoons C_4H_7-1 + CO + HCHO$	$4,5 \cdot 10^{+16}$	-1,39	1000
78.	$C_6H_9-8 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + C_6H_8T$	$1,6 \cdot 10^{+12}$	0	15160
79.	$aC_4H_7 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + C_4H_6$	$6,9 \cdot 10^{+11}$	0	15160

Métathèses				
80.	$cC_6H_{10}+O \rightarrow cC_6H_9-1+OH$	$5,2.10^{+13}$	0	5200
81.	$cC_6H_{10}+O \rightarrow cC_6H_9-2+OH$	$1,8.10^{+11}$	0,7	3250
82.	$cC_6H_{10}+O \rightarrow cC_6H_9-3+OH$	$1,2.10^{+11}$	0,7	7630
83.	$cC_6H_{10}+H \rightarrow cC_6H_9-1+H_2$	$1,8.10^{+07}$	2	5000
84.	$cC_6H_{10}+H \rightarrow cC_6H_9-2+H_2$	$1,1.10^{+05}$	2,5	-1900
85.	$cC_6H_{10}+H \rightarrow cC_6H_9-3+H_2$	$8,2.10^{+05}$	2,5	9790
86.	$cC_6H_{10}+OH \rightarrow cC_6H_9-1+H_2O$	$5,2.10^{+06}$	2	-770
87.	$cC_6H_{10}+OH \rightarrow cC_6H_9-2+H_2O$	$6,0.10^{+06}$	2	-1520
88.	$cC_6H_{10}+OH \rightarrow cC_6H_9-3+H_2O$	$2,2.10^{+06}$	2	1450
89.	$cC_6H_{10}+HO_2 \rightarrow cC_6H_9-1+H_2O_2$	$8,0.10^{+11}$	0	15500
90.	$cC_6H_{10}+HO_2 \rightarrow cC_6H_9-2+H_2O_2$	$1,3.10^{+04}$	2,6	12400
91.	$cC_6H_{10}+CH_3 \rightarrow cC_6H_9-1+CH_4$	$4,0.10^{+11}$	0	9600
92.	$cC_6H_{10}+CH_3 \rightarrow cC_6H_9-2+CH_4$	$2,0.10^{+11}$	0	7300
93.	$cC_6H_{10}+CH_3 \rightarrow cC_6H_9-3+CH_4$	2	3,5	11700
Terminaisons				
94.	$C_6H_9-1+H \rightleftharpoons C_6H_{10}$	$1,0.10^{+14}$	0	0
95.	$C_6H_9-6+H \rightleftharpoons C_6H_{10}$	$1,0.10^{+14}$	0	0
96.	$C_6H_9-8+H \rightleftharpoons C_6H_{10}$	$1,0.10^{+14}$	0	0
97.	$cC_6H_9-1+OH \rightleftharpoons cC_6H_9OH$	$4,5.10^{+12}$	0	0
98.	$cC_6H_9-2+OH \rightleftharpoons cC_6H_9OH$	$4,5.10^{+12}$	0	0
99.	$cC_6H_9-3+OH \rightleftharpoons cC_6H_9OH$	$4,5.10^{+12}$	0	0
100.	$C_6H_9-1+OH \rightleftharpoons C_6H_9OH$	$4,5.10^{+12}$	0	0
101.	$C_6H_9-6+OH \rightleftharpoons C_6H_9OH$	$4,5.10^{+12}$	0	0
102.	$C_6H_9-8+OH \rightleftharpoons C_6H_9OH$	$4,5.10^{+12}$	0	0
103.	$cC_6H_9-1+HO_2 \rightarrow OH+CH_2CHO+C_4H_6$	$1,0.10^{+15}$	-0,8	0
104.	$cC_6H_9-2+HO_2 \rightarrow OH+CH_2CHO+C_2H_4+C_2H_2$	$1,0.10^{+15}$	-0,8	0
105.	$cC_6H_9-3+HO_2 \rightarrow OH+C_2H_3+C_2H_4+CH_2CO$	$1,0.10^{+15}$	-0,8	0
106.	$C_6H_9-1+HO_2 \rightarrow OH+aC_3H_5+C_2H_3CHO$	$1,0.10^{+15}$	-0,8	0
107.	$C_6H_9-6+HO_2 \rightarrow OH+sC_3H_5+C_2H_3CHO$	$1,0.10^{+15}$	-0,8	0
108.	$C_6H_9-8+HO_2 \rightarrow OH+C_2H+C_3H_7CHO$	$1,0.10^{+15}$	-0,8	0
109.	$aC_4H_7+HO_2 \rightarrow OH+CH_3+C_2H_3CHO$	$1,0.10^{+15}$	-0,8	0
110.	$cC_6H_9-1+CH_3 \rightleftharpoons cC_7H_{12}$	$5,0.10^{+12}$	0	0
111.	$cC_6H_9-2+CH_3 \rightleftharpoons cC_7H_{12}$	$5,0.10^{+12}$	0	0
112.	$cC_6H_9-3+CH_3 \rightleftharpoons cC_7H_{12}$	$5,0.10^{+12}$	0	0
113.	$C_6H_9-1+CH_3 \rightleftharpoons C_7H_{12}$	$5,0.10^{+12}$	0	0
114.	$C_6H_9-6+CH_3 \rightleftharpoons C_7H_{12}$	$5,0.10^{+12}$	0	0
115.	$C_6H_9-8+CH_3 \rightleftharpoons C_7H_{12}$	$5,0.10^{+12}$	0	0
116.	$cC_6H_9-2+cC_6H_9-2 \rightleftharpoons cC_{12}H_{18}$	$1,4.10^{+12}$	0	0
117.	$C_6H_9-1+cC_6H_9-2 \rightleftharpoons cC_{12}H_{18}$	$1,4.10^{+12}$	0	0
118.	$C_6H_9-6+cC_6H_9-2 \rightleftharpoons cC_{12}H_{18}$	$1,4.10^{+12}$	0	0
119.	$C_6H_9-8+cC_6H_9-2 \rightleftharpoons cC_{12}H_{18}$	$1,4.10^{+12}$	0	0

Tableau C-24 : Mécanisme primaire d'oxydation du cyclohexène à haute température.

$$k = A T^n \exp(-E_d/RT) \text{ en cm}^3, \text{ mol, s, cal.}$$

Réactions	A	n	E _a
120. $cC_6H_8 \rightleftharpoons C_6H_6 + H_2$	$2,5 \cdot 10^{+13}$	0	59000
121. $cC_6H_8 \rightleftharpoons cC_6H_7 + H$	$2,6 \cdot 10^{+14}$	0	77100
122. $cC_6H_8 + O_2 \rightleftharpoons cC_6H_7 + HO_2$	$7,2 \cdot 10^{+12}$	0	27920
123. $cC_6H_8 + H \rightarrow H_2 + cC_6H_7$	$1,10 \cdot 10^{+5}$	2,5	-1900
124. $cC_6H_8 + OH \rightarrow H_2O + cC_6H_7$	$6,0 \cdot 10^{+6}$	2	-1520
125. $cC_6H_8 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + cC_6H_7$	$1,28 \cdot 10^{+4}$	2,6	12400
126. $cC_6H_8 + CH_3 \rightarrow CH_4 + cC_6H_7$	$2,0 \cdot 10^{+11}$	0	7300
127. $1,4-cC_6H_8 \rightleftharpoons C_6H_6 + H_2$	$2,3 \cdot 10^{+12}$	0	43800
128. $1,4-cC_6H_8 \rightleftharpoons cC_6H_7 + H$	$3,1 \cdot 10^{+14}$	0	77400
129. $1,4-cC_6H_8 + O_2 \rightleftharpoons cC_6H_7 + HO_2$	$7,2 \cdot 10^{+12}$	0	27920
130. $1,4-cC_6H_8 + H \rightarrow H_2 + cC_6H_7$	$1,10 \cdot 10^{+5}$	2,5	-1900
131. $1,4-cC_6H_8 + OH \rightarrow H_2O + cC_6H_7$	$6,0 \cdot 10^{+6}$	2	-1520
132. $1,4-cC_6H_8 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + cC_6H_7$	$1,28 \cdot 10^{+4}$	2,6	12400
133. $1,4-cC_6H_8 + CH_3 \rightarrow CH_4 + cC_6H_7$	$2,0 \cdot 10^{+11}$	0	7300
134. $cC_6H_7 + O_2 \rightarrow C_6H_6 + HO_2$	$1,60 \cdot 10^{+12}$	0	15160
135. $C_6H_6 + H \rightleftharpoons cC_6H_7$	$4,0 \cdot 10^{+13}$	0	4300
136. $1,3,5-C_6H_8 \rightleftharpoons cC_6H_8$	$4,5 \cdot 10^{+12}$	0	43300

Tableau C-25 : Mécanisme secondaire d'oxydation du cyclohexène à haute température.

$$k = A T^n \exp(-E_a/RT) \text{ en cm}^3, \text{ mol, s, cal.}$$

III. Les logiciels utilisés

A partir des modèles cinétiques décrits dans les parties I et II de ce chapitre, nous avons réalisé des simulations de nos résultats expérimentaux. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel CHEMKIN II ainsi que des logiciels spécifiques qui ont été développés au DCPR, tels que KINGAS et THERGAS, dont nous allons brièvement exposer le fonctionnement.

III.1. CHEMKIN II

Ce logiciel permet de simuler différents types de réacteurs idéaux et de faire des analyses de flux molaire des espèces ainsi que des analyses de sensibilité afin de connaître les réactions ayant la plus grande influence sur l'évolution de la concentration des espèces.

III.1.1. Présentation du logiciel

La modélisation des réactions chimiques se déroulant dans différents types de réacteur est effectuée au moyen des programmes contenus dans la bibliothèque du logiciel CHEMKIN II (*Kee et al.*, 1993). Ce logiciel a été élaboré aux U.S.A. par Sandia National Laboratories. La version utilisée actuellement au laboratoire est la seconde, apparue en 1993 et écrite en FORTRAN 77. Le logiciel CHEMKIN II n'est en fait qu'un programme de résolution d'équations différentielles et algébriques qui permet, à partir d'un mécanisme cinétique écrit par l'utilisateur, de résoudre les équations de conservation des espèces et de l'énergie pour les différents types de réacteur.

L'interpréteur est un programme qui lit la description symbolique d'un mécanisme réactionnel puis en extrait les données thermodynamiques et cinétiques pour chaque espèce impliquée dans la base de données. La sortie primaire de l'interpréteur est un fichier binaire appelé aussi fichier de liens. Celui-ci contient toutes les informations requises concernant la description des éléments, des espèces et du mécanisme réactionnel. L'utilisateur dispose à ce

niveau de différents sous-programmes pour traiter son problème, chaque modèle étant géré par des équations bilan qui lui sont propres :

- Réacteur fermé
- Réacteur piston
- Réacteur parfaitement agité
- Flamme laminaire prémélangée
- Tube à onde de choc

III.1.2. Les sous-programmes d'application

➤ *La flamme laminaire de prémélange*

Grâce au programme PREMIX, la flamme, qui peut être modélisée comme un réacteur à écoulement piston en tenant compte de la diffusion des espèces, est traitée comme une succession de réacteurs ouverts (RPA). Les équations qui en découlent sont donc algébriques et sont résolues par la méthode de Newton. Ainsi, pour faciliter la convergence, il est nécessaire de donner l'ordre de grandeur des résultats attendus pour les principales espèces. Pour les simulations, il est également nécessaire de prendre en compte les données de transport des espèces dans un mélange gazeux. CHEMKIN II tient compte de ces phénomènes par l'intermédiaire des propriétés de transport (coefficient de diffusion, viscosité, conductivité thermique). Ces données ont été calculées à l'aide d'un sous-programme d'évaluation à partir des grandeurs physiques des espèces, telles que le moment dipolaire μ , la polarisabilité α , et de relations complexes faisant intervenir les paramètres du potentiel de Lennard-Jones (ϵ/k_b et σ).

➤ *Le tube à onde de choc*

L'objectif du programme SHOCK est de simuler les modifications chimiques qui se produisent après échauffement d'un mélange réactionnel gazeux par le passage d'une onde de choc. Les données initiales à introduire sont la vitesse du choc incident, la concentration, la température ou la pression. Le programme calcule alors les conditions derrière l'onde de choc à partir des équations de Rankine-Hugoniot qui utilisent les propriétés thermodynamiques des gaz réels. Le système d'équations différentielles décrivant la distribution de variables

dynamiques (masse, moment, et énergie) derrière l'onde de choc est résolu par LSODE (Livermore Solver for Ordinary Differential Equations) et issu d'un algorithme proposé par *Hindmarsh* (1980).

A ce programme sont associés deux post-processeurs créés au DCPR. Le premier, POSTSHOCK, permet d'extraire à partir des résultats d'une simulation en tube à onde de choc un tableau de données (fractions molaires ou concentrations, température et pression) en fonction du temps de réaction et directement exploitable par un tableur. PREPSRSHOCK permet quant à lui d'obtenir une analyse de vitesse : celui-ci extrait d'un fichier binaire, résultat de SHOCK, un vecteur de composition chimique d'un gaz à un instant donné qui servira de composition initiale pour une simulation en PSR avec un temps de passage de 10^{-17} s qui ne donnera aucune réaction des produits mais permettra d'avoir une analyse de vitesse.

➤ *Analyse de sensibilité*

L'analyse de sensibilité permet d'étudier l'influence de la modification d'un paramètre cinétique du modèle sur la consommation ou la formation d'une espèce. CHEMKIN peut calculer les sensibilités des fractions massiques des espèces par rapport aux variations des constantes de vitesse des réactions ou par rapport aux variations de la température. Le coefficient de sensibilité d'une espèce i par rapport à une réaction j ($\alpha_{i,j}$) est défini par :

$$\alpha_{i,j} = \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln k_j} = \frac{k_j}{Y_i} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial k_j} \right)$$

Cette analyse permet de déceler les réactions qui ont un effet cinétique sur la formation ou la consommation d'une ou plusieurs espèces, quelle que soit leur importance en terme de flux. Le signe du coefficient est positif lorsqu'une augmentation de la constante de vitesse induit celle de la fraction massique de l'espèce considérée et négatif dans le cas contraire.

➤ *Analyse des flux*

Le programme calcule les flux de production et de consommation des différentes espèces. Les principales réactions qui forment et qui consomment chaque espèce chimique sont extraites du mécanisme. La vitesse nette de chaque processus est indiquée, ainsi que sa contribution relative parmi l'ensemble des réactions de production ou de consommation de l'espèce considérée.

Cette analyse permet de construire les schémas réactionnels des espèces contenues dans le mécanisme en déterminant les voies principales de formation ou de consommation. Elle est complémentaire de l'analyse de sensibilité, dans la mesure où un processus facile peut engendrer un flux important sans pour autant avoir un rôle cinétique majeur dans la réactivité du système chimique. A l'inverse une réaction dont le flux est en apparence négligeable peut être cinétiquement déterminante, comme par exemple une réaction de branchement.

III.2. KINGAS

KINGAS (*Bloch-Michel, 1995*) permet le calcul des données cinétiques pour les isomérisations et les recombinaisons de radicaux libres ainsi que les amorçages unimoléculaires. Le facteur préexponentiel des réactions de recombinaison, très proche de la "fréquence de collision" des radicaux, est estimé par la théorie des collisions modifiée. L'énergie d'activation, voisine de zéro, est prise strictement nulle. Les paramètres de la réaction d'amorçage s'obtiennent ensuite grâce aux relations entre grandeurs cinétiques et thermodynamiques déduites du principe d'équilibre détaillé. Pour le calcul des paramètres cinétiques des réactions d'isomérisation, KINGAS utilise les méthodes thermochimiques développées par *Benson (1976)* et *O'Neal (Brocard et al., 1983)*.

III.3. THERGAS

Les données thermodynamiques des molécules et radicaux ont été calculées à l'aide du logiciel THERGAS (*Muller et al., 1995*) développé au laboratoire. Ce logiciel calcule, par les méthodes d'additivité des groupes et des liaisons ainsi que par les méthodes dérivées de la thermodynamique statistique proposées par *Benson (1976)*, les données thermodynamiques

que sont l'enthalpie de formation, la capacité calorifique molaire et l'entropie de formation ($\Delta_f H$, C_p et S_f) pour une espèce organique moléculaire ou radicalaire en phase gazeuse. Ces données sont exprimées sous forme de polynômes NASA afin de répondre aux exigences du formalisme du logiciel CHEMKIN II utilisé pour les simulations. THERGAS fournit donc

Espèces	$\Delta_f H^0$ (kcal.mol ⁻¹)	S_f^0 (cal.mol ⁻¹)	C_p^0 (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
c-C ₆ H ₁₀	-1,3	74,1	25,1
c-C ₆ H ₈	25,6	69,9	27,6
1,4-C ₆ H ₈	26,1	75,7	29,5
c-C ₆ H ₆	19,8	64,2	19,5
c-C ₆ H ₉ -1	46,0	76,9	24,8
c-C ₆ H ₉ -2	30,3	76,8	24,5
c-C ₆ H ₉ -3	55,2	76,6	24,0
c-C ₆ H ₇	50,4	72,5	27,1
C ₆ H ₉ -1	48,5	88,6	29,6
C ₆ H ₉ -2	78,7	90,3	28,2
C ₆ H ₉ -3	62,1	88,2	29,4
C ₆ H ₉ -4	77,9	90,3	29,8
C ₆ H ₉ -5	78,7	89,9	30,4
C ₆ H ₉ -6	42,5	88,2	29,5
C ₆ H ₉ -7	76,5	91,2	27,9
C ₆ H ₉ -8	60,9	89,6	30,3
1,3,5-C ₆ H ₈	39,5	80,3	28,0
1,2,5-C ₆ H ₈	59,5	87,0	28,8
C ₄ H ₆	26,3	66,5	19,1

automatiquement les coefficients de ces polynômes. Le tableau C-26 présente ces données thermochimiques pour quelques espèces mises en jeu dans le mécanisme d'oxydation du cyclohexène.

Tableau C-26 : Données thermodynamiques pour quelques espèces chimiques mises en jeu dans le mécanisme primaire d'oxydation du cyclohexène à haute température. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel THERGAS à 298 K.

Chapitre D
Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation
du propadiène

Ce chapitre présente l'étude expérimentale de l'oxydation du propadiène dans une flamme de méthane, d'oxygène et d'argon. Cette flamme laminaire, prémélangée, de richesse $\phi = 1,22$ est maintenue sous une pression réduite de 50 Torr (6,58 kPa) afin d'étudier sa structure. Nous avons mesuré l'évolution de la température, au sein de cette flamme, en fonction de la distance au brûleur. Nous avons également tracé les profils de fraction molaire des espèces stables, par dosage par chromatographie en phase gazeuse. Enfin, nous présentons un profil relatif de l'évolution de la concentration du radical $\cdot\text{OH}$ en fonction de la distance au brûleur, profil qui a été réalisé grâce à notre nouveau montage de fluorescence induite par laser (FIL).

Le modèle utilisé pour reproduire nos résultats expérimentaux est celui présenté dans le chapitre C. Des simulations ont pu être réalisées grâce à ce modèle et comparées aux résultats expérimentaux. Ce modèle nous a également permis de réaliser des analyses de vitesse pour différentes hauteurs, afin de comprendre qu'elles étaient les voies de consommation du propadiène.

I. Etude expérimentale en flamme laminaire de prémélange

I.1 Conditions opératoires

Cette étude en flamme laminaire de prémélange a été réalisée à partir d'une flamme de méthane, de dioxygène et d'argon,ensemencée de propadiène. Cette flamme est caractérisée par sa richesse, ses débits d'alimentation en gaz frais et la vitesse du front de flamme. Le méthane utilisé est pur à 99,95 % et le propadiène à 95 %. Les caractéristiques de ces gaz sont précisées dans le tableau D-1.

Nature du gaz (Air Liquide)	Impuretés	
Méthane N35	H ₂ O < 5 ppm (mole) ; O ₂ < 10 ppm ; C ₂ H ₆ < 200 ppm CO ₂ < 10 ppm ; autres C _n H _m < 50 ppm ; N ₂ < 200 ppm H ₂ < 20 ppm	
Propadiène N15	Données du fabricant	Données expérimentales
	C ₃ H ₆ < 2,5 % (poids) c-C ₃ H ₆ < 0,7 % 1,3-C ₄ H ₆ < 0,6 %	C ₃ H ₆ ≈ 1,4 % (volume) c-C ₃ H ₆ ≈ 0,55 % 1,3-C ₄ H ₆ ≈ 0

Tableau D-1 : Puretés des gaz utilisés en flamme laminaire de prémélange.

Nous avons décidé d'ajouter le propadiène à hauteur de 10 % (en volume) par rapport au méthane. Soit, avec la réaction supposée totale :



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

$$\phi = \frac{24}{11} \times \left(\frac{\% \text{hydrocarbure}}{\% \text{oxygène}} \right)_{\text{expérimental}}$$

Notons enfin que le mélange utilisé est fortement dilué dans un gaz inerte, l'argon, afin d'obtenir une meilleure stabilité de la flamme. Le tableau D-2 présente les débits volumiques des gaz, la richesse, la pression de travail ainsi que la vitesse des gaz frais qui en découle.

		Conditions
Débit CH ₄ :		0,760 L.min ⁻¹ (17,4 %)
Débit a-C ₃ H ₄ :		0,076 L.min ⁻¹ (1,7 %)
Débit O ₂ :		1,5 L.min ⁻¹ (34,3 %)
Débit Ar :		2,04 L.min ⁻¹ (46,6 %)
Richesse :		1,22
Pression de travail :		50 Torr
Vitesse des gaz frais :		42 cm.s ⁻¹

Tableau D-2 : Conditions expérimentales de l'étude en flamme laminaire de prémélange à 298 K et pression atmosphérique.

I.2. Mesure du profil de température

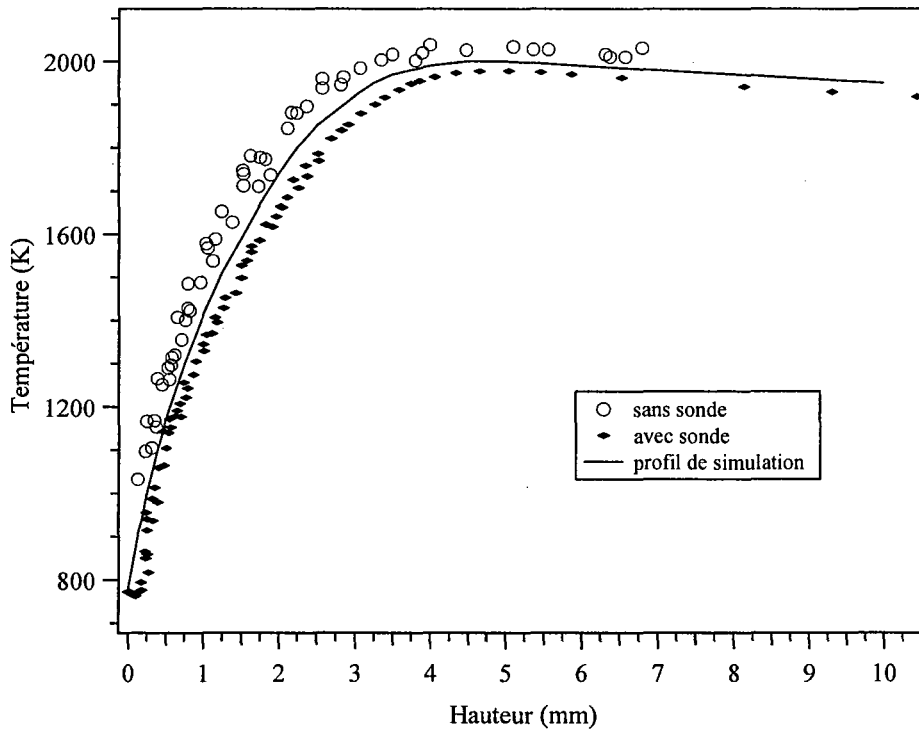


Figure D-1 : Profil de température réalisé dans une flamme de méthane/oxygène/argon ensemencé de propadiène et stabilisée sous 50 Torr.

La température a été mesurée dans la flamme suivant le protocole expérimental que nous avons décrit dans le chapitre B. Les profils obtenus sont corrigés des pertes par radiation par la méthode d'étalonnage développée dans ce même chapitre. La température est un paramètre primordial, car c'est une donnée d'entrée de la simulation. Or les espèces stables, dont on réalise les profils expérimentaux, sont prélevées à travers le cône en quartz qui provoque des perturbations thermiques et crée un point froid à son extrémité. Aussi avons-nous effectué deux profils de température en fonction de la distance au brûleur, l'un sans perturbation et l'autre en présence de la sonde de prélèvement. Ces profils sont rassemblés sur la figure D-1. Nous avons également joint sur cette figure le profil utilisé pour les simulations numériques.

Le profil de simulation doit être représentatif des conditions de prélèvement : or la température n'est perturbée qu'à partir de l'extrémité de la sonde (le rayon d'action de l'effet thermique de la sonde est limité). C'est-à-dire que les espèces prélevées réagissent à des températures suivant le profil non perturbé tant qu'elles ne se trouvent pas à proximité immédiate de la sonde. Donc le site de prélèvement est à une température « perturbée », alors que les espèces prélevées ont réagi jusqu'à présent à des températures « non perturbées » supérieures. Nous avons donc choisi un profil de simulation intermédiaire entre les deux situations extrêmes que représentent les profils non perturbé et perturbé.

I.3. Identification des produits analysés

L'analyse chromatographique a montré que les principaux produits identifiés de l'oxydation du propadiène dans une flamme de méthane et d'oxygène, dans nos conditions expérimentales sont : le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO₂, l'acétylène C₂H₂, l'éthylène C₂H₄, l'éthane C₂H₆ et le buta-1,2-diène 1,2-C₄H₆.

L'utilisation de trois colonnes différentes fut nécessaire pour séparer la totalité des produits identifiés (cf. annexe II). Néanmoins, quelques produits supplémentaires ont pu être identifiés, sans être séparés. Il s'agit du propyne p-C₃H₄ et du propène C₃H₆, qui formaient un seul et même pic avec un léger épaulement, confirmant la présence de ces deux composés. Dans ce cas, nous avons décidé de présenter la somme de leur fraction molaire, en considérant

que leur coefficient de réponse en chromatographie en phase gazeuse était le même. De la même façon, nous n'avons pas pu séparer le but-1-ène, le but-1-yne et le buta-1,3-diène. Le pic obtenu est vraisemblablement la somme de ces trois composés, c'est pourquoi nous avons choisi de présenter la somme des trois fractions molaires en appliquant le même coefficient de réponse à chacun des composés. Tous ces résultats sont rassemblés sur les figures D-2, D-3 et D-4.

I.4. Bilan de matière

Le bilan de matière en carbone pour une flamme laminaire de prémélange traduit l'égalité qui doit théoriquement exister entre le flux d'atomes de carbone entrant, $F_{\text{Centrée}}$ et le flux d'atomes de carbone sortant, F_{Csortie} .

- Le flux d'atomes de carbone entrant, $F_{\text{Centrée}}$, est égal à la somme des flux molaires des espèces carbonées entrant dans le brûleur, pondérés par le nombre d'atomes de carbone contenus dans chaque hydrocarbure, ce qui donne dans le cas du mélange méthane/propadiène:

$$F_{\text{Centrée}} = F_{\text{CH}_4} + 3 \times [F_{\text{a-C}_3\text{H}_4} + F_{\text{C}_3\text{H}_6} + F_{\text{c-C}_3\text{H}_6}]$$

- Le flux d'atomes de carbone sortant, F_{Csortie} , est égal à la somme des flux molaires de tous les produits identifiés pondérés par leurs nombres d'atomes de carbone respectifs. Ces flux molaires, calculés pour chaque hauteur pointée, s'écrivent :

$$F_{\text{Csortie}} = F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}} + F_{\text{CO}_2} + 2 \times [F_{\text{C}_2\text{H}_2} + F_{\text{C}_2\text{H}_4} + F_{\text{C}_2\text{H}_6}] + 3 \times [F_{\text{a-C}_3\text{H}_4} + F_{\text{C}_3\text{H}_6} + F_{\text{c-C}_3\text{H}_6}] + 4 \times [F_{\text{1,3-C}_4\text{H}_6} + F_{\text{1,2-C}_4\text{H}_6}] + 6 \times F_{\text{C}_6\text{H}_6}$$

Afin d'illustrer notre propos, le tableau D-3 propose une comparaison de deux bilans de matière réalisés pour un faible avancement, puis pour un avancement plus élevé, c'est-à-dire à une faible distance du brûleur, puis une distance plus élevée. Ces bilans ont été effectués sur des résultats obtenus dans les conditions précisées dans le tableau D-2. Cependant, le nombre de moles, et donc le flux molaire, varie en fonction de la hauteur dans des proportions qui nous sont inconnues expérimentalement. Pour remédier à ce problème, il

faudrait mesurer expérimentalement l'évolution de la fraction molaire d'argon avec suffisamment de précision compte tenu de la faible amplitude de la variation du flux molaire total. Nous avons donc choisi d'effectuer les calculs en se référant simplement au flux molaire d'entrée (on sous-estimerait alors le flux molaire des espèces) puis en les pondérant d'un facteur correctif issu du profil simulé d'argon. En effet, alors que le nombre de moles d'argon ne varie pas (l'argon est inerte), sa fraction molaire simulée diminue de $X_{Ar} = 3,94.10^{-1}$ pour $h = 0$ mm à $X_{Ar} = 3,64.10^{-1}$ pour $h = 3$ mm, puis remonte légèrement à $X_{Ar} = 3,69.10^{-1}$ dans les gaz brûlés. Cette estimation de la variation du flux molaire total par la fraction molaire d'argon simulée est envisageable dans la mesure où le modèle reproduit de façon correcte la conversion des réactifs et l'ordre de grandeur des fractions molaires des principales espèces.

Flux molaires (mol.s⁻¹)	$\phi = 1,22 ; P_{enceinte} = 50$ Torr	
$F_{CH_4, \text{ entrée}}$	$7,89.10^{-5}$	
$F_{a-C_3H_4, \text{ entrée}}$	$6,01.10^{-6}$	
$F_{C_3H_6, \text{ entrée}}$	$4,60.10^{-9}$	
$F_{c-C_3H_6, \text{ entrée}}$	$2,40.10^{-8}$	
	h = 0,5 mm	h = 3,5 mm
Facteur correctif (argon simulé)	2,31 %	7,56 %
$F_{CH_4, \text{ sortie}}$	$6,17.10^{-5}$	$2,29.10^{-7}$
$F_{a-C_3H_4, \text{ sortie}}$	$2,73.10^{-6}$	$3,92.10^{-8}$
$F_{C_3H_6, \text{ sortie}}$	$7,95.10^{-8}$	-
$F_{c-C_3H_6, \text{ sortie}}$	$6,13.10^{-9}$	-
F_{CO}	$1,45.10^{-5}$	$5,32.10^{-5}$
F_{CO_2}	$4,49.10^{-6}$	$3,76.10^{-5}$
$F_{C_2H_2}$	$5,21.10^{-7}$	$6,57.10^{-8}$
$F_{C_2H_4}$	$1,81.10^{-7}$	-
$F_{C_2H_6}$	$4,43.10^{-7}$	-
$F_{1,3-C_4H_6}$	$7,11.10^{-9}$	-
$F_{1,2-C_4H_6}$	-	-
$F_{C_6H_6}$	-	-
Bilan en carbone		
$F_C \text{ entrée}$	$9,70.10^{-5}$	
$F_C \text{ sortie}$	$9,15.10^{-5}$	$9,14.10^{-5}$
Δ (%)	5,7	5,8
Conversion		
ϵ (%)	21,8	99,7

Tableau D-3 : Flux molaires des réactifs et des produits obtenus pendant l'étude de l'oxydation du propadiène en flamme laminaire de prémélange à 50 Torr et $\phi = 1,22$.

On peut considérer que notre bilan de carbone boucle correctement, car l'écart entre les flux de carbone d'entrée et de sortie n'excède jamais 15 %. C'est-à-dire qu'à la sortie, à la hauteur du prélèvement, il manque moins de 15 % du carbone théorique disponible à l'entrée. Cet écart s'explique essentiellement par les erreurs de mesure expérimentale faites tant à l'entrée qu'à la sortie car les produits prépondérants ont tous été identifiés. On peut également préciser que notre bilan de carbone souffre nettement de l'absence du benzène qui a été identifié sans avoir pu être quantifié correctement.

I.5. Reproductibilité des résultats

Les courbes présentées ci-après sont issues de nombreuses manipulations. Certaines séries de points ont été doublées voire triplées afin d'obtenir des profils cohérents et une estimation valable de la marge d'erreur. Ainsi, dans l'ensemble, une bonne reproductibilité a été constatée bien qu'une plus grande incertitude apparaisse pour les composés dont le temps de rétention en chromatographie est long ainsi que pour ceux dont les fractions molaires sont faibles, à la limite de la détection.

Ces problèmes ont surtout été remarqués sur la colonne Squalane, du fait de la longue durée de l'analyse. En effet, dans le cas des temps de rétention plus longs, les pics sont plus larges et l'intégration est moins précise (problème du benzène). De la même façon, lorsque les pics ont une faible amplitude, le bruit de fond se mêle à l'intégration qui perd de sa précision.

Une autre source d'incertitude est la mesure de la distance au brûleur, distance entre le cône de prélèvement et la surface du brûleur. Nous avons débuté nos manipulations en mesurant cette distance grâce à un repère millimétrique qui s'est avéré trop imprécis compte tenu de la raideur du profil de certaines espèces. Nous avons alors décidé d'utiliser une lunette de visée (précision 0,01 mm) pour compléter les prises d'échantillon et effectuer les mesures de températures. Une dernière source d'incertitude provient du fait que la sonde prélève sur une hauteur de deux à trois diamètres d'orifice (*Fristrom, 1974*).

II. Profils expérimentaux et comparaison avec les profils simulés

Les courbes expérimentales et simulées correspondant à l'évolution des fractions molaires des réactifs et des produits en fonction du temps de passage sont tracées sur les figures D-2 à D-4. Toutes les valeurs des fractions molaires expérimentales représentées sur ces courbes sont reprises dans les tableaux III-11 et III-12 de l'annexe III. Les simulations ont été effectuées en utilisant le mécanisme décrit au chapitre C.

La figure D-2a présente la consommation des deux réactifs hydrocarbures, le méthane et l'allène, ce dernier étant dix fois moins concentré que le méthane. Sa consommation est rapide et sa présence n'est plus détectable dès une hauteur de 2 mm par rapport au brûleur. La consommation du méthane est tout aussi rapide, mais sa concentration étant plus importante au départ et sa réactivité différente, sa disparition n'est effective que pour une hauteur de 3,5 mm. Les simulations reproduisent correctement la vitesse de consommation.

La figure D-2b présente l'évolution de la fraction molaire du cyclopropane et du mélange propène-propyne, ces deux composés n'ayant pas été séparés. Le cyclopropane, qui fait partie des réactifs, est consommé très lentement sur les deux premiers millimètres, puis disparaît brusquement pour ne plus être détecté dès 3 mm. Le propène est également un des réactifs. Le mélange propène-propyne est d'abord produit jusqu'à une hauteur de 1,5 mm puis rapidement reconsumé pour ne plus apparaître à partir de 3 mm. La simulation, qui représente la somme des fractions molaires de propène et de propyne, sous-estime la concentration de ces composés dans la partie basse de la flamme, mais fournit une estimation correcte de la hauteur correspondant au maximum de formation ainsi qu'une valeur précise de la largeur du pic ; d'après la simulation, le composé majoritaire est le propyne. La simulation concernant le cyclopropane sous-estime nettement la concentration de ce composé qui est, de plus, consommé trop rapidement. Les prélèvements expérimentaux semblent indiquer que le cyclopropane est formé à très faible hauteur dans la flamme, ce que ne reproduit pas le modèle.

L'évolution de la fraction molaire du monoxyde et du dioxyde de carbone est représentée sur la figure D-2c. La fraction molaire de dioxyde de carbone atteint son maximum à 3 mm du brûleur, puis décroît lentement dans les gaz brûlés. La simulation décrit

très bien cette évolution. La fraction molaire de dioxyde de carbone croît jusqu'à un maximum dans les gaz brûlés qui est légèrement sous-estimé par la simulation.

Les produits en C_2 sont représentés sur les figures D-3 a, b et c. Ces composés sont des produits intermédiaires de la réaction. L'éthane, figure D-3c, est le premier à atteindre son maximum. Le modèle sous-estime légèrement la formation d'éthane et prédit que la fraction molaire atteint sa valeur maximale pour une hauteur plus basse que celle observée expérimentalement. Ceci peut s'expliquer par une consommation légèrement trop rapide du méthane. En effet, l'éthane se forme majoritairement par la recombinaison de deux radicaux méthyles, directement issus du méthane. L'éthylène, figure D-3b, atteint ensuite sa valeur maximale. Sa fraction molaire est bien estimée par le modèle bien que son maximum apparaisse environ un quart de millimètre avant le maximum expérimental. Enfin, la figure D-3a propose l'évolution de la fraction molaire de l'acétylène. Ce produit atteint son maximum à une hauteur d'environ 2 mm du brûleur, qui est correctement reproduite par le modèle. Cette simulation est en bon accord avec le profil expérimental de fraction molaire.

La figure D-4a présente l'évolution de la fraction molaire de composés insaturés en C_4 qui sont également des intermédiaires de la réaction. Le modèle reproduit bien les résultats expérimentaux. D'après la simulation, dans le mélange but-1-ène, but-1-yne, buta-1,3-diène, le produit majoritaire serait le but-1-ène, que nous n'avons pas pu séparer des autres. Le buta-1,2-diène est produit en plus petite quantité et est correctement décrit par le modèle.

La formation du benzène est présentée par la figure D-4b. De nouvelles expériences sont en cours afin d'obtenir un profil plus précis de l'évolution de la fraction molaire de ce composé.

Enfin, la figure D-4c présente l'évolution de la concentration du radical $\cdot OH$ en fonction de la hauteur par rapport au brûleur. Ce profil a été réalisé par fluorescence induite par laser en suivant le protocole décrit dans le chapitre B. Il est présenté avec une échelle normalisée car nous n'avons pas pu réaliser de mesure absolue de la concentration du radical $\cdot OH$. Comme dans le cas du méthane (cf. chap. B), on observe une importante décroissance du profil expérimental dans les gaz brûlés qui n'est pas reproduite par la simulation et que nous ne pouvons expliquer. Néanmoins, la simulation est en accord avec le profil expérimental dans la partie basse de la flamme.

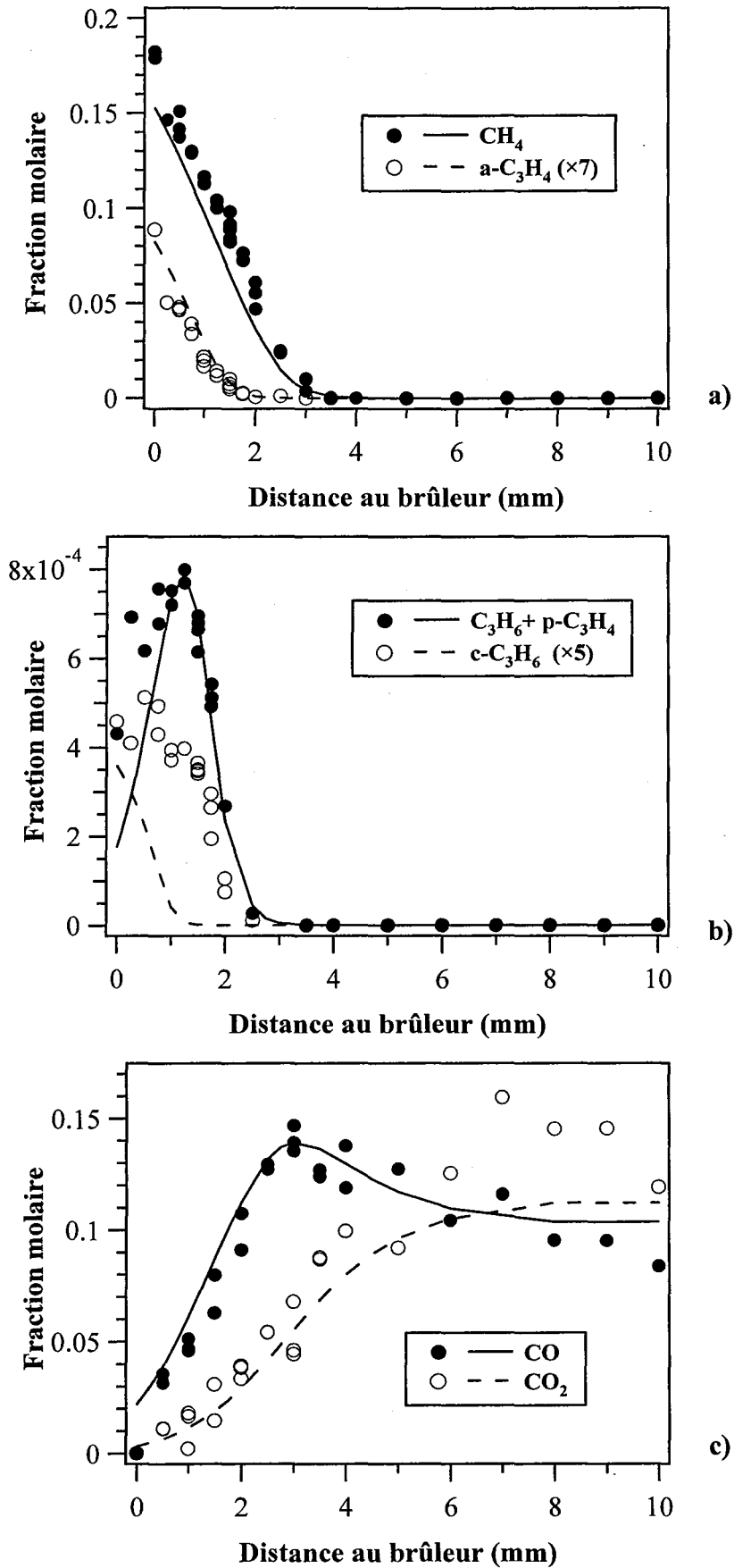


Figure D-2 : Evolution de la fraction molaire en fonction de la distance au brûleur pour une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ensemencée de propadiène.

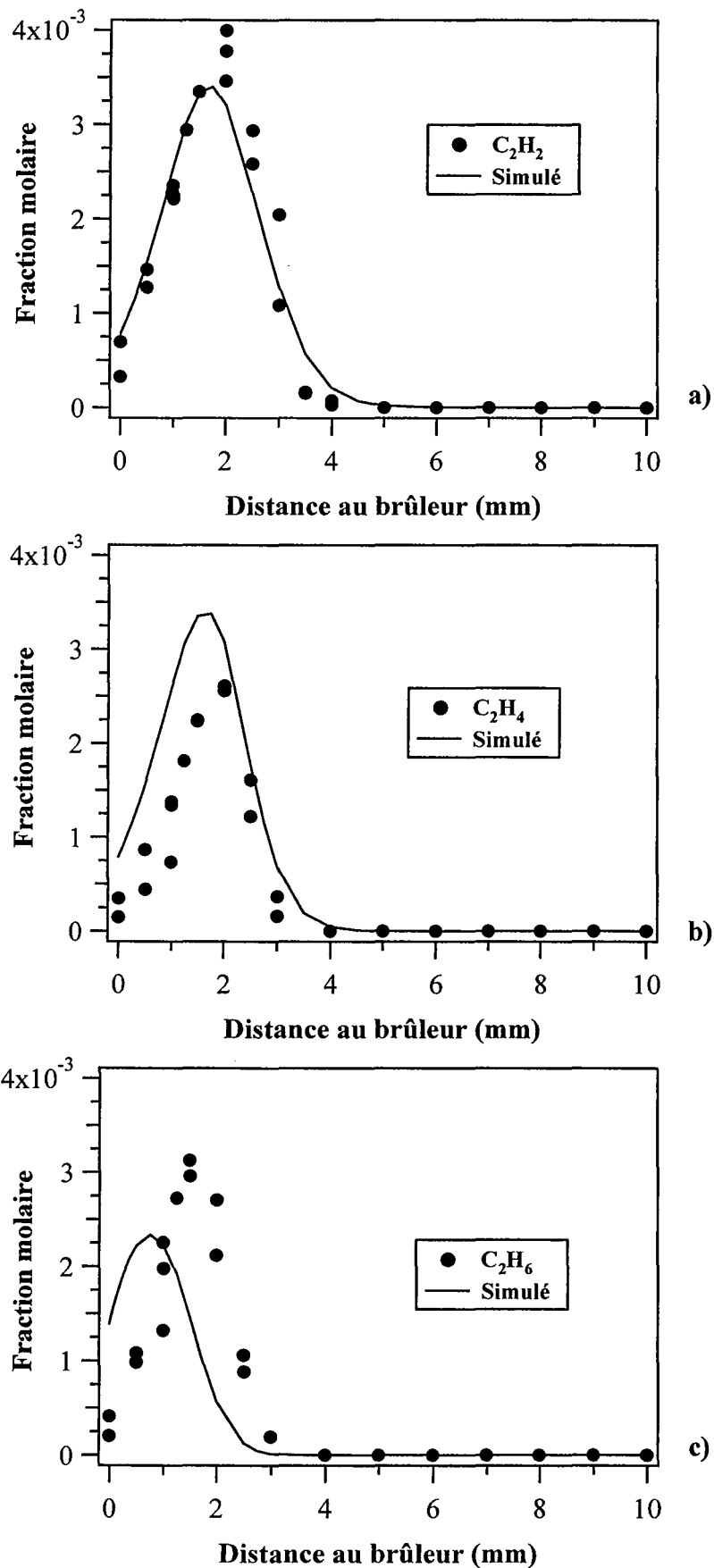


Figure D-3 : Evolution de la fraction molaire en fonction de la distance au brûleur pour une flamme $CH_4/O_2/Ar$ ensemencée de propadiène.

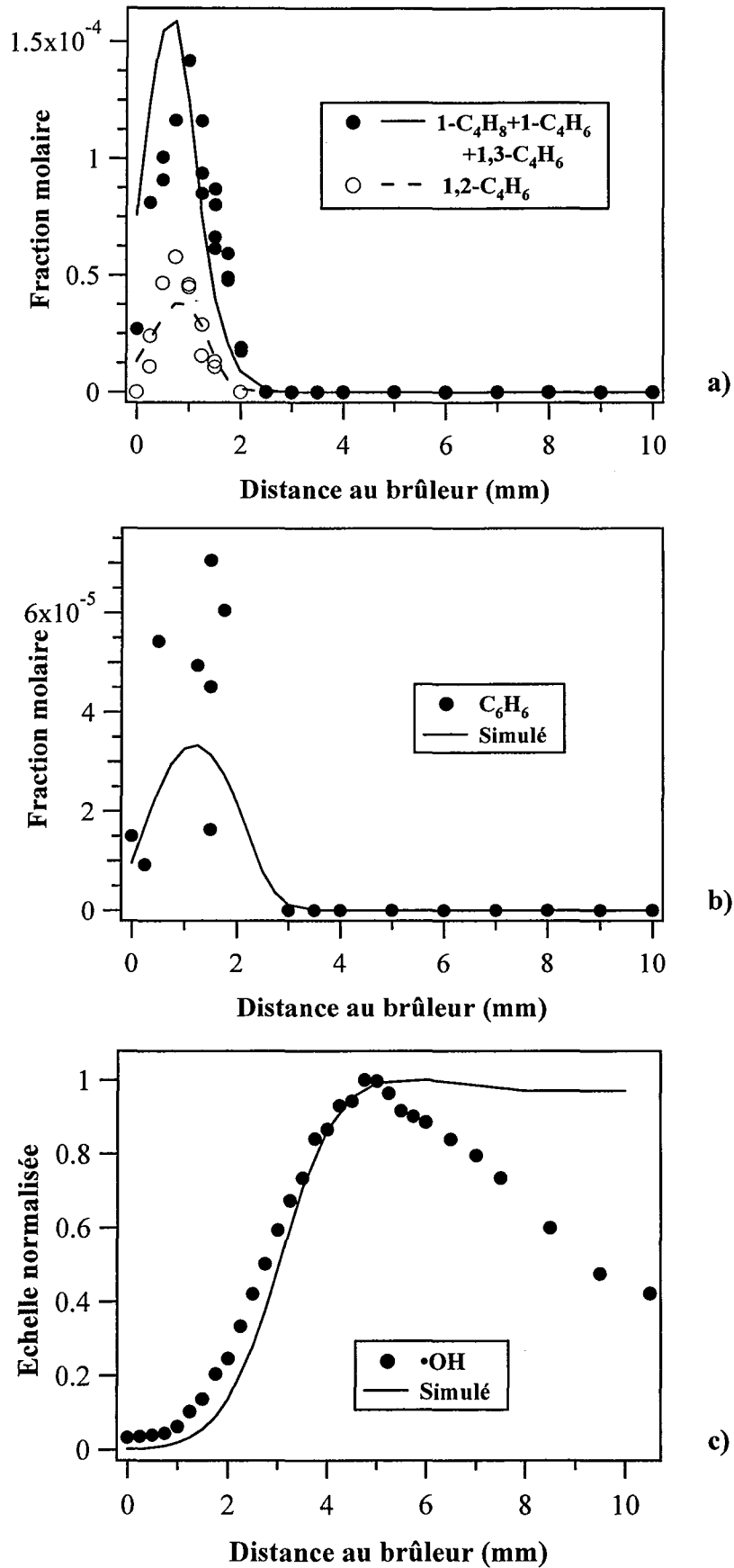


Figure D-4 : Evolution de la fraction molaire en fonction de la distance au brûleur pour une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ensemencée de propadiène.

III. Analyse de vitesse

Les figures D-5 et D-6 présentent des schémas illustrant les voies majoritaires de consommation du propadiène déduites des analyses de vitesse réalisées respectivement à une hauteur de 0,1 mm et 0,6 mm du brûleur, soit une température d'environ 880 et 1200 K. La pression est de 50 Torr (6,58 kPa), la richesse vaut 1,22 et la conversion calculée sur l'allène est d'environ 25% pour la figure D-5 et 55 % pour la figure D-6. Comme nous l'avons détaillé au chapitre C, le mécanisme proposé a été élaboré de façon systématique, en accord avec les données cinétiques de la littérature ainsi qu'avec la thermodynamique. Ainsi les voies réactionnelles représentées sur le schéma, bien que non vérifiées expérimentalement par l'identification de tous les produits, semblent les plus vraisemblables. Sur ce schéma, l'épaisseur des flèches est proportionnelle aux flux.

➤ **h = 0,1 mm ; T = 880 K**

A cette température, la principale voie de réaction pour le propadiène passe par le radical propèn-2-yle par addition d'hydrogène sur un des deux carbones secondaires du réactif. Ce radical s'oxyde ensuite totalement pour former du formaldéhyde, du monoxyde de carbone et des radicaux méthyles. Les radicaux méthyles se recombinaient pour conduire à l'éthane qui réagit par métathèse avec $\cdot\text{H}$ et $\cdot\text{OH}$ pour former des radicaux éthyles. Ceux-ci ramènent majoritairement à la formation de deux radicaux méthyles par recombinaison avec $\cdot\text{H}$, mais peuvent également s'oxyder pour former de l'éthylène et des radicaux hydroperoxydes.

Les voies menant au propargyle et à l'allyle sont d'égale importance. L'allyle est formé par addition d'hydrogène sur le carbone quaternaire de l'allène. Il se recombine ensuite avec $\cdot\text{H}$ pour donner du propène et avec un radical méthyle pour former du but-1-ène qui sont très peu recombinaisonnés à cette hauteur. Le propargyle, quant à lui, est principalement formé par des métathèses avec $\cdot\text{H}$ et $\cdot\text{OH}$ ainsi qu'avec $\cdot\text{CH}_3$ dans une moindre mesure. Les flux à partir du propargyle sont très faibles : il peut réagir avec $\cdot\text{H}$ pour conduire à la formation du biradical $\cdot\text{C}_3\text{H}_2$, par recombinaison, également avec $\cdot\text{H}$, pour former du propyne et par oxydation pour former CH_2CO et des radicaux $\cdot\text{CHO}$.

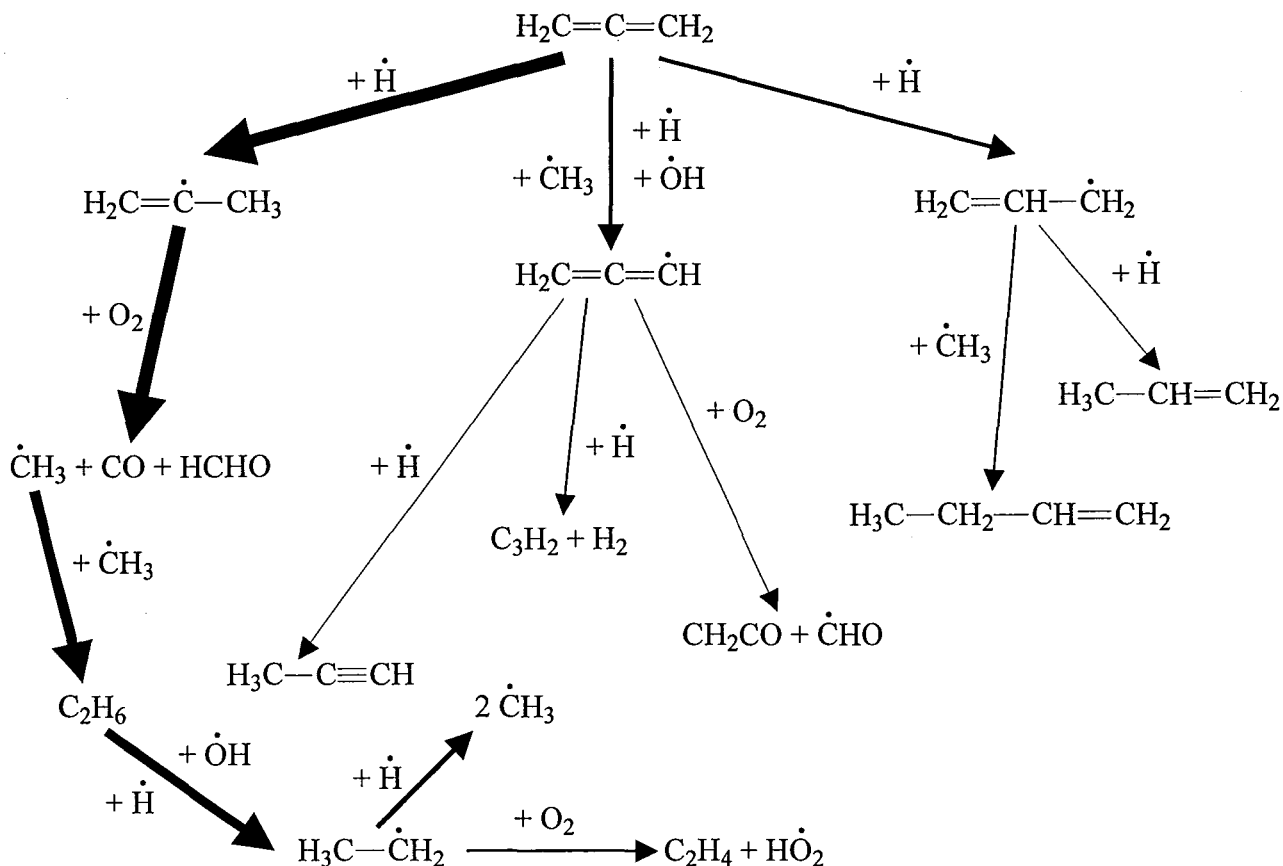


Figure D-5 : Principales voies réactionnelles déduites de l'analyse de vitesse sur le propadiène dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ensemencée de propadiène ($\varphi = 1,22$) pour une hauteur de 0,1 mm et une température de 880 K.

On peut remarquer qu'à cette température l'isomérisation entre l'allène et le propyne ne joue pas encore. Pour la simulation du mélange propène-propyne, la proportion de propyne est déjà la plus importante ; bien que faisant partie des réactifs, le propène est présent en petite quantité. Ce schéma met également en évidence la formation des composés en C_2 à partir des radicaux méthyles. L'éthane se forme en premier puis il contribue à former l'éthylène. La voie conduisant à l'acétylène n'est pas représentée, car elle correspond à un flux trop faible. A cette température, d'autres voies de formation sont envisagées pour l'acétylène et notamment la β -scission du radical propèn-1-yle : il ne dépend donc pas exclusivement de l'éthane.

➤ **$h = 0,6 \text{ mm}$; $T = 1200 \text{ K}$**

L'avancement de la réaction est, dans ces conditions, plus marqué. La principale voie de consommation de l'allène passe à présent par le radical propargyle qui réagit majoritairement avec $\dot{\text{H}}$ et $\dot{\text{O}}\text{H}$ pour conduire à C_3H_2 . Le propargyle peut également

s'additionner avec $\cdot\text{O}$ pour former le radical $\cdot\text{C}_2\text{H}$ et du formaldéhyde ou réagir avec $\cdot\text{OH}$ pour former des radicaux vinyles et $\cdot\text{CHO}$.

Une autre voie dans la consommation du réactif est celle qui mène au radical propèn-2-yle. Cette voie a perdu de sa prépondérance par rapport à l'analyse précédente mais reste importante. Le radical propèn-2-yle ne mène pratiquement plus au formaldéhyde et au monoxyde de carbone mais contribue à la formation de propyne par déshydrogénation. Le propyne est devenu un produit important de la réaction. Il est également formé par l'isomérisation avec l'allène qui commence à prendre de l'importance. Le propyne est produit en grande quantité dans le premier millimètre et il conduit principalement au propargyle, renforçant l'influence de ce radical stabilisé par résonance.

La dernière voie importante de consommation de l'allène est, comme pour l'analyse à 0,1 mm, l'addition d'hydrogène sur le carbone quaternaire du réactif. Le radical allyle formé mène toujours au but-1-ène mais aussi au formaldéhyde et au radical vinyle et non plus au propène. L'apparition des radicaux vinyles sur plusieurs branches du schéma de la figure D-6 annonce celle de l'acétylène dont ils sont précurseurs.

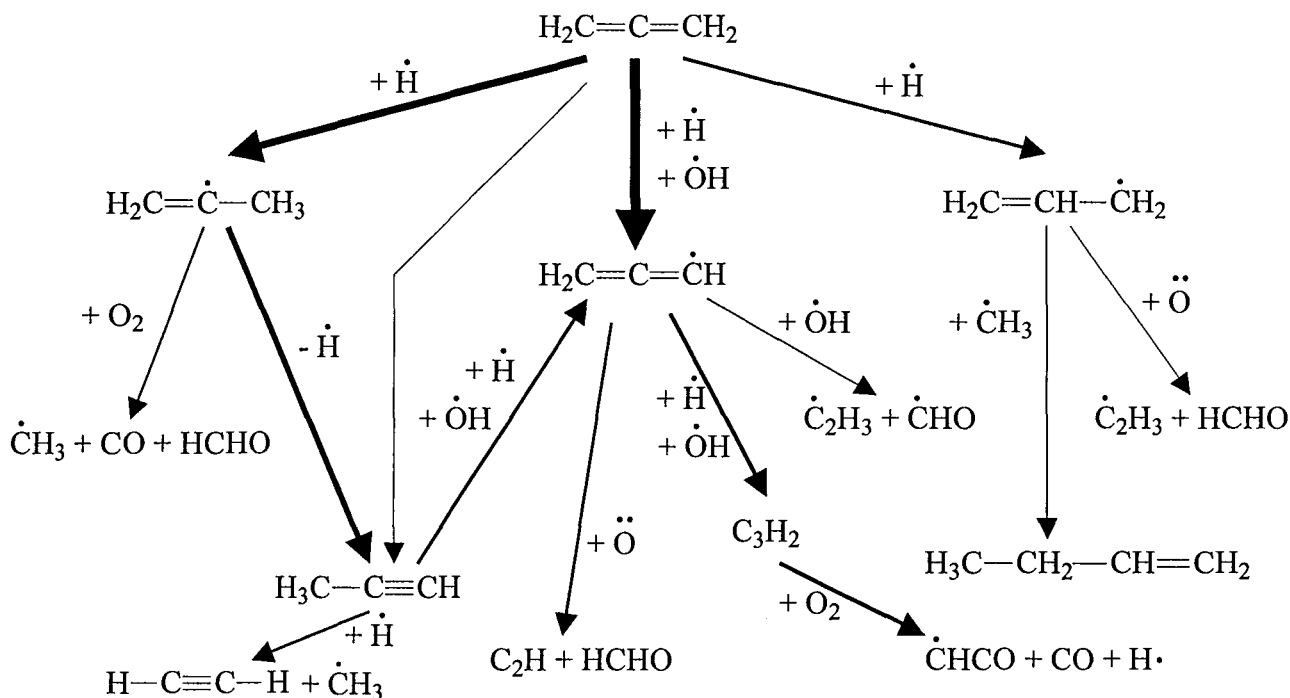


Figure D-6 : Principales voies réactionnelles déduites de l'analyse de vitesse sur le propadiène dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ensemencée de propadiène ($\phi = 1,22$) pour une hauteur de 0,6 mm et une température de 1200 K.

La hauteur de 0,6 mm au-dessus du brûleur a été choisie car elle correspond à la hauteur pour laquelle on observe expérimentalement le début de la formation du benzène. Une analyse de vitesse à cette hauteur aurait permis de mettre en évidence les voies réactionnelles menant à ce composé. Cependant, les flux conduisant au benzène, essentiellement à partir du radical propargyle, sont si faibles qu'ils n'apparaissent pas sur ce schéma.

La présence de méthane semble avoir considérablement avantagé la formation de composés en C₄ par la formation de grande quantité de radicaux méthyles pouvant réagir avec l'allène, le propyne et le propargyle. On peut également envisager la formation des butènes, butynes et autres butadiènes par une voie passant par les C₂, importants intermédiaires réactionnels de la flamme. Néanmoins, nous avons pu constater que la quantité d'acétylène était fortement liée au mécanisme du propyne et notamment à la réaction 27 (cf. tableau C-6) qui forme de l'acétylène et un radical méthyle à partir de propyne et d'hydrogène

IV. Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, une étude expérimentale et numérique de l'oxydation du propadiène dans une flamme de CH₄/a-C₃H₄/O₂/Ar, de richesse $\phi = 1,22$ et maintenue sous une pression de 50 Torr (6,58 kPa). L'évolution de la température en fonction de la distance au brûleur, les profils d'espèces stables ainsi que le profil du radical [•]OH ont été mesurés et comparés aux profils obtenus par simulation. Le modèle reproduit correctement la consommation des réactifs ainsi que la formation et la consommation des espèces intermédiaires. Un effort doit cependant être envisagé concernant la simulation de la consommation du cyclopropane. Expérimentalement, une amélioration du dosage du benzène est indispensable, d'une part pour boucler convenablement le bilan de matière, et d'autre part parce qu'il représente le premier pas vers les composés aromatiques polycycliques et les suies. Il semble également essentiel de parvenir à séparer les différents composés en C₃ et C₄. Enfin, une attention particulière doit être apportée à la réalisation de profils fiables du radical [•]OH par fluorescence induite par laser ainsi qu'une évaluation précise de sa concentration absolue dans les gaz brûlés. Ceci passe par une compréhension, et vraisemblablement une correction, de la chute du profil expérimental que l'on observe dans la partie haute de la flamme.

Chapitre E
Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation
du cyclohexène

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux de l'oxydation du cyclohexène à haute température (1000-1500 K) et basse température (700-750 K). Les expériences à haute température ont été réalisées en tube à onde de choc, et les expériences à plus basse température, en réacteur parfaitement agité. Ce chapitre propose aussi les simulations des résultats de haute température, obtenus grâce au mécanisme développé au chapitre C, ainsi qu'une analyse de vitesse des voies de consommation du cyclohexène pour différentes températures et une analyse de sensibilité sur le radical $\cdot\text{OH}$. Ce chapitre présente enfin une analyse qualitative des principales voies de consommation du cyclohexène à basse température : aucun mécanisme n'a pour l'instant été écrit pour ce domaine de température. En effet, la complexité du schéma réactionnel mis en jeu à basse température rallonge considérablement le mécanisme : les additions de dioxygène, négligeables à haute température, ouvrent de multiples voies de réaction à basse température.

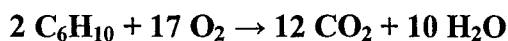
I. Etude expérimentale en tube à onde de choc

I.1. Conditions opératoires

Cette étude en tube à onde de choc a été réalisée à partir de quatre mélanges (cyclohexène/oxygène/argon) caractérisés par leur richesse et la dilution des réactifs. Le cyclohexène utilisé (fourni par Fluka) a une pureté supérieure à 99,5 % et est stabilisé par ~ 0,01 % de 2,6-di-tert-butyl-p-cresol. L'ensemble des résultats sur les délais d'auto-inflammation est regroupé dans les tableaux III-7 à III-10 de l'annexe III. On rappelle que P_5 et T_5 sont respectivement la pression et la température derrière l'onde de choc réfléchie et que τ est le délai d'auto-inflammation mesuré à partir de l'enregistrement de l'émission des radicaux hydroxyles.

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 ($\tau < 10 \mu\text{s}$). Au contraire, lorsque T_5 diminue, τ croît mais c'est l'émission des radicaux hydroxyles qui diminue en intensité jusqu'à finalement disparaître quand on n'observe plus d'auto-inflammation. Rappelons que la rencontre de l'onde de choc réfléchie avec la surface de contact est également une limite à la mesure de τ , mais que celle-ci est liée aux caractéristiques physiques du matériel utilisé (cf. figure B-2).

Les quatre mélanges étudiés sont caractérisés par leur richesse et la concentration initiale en cyclohexène. Soit, la réaction supposée totale :



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

$$\varphi = \frac{17}{2} \times \left(\frac{\% \text{ cyclohexène}}{\% \text{ oxygène}} \right)_{\text{expérimental}}$$

Le tableau E-1 récapitule les conditions expérimentales des mesures des délais d'auto-inflammation ainsi que leurs domaines de température et de pression.

ϕ	C ₆ H ₁₀ (%)	O ₂ (%)	Ar (%)	P ₅ (kPa)	T ₅ (K)	τ (μ s)
0,5	2	34	64	818,5-945,1	1051-1317	18,3-777
1	2	17	81	815,5-908,7	1130-1361	18,8-363
2	2	8,5	89,5	778,0-895,5	1272-1504	15,8-272
1	1	8,5	90,5	771,9-901,6	1243-1519	11,0-328

Tableau E-1 : Conditions expérimentales des mesures des délais d'auto-inflammation des mélanges cyclohexène-oxygène-argon.

I.2. Etude paramétrique

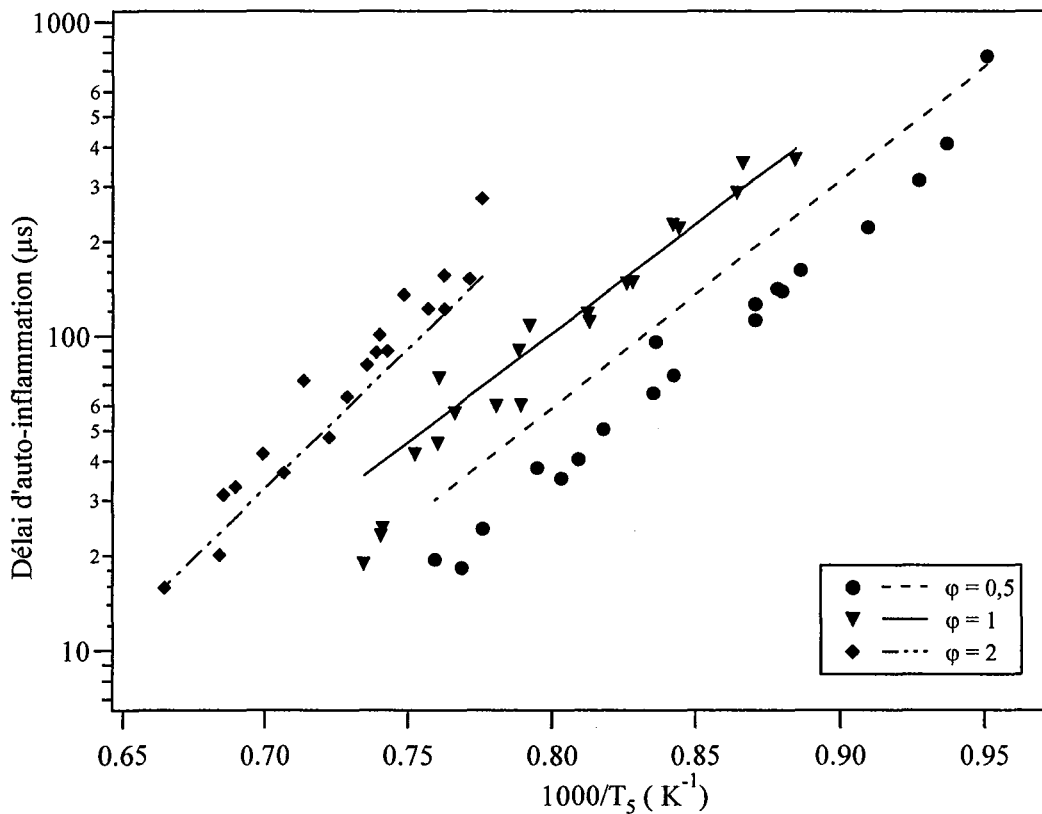


Figure E-1 : Délais d'auto-inflammation expérimentaux et simulés du cyclohexène à 2% en tube à onde de choc.

Les symboles correspondent aux points expérimentaux, les droites aux simulations.

La figure E-1 présente les délais d'auto-inflammation du cyclohexène en fonction de l'inverse de la température T_5 pour trois richesses, $\phi = 0,5 ; 1$ et 2 , et une fraction molaire, $X_{C_6H_{10}}$, de 2% en cyclohexène. On constate tout d'abord que le délai d'auto-inflammation décroît lorsque T_5 augmente. De plus, pour une même température T_5 , le délai d'auto-inflammation le plus court est observé pour le mélange le plus pauvre, c'est-à-dire celui contenant le plus d'oxygène.

La figure E-2 présente quant à elle les délais d'auto-inflammation pour une richesse fixe, $\phi = 1$, et pour des fractions molaires de cyclohexène, $X_{C_6H_{10}}$, de 1 et 2%. On remarque que pour une même température T_5 , plus le mélange est concentré en cyclohexène et plus le délai d'auto-inflammation est court. En fait, la réactivité du mélange augmente avec la concentration des réactifs : plus le milieu réactionnel est concentré, plus la réaction d'oxydation est accélérée.

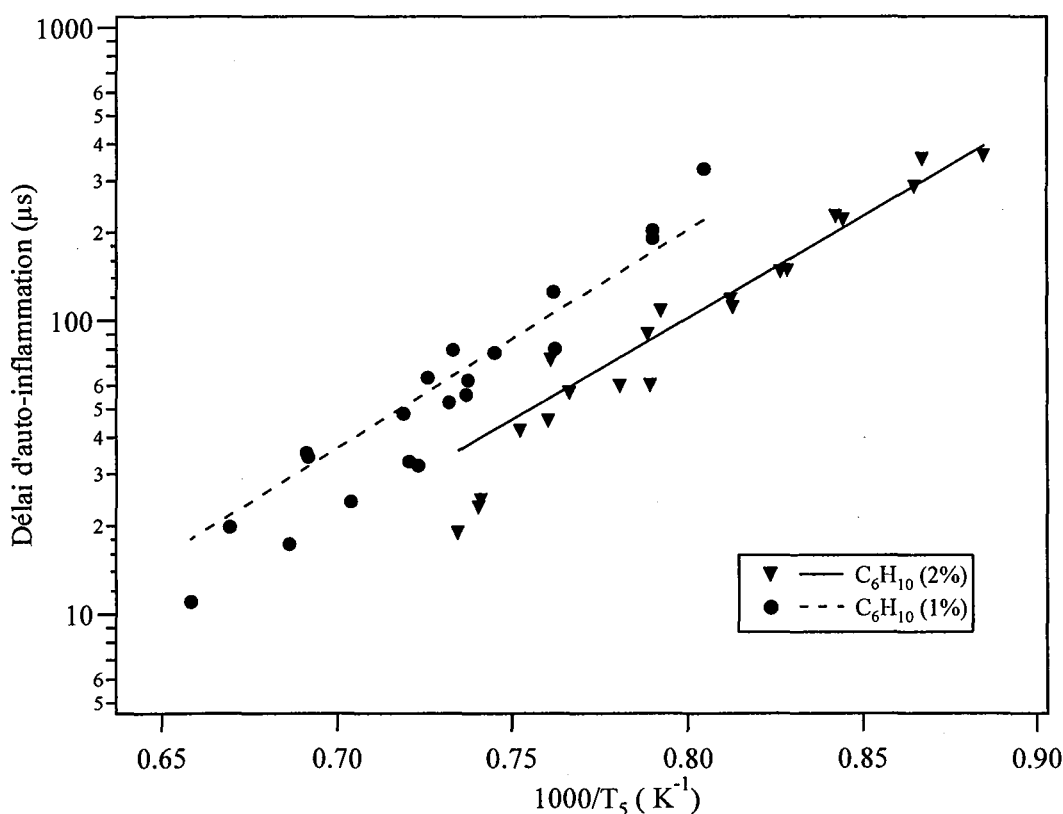


Figure E-2 : Délais d'auto-inflammation expérimentaux et simulés du cyclohexène à $\phi = 1$ en tube à onde de choc.

Les symboles correspondent aux points expérimentaux, les droites aux simulations.

Les énergies d'activation apparentes ont été calculées pour chaque condition en prenant les pentes des droites de régression des délais d'auto-inflammation expérimentaux et les pentes des droites de simulation. La comparaison entre les valeurs expérimentales et simulées montre que le modèle sous-estime cette énergie d'activation apparente pour chacune des conditions. Cependant, les différences observées sont faibles : 6,9 % pour $\varphi = 0,5$ et $X_{C_6H_{10},i} = 2$ %, 15,6 % pour $\varphi = 1$ et $X_{C_6H_{10},i} = 2$ %, 9,1 % pour $\varphi = 2$ et $X_{C_6H_{10},i} = 2$ % et 18,5 % pour $\varphi = 1$ et $X_{C_6H_{10},i} = 1$ %.

I.3. Approche statistique

Nous avons également réalisé une approche statistique de nos résultats expérimentaux de manière à pouvoir prévoir tous les délais d'auto-inflammation dans l'intervalle de température et de pression étudié. Une régression multilinéaire est effectuée sur les variables délai d'auto-inflammation, température, concentration en cyclohexène, en oxygène et en argon derrière l'onde de choc réfléchie. Ces concentrations sont calculées à partir des concentrations initiales, de la température et de la pression après l'onde de choc réfléchie, en supposant le mélange inerte. Cette approche fait apparaître « l'énergie d'activation apparente » de la réaction globale de combustion du cyclohexène. Le délai d'auto-inflammation peut alors être décrit par une équation empirique de la forme Arrhénius :

$$\tau = 10^{-x} \exp\left(+ \frac{E}{RT}\right) \times [C_6H_{10}]^a [O_2]^b [Ar]^c$$

où τ est le délai d'auto-inflammation mesuré expérimentalement

10^{-x} , le facteur pré-exponentiel,

E , l'énergie d'activation globale ou apparente

et a , b et c , les exposants des concentrations des réactifs.

Dans la pratique, le coefficient « c » est pris égal à 0 car la variation de la concentration en argon est si faible dans nos conditions expérimentales que sa valeur est proche de zéro. En supposant que l'énergie d'activation apparente, ou globale, doit être la même pour tous les mélanges si ceux-ci sont soumis aux mêmes processus réactionnels dans l'intervalle de pression et de température considéré, nous obtenons la relation suivante où les concentrations sont exprimées en mol.cm^{-3} , τ en s et E en cal.

$$\tau = 1,9 \times 10^{-17} \exp\left(+ \frac{41800}{RT}\right) \times [C_6H_{10}]^{0,32} [O_2]^{-1,49}$$

La figure E-3 compare les résultats calculés grâce à cette relation à ceux obtenus expérimentalement. Cependant, nous ne pouvons pas tracer directement l'évolution du délai d'auto-inflammation en fonction de l'inverse de la température après l'onde de choc réfléchie, T_5 . Il faut en effet tenir compte de la variation des concentrations dans les quatre séries expérimentales. C'est pourquoi nous avons en fait tracé l'évolution du délai d'auto-inflammation normalisé par les concentrations en cyclohexène et dioxygène dans chaque cas. Ce pseudo délai d'auto-inflammation a été baptisé β sur la figure E-3. β représente en fait la constante de vitesse apparente de la réaction globale et s'exprime sous la forme d'une expression d'Arrhénius. Le logarithme népérien permet de faire apparaître l'énergie d'activation apparente comme étant la pente de la droite moyenne passant par le nuage de points obtenus.

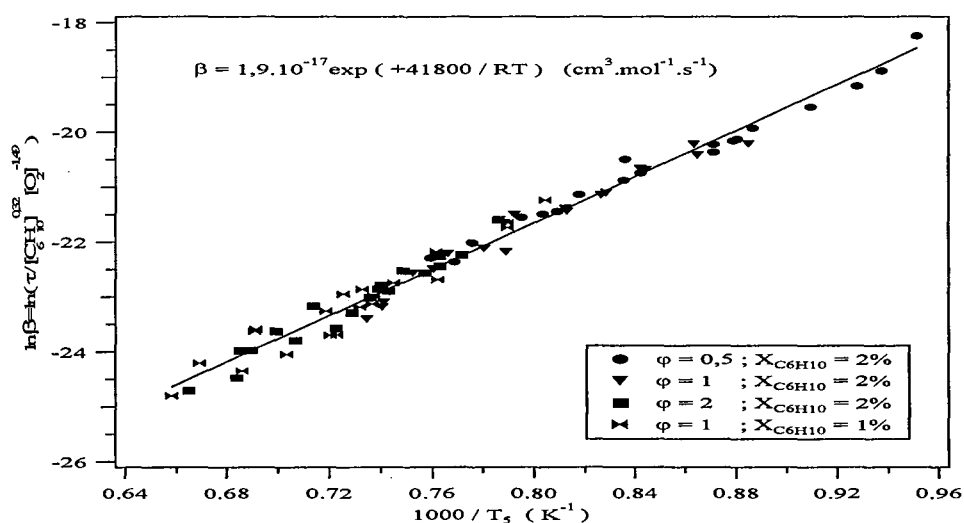


Figure E-3 : Représentation de $\ln\beta$ en fonction de $1000/T_5$ pour les quatre mélanges.

La dispersion des points expérimentaux autour de la droite représentant la relation empirique est faible, ce qui confirme que le comportement global de la réaction suit bien une loi de la forme Arrhénius.

Les résultats de ce travail expérimental et le modèle réalisé pour les reproduire ont fait l'objet d'une publication dans International Journal of Chemical Kinetics en 2003 (vol. 35 (7), p. 273).

II. Etude expérimentale en réacteur parfaitement agité

II.1. Conditions opératoires

Notre étude est réalisée à partir de trois mélanges (cyclohexène/oxygène/argon) définis par leur richesse et la dilution des réactifs. Deux de ces mélanges ont été testés à deux températures différentes. Le montage expérimental est toujours en légère surpression (~ 110 kPa) par rapport à la pression atmosphérique. Le cyclohexène utilisé est le même que pour les manipulations sur le tube à onde de choc. Le tableau E-2 présente les conditions expérimentales imposées pour l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité.

Richesse du mélange, φ		Fraction molaire de cyclohexène à l'entrée du réacteur, $X_{C_6H_{10,e}}$	Temps de passage, τ (s)	Température (K)	Pression (bar)
a	1	0,015	1,5-7	700	1,10
	1	0,015	1,5-7	750	1,10
b	2	0,036	2-7	700	1,10
c	2	0,015	2-9	700	1,10
	2	0,015	1,5-9	750	1,10
	2	0,015	2 et 4	600 - 730	1,10

Tableau E-2 : Conditions expérimentales de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité.

Le calcul des flux nécessaires pour obtenir les conditions opératoires fixées est détaillé en annexe IV.

L'obtention de concentrations initiales de réactif bien définies a posé plusieurs problèmes. Tout d'abord aucune relation ne décrivait de façon satisfaisante l'évolution de la pression de vapeur saturante du cyclohexène en fonction de la température. Nous avons donc réalisé une série d'expériences au cours desquelles nous mesurions la quantité de cyclohexène entraînée par le flux d'hélium primaire lorsque celui-ci variait. Ces analyses ont en outre montré que notre bulleur ne permettait pas de saturer le flux d'hélium en cyclohexène dans toute la gamme de flux utilisée. En fait, le flux de cyclohexène évaporé n'augmentait pas de

façon linéaire par rapport à celui d'hélium. Pour les flux élevés, la cinétique d'évaporation est trop lente et la quantité de cyclohexène entraînée est trop faible alors que pour les flux plus bas, le régime est linéaire : le coefficient global de transfert (k_{La}) dépend du flux. Nous avons alors défini un « coefficient d'évaporation » du cyclohexène à 280,13 K (température du bain thermostaté) qui représente le rapport entre le flux de cyclohexène évaporé et le flux d'hélium primaire. Le choix de cette température pour le bain thermostaté nous était dicté par deux phénomènes : une température trop basse aurait rendu difficile l'évaporation et une température trop élevée pouvait provoquer la recondensation du réactif sur des points froids du circuit. La technique adoptée pour la résolution de ces problèmes est présentée en annexe IV.

Notons enfin que les différents mélanges sont fortement dilués dans un gaz inerte, l'hélium, afin de limiter les risques d'auto-inflammation et les variations de température dues à l'exothermicité de la réaction comme nous l'avons évoqué dans le chapitre B. Malgré tout, il est arrivé qu'au cours de nos manipulations la température au cœur du réacteur dépasse de quelques degrés la température de consigne.

II.2. Identification des produits analysés

L'analyse chromatographique a montré que les principaux produits identifiés de l'oxydation du cyclohexène dans nos conditions expérimentales sont :

- Pour les composés lourds : le cyclohexa-1,3-diène 1,3-C₆H₈, le benzène C₆H₆, le cyclopentène c-C₅H₈, le 7-oxabicyclo[4.1.0]heptane (ou 1,2-époxy-cyclohexane) C₆H₁₀O, le cyclohexanol c-C₆H₁₁OH et la cyclohexanone c-C₆H₁₀O.

- Pour les composés légers : le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO₂, le méthane CH₄, l'acétylène C₂H₂, l'éthylène C₂H₄, l'éthane C₂H₆, le propène C₃H₆, le buta-1,3-diène 1,3-C₄H₆, le trans- et le cis-but-2-ène t-C₄H₈, c-C₄H₈ et le penta-1,4-diène 1,4-C₅H₈.

L'utilisation de quatre colonnes différentes fut nécessaire pour séparer la totalité des produits identifiés (cf. annexe II). Quelques produits supplémentaires ont pu être identifiés sans être quantifiés. Il s'agit du cyclopropane, de l'éthanal (acétaldéhyde), du propenal (acroléine) et de la propanone (acétone) pour les chromatographes FID et du 5-hexenal, d'un hexadienal, de la 2-cyclohexèn-1-one, du 2-cyclohexèn-1-ol, du bicyclohexényle, de la 2-hydroxycyclohexanone, de cyclohexanediol, de cyclohexènediol et du phénol. De plus, nous avons laissé s'accumuler, le temps de plusieurs expériences dans des conditions variées, un important dépôt d'un liquide extrêmement visqueux, de couleur jaune et qui forme une croûte noire et brillante lorsqu'il est chauffé à une température de l'ordre d'une centaine de degrés allant jusqu'à provoquer l'obstruction des canalisations. Ce liquide se dissout parfaitement dans l'acétone et nous avons pu l'analyser par spectrométrie de masse (le chromatographe est proposé en annexe II). En plus, des espèces présentes lors de chaque analyse, il s'est avéré contenir de nombreux composés fortement insaturés, oxygénés et vraisemblablement présents à l'état de trace dans chaque expérience. Ces composés sont classés par ordre d'importance dans la liste suivante : phénol, dibenzofurane, 2,3-dihydro-1H-inden-1-one, biphényle, méthyl-phénol, hydroquinone, bibenzyle, xanthone, stilbène, méthyl-benzofurane, naphthalène pour les plus importants, ainsi que de petites quantités de phénanthrène (ou anthracène), phénanthrérol, benzaldéhyde, anthrone, fluorène, fluorénone et acénaphtylène. Ces composés appartiennent nettement à la partie comprise entre les zones de polymérisation et moléculaire que nous avons abordées dans le chapitre A.

Durant les expériences concernant l'oxydation du cyclohexène, nous avons choisi d'utiliser le para-xylène comme étalon interne. En effet, celui-ci ne faisait pas partie des produits de réaction que nous attendions et avait un temps de rétention assez proche de celui du cyclohexène. Pour chaque produit identifié, une courbe d'étalonnage a alors été réalisée : d'abord pour le cyclohexène bien sûr, puis pour le cyclohexa-1,3-diène, le benzène, le cyclopentène, le 7-oxabicyclo[4.1.0]heptane, le cyclohexanol et la cyclohexanone.

II.3. Bilan de matière

Le bilan de matière en carbone dans un réacteur ouvert traduit l'égalité qui doit théoriquement exister entre le flux d'atomes de carbone entrant, $F_{\text{Centrée}}$ et le flux d'atomes de carbone sortant, F_{Sortie} .

- Le flux d'atomes de carbone entrant $F_{\text{Centrée}}$ est égal au nombre d'atomes de carbone contenus dans l'hydrocarbure multiplié par le flux molaire entrant de l'hydrocarbure considéré. Ce qui donne dans le cas du cyclohexène :

$$F_{\text{Centrée}} = 6 \times F_{\text{C}_6\text{H}_{10}}$$

- Le flux d'atomes de carbone sortant F_{Sortie} est égal à la somme des flux molaires de tous les produits identifiés pondérés par leurs nombres d'atomes de carbone respectifs. Soit :

$$F_{\text{Sortie}} = F_{\text{CO}} + F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CH}_4} + 2 \times [F_{\text{C}_2\text{H}_2} + F_{\text{C}_2\text{H}_4} + F_{\text{C}_2\text{H}_6}] + 3 \times F_{\text{C}_3\text{H}_6} + 4 \times [F_{1,3\text{-C}_4\text{H}_6} + F_{1\text{C}_4\text{H}_8} + F_{\text{C}_4\text{H}_8}] + 5 \times [F_{\text{C}_5\text{H}_8} + F_{1,4\text{-C}_5\text{H}_8}] + 6 \times [F_{\text{C}_6\text{H}_{10}} + F_{1,3\text{-C}_6\text{H}_8} + F_{\text{C}_6\text{H}_6} + F_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}} + F_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}} + F_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}}]$$

Le tableau E-3 propose une comparaison de deux bilans de matière réalisés pour un faible avancement puis pour un avancement plus élevé. Ces bilans ont été effectués sur des résultats de l'oxydation du cyclohexène, pour une température du réacteur de 750 K, une richesse de 1 et une fraction molaire de cyclohexène à l'entrée du réacteur de 0,015.

Classiquement, on admet qu'un bilan de carbone boucle correctement lorsque l'écart entre les flux molaires de carbone à l'entrée et à la sortie n'excède pas 15%. Or nous avons pu constater lors de nos manipulations que notre bilan de carbone évoluait en fonction de l'avancement. En effet, alors que l'écart, ΔF_{C} , est d'environ 5% pour les faibles temps de passage (et donc les faibles avancements), il augmente jusqu'à environ 30% pour les temps de passage les plus élevés, comme on peut le constater sur le tableau E-3. Parallèlement, il a été observé la formation du dépôt de liquide visqueux (cf. § II.2.), composé de produits contenant de nombreux atomes de carbone et d'oxygène. Etant donné les quantités formées, il est clair que le bilan de carbone souffre de l'absence d'analyse pour ces produits d'oxydation.

Flux molaires (mols. ⁻¹)	T _{réacteur} = 750 K ; φ = 1	
	X _{C6H10,e} = 0,015 ; τ = 1,5 s	X _{C6H10,e} = 0,015 ; τ = 7 s
F _{C6H10, entrée}	1,40.10 ⁻⁵	2,86.10 ⁻⁶
F _{O2, entrée}	1,14.10 ⁻⁴	2,34.10 ⁻⁵
F _{C6H10, sortie}	1,15.10 ⁻⁵	1,15.10 ⁻⁶
F _{O2, sortie}	1,09.10 ⁻⁴	1,95.10 ⁻⁵
F _{1,3-C6H8}	6,53.10 ⁻⁷	1,05.10 ⁻⁷
F _{C6H6}	2,11.10 ⁻⁷	1,51.10 ⁻⁷
F _{c-C5H8}	2,81.10 ⁻⁸	1,34.10 ⁻⁸
F _{cyclohexanone}	1,41.10 ⁻⁸	1,00.10 ⁻⁸
F _{cyclohexanol}	5,45.10 ⁻⁸	1,67.10 ⁻⁸
F _{1,2-epoxycyclohexane}	9,67.10 ⁻⁸	8,37.10 ⁻⁹
F _{CO}	1,82.10 ⁻⁶	2,79.10 ⁻⁶
F _{CO2}	4,78.10 ⁻⁷	5,41.10 ⁻⁷
F _{CH4}	2,21.10 ⁻⁸	4,74.10 ⁻⁸
F _{C2H2}	6,54.10 ⁻⁹	7,35.10 ⁻⁹
F _{C2H4}	6,09.10 ⁻⁷	5,17.10 ⁻⁷
F _{C2H6}	1,75.10 ⁻¹⁰	2,38.10 ⁻¹⁰
F _{C3H6}	6,39.10 ⁻⁸	7,48.10 ⁻⁸
F _{1,3-C4H6}	4,46.10 ⁻⁸	3,53.10 ⁻⁸
F _{trans-C4H8}	2,57.10 ⁻¹⁰	6,97.10 ⁻¹⁰
F _{cis-C4H8}	1,03.10 ⁻¹⁰	2,32.10 ⁻¹⁰
F _{1,4-C5H8}	6,16.10 ⁻⁹	5,81.10 ⁻⁹
Bilan en carbone		
F _{C entrée}	8,41.10 ⁻⁵	1,72.10 ⁻⁵
F _{C sortie}	7,93.10 ⁻⁵	1,35.10 ⁻⁵
Δ (%)	5,74	21,27
Richesse		
φ _{mesurée}	1,05	1,04
Conversion		
ε (%)	17,9	59,9

Tableau E-3 : Flux molaires des réactifs et des produits obtenus pendant l'étude de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité à T = 750 K et φ = 1.

II.4. Reproductibilité des résultats

Les courbes présentées ci-après sont le fruit de nombreuses manipulations. Certaines séries de points ont été doublées voire triplées afin d'obtenir des profils cohérents et une estimation expérimentale de la marge d'erreur. Ainsi, 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, à la limite de la détection, comme nous l'avons déjà évoqué pour les manipulations réalisées en flamme laminaire de prémélange. Lorsque les pics ont une faible amplitude, le bruit de fond se mêle à l'intégration qui perd de sa précision.

II.5. Etude paramétrique

II.5.1. Influence de la température

Nous nous intéressons ici à l'évolution des fractions molaires des réactifs et des produits en fonction de la température. Les trois autres paramètres doivent alors être fixés : il s'agit en effet de comparer des séries pour lesquelles la richesse et la fraction molaire d'entrée du cyclohexène ne varient pas, mais il faut également se placer à un temps de passage donné afin de ne pas superposer son influence. Le but de cette série est de mettre en évidence une existence éventuelle d'un coefficient négatif de température. Pour cela, nous avons réalisé une série de prélèvements en ne dosant que le cyclohexène. Nous avons fait varier la température entre 600 et 730 K ($\varphi = 2$ et $X_{C_6H_{10},e} = 0,015$) et choisi un temps de passage ($\tau = 2$ s) pour lequel la conversion n'est pas trop élevée. Les résultats obtenus sont rassemblés sur le graphe de la figure E-4 qui donne l'évolution de la conversion du cyclohexène en fonction de la température. Les valeurs de la conversion sont reprises dans le tableau III-6 de l'annexe III.

Comme on peut le constater sur la figure E-4, un léger coefficient négatif de température semble apparaître pour des températures comprises entre 650 et 670 K, ce qui corrobore les observations de *Lemaire* (2001) qui note un faible coefficient négatif de température en machine à compression rapide. Cependant cette partie de l'étude n'a pu être menée plus en avant par le manque de temps causé par le déménagement du laboratoire et le transport du montage expérimental.

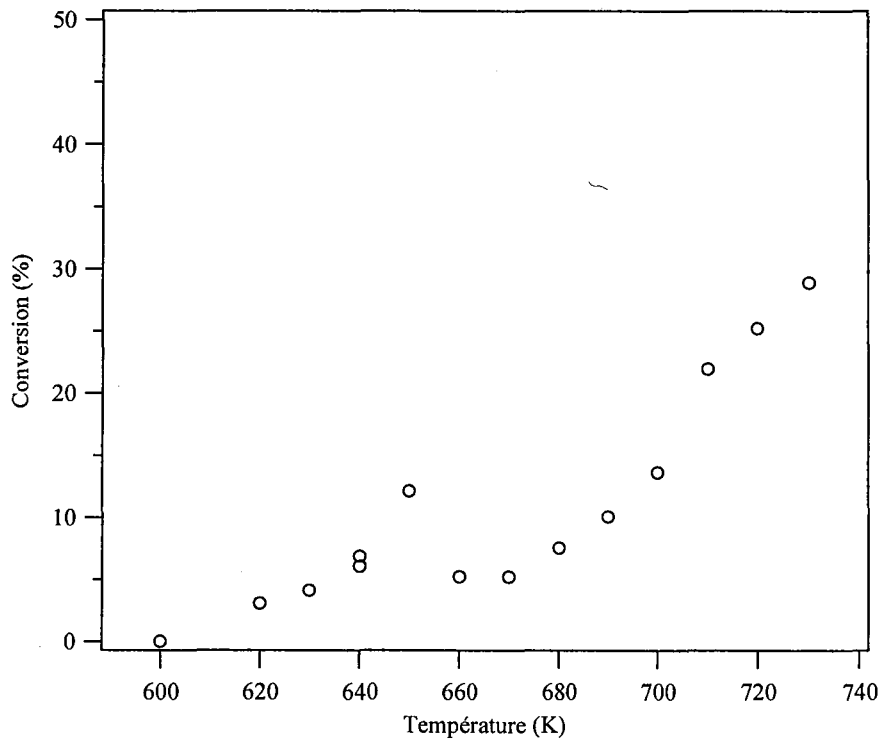


Figure E-4 : Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction de la température pour $\varphi = 2$ et $X_{C_6H_{10},e} = 0,015$.

II.5.2. Influence du temps de passage

Les courbes correspondant à l'évolution des fractions molaires des réactifs et des produits en fonction du temps de passage sont tracées dans les figures E-5 à E-9. Toutes les valeurs des fractions molaires représentées sur ces courbes sont reprises dans les tableaux III-1 à III-5 de l'annexe III.

La forme sigmoïde de toutes les courbes de consommation des réactifs indique que la vitesse globale de la réaction, initialement faible, croît jusqu'à un maximum pour ensuite diminuer. Cependant, les réactifs ne sont jamais consommés intégralement. Pour la plupart des produits, la vitesse de consommation devient plus importante pour les temps de passage élevés par rapport aux temps de passage inférieurs. Un bon exemple de ce phénomène est celui du cyclohexa-1,3-diène : à $\varphi = 1$, $T = 700$ K et $X_{C_6H_{10},e} = 0,015$, la fraction molaire du cyclohexa-1,3-diène augmente jusqu'à $\tau \approx 5$ s puis diminue (cf. figure E-5b). De même, à $\varphi = 2$, $T = 700$ K et $X_{C_6H_{10},e} = 0,036$, on peut remarquer que plus le temps de passage augmente, plus la fraction molaire de cyclohexa-1,3-diène diminue (cf. figure E-7b) : ce

produit primaire est rapidement formé dans nos conditions et reconverti notamment pour former du benzène.

II.5.3. Influence de la richesse

On s'intéresse à présent à l'influence de la richesse sur l'évolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage : la température et la fraction molaire d'entrée ne varient pas. Ainsi, les figures E-5 ($\varphi = 1$, $T = 700$ K, $X_{C_6H_{10,e}} = 0,015$) sont à comparer avec les figures E-6 ($\varphi = 2$, $T = 700$ K, $X_{C_6H_{10,e}} = 0,015$), de même que les figures E-8 ($\varphi = 1$, $T = 750$ K, $X_{C_6H_{10,e}} = 0,015$) sont à comparer avec les figures E-9 ($\varphi = 2$, $T = 750$ K, $X_{C_6H_{10,e}} = 0,015$). Nous pouvons noter que la réactivité augmente lorsque la richesse diminue sans modifier notablement la nature des produits.

On peut également remarquer que lorsque la richesse augmente, la présence de certains produits n'est plus détectable. Il s'agit notamment du cyclohexanol et de l'éthane, à $T = 700$ K, qui sont présents à $\varphi = 1$ (cf. E-5c et E-5f) et n'apparaissent plus à $\varphi = 2$ (cf. E-6c et E-6f).

II.5.4. Influence de la fraction molaire d'entrée du cyclohexène

Enfin, l'analyse des figures E-6 qui ont été réalisées avec $X_{C_6H_{10,e}} = 0,015$ et E-7 pour lesquelles $X_{C_6H_{10,e}} = 0,036$ permet d'observer l'influence de la fraction molaire initiale en cyclohexène. La température et la richesse sont fixées et seul le temps de passage varie également. On constate sur les figures E-7 que la réactivité est considérablement accrue par rapport aux figures E-6. La conversion des réactifs est presque totale ($> 90\%$) pour les temps de passage les plus élevés. La vitesse de consommation devient de plus en plus importante, quand le temps de passage augmente, pour la plupart des produits dosés. La fraction molaire diminue à partir de temps de passage intermédiaires (2 ou 3 s) et les fractions molaires des produits finaux de la combustion (CO , CO_2 ...) atteignent leur valeur maximale.

Certains produits apparaissent quand la fraction molaire d'entrée de cyclohexène augmente, comme le cyclopentène ou le cyclohexanol. En revanche, la production d'éthane ne semble pas être sensible à la concentration des réactifs.

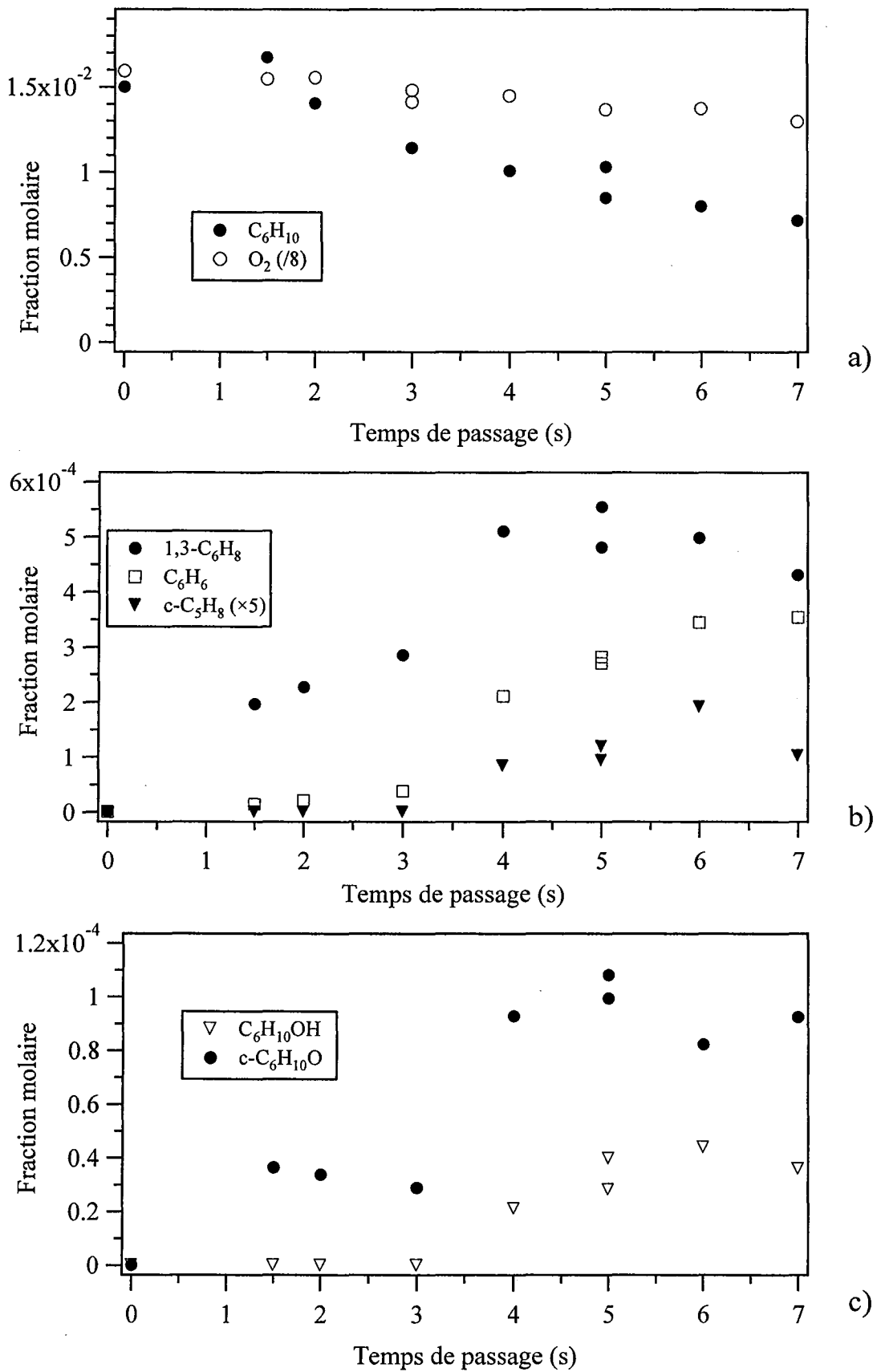


Figure E-5 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\phi = 1, T = 700 K, X_{C_6H_{10}, e} = 0,015$.

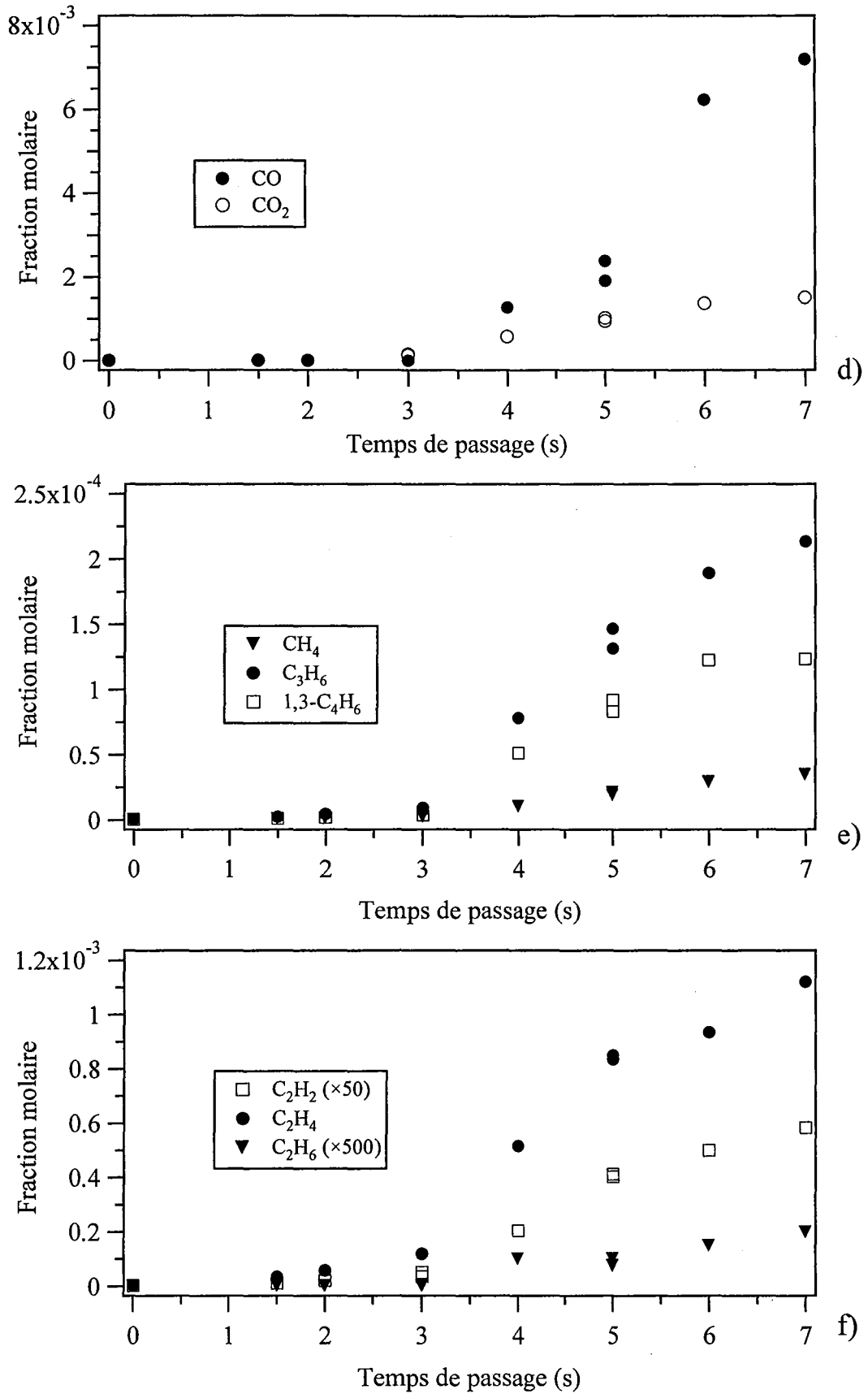


Figure E-5 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\phi = 1$, $T = 700$ K, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,015$.

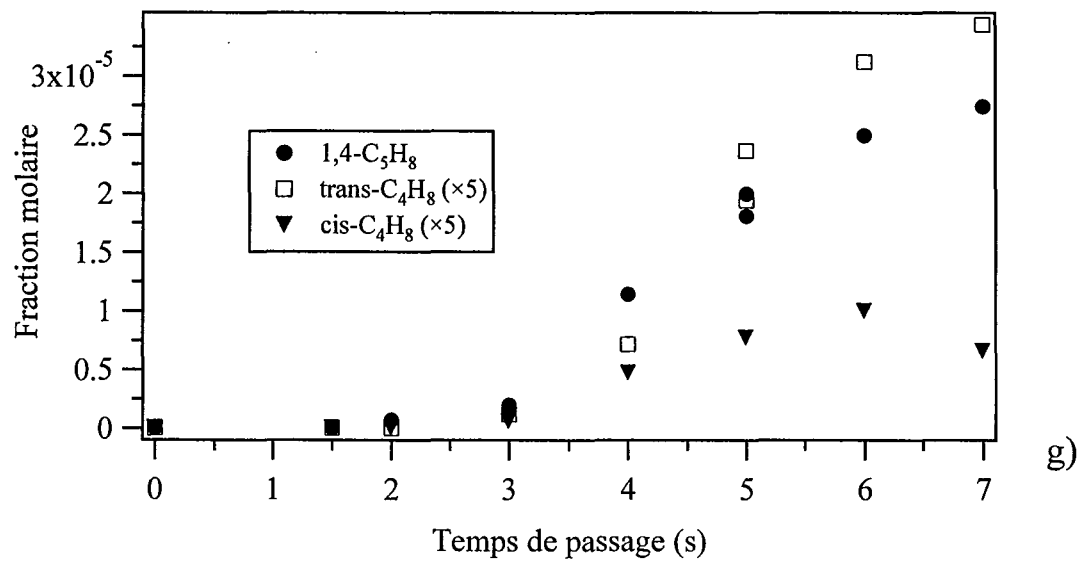


Figure E-5 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\phi = 1$, $T = 700$ K, $X_{C_6H_{10},e} = 0,015$.

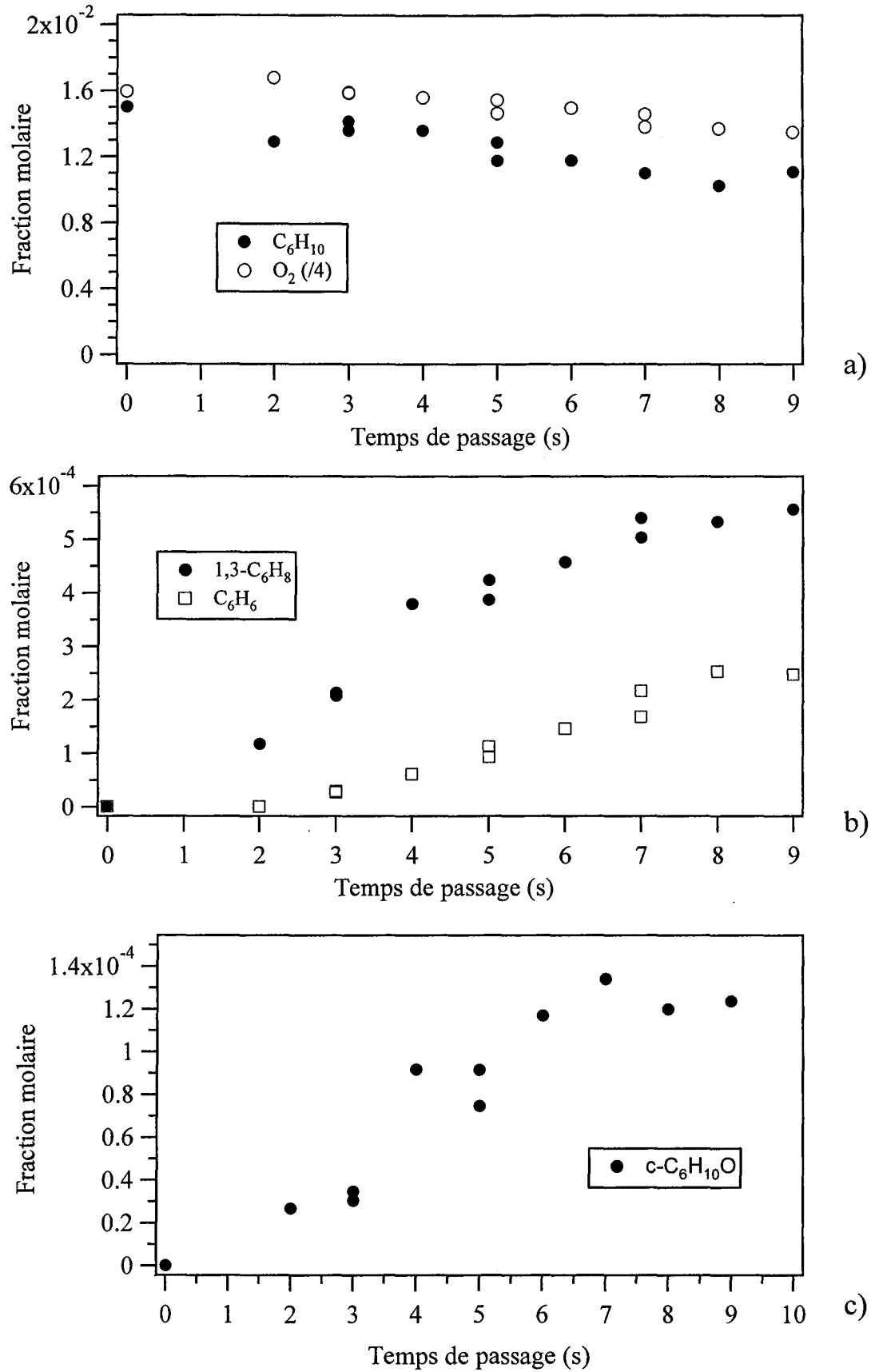


Figure E-6 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\phi = 2$, $T = 700$ K, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,015$.

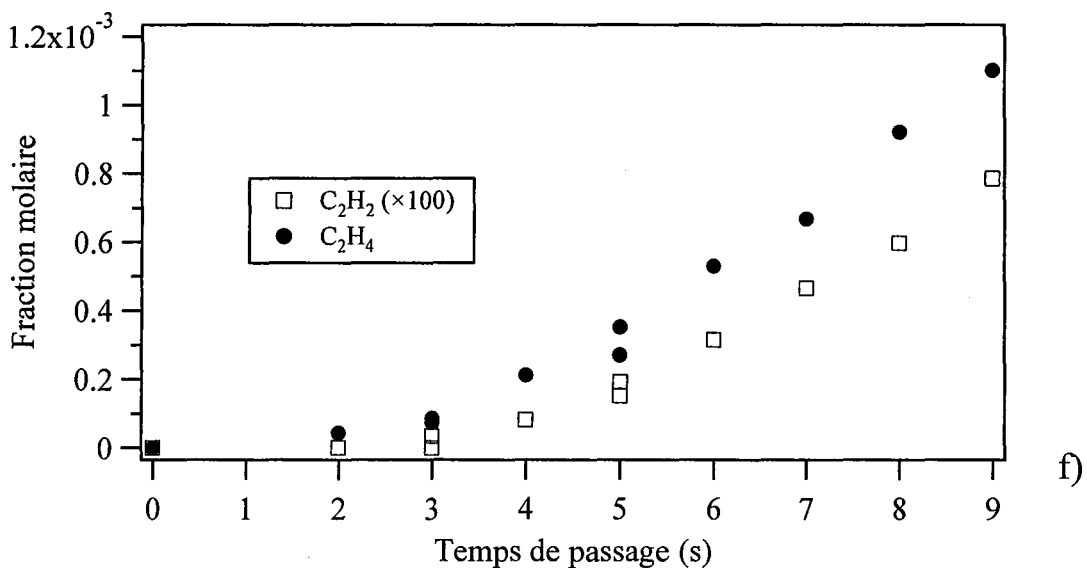
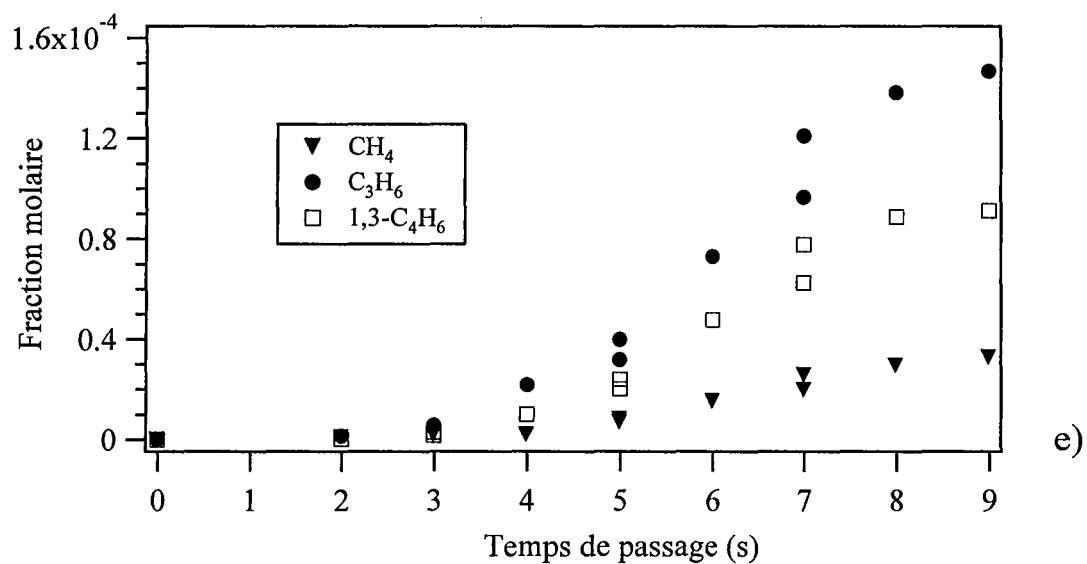
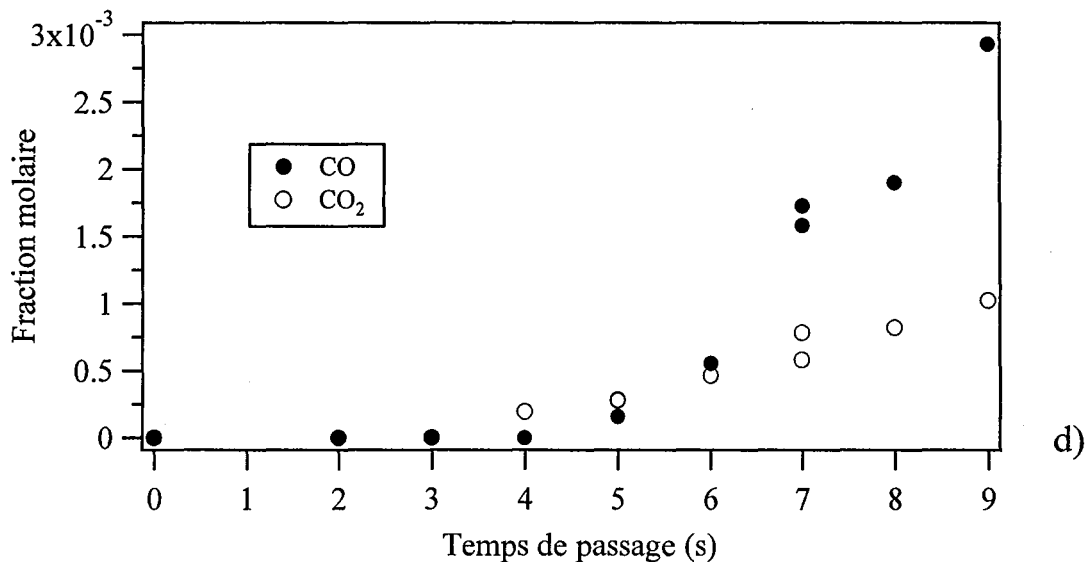


Figure E-6 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\phi = 2$, $T = 700 \text{ K}$, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,015$.

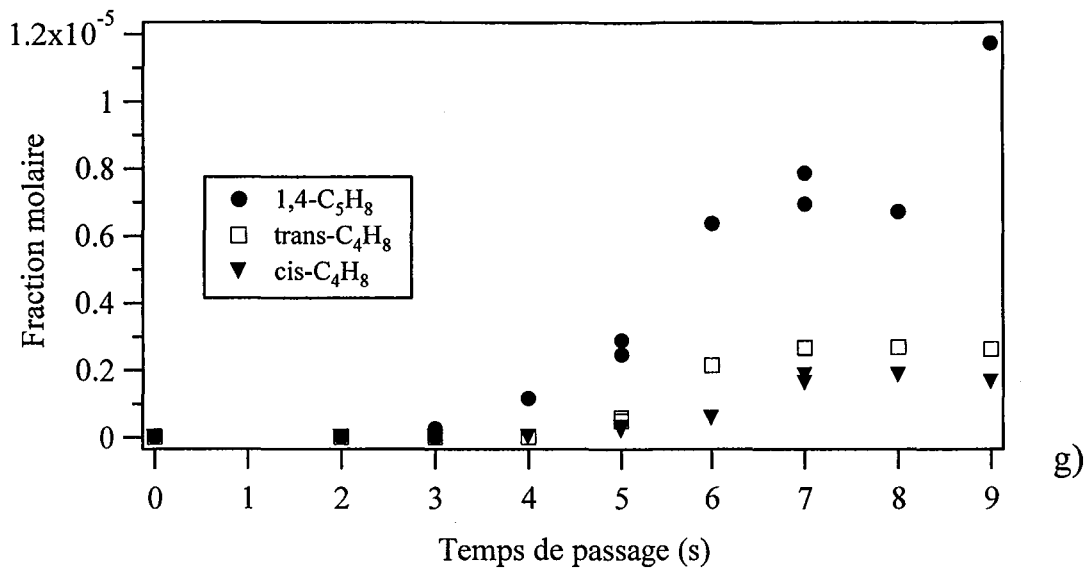


Figure E-6 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\varphi = 2$, $T = 700 \text{ K}$, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,015$.

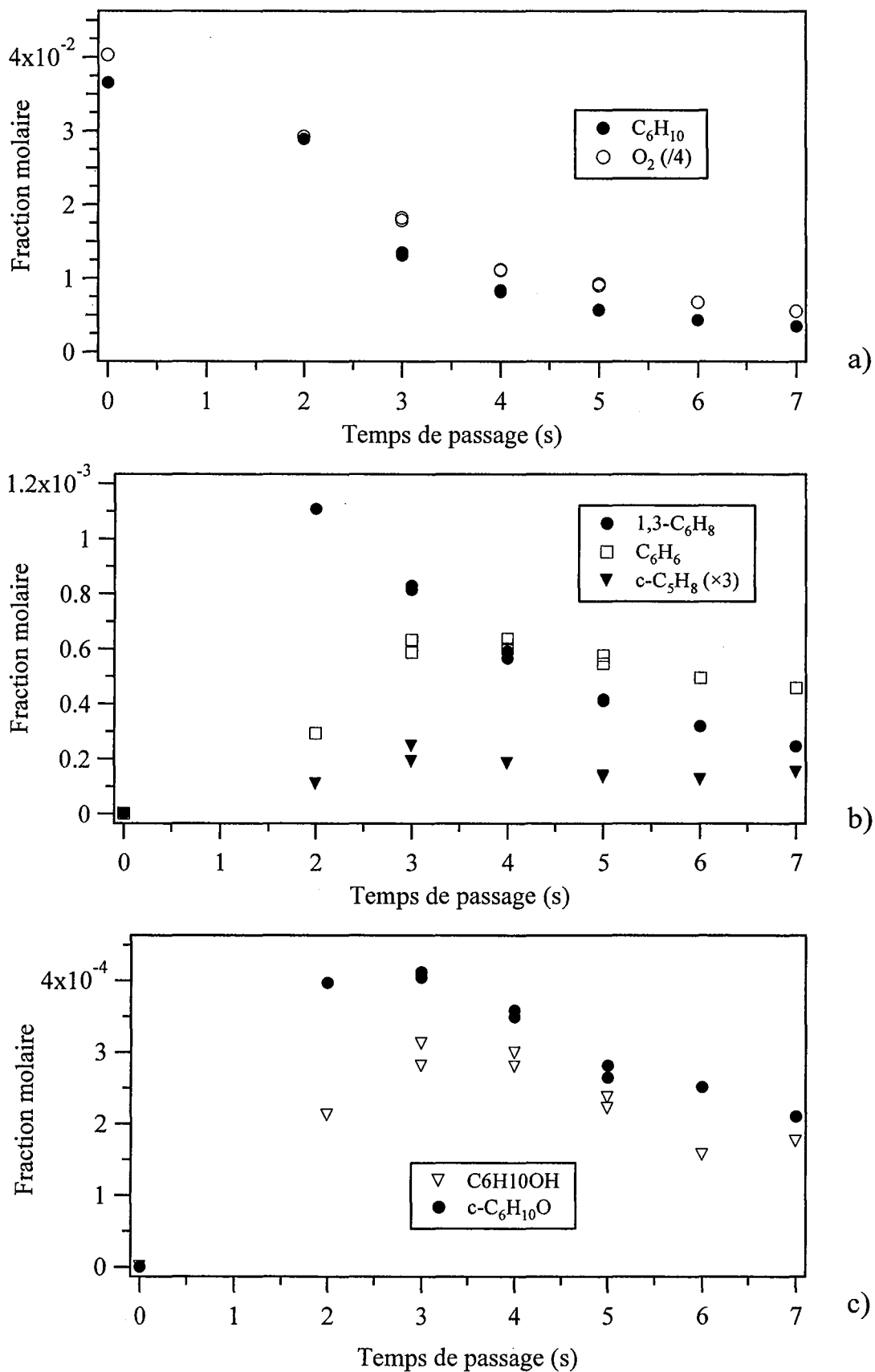


Figure E-7 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\phi = 2$, $T = 700$ K, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,036$.

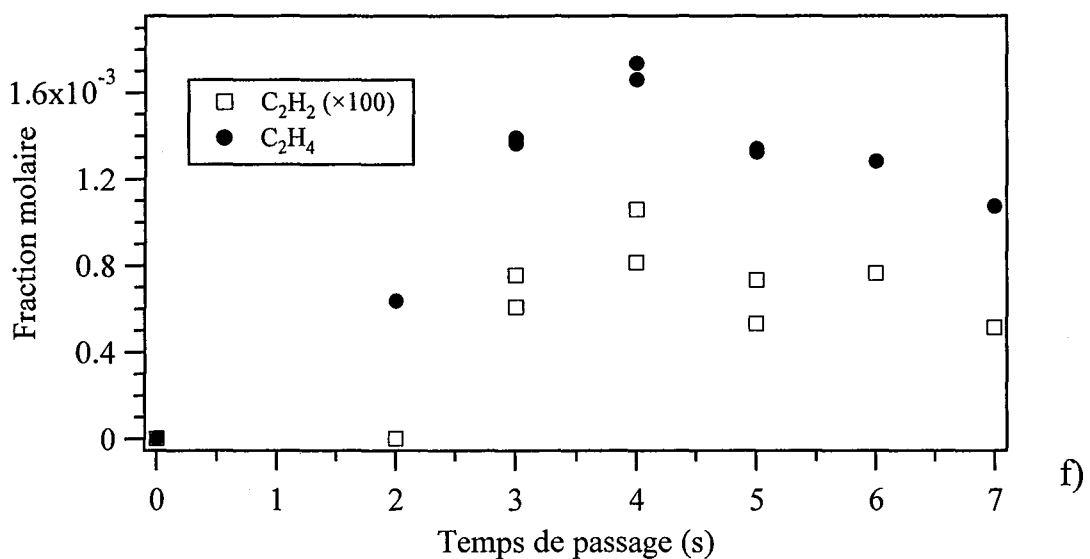
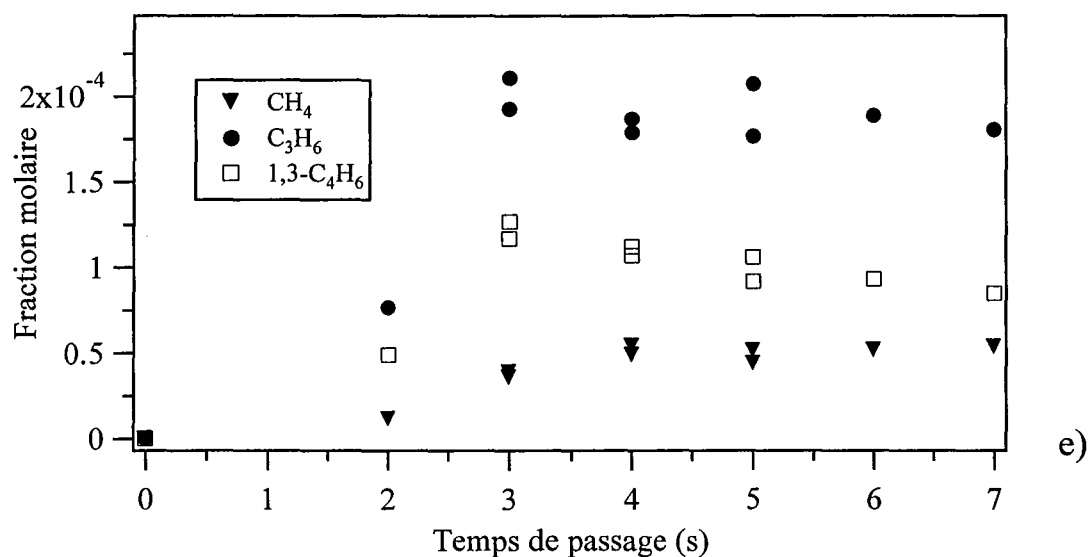
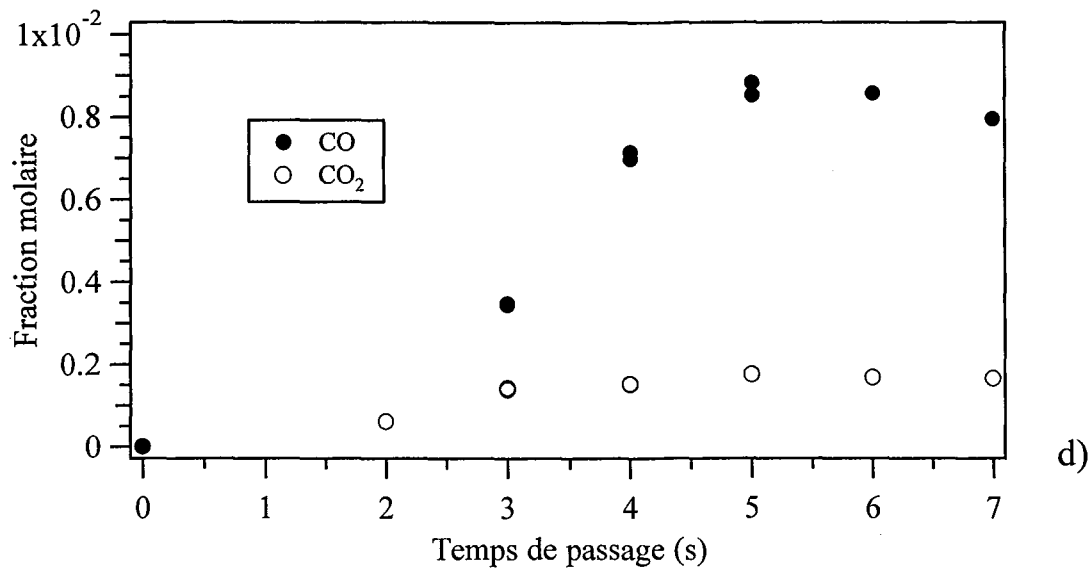


Figure E-7 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\varphi = 2$, $T = 700$ K, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,036$.

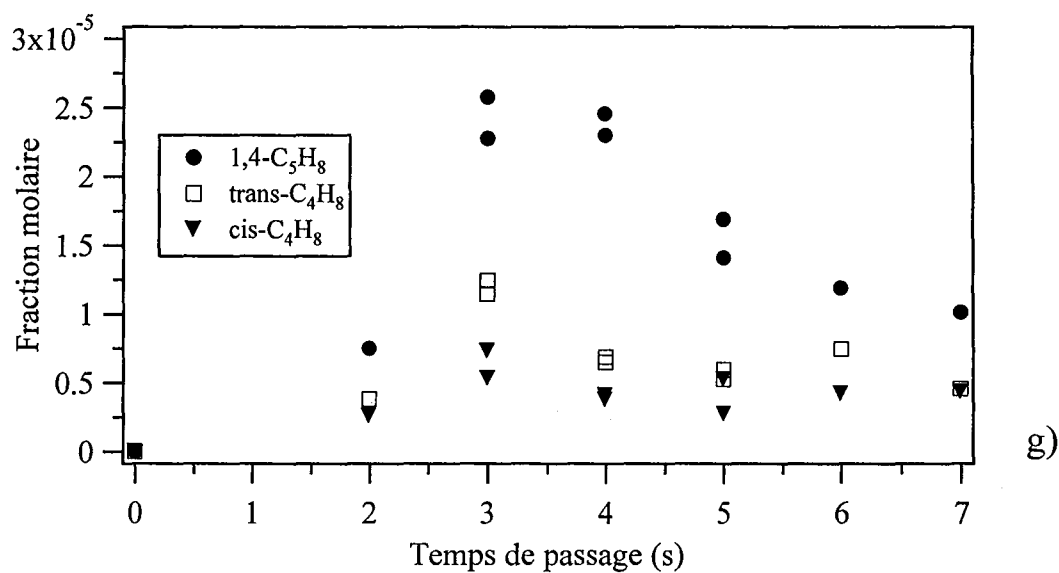


Figure E-7 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\varphi = 2$, $T = 700 \text{ K}$, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,036$.

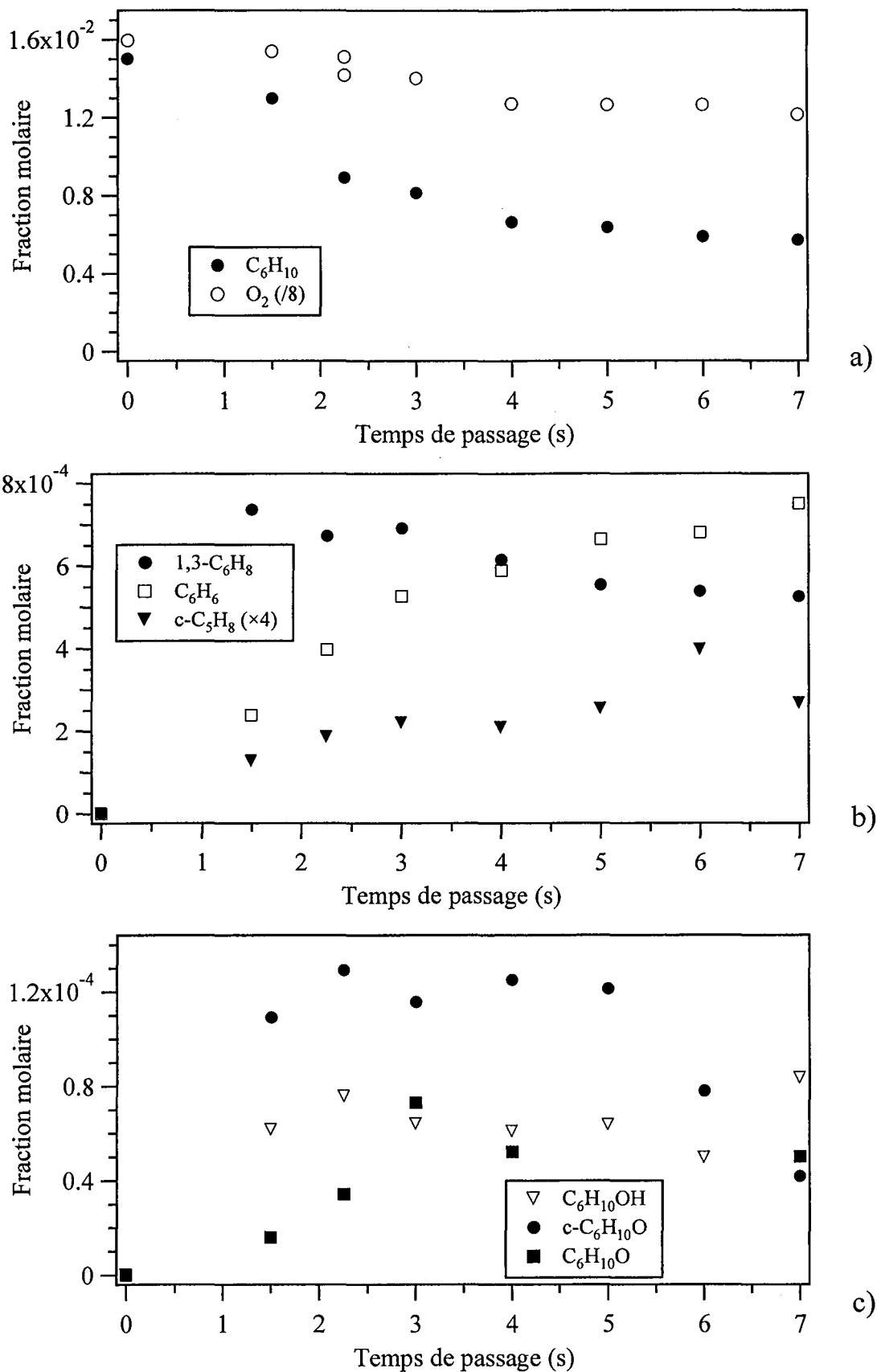


Figure E-8 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\phi = 1$, $T = 750$ K, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,015$.

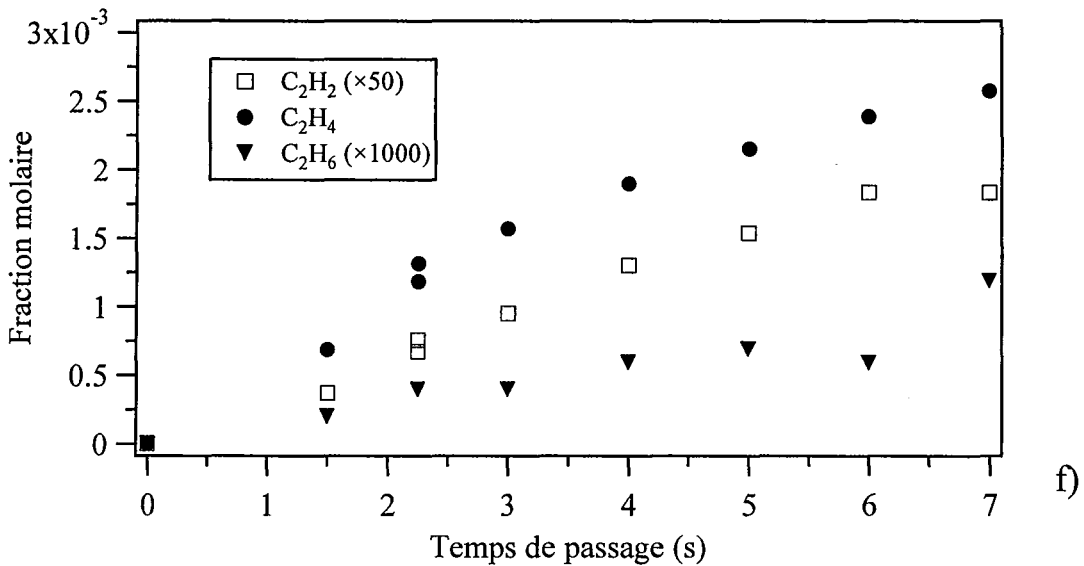
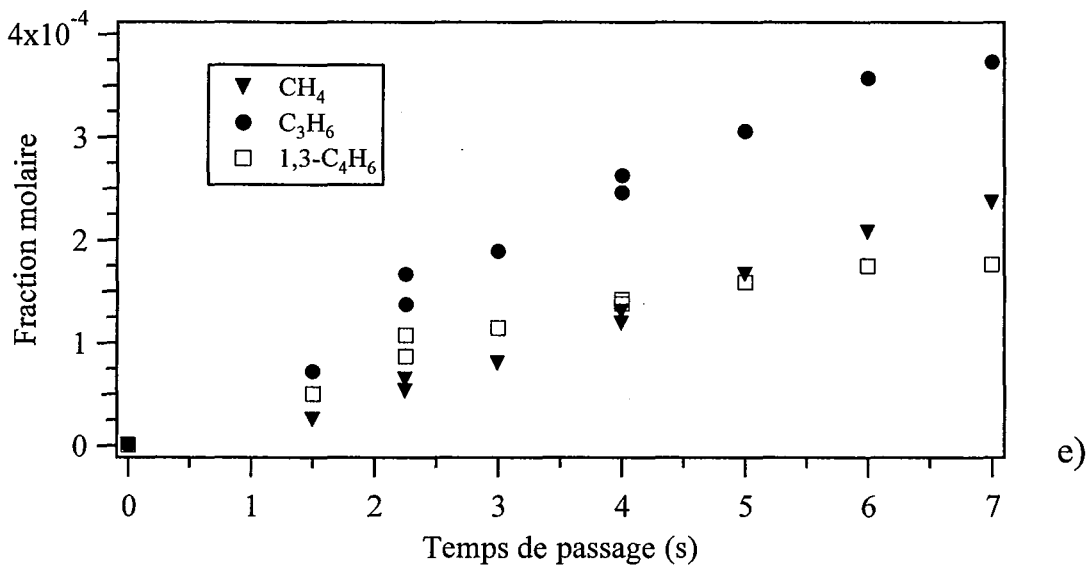
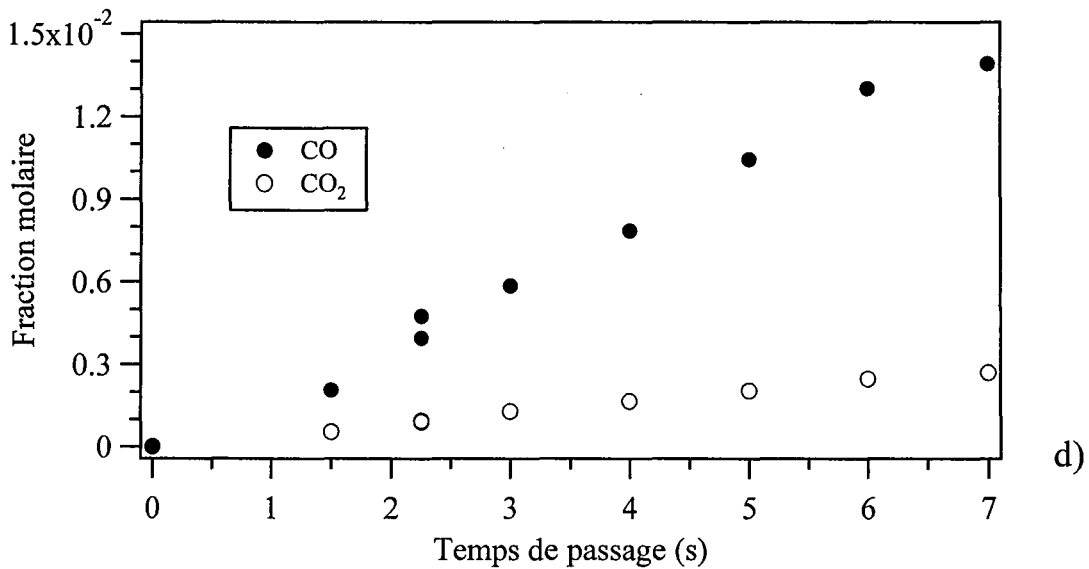


Figure E-8 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\phi = 1$, $T = 750 \text{ K}$, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,015$.

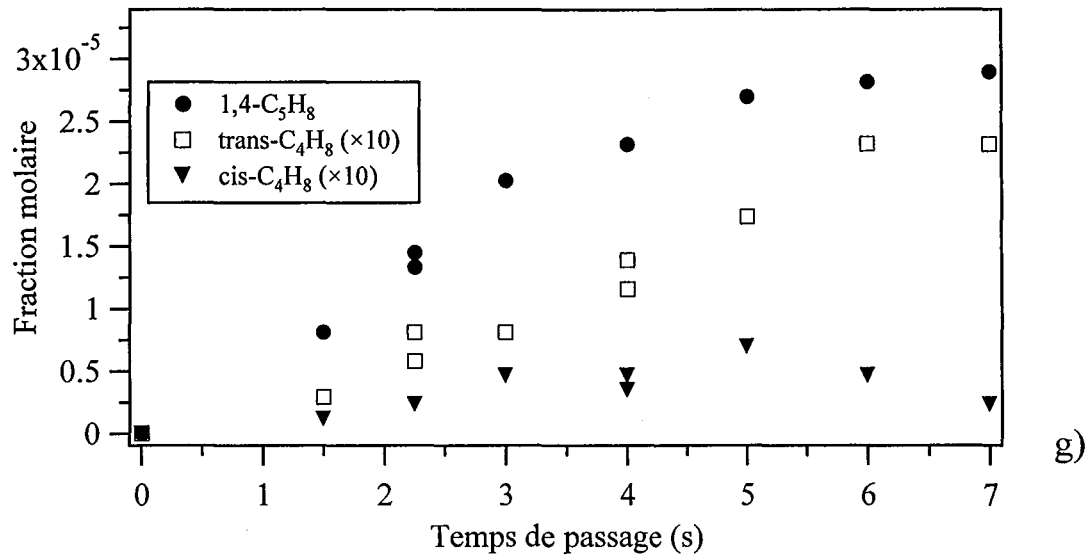


Figure E-8 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\phi = 1$, $T = 750 \text{ K}$, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,015$.

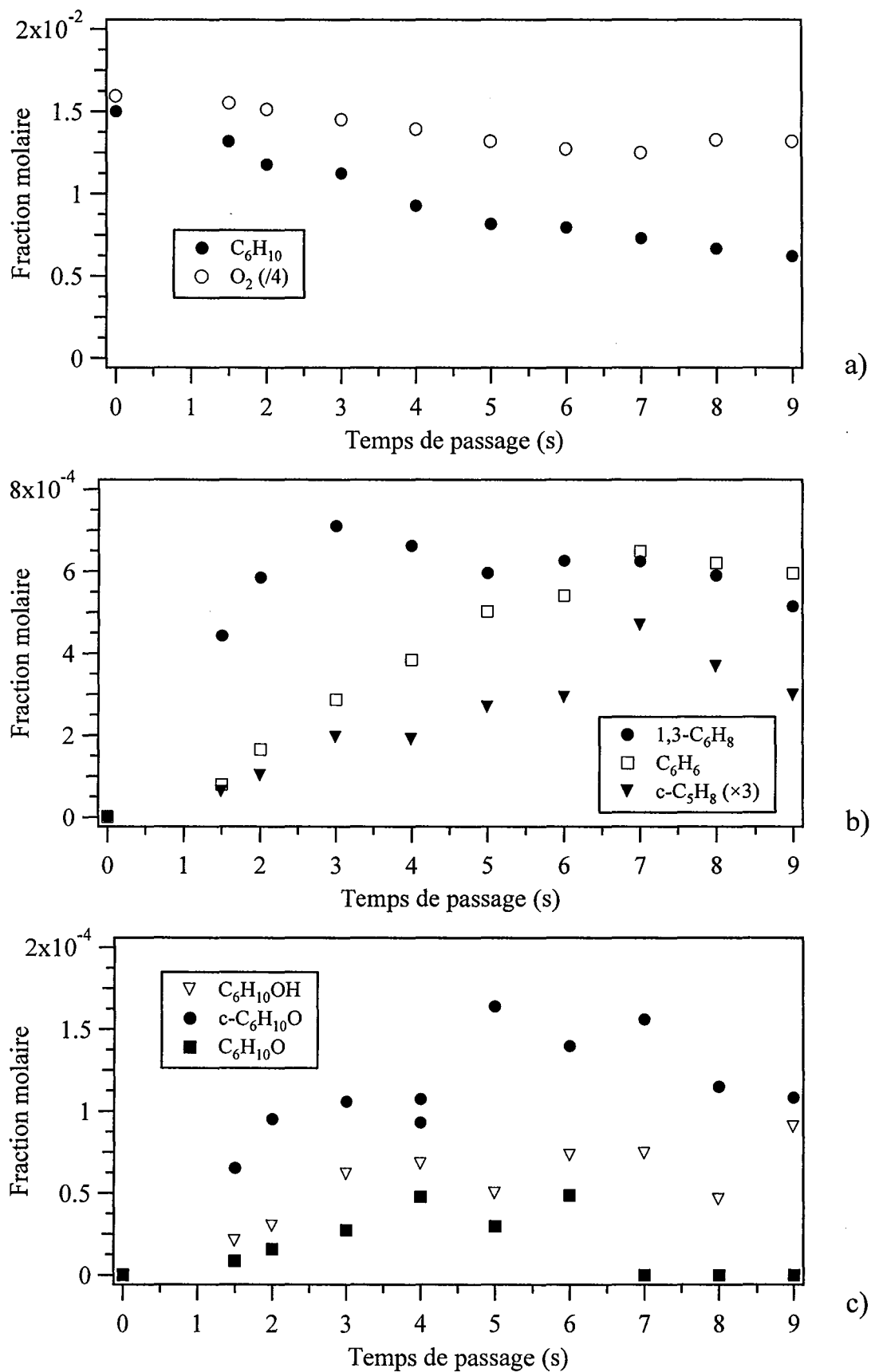


Figure E-9 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\varphi = 2$, $T = 750$ K, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,015$.

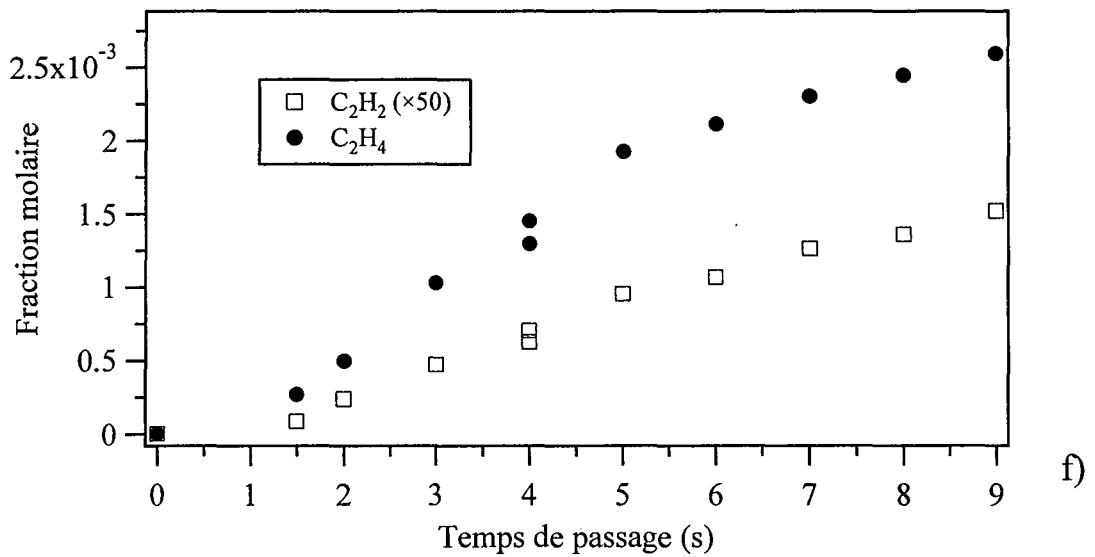
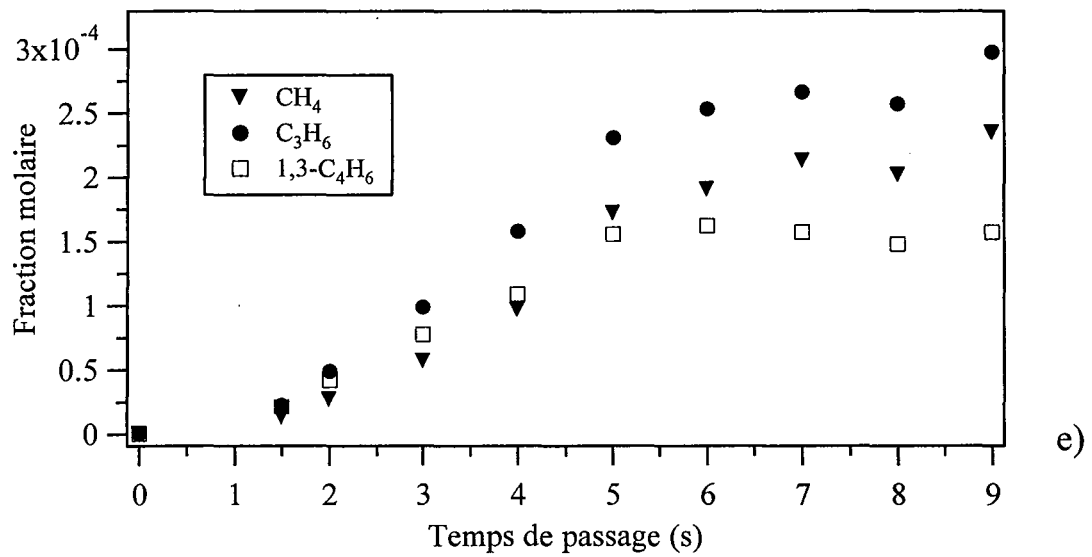
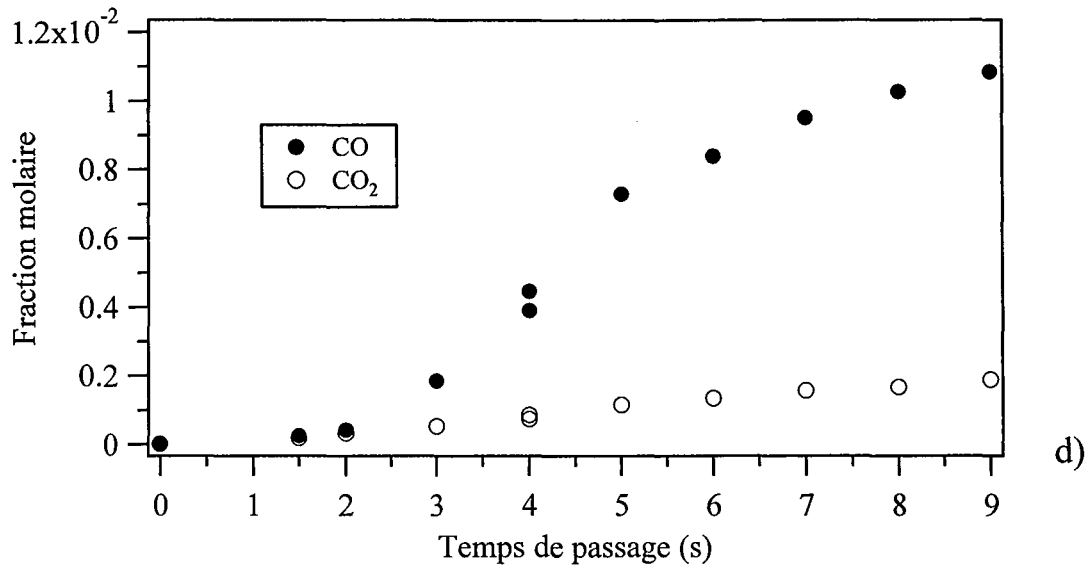


Figure E-9 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\phi = 2$, $T = 750 \text{ K}$, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,015$.

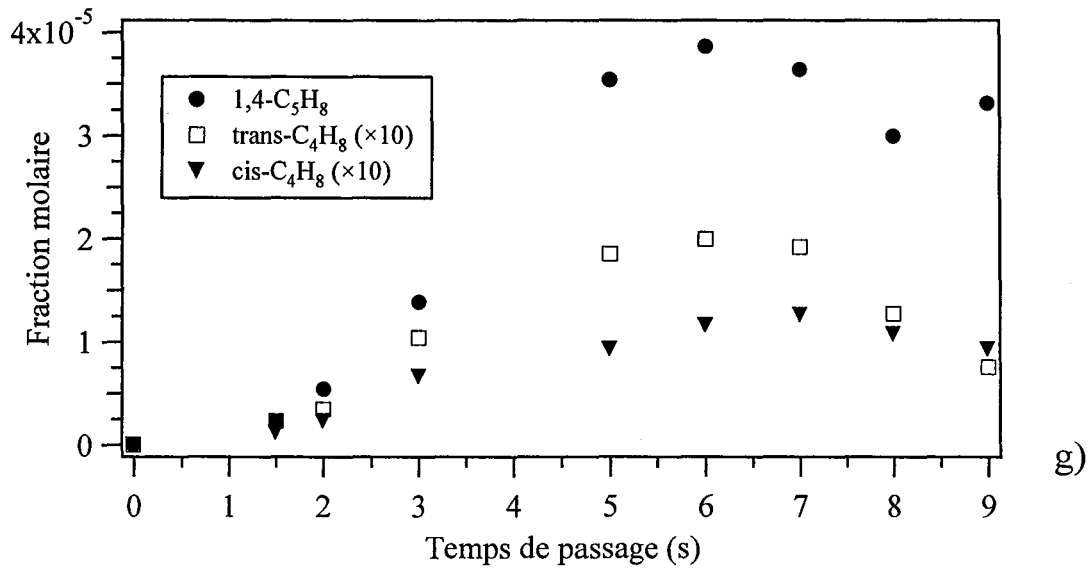


Figure E-9 : Evolution de la fraction molaire en fonction du temps de passage sous les conditions $\phi = 2$, $T = 750 \text{ K}$, $X_{C_6H_{10}, e} = 0,015$.

III. Modélisation et comparaison avec les résultats expérimentaux

III.1. Cas du tube à onde de choc

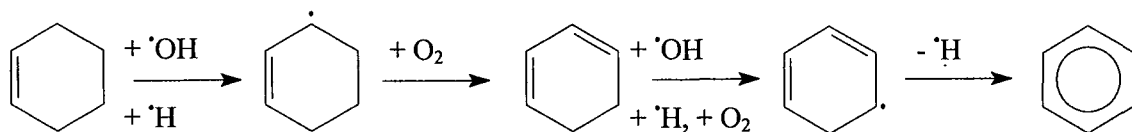
Les résultats obtenus grâce au modèle cinétique présenté au chapitre C ont été comparés à ceux acquis expérimentalement. Ces simulations ont été effectuées à l'aide du code de calcul SHOCK du logiciel CHEMKIN II (*Kee et al.*, 1993). Les étapes prépondérantes du mécanisme d'oxydation du cyclohexène à hautes températures ont été déterminées grâce à des analyses de vitesse et de sensibilité.

La figure E-1 présente la comparaison entre les résultats simulés et expérimentaux dans le cas d'une concentration initiale en cyclohexène de 2% et pour des richesses égales à 0,5 ; 1 et 2. Le modèle proposé permet de bien reproduire la variation du délai d'auto-inflammation en fonction de l'inverse de la température T_5 . L'accord est légèrement moins bon pour la série $\phi = 0,5$ pour laquelle la variation avec la température admet une pente correcte mais un faible écart constant par rapport aux points expérimentaux qui tend à surestimer les délais d'auto-inflammation. Néanmoins, globalement, nous pouvons considérer que nous obtenons une modélisation correcte de l'auto-inflammation du cyclohexène à haute température.

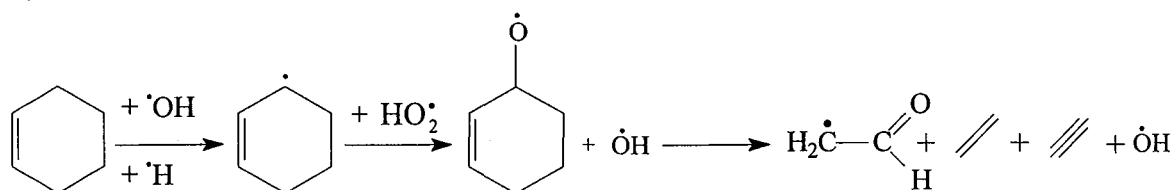
La figure E-2 illustre les délais d'auto-inflammation expérimentaux et simulés pour une même richesse $\phi = 1$, mais des concentrations initiales en cyclohexène égales à 2 et 1%. Là encore le modèle permet de reproduire de façon satisfaisante les délais mesurés expérimentalement. On peut malgré tout noter que l'écart entre la simulation et l'expérience se creuse pour les délais d'auto-inflammation les plus courts. Ces délais semblent alors surestimés par le modèle, ce qui peut en partie s'expliquer par le fait que les mesures réalisées aux plus hautes températures et correspondant aux délais d'auto-inflammation les plus faibles sont moins précises.

III.1.1. Analyse de vitesse

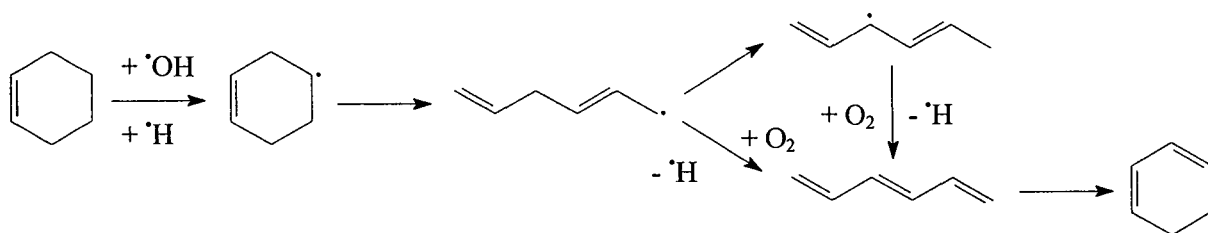
Les figures E-10 et E-11 présentent deux schémas illustrant les principales voies réactionnelles du cyclohexène déduites des analyses de vitesse réalisées respectivement à



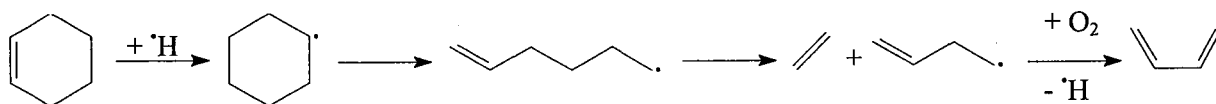
Une petite partie des radicaux allyliques issus du cyclohexène se combine avec HO₂[•], avant de se décomposer en petites espèces telles que le radical [•]CH₂CHO, l'éthylène et l'acétylène.



Dans une moindre mesure, les métathèses du cyclohexène conduisent également au radical cyclohexényle alkylique qui réagit principalement par β-scission pour donner le radical linéaire stabilisé par résonance, hexa-2,5-dièn-1-yle. Celui-ci s'isomérise alors en hexa-1,4-dièn-3-yle, doublement stabilisé par résonance, ou bien réagit avec O₂, conduisant dans les deux cas à l'hexa-1,3,5-triène qui se cyclise pour produire du cyclohexa-1,3-diène.



De plus, à ces températures, la seule réaction d'addition importante sur le réactif est celle de l'hydrogène atomique qui conduit au radical cyclohexyle qui se décompose par β-scissions successives en éthylène et en radicaux butényles. Ce dernier conduit à la formation de buta-1,3-diène par oxydation ou β-scission.



Enfin, la formation du radical cyclohexényle vinylique est une voie minoritaire, de même que la réaction moléculaire dite retro Diels-Alder qui produit du buta-1,3-diène et de l'éthylène par une réaction concertée à six centres.

➤ A 1450 K, la figure E-11 montre que les réactions radicalaires ont une importance moindre.

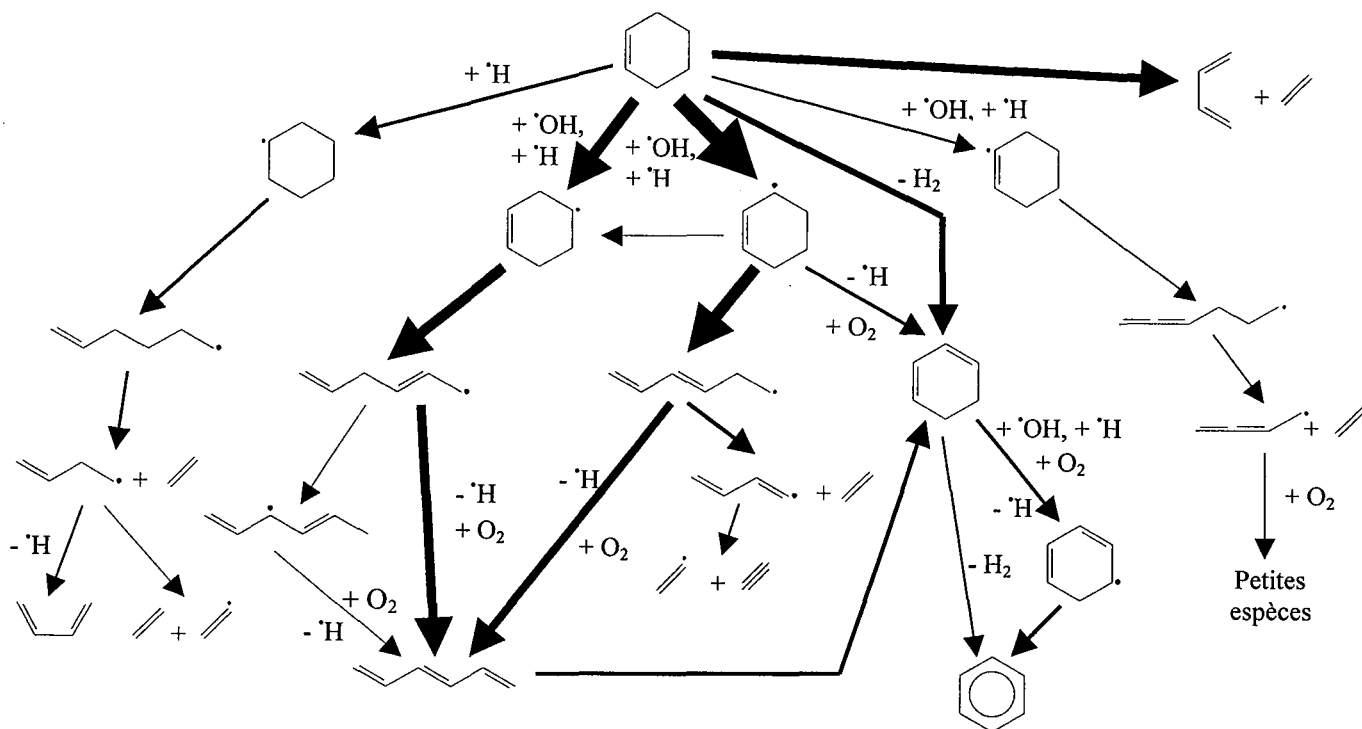
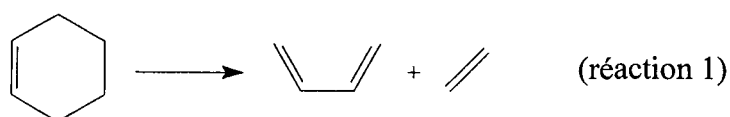
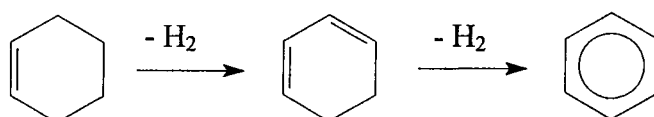


Figure E-11 : Principales voies réactionnelles déduites de l'analyse de vitesse de l'oxydation du cyclohexène à $\phi = 1$ en tube à onde de choc pour une température $T_5 = 1450$ K.

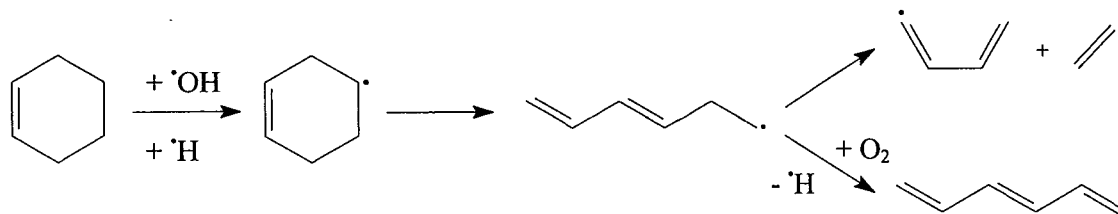
La principale voie de consommation du cyclohexène est alors la réaction retro Diels-Alder ; en effet, son énergie d'activation élevée la rend très sensible à la température.



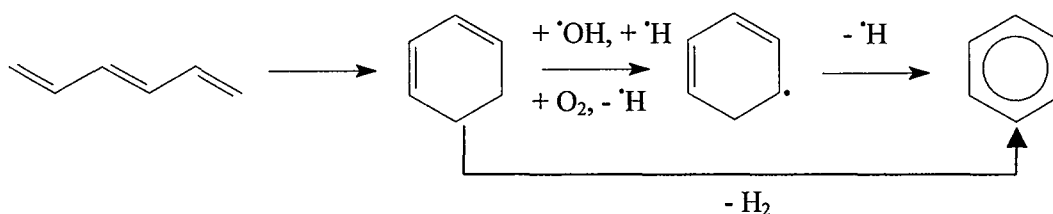
Dans ces conditions le cyclohexène peut également suivre une autre voie moléculaire qui conduit à la formation de cyclohexa-1,3-diène puis de benzène par deux déshydrogénations successives.



Parmi les voies radicalaires les plus importantes, notons les métathèses conduisant aux radicaux cyclohexényles allylique et alkylique ; à ces températures, le radical allylique se décompose par β -scissions, donnant de l'hexa-1,3,5-triène ou de l'acétylène et de l'éthylène.



Le radical cyclohexényle alkylique conduit également à l'hexa-1,3,5-triène de la même façon qu'à basse température. L'hexa-1,3,5-triène devient ainsi un produit primaire important. Sa cyclisation moléculaire, déjà observée à plus basse température, produit du cyclohexa-1,3-diène qui mène à la formation de benzène.



L'addition d'hydrogène sur la double liaison du cyclohexène et la métathèse conduisant au radical cyclohexényle vinylique sont dans ce cas des voies très minoritaires.

Nous avons pu constater que dans ces deux conditions de température, l'oxydation du cyclohexène avant l'auto-inflammation finale conduit à la formation d'hydrocarbures légers, stables et insaturés, connus pour être des précurseurs de suie comme le buta-1,3-diène, l'hexa-1,3,5-triène, le cyclohexa-1,3-diène et surtout le benzène.

III.1.2. Analyse de sensibilité

Afin de mettre en évidence l'influence des réactions proposées, nous avons réalisé une analyse de sensibilité sur la formation du radical hydroxyle, caractéristique de l'auto-inflammation, dans le cas d'un mélange stœchiométrique ($\varphi = 1$). La figure E-12 représente cette analyse pour laquelle les coefficients de sensibilité ont été calculés au moment de l'auto-inflammation afin qu'ils soient à leur maximum. Un coefficient positif ou négatif est attribué à chaque réaction selon son impact, respectivement sur la formation ou la consommation de $\cdot\text{OH}$. La simulation est faite grâce au code de calcul SENKIN.

Sur la totalité du domaine de température étudié, la réaction de branchement $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ a un fort effet accélérateur, ce qui est le cas dans la plupart des systèmes

de combustion au-dessus de 900 K, puisqu'elle conduit à une croissance exponentielle du nombre des radicaux et donc de la réactivité globale.

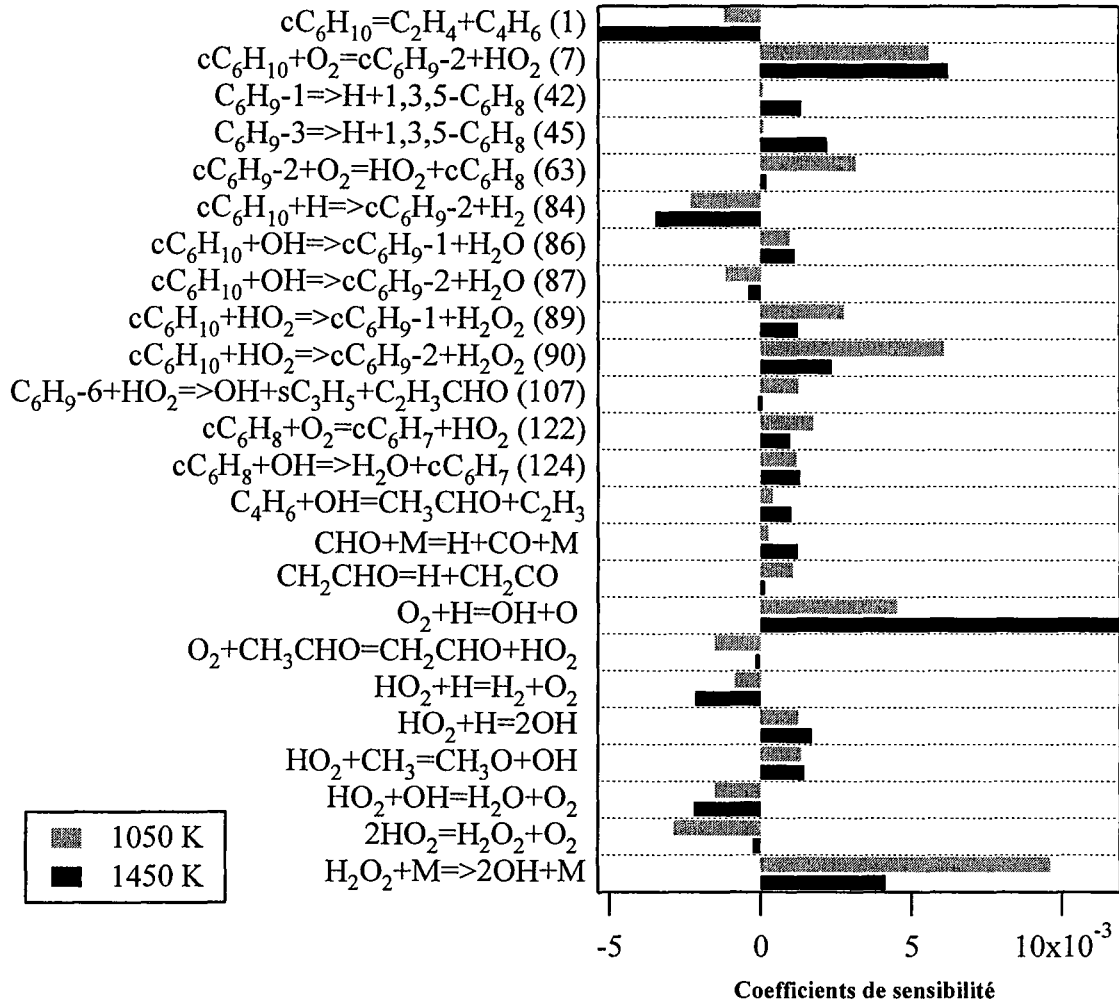
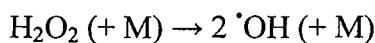


Figure E-12 : Analyse de sensibilité relative à la consommation et à la formation du radical hydroxyle à $\phi = 1$ en tube à onde de choc.

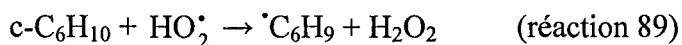
Les numéros suivant certaines réactions renvoient au tableau C-23 du chapitre C.

➤ $T_5 = 1050$ K

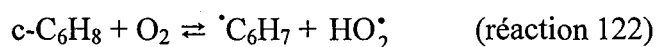
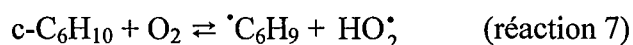
Pour les plus basses températures, la réaction la plus sensible est la décomposition de H_2O_2 . Ceci s'explique par le fait que le peroxyde d'hydrogène est alors présent en quantité relativement importante et sa décomposition conduit à la formation de deux radicaux $\cdot OH$ qui sont la référence de notre analyse de sensibilité.



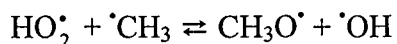
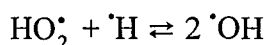
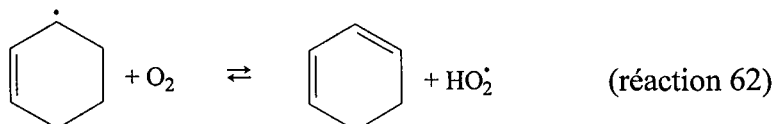
Un autre type de réaction très sensible est la métathèse entre le réactif et les radicaux hydroperoxydes, puisqu'elle conduit au radical cyclohexényle alkylique ou allylique (réaction 88 et 89). En fait, cette réaction conduit à un branchement dégénéré et donc son influence est surtout due à la production de peroxyde d'hydrogène en grande partie responsable de la formation des radicaux hydroxydes comme nous l'avons vu précédemment.



Les autres réactions sensibles sont les amorçages bimoléculaires entre O_2 et le cyclohexène (réaction 7) ou le cyclohexa-1,3-diène (réaction 121).



De manière générale, les réactions qui transforment des radicaux en d'autres plus réactifs augmentent la réactivité : ce type de réaction comprend l'oxydation du radical cyclohexényle allylique, stabilisé par résonance (réaction 62), et les réactions du radical hydroperoxyde avec l'hydrogène et le radical méthyle.



Les réactions inhibitrices sont principalement les dismutations mettant en jeu un radical HO_2^\bullet et un radical hydroxyle ou un autre radical hydroperoxyde. Enfin la métathèse entre un atome d'hydrogène et le cyclohexène a un puissant effet inhibiteur en transformant de l'hydrogène sous forme atomique, qui conduit aux réactions de branchement, en un radical cyclohexényle allylique stabilisé par résonance et donc peu réactif.

➤ **$T_5 = 1450 \text{ K}$**

A plus haute température, l'amorçage bimoléculaire et la décomposition de H_2O_2 sont moins sensibles, mais de nouvelles réactions accélératrices produisant des atomes

d'hydrogène, comme la décomposition des radicaux alkylique et vinylique du cyclohexène en hexa-1,3,5-triène, apparaissent. En fait, nous pouvons remarquer sur la figure E-12 que la sensibilité de l'amorçage bimoléculaire augmente légèrement avec la température ; cependant, l'influence de la réaction $H^{\bullet} + O_2 \rightleftharpoons \cdot OH + \cdot O$ s'est tellement accrue, que globalement celle de la réaction 7 a plutôt diminué.

Nous pouvons de plus constater l'effet fortement inhibiteur de la réaction retro Diels-Alder (réaction 1) qui est une des principales voies de consommation du cyclohexène à haute température. Cette réaction moléculaire produit deux molécules qui sont moins réactives que le réactif initial. En effet, le buta-1,3-diène et l'éthylène ont des amorçages beaucoup plus difficiles que le cyclohexène qui contient quatre liaisons C-H allyliques faibles.

III.2. Cas du réacteur parfaitement agité

Le mécanisme réactionnel capable de représenter l'oxydation du cyclohexène à basse température n'a pas été écrit dans le cadre de ce travail faute de temps ; par ailleurs le générateur de mécanisme, EXGAS (*Warth et al.*, 2000, *Glaude*, 1999, *Heyberger*, 2002), utilisé au laboratoire ne permet pas actuellement de générer convenablement les mécanismes d'oxydation des cyclènes. Nous pouvons néanmoins proposer une analyse des voies réactionnelles majoritaires afin de comprendre la formation des principaux produits. En suivant les schémas présentés par les figures A-6 et A-7, nous avons réalisé une approche qualitative des différentes voies réactionnelles à envisager dans un mécanisme d'oxydation des cyclènes à basse température. Les schémas qui représentent ces voies réactionnelles sont repris sur les figures E-13, E-14 et E-15. Les flèches en trait plein conduisent à des produits observés expérimentalement par chromatographie FID ou GC-MS. Les flèches en pointillés mènent à des produits vraisemblables, intermédiaires et qui n'ont pas été observés expérimentalement.

Le schéma de la figure E-13 représente les voies envisagées à partir du radical cyclohexényle allylique, consécutif à un amorçage unimoléculaire, bimoléculaire ou à une métathèse. Comme à haute température, le radical cyclohexényle allylique est celui qui se forme le plus facilement à basse température du fait de la stabilisation par résonance. Celui-ci peut ensuite réagir suivant trois processus.

Tout d'abord par une oxydation menant à l'alcène conjugué, c'est-à-dire le cyclohexa-1,3-diène, qui réagit par métathèse avec $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$ pour former un radical cyclohexadiényle qui réagit à son tour par β -scission ou oxydation pour former du benzène. Le cyclohexa-1,3-diène et le benzène sont les plus importants de cette oxydation, présents à haute comme à basse température. Le nombre de voies de formation envisageables pour ces deux composés permet de mieux comprendre leur importance.

Le radical allylique peut également réagir par terminaison avec un radical hydroperoxyde, formant ainsi un hydroperoxycyclohexène. Par rupture de la liaison O–O, celui-ci mène à la formation de 2-cyclohexèn-1-one, identifiée par spectrométrie de masse mais qui n'a pas été détectée par FID. Cette absence peut s'expliquer par le fait que sa concentration est très faible malgré plusieurs voies de formation. Celles-ci doivent donc être minoritaires.

Enfin, le radical cyclohexényle allylique peut s'additionner sur l'oxygène moléculaire. Le radical peroxy-cyclohexényle formé peut alors s'isomériser ou réagir par dismutation avec lui-même ou un radical $\text{HO}_2\cdot$. La dismutation avec lui-même mène à la formation de cyclohexénol et 2-cyclohexèn-1-one : c'est la deuxième voie de formation de cette cétone à partir du radical allylique. La réaction entre les radicaux hydroperoxycyclohexényles et $\text{HO}_2\cdot$ conduit à la formation d'hydroperoxycyclohexène et d'oxygène : cette réaction n'est pas représentée sur le schéma de la figure E-13.

Sur les schémas des figures E-13, E-14 et E-15, les réactions de branchement vont conduire à la formation des produits légers qui ont été identifiés : les produits en C_2 , C_3 et les produits finaux de la combustion (CO , CO_2 ...). Ces réactions de branchements sont également à l'origine de l'apparition du coefficient négatif de température. A basse température, ce sont les réactions de branchement qui entretiennent la réactivité. Lorsque la température augmente, l'équilibre de la réaction d'addition d'oxygène se déplace, et cette addition entre en concurrence avec d'autres voies, comme les oxydations conduisant à un alcène, les métathèses ou la formation d'éthers cycliques, diminuant la formation d'agents de branchements. Ceci se traduit par une baisse de la réactivité alors que la température augmente jusqu'à ce que les nouvelles voies prennent plus d'importance.

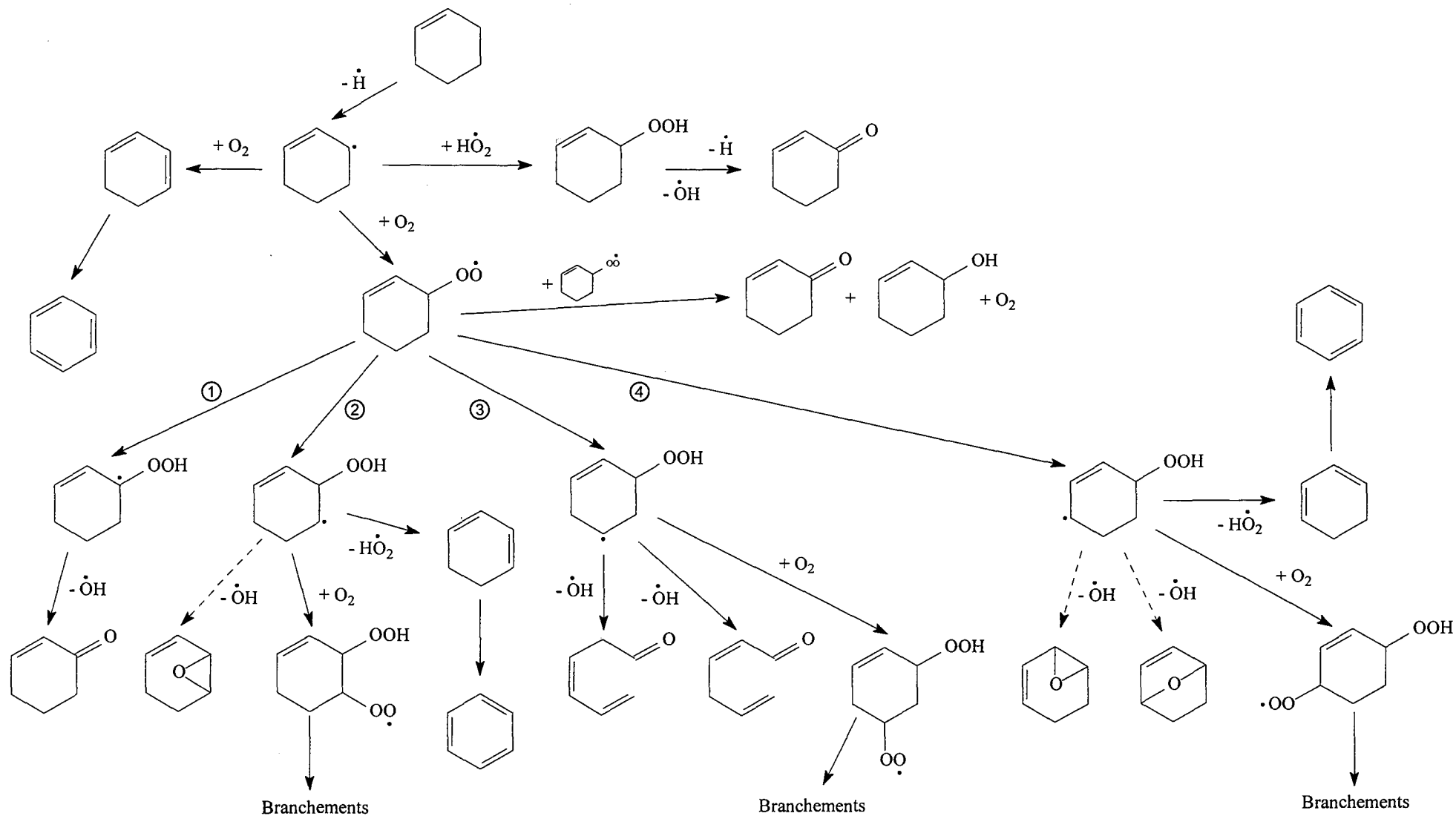
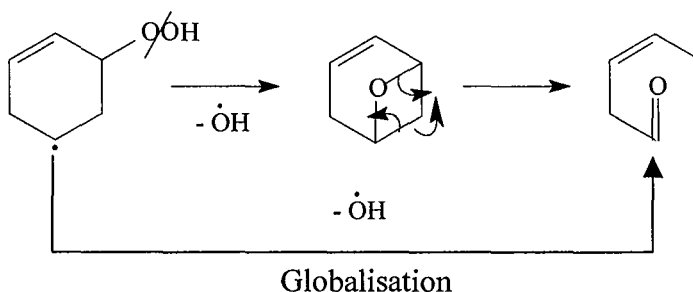


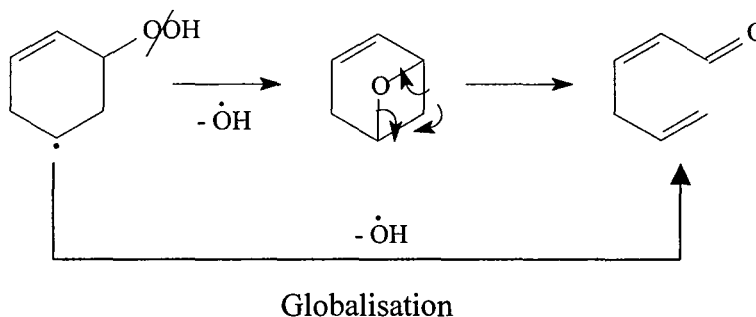
Figure E-13 : Schéma réactionnel simplifié de l'oxydation du cyclohexène à basse température à partir du radical cyclohexényle allylique.

Le peroxy-cyclohexényle s'isomériser par arrachage d'un atome d'hydrogène sur un des quatre atomes de carbone hybridés sp^2 . Dans le cas de la réaction notée ①, par rupture de liaison O-O, le produit formé est la 2-cyclohexène-1-one. C'est la troisième voie de formation de cette cétone. Une autre isomérisation du radical peroxy, notée ②, mène à un époxy-cyclohexène qui n'a pas été observé expérimentalement. Cette voie peut également mener à un radical oxygéné par une deuxième addition sur le dioxygène et enfin, par rupture de la liaison C-O, au cyclohexa-1,3-diène puis au benzène. La troisième isomérisation possible, notée ③, conduit à deux hexadiénals. Le 3,5-hexadiénal peut être formé par une réaction concertée à quatre centres, comme le montre le schéma suivant :



Le 3,5-hexadiénal peut également être formé, à partir de l'éther bicyclique, par rupture de la liaison C-O et formation d'un biradical, suivi d'une β -scission de la liaison C-C située en β des deux sites radicalaires. Cette dernière voie demande cependant un apport d'énergie plus important que la réaction concertée du fait de la formation du biradical.

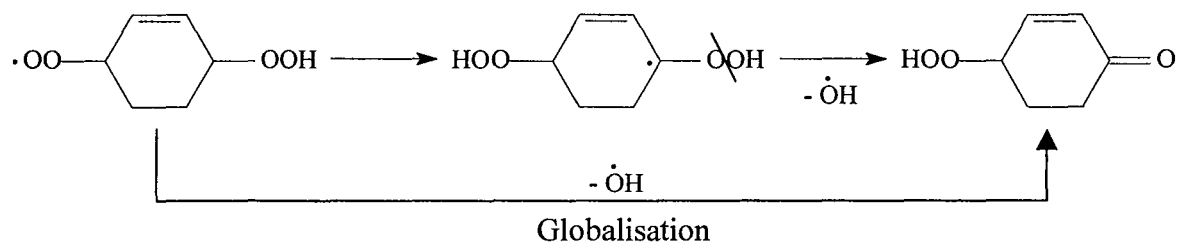
L'hexa-2,5-diénal peut également se former par la même réaction concertée à quatre centres mais se déroulant dans le sens inverse, comme détaillé dans le schéma ci-dessous :



On peut aussi envisager sa formation par β -scission de la liaison C-C située du côté du groupement peroxyde, puis par rupture de la liaison O-O, bien que cette voie soit plus difficile à basse température (Heyberger, 2002).

Expérimentalement, nous n'avons identifié que le 2,4-hexadiénal par spectrométrie de masse. Cependant, la bibliothèque de spectres du chromatographe ne disposait pas des spectres du 3,5-hexadiénal, ni du 2,5-hexadiénal. De plus, les fournisseurs de produits chimiques ne commercialisent pas ces isomères. En conséquence, nous ne pouvons affirmer avec certitude que le produit identifié est bien le 2,4-hexadiénal, d'autant que, bien que stabilisé par la conjugaison des doubles liaisons, sa formation par les voies décrites ci-dessus impliquerait un réarrangement interne avec transferts d'atome d'hydrogène.

Enfin, une dernière isomérisation du peroxy-cyclohexène, notée ④, peut conduire à deux époxy-cyclohexènes, à un radical oxygéné par une deuxième addition de dioxygène ainsi qu'au cyclohexa-1,3-diène et finalement au benzène par rupture de la liaison C–O. Les radicaux oxygénés, formés par une deuxième addition d'oxygène, vont réagir par isomérisation dans un premier temps puis par rupture de liaison O–O pour conduire à la formation de cétohydroperoxydes, qui constituent des agents de branchements, suivant le processus décrit ci-dessous. Ces cétohydroperoxydes se décomposent en produits de la base C₀-C₂ par la rupture de la liaison O–O suivie de β-scissions successives.



Parmi ces quatre voies d'isomérisation envisageables, les voies notées ③ et ④ sont nettement favorisées. En effet, l'isomérisation ③ se fait par passage par un cycle à six membres, ce qui implique une énergie de tension de cycle moindre et l'isomérisation ④ se fait par un cycle à sept membres, mais est favorisée par le fait que l'hydrogène arraché est en position allylique. Bien que ces voies soient minoritaires, la formation de benzène se trouve ainsi facilitée.

La figure E-14 représente les voies envisagées à partir du radical cyclohexényle alkyle, qui se forme par amorçage unimoléculaire, bimoléculaire ou par métathèse comme le radical allylique. Il est intéressant de remarquer que de nombreux produits formés à partir du radical cyclohexényle allylique sont également formés par le radical alkyle : le cyclohexa-1,3-diène et le benzène, mais aussi les hexadiénals et les époxycyclohexènes. Cette voie, passant par le radical alkyle, est cependant beaucoup moins importante que la précédente. A partir de ce radical, deux voies sont envisageables.

La première conduit au cyclohexa-1,3-diène par une β -scission par arrachage d'un atome d'hydrogène allylique, ou par une oxydation portant sur un des atomes d'hydrogène allyliques avec formation d'hydroperoxyde, puis aboutit au benzène. Cet enchaînement est facilité par la nature allylique des hydrogènes susceptibles d'être arrachés, c'est pourquoi nous n'avons pas écrit la formation de cyclohexa-1,4-diène qui nécessite l'arrachage d'hydrogènes alkyliques.

La deuxième voie conduit à un radical peroxy-cyclohexényle, isomère de celui obtenu avec le radical allylique du cyclohexène. Quatre isomérisations sont alors envisageables, mais deux seulement conduisent à des produits identifiés. La voie notée ① conduit à la formation de cyclohexèn-3-one. La voie notée ② conduit à un époxycyclohexène, un radical oxygéné qui donnera un cétohydroperoxyde suivant le processus détaillé plus haut et au cyclohexa-1,4-diène qui n'a pas été identifié. La voie notée ③ mène aux deux mêmes hexadiénals que cités précédemment par formation d'un éther cyclique instable ainsi qu'à un radical oxygéné qui donnera un cétohydroperoxyde. Enfin, la voie notée ④ conduit aux deux mêmes époxycyclohexènes que le radical allylique, à un radical oxygéné qui donnera un cétohydroperoxyde ainsi qu'au cyclohexa-1,3-diène par rupture de liaison C-O qui conduit au benzène. De plus, comme le radical cyclohexényle allylique, le radical alkyle peut réagir par dismutation avec un radical $ROO\cdot$ ou avec un radical $HO_2\cdot$ pour conduire au 3-cyclohexèn-1-ol ou à la 3-cyclohexèn-1-one qui n'ont pas été identifiés. Dans le cas du radical alkyle, ce sont les voies notées ③ et ④ qui sont les plus probables. L'isomérisation ③ passe par un cycle à six et conduit à un radical stabilisé par résonance ; l'isomérisation ④ arrache un hydrogène allylique. La formation de benzène se trouve à nouveau facilitée.

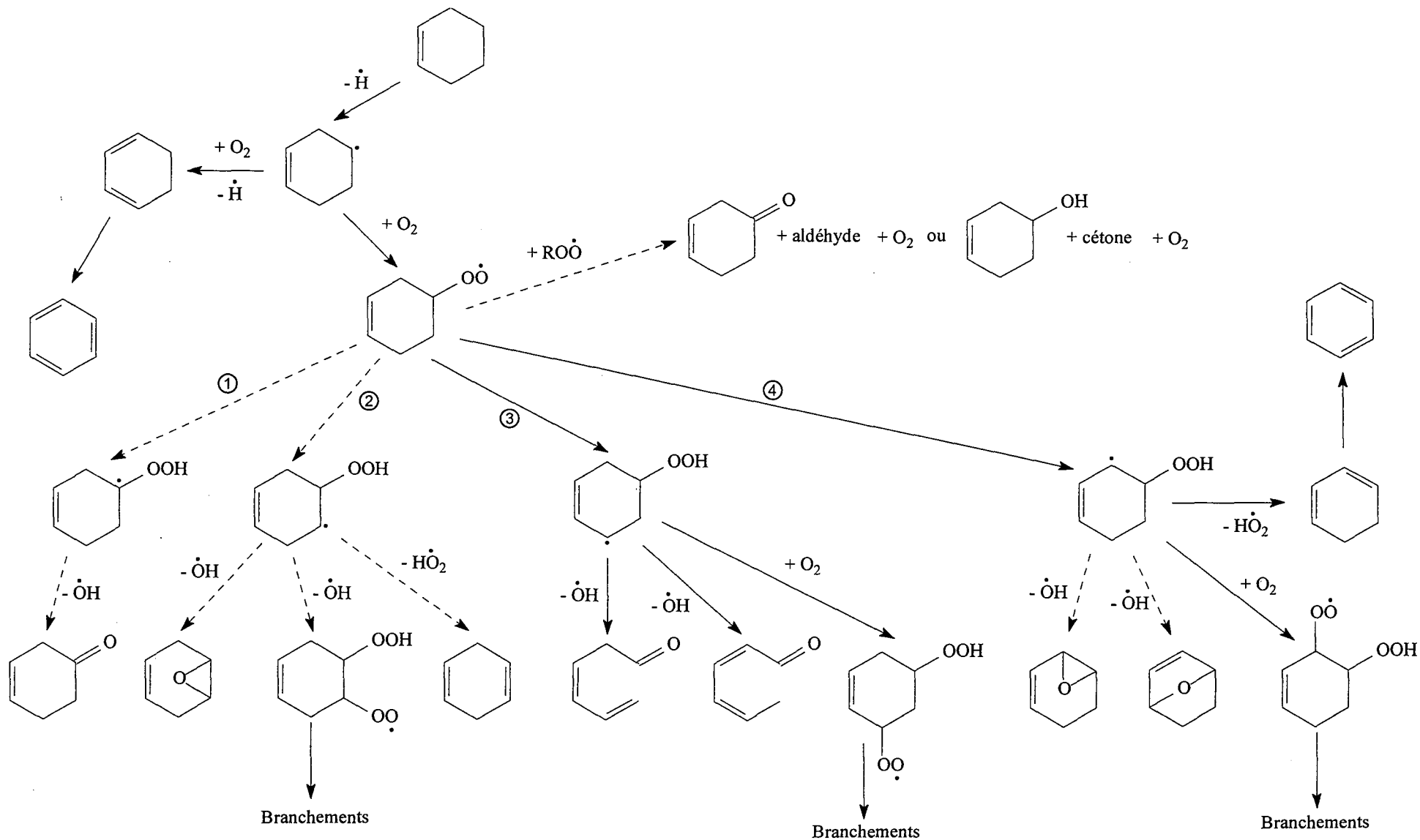


Figure E-14 : Schéma réactionnel simplifié de l'oxydation du cyclohexène à basse température à partir du radical cyclohexényle alkyle.

Enfin, le schéma de la figure E-15 présente les voies réactionnelles du cyclohexène par addition d'un radical hydroxyle ou d'un radical hydroperoxyde. Ces deux voies permettent d'expliquer la formation de produits oxygénés que nous avons identifiés ou quantifiés, comme le cyclohexanol, la cyclohexanone, le 7-oxabicyclo[4.1.0]heptane ou le 5-hexénal. Ces voies conduisent également à des radicaux oxygénés qui formeront des cétohydroxydes et cétohydroperoxydes suivant le processus décrit précédemment.

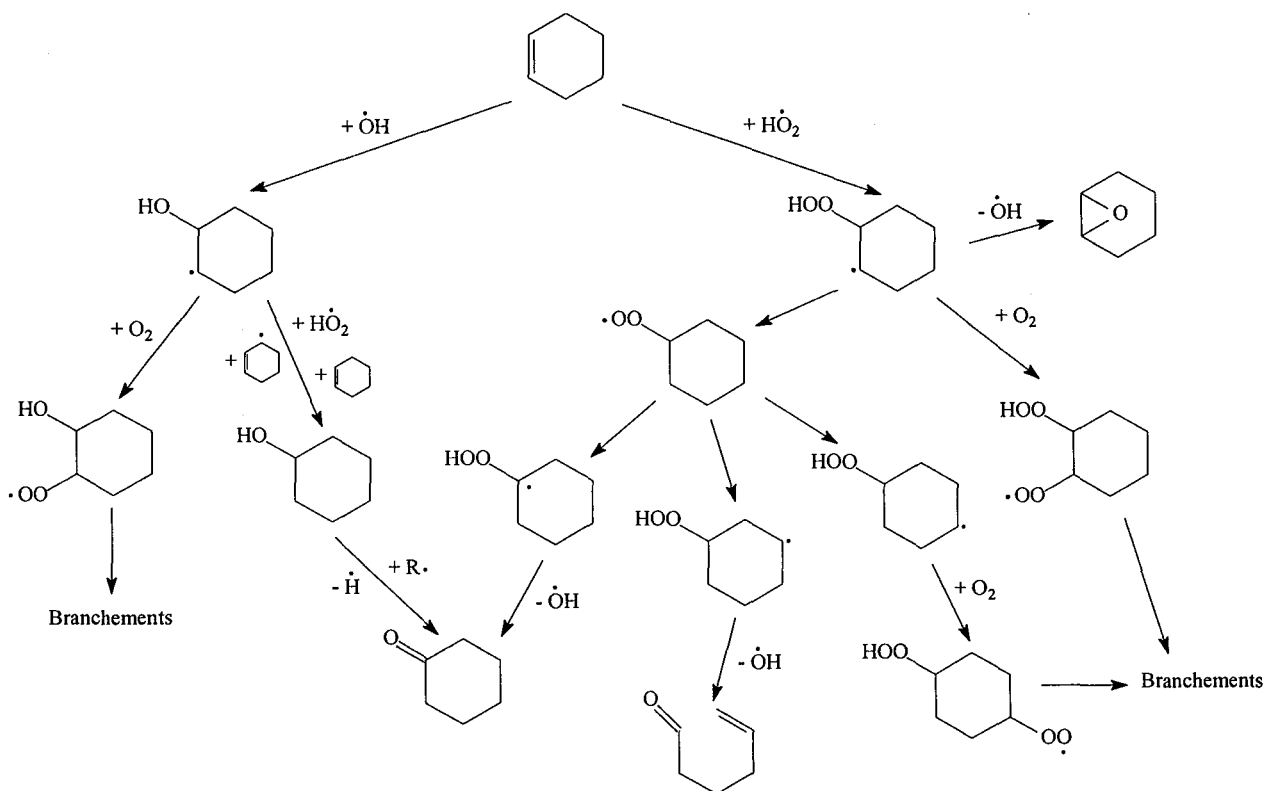


Figure E-15 : Schéma réactionnel simplifié de l'oxydation du cyclohexène à basse température par addition sur la double liaison.

Le radical hydroxycyclohexyle se forme par addition du radical hydroxyle sur la double liaison du cyclohexène. La formation du cyclohexanol est envisagée à partir du radical hydroxycyclohexyle par plusieurs voies. Par dismutation avec les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ et cyclohexényle allylique, le radical hydroxycyclohexyle conduit à la formation de cyclohexanol et de dioxigène ou de cyclohexa-1,3-diène. Par métathèse avec le cyclohexène, le radical hydroxycyclohexyle forme du cyclohexanol ainsi que des radicaux cyclohexényles allyliques. Le cyclohexanol réagit à son tour par métathèse pour mener à la cyclohexanone.

La formation de la cyclohexanone peut être envisagée par deux voies : soit à partir de l'hydroxycyclohexyle (voie proposée par *Mahajani et al.*, 1998) que l'on vient de voir, soit à partir de l'hydroperoxycyclohexyle. Cependant, la voie par l'hydroperoxycyclohexyle semble plus difficile du fait de l'isomérisation de ce radical en un radical peroxy. De plus, au vu des résultats expérimentaux, la formation de la cyclohexanone semble intimement liée au cyclohexanol : celui-ci est présent pour pratiquement chaque condition, alors que la cyclohexanone, lorsqu'elle est présente, suit les évolutions du cyclohexanol, avec une fraction molaire toujours inférieure.

L'addition du radical HO_2^* sur la double liaison du cyclohexène, conduit au radical hydroperoxycyclohexyle qui peut mener à l'époxycyclohexane par formation d'un éther bicyclique, à des réactions de branchements par une addition sur l'oxygène ou bien au 5-hexénal par deux isomérisations, suivies d'une rupture de liaison O–O et d'une β -scission. La voie conduisant au 5-hexénal est la plus favorisée car l'isomérisation passe par un cycle à six membres. Une fois de plus, la voie menant à la cyclohexanone semble difficile car elle passe par une isomérisation à quatre centres. Enfin, l'isomérisation du peroxy-cyclohexyle en hydroperoxycyclohexyle menant au radical oxygéné ne peut se faire que lorsque le radical peroxy-cyclohexyle adopte une conformation « bateau », ce qui rend cette voie plus difficile.

IV. Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, l'étude expérimentale de l'oxydation du cyclohexène à haute température (1000-1500 K) et basse température (700-750 K). Les délais d'auto-inflammation, mesurés en tube à onde de choc pour les hautes températures, ont été modélisés grâce au mécanisme décrit au chapitre C. Globalement, les simulations reproduisent correctement les points expérimentaux. De plus, les analyses de vitesse réalisées aux extrémités de ce domaine de température nous ont fourni des indications sur les principales voies de consommation de cyclohexène et sur ses produits majoritaires de dégradation. L'analyse de sensibilité nous a renseignés sur les réactions les plus influentes à haute température.

L'évolution des fractions molaires, mesurées à la sortie d'un réacteur parfaitement agité, n'a pas été modélisée dans le cadre de ce travail. Néanmoins, des voies de consommation du cyclohexène ont pu être écrites, à partir des radicaux cyclohexényle allylique et alkyle ainsi que les voies d'addition des radicaux hydroxyles et hydroperoxydes. Ces voies ne représentent pas une liste exhaustive des voies réactionnelles envisageables pour le cyclohexène mais tentent de reproduire la formation des principaux produits observés expérimentalement. Un effort tout particulier pourrait être fait dans l'avenir pour la détection et le dosage de produits oxygénés, dont l'importance apparaît clairement sur les différents schémas réactionnels, et pour l'explication la formation des produits lourds du liquide visqueux (cf. chap. B et annexe II), identifiés par GC-MS.

Conclusion et perspectives

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude expérimentale de l'oxydation du cyclohexène à haute température en tube à onde de choc. Les délais d'auto-inflammation de mélanges cyclohexène/oxygène/argon ont été mesurés pour des richesses $\phi = 0,5 ; 1$ et 2 , des concentrations de 1 et 2% en cyclohexène, des températures allant de 1000 à 1500 K et des pressions comprises entre 8 et 9 bars. Une étude de l'oxydation du cyclohexène à plus basse température a également été réalisée en réacteur parfaitement agité à pression atmosphérique. Nous avons mesuré l'évolution de la fraction molaire des produits stables de la réaction par chromatographie en phase gazeuse pour des mélanges cyclohexène/oxygène/hélium, pour des richesses $\phi = 1$ et 2 , des températures de 700 et 750 K et des fractions molaires d'entrée de cyclohexène de $0,015$ et $0,036$. Enfin, une grande partie de ce travail de thèse a été consacrée à la mise en place d'un montage expérimental de flamme laminaire de prémélange ainsi qu'à l'obtention de profils d'espèces stables par chromatographie en phase gazeuse dans une flamme de méthane/oxygène/argonensemencée d'allène. Les relevés de température et des mesures par fluorescence induite par laser du radical $\cdot\text{OH}$ ont aussi pu être obtenus dans le cadre de cette étude.

Parallèlement à ce travail expérimental, nous avons effectué une étude théorique comprenant la construction et la validation d'un mécanisme cinétique détaillé capable de reproduire l'oxydation du cyclohexène à haute température ainsi que l'amélioration et la validation du mécanisme d'oxydation de l'allène. La construction et l'amélioration de nos mécanismes se sont appuyées sur une analyse des constantes de vitesse proposées dans la littérature. Certaines de ces constantes ont pu être déterminées expérimentalement par différents auteurs, d'autres ont été corrélées à partir de calculs RRKM et *ab initio*. Cependant, il nous a été impossible de trouver toutes les données nécessaires dans la littérature et nous avons dû appliquer des analogies à partir de règles génériques portant sur des corrélations de type structure-réactivité, définies par Heyberger (2002). Les mécanismes construits ont été validés sur nos résultats expérimentaux en tube à onde de choc pour le cyclohexène et en flamme laminaire de prémélange pour le propadiène. Globalement, les résultats issus des simulations reproduisent de manière satisfaisante nos résultats expérimentaux, quel que soit le type de réacteur considéré. L'analyse des modèles a permis de connaître les voies réactionnelles prépondérantes en fonction de l'avancement de la réaction. Les paramètres les plus sensibles des modèles et les réactions qui déterminent le comportement global du système chimique étudié ont également pu être dégagés.

Notons que le travail relatif à l'étude expérimentale et théorique en tube à onde de choc de l'oxydation du cyclohexène a été publié dans *International Journal of Chemical Kinetics* en 2003 (vol. 35 (7), p. 273).

Néanmoins, un important travail reste à accomplir, concernant notamment le montage expérimental de la flamme laminaire. Le profil de concentration du radical $\cdot\text{OH}$, obtenu par fluorescence induite par laser, est, pour l'instant, relatif; un calibrage par spectroscopie d'absorption devra être envisagé afin d'obtenir des profils absolus. Il sera également intéressant d'éclaircir la diminution de cette concentration, semble-t-il trop forte, observée dans les gaz brûlés. De plus, afin de réaliser une étude paramétrique plus complète, il faudra faire varier la richesse de la flamme qui est un paramètre essentiel gouvernant la formation des suies. Une attention particulière devra être fournie afin d'améliorer la détection et la quantification du benzène et d'espèces aromatiques plus lourdes. Concernant le mécanisme réactionnel décrivant l'oxydation du propadiène, il sera intéressant de le valider sur d'autres réacteurs, pour différentes conditions de pression, de température, de dilution et de richesse.

Le réacteur parfaitement agité a fourni des résultats prometteurs sur l'oxydation du cyclohexène, suggérant que les précurseurs de suies pouvaient également se développer à basse température. Il serait intéressant de recueillir le liquide visqueux, observé à la sortie du réacteur, dans des conditions précises afin de réaliser une étude quantitative des espèces lourdes, oxygénées et fortement insaturées identifiées par spectrométrie de masse. De plus, un examen plus approfondi de l'influence de la température sur la conversion du cyclohexène pourrait révéler de manière plus nette l'existence d'un coefficient négatif de température à la transition entre les mécanismes de basse et de haute température. Enfin, le mécanisme d'oxydation du cyclohexène à basse température reste entièrement à écrire en se basant sur les schémas réactionnels présentés dans le chapitre E. A terme, le mécanisme complet, constitué des parties de haute et de basse température, devra être capable de reproduire les résultats expérimentaux obtenus tant sur le tube à onde de choc que sur le réacteur parfaitement agité ou la machine à compression rapide du PC2A de l'université de Lille.

Afin de mieux comprendre la formation des premiers cycles aromatiques et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), on pourra envisager l'étude d'autres molécules insaturées précurseurs de suies, formant des radicaux stabilisés par résonance comme le cyclopentadiène, le butadiène ou le propyne.

Références bibliographiques

- ADUSEI G.Y., BLUE A.S., FONTIJN A. (1996)
The O(³P) methylacetylene reaction over wide temperature and pressure ranges
J. Phys. Chem., **100**, 16921.
- ALEKSANDROV E.N., ARUTYUNOV V.S., KOZLOV S.N. (1980)
Study of the reaction of oxygen atoms with allene
Kinet. Catal., **21**, 1327.
- ALLARA D.L., SHAW R. (1980)
A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules
J. Phys. Chem. Ref. Data **9**, 3.
- ATKINSON R. (1986)
Estimations of OH radical rate constants from H-atom abstraction from C-H and O-H bonds over the temperature range 250-1000K
Int. J. Chem. Kinet., **18**, 555.
- AXELSSON 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 iso-octane
Proc. Combust. Inst., **21**, 783.
- BALDWIN R. R., WALKER R. W. (1981)
Elementary reactions in the oxidation of alkenes
Proc. Combust. Inst., **18**, 819.
- BALDWIN R.R., DEAN C.E., WALKER R.W. (1986)
Relative rate study of the addition of HO₂ radicals to C₂H₄ and C₃H₆
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **82**, 1445.
- BARBE P., BATTIN-LECLERC F., COME G. M. (1995)
Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K
J. Chem. Phys., **92**, 1666.
- BARNARD J.A., PARROT T.K. (1976)
Kinetics of the thermal unimolecular reactions of cyclohexene and 4-vinylcyclohexene behind reflected shock waves
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **72**, 2404.
- BARONE A.C., D'ALESSIO A., D'ANNA A. (2003)
Morphological characterization of the early process of soot formation by atomic force microscopy
Combust. Flame, **132** (1-2), 181.
- BASTIN, E., DELFAU J.L., REUILLON M., VOVELLE C., WARNATZ J. (1988)
Experimental and computational investigation of the structure of a sooting C₂H₂/O₂/Ar flame
Proc. Combust. Inst., **22**, 313.

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'INPL, Nancy.

BAULCH D.L., COBOS C.J., COX R.A., FRANK P., HAYMAN G., JUST TH., KERR J.A., MURRELLS T., PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W., WARNATZ J. (1994)

Evaluated kinetic data for combustion modeling. Supplement I

J. Phys. Chem. Ref. Data **23**, 847.

BELMEKKI N., GLAUDE P.A., DA COSTA I., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2002)

Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butyne, 2-butyne

Int. J. Chem. Kin., **34**, 172.

BELMEKKI N. (2001)

Etude de l'oxydation de composés insaturés en tube à onde de choc

Thèse de l'INPL, Nancy.

BENNER JR., B.A., GORDON G.E., WISE S.A. (1989)

Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: a roadway tunnel study

Environ. Sci. Technol., **23**, 1269.

BENSON S.W., SHAW R. (1967)

Kinetics and mechanism of the pyrolysis of 1,4-cyclohexadiene

Trans. Faraday Soc., **63**, 985.

BENSON S.W. (1976)

Thermochemical kinetics, 2nd Edition, Wiley, NY.

BENSON S.W., NANGIA P.S. (1979)

Some unresolved problems in oxidation and combustion

Accounts of Chemical Research, **12** (7), 223.

BITTNER J.D., HOWARD J.B. (1981)

Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame

Proc. Combust. Inst., **18**, 1105.

BJORSETH A., RAMDAHL T. (1985)

Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons: emission sources and recent progress in analytical chemistry

Bjorseth A., Ramdahl T. (Eds.), Marcel Dekker, New York, pp.1-20.

BLOCH-MICHEL V. (1995)

Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse

Thèse de l'INPL, Nancy.

- BOCKHORN H., FETTING F., WENZ H. (1983)
Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **87**, 1067.
- BOCKHORN H., FETTING F., HEDRICH A. (1986)
Investigation of particle inception in sooting premixed hydrocarbon oxygen low pressure flames
Proc. Combust. Inst., **21**, 1001.
- BONIG M., FELDERMANN C., JANDER H., LUERS B., RUDOLPH G., WAGNER H.G. (1990)
Soot formation in premixed C₂H₄ flat flames at elevated pressure
Proc. Combust. Inst., **23**, 1581.
- BONNE U., GREWER T., WAGNER H.G. (1960)
Messungen in der reaktionszone von wasserstoff – sauerstoff - und methan – sauerstoff - flammen
Z. Phys. Chem. Neue Folge, **26**, 93.
- BRADLEY D., MORLEY C. (1997)
Comprehensive chemical kinetics
Low temperature combustion and auto-ignition., **35**, M. J. Pilling Ed., Elsevier, Amsterdam.
- BRADLEY J.N. (1963)
Chemical applications of the shock tube
Meldola Medal Lecture.
- BROCARD J. C., BARONNET F., O'NEAL H. E. (1983)
Chemical kinetics of the oxidation of MTBE
Combust. Flame, **52**, 25.
- CASTALDI M.J., MARINOV N.M., MELIUS C.F., SENKAN S.M., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1996)
Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame
Proc. Combust. Inst., **26**, 693.
- CHEVALIER C., WARNATZ J., MELENK H. (1990)
Automatic generation of reaction mechanisms for the description of the oxidation of higher hydrocarbons
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **94**, 1362.
- COHEN N. (1996)
Revised groups additivity values for enthalpies of formation (at 298 K) of carbon-hydrogen and carbon-hydrogen-oxygen compounds
J. Phys. Chem. Ref. Data, **16**, 261.

- COLE J.A., BITTNER J.D., LONGWELL J.P., HOWARD J.B. (1984)
Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames
Combust. Flame, **56**, 51.
- COLLIN J., LOSSING F.P. (1957)
Ionization and dissociation of allene, propyne, 1-butyne, 1,2- and 1,3-butadienes by electron impact; the $C_3H_3^+$ ion
J. Am. Chem. Soc., **79**, 5848.
- COX R. A., COLE J. A. (1985)
Chemical aspects of auto-ignition of hydrocarbon-air mixtures
Combust. Flame, **60**, 109.
- CURRAN H., SIMMIE J.M., DAGAUT P., VOISIN D., CATHONNET M. (1996)
The ignition and oxidation of allene and propyne: experiments and kinetic modeling
Proc. Combust. Inst., **26**, 613.
- D'ALESSIO A., D'ANNA A., MINUTOLO P., SGRO L.A., VIOLI A. (2000)
On the relevance of surface growth in soot formation in premixed flames
Proc. Combust. Inst., **28**, 2547.
- DA COSTA I. (2001)
Etude de l'oxydation de composés aromatiques en réacteur parfaitement agité et en tube à de choc
Thèse de l'INPL, Nancy.
- DAGAUT P., CATHONNET M., ABOUSSI B., BOETTNER J. C. (1990)
Allene oxidation in a jet-stirred reactor: a kinetic modeling study
J. Chem. Phys., **87**, 1159.
- DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1991)
A kinetic modeling study of propene oxidation in JSR and flame
Comb. Sci. and Tech., **83**, 167.
- DAVID R., MATRAS D. (1973)
Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux
Can. J. Chem. Eng.,
- DEAN A.M., WESTMORELAND P.R. (1987)
Bimolecular QRRK analysis of methyl radical reactions
Int. J. Chem. Kinet., **19**, 207.
- DIEKE G.H., CROSSWHITE H.M. (1962)
The ultraviolet bands of OH fundamental
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer DATA , **2**, 97.
- DOBBINS R.A., FLETCHER R.A., CHANG H.C. (1998)
The evolution of soot precursor particles in a diffusion flame
Combust. Flame, **115** (3), 285.

- DOBE S., TURANYI T., IOGANSEN A.A., BERCES T. (1992)
Rate constants of the reactions of OH radicals with cyclopropane and cyclobutane
Int. J. Chem. Kinet., **24**, 191.
- DURANT J.L., BUSBY W.F., LAFLEUR A.L., PENMAN B.W., CRESPI C.L. (1996)
Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols
Mutat. Res., **371**, 123.
- EL-BAKALI A., DELFAU J.L., AKRICH R., VOVELLE C. (1997)
Measurement of soot volume fraction and gaseous species concentrations in premixed n-heptane and iso-octane
J. Chim. Phys., **94**, 1659.
- FISH A. (1968a)
The cool flames of hydrocarbons
Angew. Chem. Int. Edit. **7**, n°1, 45.
- FISH A. (1968b)
Oxidation of organic compounds, vol. 2
Advances in chemistry Series, **76**, 883.
- FOURNET R., BAUGE J. C., BATTIN-LECLERC F. (1999)
Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene
Int. J. Chem. Kinet., **31**, 561.
- FRENKLACH M., CLARY D.W., GARDINER W.C., STEIN S.E. (1984)
Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene
Proc. Combust. Inst., **20**, 887.
- FRENKLACH M., CLARY D.W., GARDINER W.C., STEIN S.E. (1986)
Effect of fuel structure on pathways to soot
Proc. Combust. Inst., **21**, 1067.
- FRENKLACH M., WANG H. (1990)
Detailed modeling of soot particle nucleation and growth
Proc. Combust. Inst., **23**, 1559.
- FRISTROM R.M. (1974)
Probe measurements in laminar combustion systems
Fire Research Abstracts and Reviews, **16**, 109.
- GASNOT L. (1995)
Application du couplage de la fluorescence induite par laser et de la chromatographie à l'étude de la formation de NO dans des flammes basse pression méthane/air
Thèse de l'Université de Lille I.

- GLAUDE P.A., WARTH V., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI G., CÔME G.M. (1998)
Modeling of the oxidation of n-octane and n-decane using an automatic generation of mechanisms.
Int. J. Chem. Kinet., **30**, 949.
- GLAUDE P. A. (1999)
Construction automatique et validation de modèles cinétiques de combustion d'alcanes et d'éthers
Thèse de l'INPL, Nancy.
- GOLOVITCHEV V.I., CHOMIAK J. (2000)
Comprehensive chemical mechanism of soot formation and oxidation for Diesel spray combustion modeling
Communication orale - Italian Sect. Comb. Inst. Meet.
- GUIBET J. C. (1997)
Carburants et moteurs
Technip, Publication de l'Institut Français du Pétrole, Paris.
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS
68th edition (1987-1988) - CRC Press.
- HARRIS S.J., WEINER A.M. (1983)
Surface growth of soot particles in premixed ethylene/air flames
Comb. Sci. Tech. **31**, 155.
- HARRIS S.J., WEINER A.M. (1984)
Some constraints in soot particle inception in premixed ethylene flames
Proc. Combust. Inst., **20**, 969.
- HARRIS S.J., WEINER A.M. (1988)
Formation of aromatic molecules in a sooting ethylene flame
Combust. Flame, **72**, 91.
- HERBRECHTSMEIER P., WAGNER H.G. (1972)
Reaktion von O(³P)-Atomen mit Allen
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **76**, 517.
- HEYBERGER B. (2002)
Mécanismes de combustion d'alcanes, d'alcènes et de cyclanes : contribution au développement du système EXGAS
Thèse de l'INPL, Nancy.
- HEYBERGER B., BELMEKKI N., CONRAUD V., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2002)
Oxidation of small alkenes at high temperature
Int. J. Chem. Kin., **34**, 666.

- HIDAKA Y. (1984)
Decyclization of cyclohexene in shock waves
Chem. Phys. Letters, **111**, 1-2, 181.
- HIDAKA Y., OKI T. (1987)
Isomerization of cyclopropane to propylene in shock wave
Chem. Phys. Letters, **141**, 3, 212.
- HIDAKA Y., NAKAMURA T., MIYANCHI A., SHIRAITSI T., KAWANO H. (1989)
Thermal decomposition of propyne and allene in shock waves
Int. J. Chem. Kinet., **21**, 643.
- HIDAKA Y., NAKAMURA T., MIYANCHI A., SHIRAITSI T., KAWANO H. (1996)
Shock tube and modeling study of 1,3-butadiene pyrolysis
Int. J. Chem. Kinet., **28**, 137.
- HINDMARSH A.C. (1980)
LSODE and LSODI, two new initial value differential equation solver
ACM SIGNUM Newsletters, vol. **15**, n°4.
- HONJOU N., PACANSKY J., YOSHIMINE M. (1984)
The C₃H₄ surface
J. Am. Chem. Soc., **106**, 5361.
- INAL F., SENKAN S.M. (2002)
Effects of equivalence ratio on species and soot concentrations in premixed n-heptane flames
Combust. Flame, **131**, 16.
- INGHAM T., WALKER R. W., WOOLFORD R. E. (1994)
Kinetic parameters for the initiation reaction $RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$
Proc. Combust. Inst., **25**, 767.
- KAKUMOTO T., USHIROGOUCHI T., SAITO K., IMAMURA A. (1987)
Isomerization of allene \rightleftharpoons propyne in shock waves and ab initio calculations
J. Phys. Chem., **91**, 183.
- KARNI M., OREF I., BARZILAI-GILBOA S., LIFSHITZ A. (1988)
Isomerization of cyclopropene to allene and propyne at elevated temperatures. Experimental, ab initio, and model calculations
J. Phys. Chem., **92**, 6924.
- KEE R. J., RUPLEY F. M., MILLER J. A. (1993)
Chemkin II. A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics
Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B.
- KENT J.H. (1970)
A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples
Combust. Flame, **14**, 279.

- KIEFER J.H., SHAH J.N. (1987)
Unimolecular dissociation of cyclohexene at extremely high temperatures: behavior of the energy-transfer collision efficiency
J. Phys. Chem., **91**, 3024.
- KIEFER J.H., MUDIPALLI P.S., SIDHU S.S., KERN R.D., JURSIĆ B.S., KIE K., CHEN H. (1997)
Unimolecular dissociation in allene and propyne: the effect of isomerization on the low-pressure rate
J. Phys. Chem., **101**, 4057.
- KUCHLER L. (1939)
Homogenous thermal decomposition of some cyclic hydrocarbons
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **35**, 874.
- LEMAIRE O., RIBAUCCOUR M., CARLIER M., MINETTI R. (2001)
The production of benzene in the low-temperature oxidation of cyclohexane, cyclohexene, and cyclohexa-1,3-diene
Combust. Flame, **127**, 1971.
- LEMAIRE O. (2001)
Etude expérimentale et par modélisation de la cinétique d'oxydation et d'auto-inflammation à haute pression d'hydrocarbures alicycliques
Thèse de l'Université de Lille I.
- LEUNG K.M., LINDSTEDT R.P. (1995)
Detailed kinetic modeling of C₁-C₃ alkane diffusion flames
Combust. Flame, **102**, 129.
- LEWIS D.K., BERGMANN J., MANJONEY R., PADDOCK R., KAIRA B.L. (1984)
Rates of reactions of cyclopropane, cyclobutane, cyclopentene, and cyclohexene in the presence of boron trichloride
J. Phys. Chem., **88**, 4112.
- LIFSHITZ A., FRENKLACH M., BURCAT A. (1975)
The structural isomerization allene \rightleftharpoons propyne. Studies with a single pulse shock tube
J. Phys. Chem., **79**, 12, 1148.
- LIFSHITZ A., FRENKLACH M., BURCAT A. (1976)
Pyrolysis of allene and propyne behind reflected shocks
J. Phys. Chem., **80**, 22, 2437.
- LINDSTEDT R. P., SKEVIS G. (1996)
Benzene formation chemistry in premixed 1,3butadiene flames
Proc. Combust. Inst., **27**, 703.
- MAHAJANI S.M., SHARMA M.M., SRIDHAR T. (1998)
Uncatalysed oxidation of cyclohexene
Chem. Eng. Sci., **54**, 3967.

- MARINOV N.M., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., CASTALDI M.J., SENKAN S.M. (1996)
Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames
Comb. Sci. Tech. **116-117**, 211.
- MARINOV N., CASTALDI M.J., MELIUS C.F., TSANG W. (1997)
Aromatic and polycyclic hydrocarbon formation in a premixed propane flame
Comb. Sci. Tech., **128**, 295.
- MARSHALL R.M., PURNELL H., SHEPPARD A. (1986)
Reaction of hydrogen atoms with cyclopropane in the temperature range 358-550 K
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **82**, 929.
- MASCLET P., MOUVRIER G., NIKOLAOU K. (1986)
Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons
Atmos. Environ., **20**, 439.
- MATRAS D., VILLERMAUX J. (1973)
Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides
Chem. Eng. Sci., **28**, 129.
- MAUSS F., BOCKHORN H. (1995)
Soot formation in premixed hydrocarbon flames: predict of temperature and pressure dependence
Z. Phys. Chem., **188**, 45.
- MEBEL A.M., DIAU E.W.G., LIN M.C., MOROKUMA K. (1996)
Ab initio and RRKM calculations for multichannel rate constants of the $C_2H_3 + O_2$ reaction
J. Am. Chem. Soc., **118**, 9759.
- MELIUS C.F., COLVIN M.E., MARINOV N.M., PITZ W.J., SENKAN S.M. (1996)
Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C_5H_5 cyclopentadienyl moiety
Proc. Combust. Inst., **26**, 685.
- MERCIER X. (2000)
Mesure de concentrations absolues d'espèces réactives minoritaires dans les flammes par la technique d'absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)
Thèse de l'Université de Lille I.
- MEREDITH B., COLKET M.B. (1986)
The pyrolysis of acetylene and vinylacetylene in a single-pulse shock tube
Proc. Combust. Inst., **21**, 851.

Références bibliographiques

- MILLER R. E., MELIUS C. F. (1992)
Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels
Combust. Flame, **91**, 21.
- MILLER J.A., VOLPONI J.V., PAUWELS J.F. (1996)
The effect of allene addition on the structure of a rich C₂H₂/O₂/Ar flame
Combust. Flame, **105**, 451.
- 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. Phys. Chem., **92**, 1154.
- NEWITT D.M., THORNES L.S. (1937)
J. Chem. Soc., 1649.
- NIST (National Institute of Standard and Technology) Chemical Kinetic Database (1993)
NSRDS-NBS 73, 1, 2, Ed. Westley F., Herron J. T., Cvetanovic R. J., Hampson R. F., Gallard W. G.
- ORCHARD S.W., THRUSH B.A. (1974)
Photochemical studies of unimolecular processes. VI. The unimolecular reactions of C₆H₈ isomers and the interpretation of their photolyses
Proc. R. Soc. Lond., **337**, 257.
- PAUWELS J.F., VOLPONI J.V., MILLER J.A. (1995)
The oxidation of allene in a low-pressure H₂/O₂/Ar-C₃H₄ flame
Comb. Sci. Tech. **110-111**, 249.
- PEDLEY J. B., AYLANCE J. (1977)
A computer analysed Thermochemical Data : Organic and organometallic compounds
University of Sussex, Brighton, England.
- PERRIN D., RICHARD C., MARTIN R. (1988)
H₂S-promoted thermal isomerization of cis-2-pentene to 1-pentene and trans-2-pentene around 800 K
Int. J. Chem. Kinet., **20**, 621.
- PILLING M.J. (1997)
Low-temperature combustion and auto-ignition
Comprehensive Chemical Kinetics, **35**, 83, Elsevier, New York.
- 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**, 831.

- PITZ W.J. (2003)
Chemical kinetic modeling of hydrocarbon and oxygenated-hydrocarbon fuels in internal combustion engines
Communication privée – Séminaire du DCPR.
- POLLARD R.T. (1977)
Hydrocarbons in Comprehensive chemical kinetics
Gas-phase combustion p.249, vol.17
(C.H. Bamford et C.F.H. Tippers Eds), Elsevier, New-York.
- RADHAKRISHNAN K., BURCAT A. (1987)
Kinetics of the ignition of fuels in artificial air mixtures. II: Oxydation of propyne
Comb. Sci. and Tech., **54**, 85.
- RESLER E. L., LIN S. C., KANTROWITZ A. (1952)
The production of high temperature gases in shock tubes
J. Appl. Phys., **23**, 1390.
- RIBAUCCOUR M., LEMAIRE O., MINETTI R. (2002)
Low temperature oxidation and auto-ignition of cyclohexene: a modeling study
Proc. Combust. Inst., **29**, 1303.
- RICHTER H., GRIECO W.J., HOWARD J.B. (1999)
Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes in premixed benzene flames
Combust. Flame, **119** (1-2), 1.
- ROESLER J.F., AUPHAN DE TESSAN M. (2000)
Aromatics and soot growth enhancement by methane addition to fuel-rich n-heptane combustion in a flow reactor
Comb. Sci. Tech., **161**, 245.
- ROWLEY D., STEINER H. (1951)
Kinetics of diene reactions at high temperatures
Disc. Faraday Soc., **10**, 198.
- SANOGO O. (1993)
Etude expérimentale et modélisation de la structure de flammes : application à la recherche de substituts aux halons
Thèse de l'université d'Orléans.
- SENKAN ., CASTALDI . (1996)
Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in methane combustion: comparative new results from premixed flames
Combust. Flame, **107**, 141.
- SHAFIKOV N.Y., DENISOVA L.N., DENISOV E.T. (1975)
Free-radical formation in the RH + O₂ system v. n-heptane, toluene, and cyclohexene
Kinet. Catal., **16**, 754.

- SMITH S.R., GORDON A.S. (1961)
A study of pyrolysis of cyclohexene
J. Phys. Chem. A., **101**, 8296.
- STARK M.S. (1997).
Epoxidation of alkenes by peroxy radicals in the gas phase : structure-activity relationships.
J. Phys. Chem., **65**, 1124.
- STEIN S.E., WALKER J.A., SURYAN M.M., FAHR A. (1990)
A new path to benzene in flame
Proc. Combust. Inst., **23**, 85.
- STOTHARD N.D., WALKER R.W. (1992)
Oxidation chemistry of propene in the auto-ignition region: Arrhenius parameters for the allyl + O₂ reaction pathways and kinetics data for initiation reactions
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **88**, 2621.
- TAKAHASHI F., BONNI J., GLASSMAN I. (1984)
East. States Sect. Comb. Inst. Meet., Paper n°98.
- TOUCHARD S. (2002)
Simulation de l'influence de la formulation des carburants sur la formation des polluants
Rapport d'avancement. contrat de recherche PSA/Peugeot-Citroën/Total raffinage distribution/ADEME/CNRS/DCPR/PC2A/LCSR.
- TROE J. (1974)
Fall-off curves of unimolecular reaction
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **78**, 478.
- TSANG W. (1965)
Decyclization of cyclohexene, 4-methylcyclohexene, and 4-vinylcyclohexene in a single-pulse shock tube
J. Chem. Phys., **42**, 1805.
- TSANG W. (1970)
Comparative rate single-pulse shock tube studies on the thermal decomposition of cyclohexene, 2,2,3-trimethylbutane, isopropyl bromide, and ethylcyclobutane
Int. J. Chem. Kinet., **2**, 311.
- TSANG W., HAMPSON R.F. (1986)
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds
J. Phys. Chem. Ref. Data, **15**, 1087.
- TSANG W. (1991)
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 5: propene
J. Phys. Chem. Ref. Data **20**, 221.

- UCHIYAMA M., TOMIOKA T., AMANO A. (1964)
Thermal decomposition of cyclohexene
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **68**, 1878.
- VIOLI A., D'ANNA A., D'ALESSIO A., ASTARITA M., VAGLIECO B.M. (2000)
Experimental and modeling study of particulate formation in high-pressure Diesel-like conditions
Proc. Comb. Inst., **28**, 1241.
- VIOLI A., SAROFIM A.F., TRUONG T.N. (2001)
Quantum mechanical study of molecular weight growth process by combination of aromatic molecules
Combust. Flame, **126** (1/2), 1506.
- VIOLI A., KUBOTA A., TRUONG T.N., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., SAROFIM A.F. (2002)
A fully integrated kinetic Monte Carlo / molecular dynamics approach for the simulation of soot precursor growth
Proc. Combust. Inst., **29**, 2343.
- WALKER R. W., MORLEY C (1997)
Basic chemistry of combustion
Low-temperature combustion and auto-ignition, M. J. Pilling Ed. **35**, 1.
- WANG H., FRENKLACH M. (1997)
A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames
Combust. Flame, **110**, 173.
- WARNATZ J. (1983)
Hydrocarbon oxidation at high temperature
Ber. Bunsenges. Phys. Chemie, **87**, 1008.
- WARTH V., BATTIN-LECLERC F., FOURNET R., GLAUDE P.A., CÔME G.M., SCACCHI G., (2000)
Computer based generation of reactions mechanisms for gas-phase oxidation
Comp. Chem., **24**, 541.
- WESTBROOK C.K., PITZ W.J. (1987)
Proceedings of the 2nd workshop on modeling of chemical reaction systems
Ed. J. Warnatz and W. Jager, Springer Verlag, Heidelberg, 39.
- WESTMORELAND P.R., HOWARD J.B., LONGWELL J.P. (1986)
Tests of published mechanisms by comparison with measured laminar flame structure in fuel-rich acetylene combustion
Proc. Combust. Inst., **21**, 773.

Références bibliographiques

- WESTMORELAND P.R., DEAN A.M., HOWARD J.B., LONGWELL J.P. (1989)
Propene oxidation at low and intermediate temperatures: a detailed chemical kinetic study
Combust. Flame, **77**, 145.
- WU C.H., KERN R.D. (1987)
Shock-tube study of allene pyrolysis
J. Phys. Chem. **91**, 6291.
- YAZICIOGLU A.G., MEGARIDIS C.M., CAMPBELL A., LEE K.O., MUN YOUNG CHOI (2001)
Measurement of fractal properties of soot agglomerates in laminar coflow diffusion flames using thermophoretic sampling in conjunction with transmission electron microscopy and image processing
Comb. Sci. Tech., **171**, 71.

Annexes

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 :

$$\rho_1 u_1 = \rho_0 u_0 \quad (1)$$

$$P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_0 + \rho_0 u_0^2 \quad (2)$$

$$h_1 + \frac{1}{2} u_1^2 = h_0 + \frac{1}{2} u_0^2 \quad (3)$$

où ρ , P , h et u désignent respectivement la masse volumique, la pression, l'enthalpie par unité de masse 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_1^2 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 $P = \rho RT$:

$$h_1 - h_0 = \frac{R}{2}(\rho_1 T_1 - \rho_0 T_0) \left(\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (4)$$

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 est 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 (\mathcal{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 :

$$\mathcal{M}_0 = \frac{u_0}{a_0} \quad \text{avec} \quad a = \sqrt{\gamma RT}$$

On obtient alors les paramètres de l'onde incidente :

$$\rho_{10} = \frac{\rho_1}{\rho_0} = \frac{(\gamma + 1)\mathcal{M}_0^2}{(\gamma - 1)\mathcal{M}_0^2 + 2} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{2\gamma\mathcal{M}_0^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1}$$

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 (\mathcal{M}_{inc}) et la température du mélange derrière l'onde incidente (T_{inc}) :

$$\mathcal{M}_{inc} = \frac{V_{inc}}{\sqrt{\frac{1000\gamma RT_{init}}{M_{moy}}}}$$

avec : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ (dépend de la température)

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

M_{moy} , la masse molaire moyenne du mélange étudié

T_{init} , la température du mélange gazeux à l'état initial (298 K).

$$T_{inc} = \frac{T_{init} [2\gamma \mathcal{M}_{inc}^2 - (\gamma - 1)] [(\gamma - 1) \mathcal{M}_{inc}^2 + 2]}{\mathcal{M}_{inc}^2 (\gamma + 1)^2}$$

Une boucle sur T_{inc} permet ensuite d'obtenir une valeur calculée de la vitesse de l'onde 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 mélange 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 ($\mathcal{M}_{inc.calc}$) permet, quant à lui, de connaître la pression derrière l'onde de choc incidente ($P_{inc.calc}$) :

$$\mathcal{M}_{inc.calc} = \frac{V_{inc.calc}}{\sqrt{\frac{1000\gamma RT_{init}}{M_{moy}}}}$$

$$P_{\text{inc.calc}} = \frac{P_{\text{init}} [2\gamma \mathcal{M}_{\text{inc}}^2 - (\gamma - 1)]}{(\gamma + 1)}$$

II.2. Calcul des paramètres du choc réfléchi

La température derrière l'onde de choc réfléchie ($T_{\text{réfl}}$) est estimée à partir de l'hypothèse suivante : $T_{\text{réfl}} = 2T_{\text{inc}}$. Comme précédemment, une boucle sur $T_{\text{réfl}}$ permet de calculer successivement ρ_{41} (rapport des densités du mélange choqué derrière les ondes réfléchie et incidente) et $V_{\text{réfl}}$ (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 ($V_{\text{réfl,err}}$) :

$$|V_{\text{réfl,err}}| = \sqrt{R \left(\frac{1000}{M_{\text{moy}}} \right) (\rho_{41} T_{\text{réfl}} - T_{\text{inc}}) \left(\frac{\rho_{41} - 1}{\rho_{41}} \right) - \frac{V_{\text{inc.calc}} (\rho_{10} - 1)}{\rho_{10}}} < 0,001$$

La température $T_{\text{réfl}}$ obtenue permet de calculer la pression derrière l'onde de choc réfléchie ($P_{\text{réfl.calc}}$) :

$$P_{\text{réfl.calc}} = \frac{P_{\text{init}} \rho_{10} \rho_{41} T_{\text{réfl}}}{T_{\text{init}}}$$

Description du matériel

I. Analyses chromatographiques

Les analyses présentées dans ce mémoire ont été réalisées à l'aide des appareils décrits dans les tableaux II-1, II-2, II-3 et II-4 :

Appareil utilisé	Type de détecteur	Type de colonne	Température du four	Température du détecteur	Gaz vecteur
Hewlett Packard 5890 series II	catharomètre TCD	carbosphère 80-100 mesh 2m	35°C→80°C	250°C	H ₂

Tableau II-1 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité. Conditions d'analyse en chromatographie en phase gazeuse pour la séparation et la quantification de O₂, CO, CO₂.

Appareil utilisé	Type de détecteur	Type de colonne	Température du four	Température du détecteur	Température de l'injecteur	Gaz vecteur
Stang ST200	ionisation de flamme FID	PONA HP 50m×0,2mm×0,5µm phase méthylsilicone	50°C→200°C	250°C	200°C	N ₂

Tableau II-2 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité. Conditions d'analyse en chromatographie en phase gazeuse pour la séparation et la quantification des produits en C₅ et C₆.

Appareil utilisé	Type de détecteur	Type de colonne	Température du four	Température du détecteur	Gaz vecteur
Shimadzu GC-14A	ionisation de flamme FID	30 % squalane sur chromosorb P 60-80 Mesh 8m Øext. 6mm Øint. 4mm	80°C	250°C	N ₂

Tableau II-3 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité. Conditions d'analyse en chromatographie en phase gazeuse pour la séparation et la quantification des produits de C₁ à C₅.

Annexe II

Appareil utilisé	Type de détecteur	Type de colonne	Température du four	Température du détecteur	Gaz vecteur
Shimadzu GC-Mini3	ionisation de flamme FID	carbosphère 60-80 mesh 1,2m	150°C	200°C	N ₂

Tableau II-4 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité. Conditions d'analyse en chromatographie en phase gazeuse pour la séparation et la quantification des produits en C₂.

II. Temps de rétention des espèces détectées

Le tableau II-5 présente les temps de rétention pour les produits analysés dans les conditions décrites ci-avant :

Composés	Temps de rétention			
	Colonne squalane	Colonne carbosphère (80-100 mesh)	Colonne carbosphère (60-80 mesh)	Colonne PONA
CH ₄	4,07			
C ₃ H ₆	6,83			
1,3-C ₄ H ₆	11,66			
trans-C ₄ H ₈	13,05			
cis-C ₄ H ₈	14,11			
1,4-C ₅ H ₈	19,35			
O ₂		1,87		
CO		2,52		
CO ₂		10,57		
C ₂ H ₂			3,48	
C ₂ H ₄			5,02	
C ₂ H ₆			6,58	
c-C ₃ H ₈				6,89
C ₆ H ₆				9,04
1,3-C ₆ H ₈				9,36
C ₆ H ₁₀				9,74
c-C ₆ H ₁₀ O				15,32
p-xylène				15,93
C ₆ H ₁₀ OH				16,03
C ₆ H ₁₀ O				16,22

Tableau II-5 : Temps de rétention des espèces selon le type de colonne de séparation.

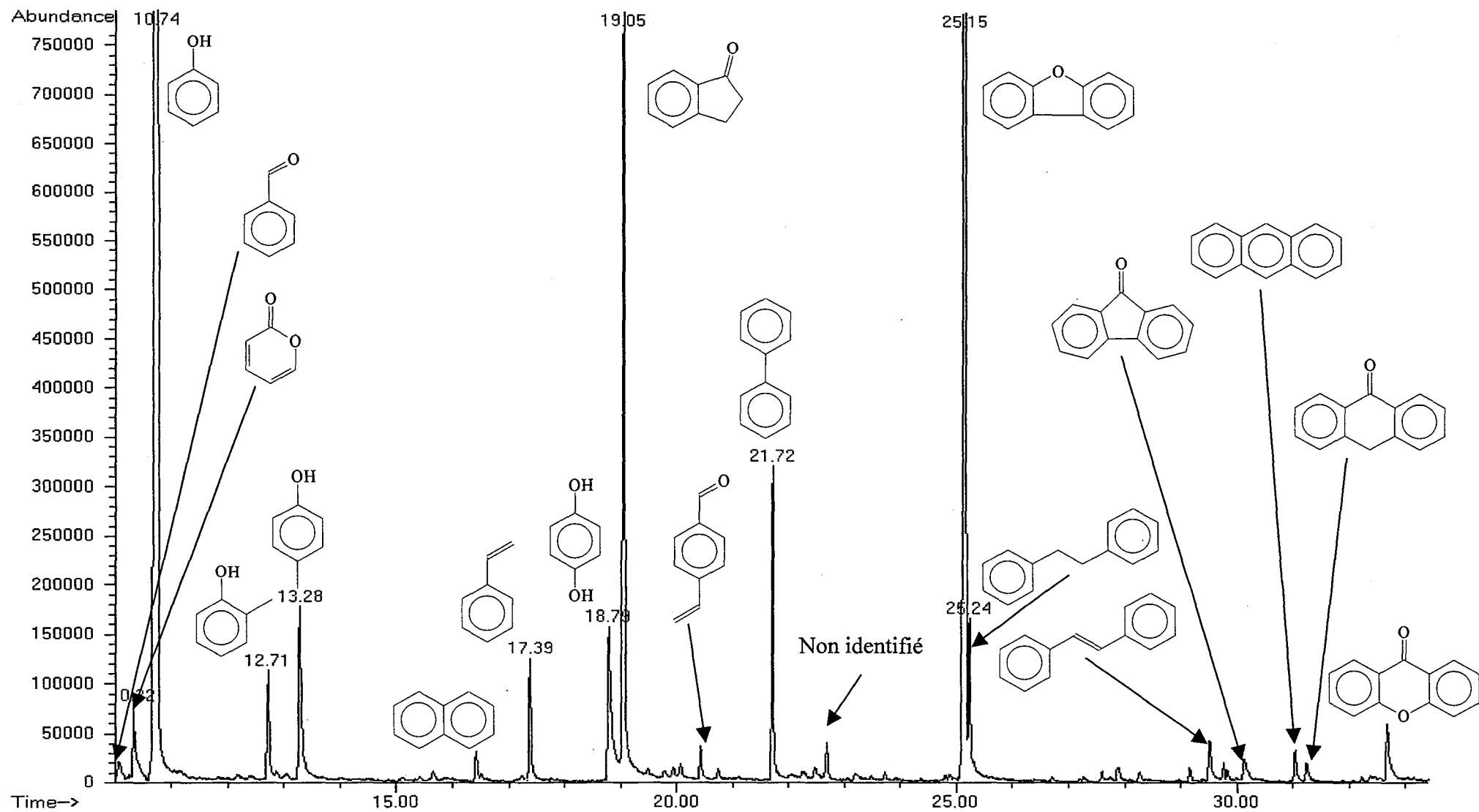
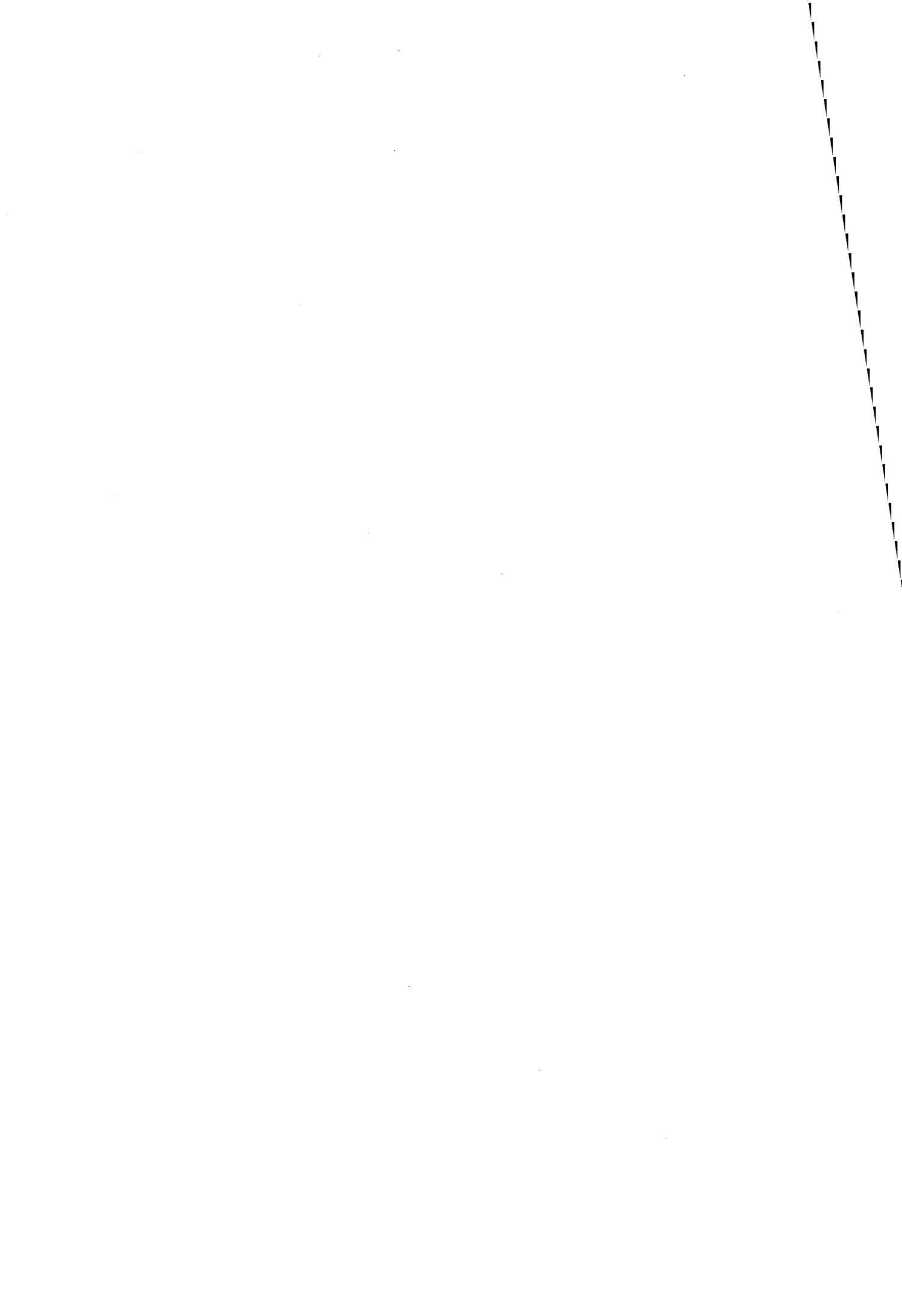


Figure II-1 : Chromatographe du liquide visqueux recueilli à la sortie du réacteur parfaitement. Réalisé par GC-MS avec une colonne HP DB5 (diphényldiméthylpolysiloxane) (50 m ; 0,25 mm ; 0,12 µm).



Résultats expérimentaux

I. Résultats expérimentaux de l'oxydation du cyclohexène

I.1. En réacteur parfaitement agité

Composés	Temps de passage (s)						
	1,5	2	3	4	5	6	7
Fractions molaires							
Colonne squalanne							
CH ₄	6,77.10 ⁻⁷	1,15.10 ⁻⁶		1,03.10 ⁻⁵	2,08.10 ⁻⁵	2,89.10 ⁻⁵	3,45.10 ⁻⁵
C ₃ H ₆	2,28.10 ⁻⁶	4,35.10 ⁻⁶	7,15.10 ⁻⁶	7,80.10 ⁻⁵	1,46.10 ⁻⁴	1,89.10 ⁻⁴	2,13.10 ⁻⁴
1,3-C ₄ H ₆	9,26.10 ⁻⁷	1,65.10 ⁻⁶	3,47.10 ⁻⁶	5,11.10 ⁻⁵	9,14.10 ⁻⁵	1,22.10 ⁻⁴	1,23.10 ⁻⁴
trans-C ₄ H ₈	0	0	2,32.10 ⁻⁷	1,43.10 ⁻⁶	4,73.10 ⁻⁶	6,24.10 ⁻⁶	6,88.10 ⁻⁶
cis-C ₄ H ₈	0	0	1,16.10 ⁻⁷	9,41.10 ⁻⁷		2,00.10 ⁻⁶	1,31.10 ⁻⁶
1,4-C ₅ H ₈	0	6,95.10 ⁻⁷	1,62.10 ⁻⁶	1,14.10 ⁻⁵	2,00.10 ⁻⁵	2,49.10 ⁻⁵	2,74.10 ⁻⁵
Colonne carbosphère (60 - 80)							
C ₂ H ₂	1,99.10 ⁻⁷	3,97.10 ⁻⁷	9,93.10 ⁻⁷	4,06.10 ⁻⁶	8,20.10 ⁻⁶	9,97.10 ⁻⁶	1,16.10 ⁻⁵
C ₂ H ₄	3,42.10 ⁻⁵	5,72.10 ⁻⁵	1,17.10 ⁻⁴	5,15.10 ⁻⁴	8,48.10 ⁻⁴	9,33.10 ⁻⁴	1,12.10 ⁻³
C ₂ H ₆	0	0	0	1,97.10 ⁻⁷	1,97.10 ⁻⁷	2,96.10 ⁻⁷	3,95.10 ⁻⁷
Colonne carbosphère (80 - 100)							
O ₂	1,24.10 ⁻¹	1,24.10 ⁻¹	1,13.10 ⁻¹	1,16.10 ⁻¹		1,10.10 ⁻¹	1,04.10 ⁻¹
CO	0	0	0	1,27.10 ⁻³	1,90.10 ⁻³	6,23.10 ⁻³	7,19.10 ⁻³
CO ₂	0	0	1,27.10 ⁻⁴	5,69.10 ⁻⁴	1,01.10 ⁻³	1,36.10 ⁻³	1,50.10 ⁻³
Colonne PONA							
C ₆ H ₁₀	1,67.10 ⁻²	1,41.10 ⁻²	1,14.10 ⁻²	1,01.10 ⁻²	8,50.10 ⁻³	8,00.10 ⁻³	7,16.10 ⁻³
1,3-C ₆ H ₈	1,96.10 ⁻⁴	2,27.10 ⁻⁴	2,85.10 ⁻⁴	5,11.10 ⁻⁴	4,81.10 ⁻⁴	4,99.10 ⁻⁴	4,31.10 ⁻⁴
C ₆ H ₆	1,46.10 ⁻⁵	2,13.10 ⁻⁵	3,85.10 ⁻⁵	2,11.10 ⁻⁴	2,70.10 ⁻⁴	3,45.10 ⁻⁴	3,54.10 ⁻⁴
C ₅ H ₈	0	0	0	1,69.10 ⁻⁵	2,39.10 ⁻⁵	3,84.10 ⁻⁵	2,05.10 ⁻⁵
cC ₆ H ₁₀ O	3,64.10 ⁻⁵	3,37.10 ⁻⁵	2,89.10 ⁻⁵	9,28.10 ⁻⁵	9,94.10 ⁻⁵	8,23.10 ⁻⁵	9,24.10 ⁻⁵
C ₆ H ₁₁ OH	0	0	0	2,11.10 ⁻⁵	3,98.10 ⁻⁵	4,39.10 ⁻⁵	3,59.10 ⁻⁵

Tableau III-1 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité. Influence du temps de passage sur l'évolution de la fraction molaire des réactifs et des produits (T = 700 K, φ = 1, X_{C₆H₁₀,i} = 0,015).

Composés	Temps de passage (s)						
	1,5	2,25	3	4	5	6	7
	Fractions molaires						
	Colonne squalanne						
CH ₄	2,49.10 ⁻⁵	5,27.10 ⁻⁵	7,97.10 ⁻⁵	1,30.10 ⁻⁴	1,66.10 ⁻⁴	2,07.10 ⁻⁴	2,36.10 ⁻⁴
C ₃ H ₆	7,21.10 ⁻⁵	1,37.10 ⁻⁴	1,89.10 ⁻⁴	2,62.10 ⁻⁴	3,06.10 ⁻⁴	3,57.10 ⁻⁴	3,73.10 ⁻⁴
1,3-C ₄ H ₆	5,03.10 ⁻⁵	8,66.10 ⁻⁵	1,14.10 ⁻⁴	1,42.10 ⁻⁴	1,59.10 ⁻⁴	1,75.10 ⁻⁴	1,76.10 ⁻⁴
trans-C ₄ H ₈	2,89.10 ⁻⁷	5,79.10 ⁻⁷	8,11.10 ⁻⁷	1,39.10 ⁻⁶	1,74.10 ⁻⁶	2,32.10 ⁻⁶	3,47.10 ⁻⁶
cis-C ₄ H ₈	1,16.10 ⁻⁷	2,32.10 ⁻⁷	4,63.10 ⁻⁷	4,63.10 ⁻⁷	6,95.10 ⁻⁷	4,63.10 ⁻⁷	1,16.10 ⁻⁶
1,4-C ₅ H ₈	8,11.10 ⁻⁶	1,45.10 ⁻⁵	2,03.10 ⁻⁵	2,32.10 ⁻⁵	2,32.10 ⁻⁵	2,81.10 ⁻⁵	2,89.10 ⁻⁵
	Colonne carbosphère (60 - 80)						
C ₂ H ₂	7,38.10 ⁻⁶	1,35.10 ⁻⁵	1,90.10 ⁻⁵	2,60.10 ⁻⁵	2,09.10 ⁻⁵	3,67.10 ⁻⁵	3,66.10 ⁻⁵
C ₂ H ₄	6,87.10 ⁻⁴	1,18.10 ⁻³	1,57.10 ⁻³	1,90.10 ⁻³	1,47.10 ⁻³	2,39.10 ⁻³	2,57.10 ⁻³
C ₂ H ₆	1,97.10 ⁻⁷	3,95.10 ⁻⁷	3,95.10 ⁻⁷	5,92.10 ⁻⁷	5,92.10 ⁻⁷	5,92.10 ⁻⁷	1,18.10 ⁻⁶
	Colonne carbosphère (80 - 100)						
O ₂	1,23.10 ⁻¹	1,13.10 ⁻¹	1,12.10 ⁻¹	1,02.10 ⁻¹	1,01.10 ⁻¹	1,01.10 ⁻¹	9,71.10 ⁻²
CO	2,06.10 ⁻³	4,75.10 ⁻³	5,85.10 ⁻³	7,85.10 ⁻³	1,04.10 ⁻²	1,30.10 ⁻²	1,39.10 ⁻²
CO ₂	5,40.10 ⁻⁴	9,03.10 ⁻⁴	1,28.10 ⁻³	1,65.10 ⁻³	2,04.10 ⁻³	2,48.10 ⁻³	2,70.10 ⁻³
	Colonne PONA						
C ₆ H ₁₀	1,30.10 ⁻²	8,91.10 ⁻³	8,14.10 ⁻³	6,64.10 ⁻³	6,36.10 ⁻³	5,89.10 ⁻³	5,71.10 ⁻³
1,3-C ₆ H ₈	7,36.10 ⁻⁴	6,73.10 ⁻⁴	6,91.10 ⁻⁴	6,15.10 ⁻⁴	5,54.10 ⁻⁴	5,38.10 ⁻⁴	5,25.10 ⁻⁴
C ₆ H ₆	2,38.10 ⁻⁴	3,97.10 ⁻⁴	5,27.10 ⁻⁴	5,89.10 ⁻⁴	6,64.10 ⁻⁴	6,80.10 ⁻⁴	7,51.10 ⁻⁴
C ₅ H ₈	3,17.10 ⁻⁵	4,63.10 ⁻⁵	5,48.10 ⁻⁵	5,21.10 ⁻⁵	6,35.10 ⁻⁵	9,92.10 ⁻⁵	6,67.10 ⁻⁵
cC ₆ H ₁₀ O	1,09.10 ⁻⁴	1,29.10 ⁻⁴	1,16.10 ⁻⁴	1,25.10 ⁻⁴	1,21.10 ⁻⁴	7,79.10 ⁻⁵	4,17.10 ⁻⁵
C ₆ H ₁₁ OH	6,15.10 ⁻⁵	7,55.10 ⁻⁵	6,39.10 ⁻⁵	6,08.10 ⁻⁵	7,51.10 ⁻⁵	4,96.10 ⁻⁵	8,34.10 ⁻⁵
C ₆ H ₁₀ O	1,59.10 ⁻⁵	3,41.10 ⁻⁵	7,31.10 ⁻⁵	5,21.10 ⁻⁵			5,00.10 ⁻⁵

Tableau III-2 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité. Influence du temps de passage sur l'évolution de la fraction molaire des réactifs et des produits (T = 750 K, φ = 1, X_{C₆H₁₀,i} = 0,015).

Composés	Temps de passage (s)					
	2	3	4	5	6	7
	Fractions molaires					
	Colonne squalanne					
CH ₄	1,16.10 ⁻⁵	3,89.10 ⁻⁵	4,91.10 ⁻⁵	4,38.10 ⁻⁵	5,16.10 ⁻⁵	5,36.10 ⁻⁵
C ₃ H ₆	7,64.10 ⁻⁵	2,11.10 ⁻⁴	1,79.10 ⁻⁴	1,77.10 ⁻⁴	1,89.10 ⁻⁴	1,80.10 ⁻⁴
1,3-C ₄ H ₆	4,89.10 ⁻⁵	1,27.10 ⁻⁴	1,07.10 ⁻⁴	9,17.10 ⁻⁵	9,32.10 ⁻⁵	8,47.10 ⁻⁵
trans-C ₄ H ₈	1,91.10 ⁻⁶	6,22.10 ⁻⁶	3,26.10 ⁻⁶	2,64.10 ⁻⁶	3,73.10 ⁻⁶	2,29.10 ⁻⁶
cis-C ₄ H ₈	1,31.10 ⁻⁶	2,66.10 ⁻⁶	2,05.10 ⁻⁶	1,38.10 ⁻⁶	2,13.10 ⁻⁶	2,17.10 ⁻⁶
1,4-C ₅ H ₈	7,52.10 ⁻⁶	2,58.10 ⁻⁵	2,30.10 ⁻⁵	1,41.10 ⁻⁵	1,19.10 ⁻⁵	1,01.10 ⁻⁵
	Colonne carbosphère (60 - 80)					
C ₂ H ₂	0	6,08.10 ⁻⁶	8,13.10 ⁻⁶	5,32.10 ⁻⁶	7,64.10 ⁻⁶	5,13.10 ⁻⁶
C ₂ H ₄	6,35.10 ⁻⁴	1,39.10 ⁻³	1,66.10 ⁻³	1,33.10 ⁻³	1,28.10 ⁻³	1,07.10 ⁻³
	Colonne carbosphère (80 - 100)					
O ₂	1,17.10 ⁻¹	7,29.10 ⁻²	4,43.10 ⁻²	3,60.10 ⁻²	2,71.10 ⁻²	2,21.10 ⁻²
CO		3,48.10 ⁻³	6,98.10 ⁻³	8,52.10 ⁻³	8,57.10 ⁻³	7,95.10 ⁻³
CO ₂	6,09.10 ⁻⁴	1,43.10 ⁻³	1,53.10 ⁻³		1,68.10 ⁻³	1,65.10 ⁻³
	Colonne PONA					
C ₆ H ₁₀	2,89.10 ⁻²	1,31.10 ⁻²	8,15.10 ⁻³	5,66.10 ⁻³	4,33.10 ⁻³	3,49.10 ⁻³
1,3-C ₆ H ₈	1,11.10 ⁻³	8,14.10 ⁻⁴	5,91.10 ⁻⁴	4,10.10 ⁻⁴	3,20.10 ⁻⁴	2,45.10 ⁻⁴
C ₆ H ₆	2,92.10 ⁻⁴	5,87.10 ⁻⁴	6,37.10 ⁻⁴	5,46.10 ⁻⁴	4,94.10 ⁻⁴	4,57.10 ⁻⁴
C ₅ H ₈	3,61.10 ⁻⁵	8,20.10 ⁻⁵	6,12.10 ⁻⁵	4,41.10 ⁻⁵	4,16.10 ⁻⁵	5,01.10 ⁻⁵

Tableau III-3 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité. Influence du temps de passage sur l'évolution de la fraction molaire des réactifs et des produits ($T = 700$ K, $\varphi = 2$, $X_{C_6H_{10,i}} = 0,036$).

Composés	Temps de passage (s)							
	2	3	4	5	6	7	8	9
Fractions molaires								
Colonne squalanne								
CH ₄	9,90.10 ⁻⁷	2,06.10 ⁻⁶	1,93.10 ⁻⁶	8,11.10 ⁻⁶	1,52.10 ⁻⁵	2,57.10 ⁻⁵	2,95.10 ⁻⁵	3,28.10 ⁻⁵
C ₃ H ₆	1,50.10 ⁻⁶	5,71.10 ⁻⁶	2,18.10 ⁻⁵	3,98.10 ⁻⁵	7,29.10 ⁻⁵	1,21.10 ⁻⁴	1,38.10 ⁻⁴	1,47.10 ⁻⁴
1,3-C ₄ H ₆	2,13.10 ⁻⁷	1,68.10 ⁻⁶	1,01.10 ⁻⁵	2,40.10 ⁻⁵	4,78.10 ⁻⁵	7,76.10 ⁻⁵	8,87.10 ⁻⁵	9,12.10 ⁻⁵
trans-C ₄ H ₈	0	0	0	4,81.10 ⁻⁷	2,14.10 ⁻⁶	2,68.10 ⁻⁶	2,68.10 ⁻⁶	2,62.10 ⁻⁶
cis-C ₄ H ₈	0	0	0	1,98.10 ⁻⁷	5,63.10 ⁻⁷	1,85.10 ⁻⁶	1,85.10 ⁻⁶	1,63.10 ⁻⁶
1,4-C ₅ H ₈	0	0	1,15.10 ⁻⁶	2,89.10 ⁻⁶	6,37.10 ⁻⁶	7,87.10 ⁻⁶	6,72.10 ⁻⁶	1,17.10 ⁻⁵
Colonne carbosphère (60 - 80)								
C ₂ H ₂	0	0	8,13.10 ⁻⁷	1,92.10 ⁻⁶	3,14.10 ⁻⁶	6,09.10 ⁻⁶	5,97.10 ⁻⁶	7,86.10 ⁻⁶
C ₂ H ₄	4,30.10 ⁻⁵	8,60.10 ⁻⁵	2,11.10 ⁻⁴	3,51.10 ⁻⁴	5,29.10 ⁻⁴	9,43.10 ⁻⁴	9,21.10 ⁻⁴	1,10.10 ⁻³
Colonne carbosphère (80 - 100)								
O ₂	6,71.10 ⁻²	6,36.10 ⁻²	6,24.10 ⁻²	5,85.10 ⁻²	5,98.10 ⁻²	5,52.10 ⁻²	5,48.10 ⁻²	5,39.10 ⁻²
CO	0	0	0	1,58.10 ⁻⁴	5,54.10 ⁻⁴	1,58.10 ⁻³	1,90.10 ⁻³	2,93.10 ⁻³
CO ₂	0	0	1,94.10 ⁻⁴	2,83.10 ⁻⁴	4,63.10 ⁻⁴	7,83.10 ⁻⁴	8,21.10 ⁻⁴	1,02.10 ⁻³
Colonne PONA								
C ₆ H ₁₀	1,29.10 ⁻²	1,36.10 ⁻²	1,36.10 ⁻²	1,18.10 ⁻²	1,18.10 ⁻²	1,10.10 ⁻²	1,02.10 ⁻²	1,11.10 ⁻²
1,3-C ₆ H ₈	1,17.10 ⁻⁴	2,07.10 ⁻⁴	3,79.10 ⁻⁴	3,87.10 ⁻⁴	4,57.10 ⁻⁴	2,16.10 ⁻⁴	5,33.10 ⁻⁴	5,56.10 ⁻⁴
C ₆ H ₆	0	2,88.10 ⁻⁵	6,11.10 ⁻⁵	1,12.10 ⁻⁴	1,46.10 ⁻⁴	5,03.10 ⁻⁴	2,53.10 ⁻⁴	2,47.10 ⁻⁴
cC ₆ H ₁₀ O	2,67.10 ⁻⁵	3,45.10 ⁻⁵	9,16.10 ⁻⁵	9,14.10 ⁻⁵	1,17.10 ⁻⁴	1,34.10 ⁻⁴	1,20.10 ⁻⁴	1,23.10 ⁻⁴

Tableau III-4 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité. Influence du temps de passage sur l'évolution de la fraction molaire des réactifs et des produits ($T = 700\text{ K}$, $\varphi = 2$, $X_{C_6H_{10},i} = 0,015$).

Composés	Temps de passage (s)								
	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9
Fractions molaires									
Colonne squalanne									
CH ₄	1,3.10 ⁻⁵	2,7.10 ⁻⁵	5,7.10 ⁻⁵		1,7.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻⁴	2,1.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴	2,3.10 ⁻⁴
C ₃ H ₆	2,2.10 ⁻⁵	4,9.10 ⁻⁵	9,9.10 ⁻⁵		2,3.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻⁴	2,7.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻⁴	3,0.10 ⁻⁴
1,3-C ₄ H ₆	2,1.10 ⁻⁵	4,2.10 ⁻⁵	7,7.10 ⁻⁵		1,6.10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻⁴
trans-C ₄ H ₈	2,3.10 ⁻⁷	2,3.10 ⁻⁷	1,0.10 ⁻⁶		1,9.10 ⁻⁶	2,0.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁶	7,5.10 ⁻⁷
cis-C ₄ H ₈	1,2.10 ⁻⁷	3,5.10 ⁻⁷	6,6.10 ⁻⁷		9,3.10 ⁻⁷	1,2.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁶	9,3.10 ⁻⁷
1,4-C ₅ H ₈	2,3.10 ⁻⁶	5,4.10 ⁻⁶	1,4.10 ⁻⁵		3,5.10 ⁻⁵	3,9.10 ⁻⁵	3,6.10 ⁻⁵	3,0.10 ⁻⁵	3,3.10 ⁻⁵
Colonne carbosphère (60 - 80)									
C ₂ H ₂	1,7.10 ⁻⁶	4,7.10 ⁻⁶	9,4.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁵	1,9.10 ⁻⁵	2,1.10 ⁻⁵	2,5.10 ⁻⁵	2,7.10 ⁻⁵	3,0.10 ⁻⁵
C ₂ H ₄	2,7.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	1,3.10 ⁻³	1,9.10 ⁻³	2,1.10 ⁻³	2,3.10 ⁻³	2,4.10 ⁻³	2,6.10 ⁻³
Colonne carbosphère (80 - 100)									
O ₂	6,2.10 ⁻²	6,0.10 ⁻²	5,8.10 ⁻²	5,6.10 ⁻²	5,3.10 ⁻²	5,1.10 ⁻²	5,0.10 ⁻²	5,3.10 ⁻²	5,3.10 ⁻²
CO	2,4.10 ⁻⁴	4,1.10 ⁻⁴	1,8.10 ⁻³	3,9.10 ⁻³	7,3.10 ⁻³	8,4.10 ⁻³	9,5.10 ⁻³	1,0.10 ⁻²	1,1.10 ⁻²
CO ₂	1,7.10 ⁻⁴	3,1.10 ⁻⁴	5,3.10 ⁻⁴	7,3.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻³	1,3.10 ⁻³	1,6.10 ⁻³	1,7.10 ⁻³	1,9.10 ⁻³
Colonne PONA									
C ₆ H ₁₀	1,3.10 ⁻²	1,2.10 ⁻²	1,1.10 ⁻²	9,3.10 ⁻³	8,2.10 ⁻³	7,9.10 ⁻³	7,3.10 ⁻³	6,7.10 ⁻³	6,2.10 ⁻³
1,3-C ₆ H ₈	4,4.10 ⁻⁴	5,8.10 ⁻⁴	7,1.10 ⁻⁴	6,6.10 ⁻⁴	6,0.10 ⁻⁴	6,3.10 ⁻⁴	6,2.10 ⁻⁴	5,9.10 ⁻⁴	5,1.10 ⁻⁴
C ₆ H ₆	7,9.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻⁴	2,9.10 ⁻⁴	3,8.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻⁴	5,4.10 ⁻⁴	6,5.10 ⁻⁴	6,2.10 ⁻⁴	5,9.10 ⁻⁴
C ₅ H ₈	2,1.10 ⁻⁵	3,4.10 ⁻⁵	6,5.10 ⁻⁵	6,3.10 ⁻⁵	8,9.10 ⁻⁵	9,7.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻⁴	9,9.10 ⁻⁵
cC ₆ H ₁₀ O	6,5.10 ⁻⁵	9,5.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁴	9,3.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻⁴
C ₆ H ₁₁ OH	2,1.10 ⁻⁵	3,0.10 ⁻⁵	6,1.10 ⁻⁵	6,7.10 ⁻⁵	5,0.10 ⁻⁵	7,3.10 ⁻⁵	7,4.10 ⁻⁵	4,6.10 ⁻⁵	9,0.10 ⁻⁵
C ₆ H ₁₀ O	8,6.10 ⁻⁶	1,6.10 ⁻⁵	2,7.10 ⁻⁵	4,8.10 ⁻⁵	3,0.10 ⁻⁵	4,9.10 ⁻⁵	0	0	0

Tableau III-5 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité. Influence du temps de passage sur l'évolution de la fraction molaire des réactifs et des produits (T = 750 K, φ = 2, X_{C₆H₁₀,i} = 0,015).

Température (K)	Conversion (%)
600	0
620	3,08
630	4,12
640	6,89
640	6,07
650	12,14
660	5,22
670	5,22
680	7,55
690	10,07
700	13,64
710	21,95
720	25,21
730	28,88

Tableau III.6 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en réacteur parfaitement agité. Influence de la température sur la conversion (φ = 2, X_{C₆H₁₀,e} = 0,015).

I.2. En tube à onde de choc

Pression P_1 (kPa)	Vitesse de l'onde incidente ($m.s^{-1}$)	Pression P_5 (kPa)	Température T_5 (K)	Délai d'auto- inflammation $\tau_{10\%}$ (μs)
18,66	879	837,75	1317	19,4
18,67	872	818,50	1301	18,3
19,89	867	857,00	1289	24,3
20,57	853	845,86	1258	38
23,47	847	945,13	1245	35,2
21,74	843	863,08	1236	40,5
23,70	837	921,83	1223	50,5
24,10	826	899,54	1197	65,7
24,26	825	903,60	1196	95,7
24,27	821	890,43	1187	75
24,62	803	845,86	1148	112
25,14	803	863,08	1148	126
24,46	799	825,60	1138	141
25,43	798	854,97	1136	138,7
26,62	794	883,34	1128	161,7
29,06	780	913,73	1099	221,3
30,58	770	924,87	1078	312,7
31,23	765	924,87	1067	409
31,48	757	903,60	1051	777

Tableau III-7 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en tube à onde de choc. Délais d'auto-inflammation et conditions expérimentales pour les mélanges de richesse $\phi = 0,5$ comportant 2 % de cyclohexène.

Pression P_1 (kPa)	Vitesse de l'onde incidente ($m.s^{-1}$)	Pression P_5 (kPa)	Température T_5 (K)	Délai d'auto- inflammation $\tau_{10\%}$ (μs)
20,27	853	829,65	1361	18,75
20,57	848	829,65	1350	23,05
21,18	848	852,95	1349	24,3
21,38	840	836,74	1329	41,8
21,41	834	821,54	1315	45,2
22,63	830	857,00	1305	56,5
23,90	821	874,22	1281	59,5
25,34	815	908,66	1268	89,3
22,77	815	815,47	1267	59,8
24,70	813	878,27	1262	107,3
25,88	800	878,27	1231	117
25,99	800	880,30	1230	110,3
26,64	791	874,22	1210	146,2
27,55	790	899,54	1207	147,5
28,34	782	896,51	1187	225,5
28,52	781	898,53	1184	219,5
29,32	768	881,31	1156	284,5
28,78	770	869,15	1158	353,3
29,07	758	836,74	1130	362,7

Tableau III-8 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en tube à onde de choc. Délais d'auto-inflammation et conditions expérimentales pour les mélanges de richesse $\varphi = 1$ comportant 2 % de cyclohexène.

Pression P_1 (kPa)	Vitesse de l'onde incidente ($m.s^{-1}$)	Pression P_5 (kPa)	Température T_5 (K)	Délai d'auto- inflammation $\tau_{10\%}$ (μs)
18,74	883	844,84	1504	15,75
19,11	868	819,52	1462	20
20,06	867	858,01	1459	31,1
19,25	864	814,45	1450	32,9
21,34	856	880,30	1430	41,9
20,99	851	849,91	1415	36,5
20,29	846	806,35	1401	71,7
20,65	839	802,30	1384	47,3
20,55	835	787,10	1372	63,7
21,54	830	811,41	1359	80,5
22,79	828	850,92	1353	88,3
21,70	827	808,37	1351	100,3
21,99	825	813,44	1346	89,2
21,33	821	777,98	1336	134,5
22,70	815	811,41	1321	121,5
25,34	812	892,45	1311	121,3
24,05	812	847,88	1311	155,3
25,36	806	875,23	1296	151
26,88	796	895,49	1272	272,5

Tableau III-9 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en tube à onde de choc. Délais d'auto-inflammation et conditions expérimentales pour les mélanges de richesse $\varphi = 2$ comportant 2 % de cyclohexène.

Pression P_1 (kPa)	Vitesse de l'onde incidente (m.s ⁻¹)	Pression P_5 (kPa)	Température T_5 (K)	Délai d'auto- inflammation $\tau_{10\%}$ (μ s)
22,95	857	881,31	1519	11
23,33	849	871,18	1494	19,8
23,62	836	845,86	1457	17,3
25,92	833	849,91	1447	35,3
25,36	833	896,51	1446	34,2
23,55	824	808,37	1421	24,1
26,00	814	860,04	1391	48
24,54	813	808,37	1388	33
25,36	811	830,66	1383	32
26,79	809	872,19	1378	63,7
25,99	805	833,70	1366	52,5
24,13	804	771,91	1364	79,2
25,86	802	820,53	1357	55,8
26,82	801	848,89	1356	62,5
27,36	797	850,92	1342	77,5
30,12	786	901,57	1313	125
28,55	786	853,96	1312	80
31,48	769	883,34	1266	190,5
31,99	769	898,53	1266	203
30,79	761	836,74	1243	328,3

Tableau III-10 : Etude de l'oxydation du cyclohexène en tube à onde de choc. Délais d'auto-inflammation et conditions expérimentales pour les mélanges de richesse $\varphi = 1$ comportant 1 % de cyclohexène.

II. Résultats expérimentaux du propadiène en flamme laminaire de prémélange

Hauteur (mm)	CH ₄	a-C ₃ H ₄	C ₃ H ₆ + p-C ₃ H ₄	c-C ₃ H ₆	1-C ₄ H ₈ + 1-C ₄ H ₆ + 1,3-C ₄ H ₆	C ₆ H ₆
0	1,79.10 ⁻¹					
0	1,82.10 ⁻¹	1,27.10 ⁻²	4,31.10 ⁻⁴	9,16.10 ⁻⁵	2,70.10 ⁻⁵	1,50.10 ⁻⁵
0,25	1,46.10 ⁻¹	7,19.10 ⁻³	6,92.10 ⁻⁴	8,19.10 ⁻⁵	8,12.10 ⁻⁵	9,22.10 ⁻⁶
0,25						
0,5	1,51.10 ⁻¹	6,68.10 ⁻³				
0,5	1,42.10 ⁻¹	6,83.10 ⁻³				
0,5	1,37.10 ⁻¹	6,62.10 ⁻³	6,16.10 ⁻⁴	1,02.10 ⁻⁴	9,08.10 ⁻⁵	5,43.10 ⁻⁵
0,75	1,29.10 ⁻¹	5,58.10 ⁻³	6,78.10 ⁻⁴	9,85.10 ⁻⁵	1,16.10 ⁻⁴	1,35.10 ⁻⁴
0,75	1,30.10 ⁻¹	4,82.10 ⁻³	7,56.10 ⁻⁴	8,58.10 ⁻⁵	1,00.10 ⁻⁴	
1						
1	1,13.10 ⁻¹	2,42.10 ⁻³				
1						
1	1,17.10 ⁻¹	2,86.10 ⁻³	7,20.10 ⁻⁴	7,87.10 ⁻⁵	1,42.10 ⁻⁴	4,14.10 ⁻⁴
1	1,13.10 ⁻¹	3,14.10 ⁻³	7,52.10 ⁻⁴	7,43.10 ⁻⁵	9,37.10 ⁻⁵	
1,25	1,00.10 ⁻¹	2,06.10 ⁻³				
1,25	1,04.10 ⁻¹	2,07.10 ⁻³	7,99.10 ⁻⁴	7,94.10 ⁻⁵	1,16.10 ⁻⁴	4,94.10 ⁻⁵
1,25	1,04.10 ⁻¹	1,73.10 ⁻³	7,69.10 ⁻⁴	4,39.10 ⁻⁵	8,50.10 ⁻⁵	
1,5	9,82.10 ⁻²					
1,5	8,24.10 ⁻²					
1,5	8,41.10 ⁻²	7,01.10 ⁻⁴	6,14.10 ⁻⁴	6,99.10 ⁻⁵	6,15.10 ⁻⁵	4,51.10 ⁻⁵
1,5	8,89.10 ⁻²	8,61.10 ⁻⁴	6,64.10 ⁻⁴	7,30.10 ⁻⁵	8,69.10 ⁻⁵	7,05.10 ⁻⁵
1,5	9,16.10 ⁻²	1,44.10 ⁻³	6,95.10 ⁻⁴	6,81.10 ⁻⁵	6,64.10 ⁻⁵	8,37.10 ⁻⁵
1,5	8,91.10 ⁻²	1,08.10 ⁻³	6,79.10 ⁻⁴	6,92.10 ⁻⁵	8,03.10 ⁻⁵	1,63.10 ⁻⁵
1,75	7,25.10 ⁻²	3,12.10 ⁻⁴	4,92.10 ⁻⁴	5,27.10 ⁻⁵	4,91.10 ⁻⁵	5,13.10 ⁻⁴
1,75	7,65.10 ⁻²	4,05.10 ⁻⁴	5,42.10 ⁻⁴	5,90.10 ⁻⁵	5,93.10 ⁻⁵	6,05.10 ⁻⁵
1,75	7,25.10 ⁻²	3,97.10 ⁻⁴	5,11.10 ⁻⁴	3,88.10 ⁻⁵	4,79.10 ⁻⁵	1,30.10 ⁻⁴
2	6,10.10 ⁻²	9,90.10 ⁻⁵		1,51.10 ⁻⁵	1,75.10 ⁻⁵	
2	4,70.10 ⁻²					
2						
2	5,54.10 ⁻²	9,67.10 ⁻⁵	2,68.10 ⁻⁴	2,11.10 ⁻⁵	1,91.10 ⁻⁵	7,54.10 ⁻⁵
2,5	2,46.10 ⁻²					
2,5	2,38.10 ⁻²					
2,5	2,49.10 ⁻²	1,59.10 ⁻⁴	2,69.10 ⁻⁵	2,11.10 ⁻⁶	0	
3	1,03.10 ⁻²	3,19.10 ⁻⁶			0	0
3	9,98.10 ⁻³				0	0
3	3,78.10 ⁻³				0	0
3,5			0	0	0	0
3,5	5,34.10 ⁻⁴	9,11.10 ⁻⁶	0	0	0	0
4	6,45.10 ⁻⁵		0	0	0	0
4			0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0

Tableau III-11 : Etude de l'oxydation du propadiène en flamme laminaire de prémélange. Fractions molaires et hauteurs pour une flamme de richesse $\phi = 1,22$ stabilisée sous 50 Torr.

Hauteur (mm)	CO	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	1,2-C ₄ H ₆
0	0	0	3,26.10 ⁻⁴	1,48.10 ⁻⁴	2,04.10 ⁻⁴	
0			6,95.10 ⁻⁴	3,49.10 ⁻⁴	4,11.10 ⁻⁴	0
0,25						2,72.10 ⁻⁶
0,25						6,02.10 ⁻⁶
0,5	3,55.10 ⁻²	1,10.10 ⁻²	1,27.10 ⁻³	4,43.10 ⁻⁴	1,08.10 ⁻³	
0,5	3,16.10 ⁻²	1,12.10 ⁻²	1,46.10 ⁻³	8,65.10 ⁻⁴	9,84.10 ⁻⁴	
0,5						1,17.10 ⁻⁵
0,75						1,45.10 ⁻⁵
0,75						
1	4,59.10 ⁻²	2,05.10 ⁻³	2,21.10 ⁻³	7,34.10 ⁻⁴	1,32.10 ⁻³	
1	4,69.10 ⁻²	1,66.10 ⁻²	2,26.10 ⁻³	1,34.10 ⁻³	1,98.10 ⁻³	
1	5,12.10 ⁻²	1,81.10 ⁻²	2,36.10 ⁻³	1,38.10 ⁻³	2,26.10 ⁻³	
1						1,15.10 ⁻⁵
1						1,12.10 ⁻⁵
1,25						
1,25						7,22.10 ⁻⁶
1,25			2,94.10 ⁻³	1,81.10 ⁻³	2,73.10 ⁻³	3,89.10 ⁻⁶
1,5	7,97.10 ⁻²	1,46.10 ⁻²	3,35.10 ⁻³	2,25.10 ⁻³	3,13.10 ⁻³	
1,5	6,27.10 ⁻²	3,08.10 ⁻²	3,35.10 ⁻³	2,24.10 ⁻³	2,96.10 ⁻³	
1,5						3,27.10 ⁻⁶
1,5						2,70.10 ⁻⁶
1,5						
1,5						
1,75						
1,75						
1,75						
2		3,34.10 ⁻²	3,78.10 ⁻³	2,60.10 ⁻³	2,12.10 ⁻³	0
2	9,10.10 ⁻²	3,83.10 ⁻²	3,46.10 ⁻³	2,56.10 ⁻³	2,12.10 ⁻³	0
2	1,07.10 ⁻¹	3,92.10 ⁻²	4,00.10 ⁻³	2,61.10 ⁻³	2,71.10 ⁻³	0
2						0
2,5	1,29.10 ⁻¹	5,42.10 ⁻²	2,94.10 ⁻³	1,61.10 ⁻³	1,06.10 ⁻³	0
2,5	1,27.10 ⁻¹	5,40.10 ⁻²	2,59.10 ⁻³	1,22.10 ⁻³	8,83.10 ⁻⁴	0
2,5						0
2,5						0
3	1,39.10 ⁻¹	4,60.10 ⁻²				0
3	1,47.10 ⁻¹	4,42.10 ⁻²	2,04.10 ⁻³	3,70.10 ⁻⁴	1,96.10 ⁻⁴	0
3	1,35.10 ⁻¹	6,77.10 ⁻²	1,09.10 ⁻³	1,61.10 ⁻⁴		0
3,5	1,27.10 ⁻¹	8,68.10 ⁻²	1,65.10 ⁻⁴			0
3,5	1,24.10 ⁻¹	8,76.10 ⁻²	1,53.10 ⁻⁴			0
4	1,38.10 ⁻¹	9,93.10 ⁻²	7,44.10 ⁻⁵	0	0	0
4	1,19.10 ⁻¹	9,95.10 ⁻²	2,95.10 ⁻⁵	0	0	0
5	1,27.10 ⁻¹	9,19.10 ⁻²	0	0	0	0
6	1,04.10 ⁻¹	1,25.10 ⁻¹	0	0	0	0
7	1,16.10 ⁻¹	1,59.10 ⁻¹	0	0	0	0
8	9,52.10 ⁻²	1,45.10 ⁻¹	0	0	0	0
9	9,52.10 ⁻²	1,45.10 ⁻¹	0	0	0	0
10	8,36.10 ⁻²	1,19.10 ⁻¹	0	0	0	0

Tableau III-12 : Etude de l'oxydation du propadiène en flamme laminaire de prémélange. Fractions molaires et hauteurs pour une flamme de richesse $\varphi = 1,22$ stabilisée sous 50 Torr.

Coefficient d'évaporation et calcul des débits

I. Calcul du flux de cyclohexène évaporé

Nous avons d'abord utilisé un étalonnage linéaire du flux molaire de cyclohexène entraîné en fonction du flux d'hélium dans le bulleur (figure IV-1). Ces manipulations avaient été effectuées pour des flux molaires d'hélium allant de $0,7.10^{-4}$ mol.s⁻¹ à $6,1.10^{-4}$ mol.s⁻¹ (soit des débits volumiques allant de 100 cm³.min⁻¹ à 900 cm³.min⁻¹ à 298 K). La courbe obtenue semblait être une droite : le coefficient d'évaporation du cyclohexène devait alors être constant quel que soit le flux d'hélium primaire. Le coefficient d'évaporation, noté α , est défini comme le rapport entre le flux de cyclohexène évaporé et celui d'hélium primaire avant que ne s'ajoutent les flux d'oxygène et d'hélium secondaire.

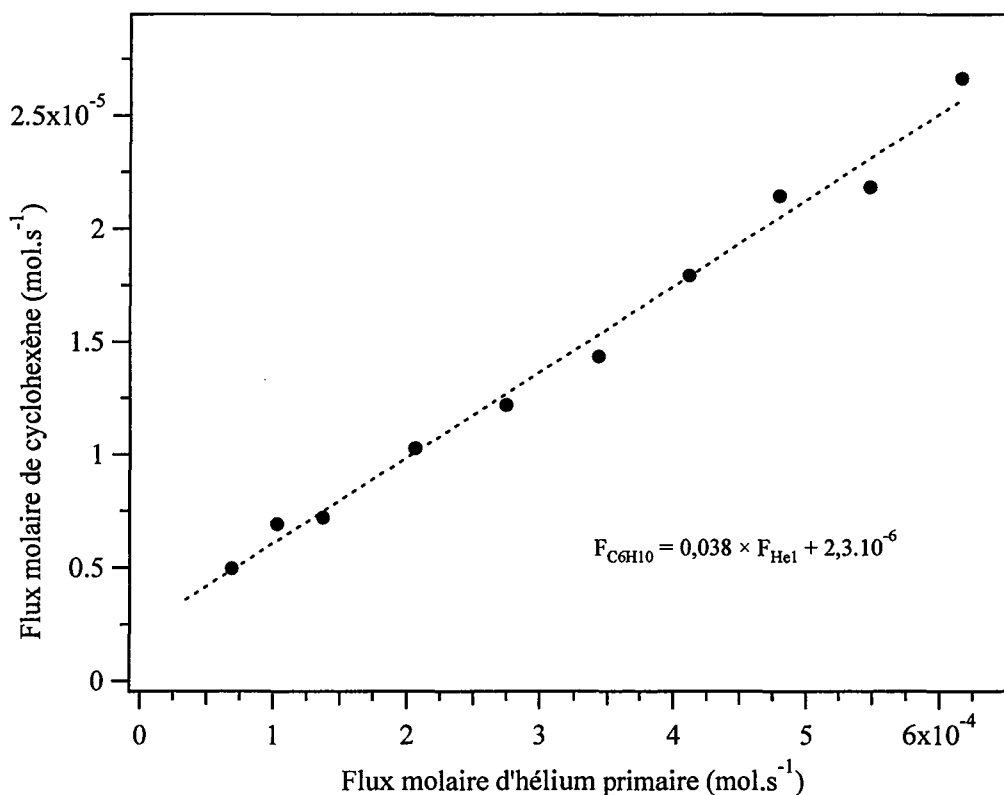


Figure IV-1 : Etalonnage du flux de cyclohexène en fonction du flux d'hélium primaire.

Pourtant, alors que les expériences à faible flux donnaient des résultats satisfaisants vis-à-vis des conditions imposées initialement, la richesse dérivait de manière évidente au fur et à mesure que les flux augmentaient. Des écarts supérieurs à 20 % furent observés sur la richesse lors des expériences réalisées à des flux supérieurs à $2,0.10^{-4}$ mol.s⁻¹ (300 cm³.min⁻¹ à

298 K). Contrairement à ce que laissait paraître la régression de la figure IV-1, le flux de cyclohexène entraîné ne croissait pas linéairement avec celui d'hélium primaire : l'étalonnage présente en fait un très faible rayon de courbure, difficile à déceler à cause de l'imprécision des points expérimentaux. Dans le bulleur, l'hélium primaire entraîne la phase gazeuse de cyclohexène qui se régénère par évaporation pour assurer l'équilibre entre les deux phases. Or, lorsque le flux d'hélium primaire augmente, un déséquilibre s'établit entre les phases liquide et gazeuse du cyclohexène : le flux d'évaporation est trop lent pour réussir à saturer le flux d'hélium primaire. Ce déséquilibre provoque le déficit en hydrocarbure observé à l'entrée du réacteur.

Il s'est donc avéré nécessaire de réaliser une courbe d'étalonnage du coefficient d'évaporation en fonction du flux d'hélium primaire. Cette courbe, présentée par la figure IV-2, a été réalisée en choisissant une fraction molaire de cyclohexène à l'entrée du réacteur égale à 0,015.

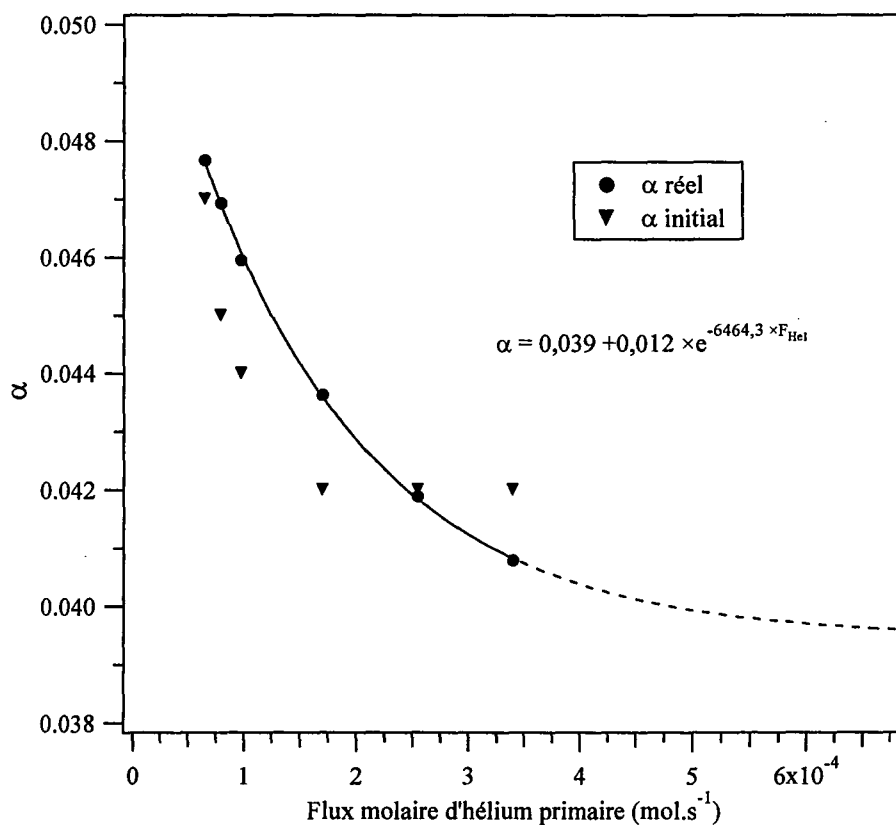


Figure IV-2 : Evolution du coefficient d'évaporation en fonction du flux d'hélium primaire.

Concrètement, les points de la figure IV-2 ont été obtenus en comparant la valeur expérimentale de la fraction molaire de cyclohexène à l'entrée du réacteur avec la valeur que nous souhaitions ($X_{C_6H_{10},e} = 0,015$). Les « α initiaux » sont les valeurs des coefficients d'évaporation utilisées lors des manipulations. Ceux-ci étant choisis approximativement, des écarts étaient observés entre la fraction molaire de cyclohexène désirée et la fraction molaire mesurée. Ces écarts relatifs ont alors été reportés sur les coefficients d'évaporation initiaux, obtenant ainsi le coefficient réel pour chaque flux d'hélium (cf. tableau IV-1).

$F_{He1} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$	$X_{C_6H_{10},e}$ expérimentale	$\Delta X_{C_6H_{10},e} \text{ (%)}$	α initial	α réel
$3,40 \cdot 10^{-4}$	0,0146	-2,89	0,042	0,0408
$2,55 \cdot 10^{-4}$	0,0149	-0,27	0,042	0,0419
$1,70 \cdot 10^{-4}$	0,0156	3,90	0,042	0,0436
$9,7 \cdot 10^{-5}$	0,0157	4,43	0,044	0,0460
$7,9 \cdot 10^{-5}$	0,0156	4,29	0,045	0,0469
$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,0152	1,42	0,047	0,0477

Tableau IV-1 : Calcul du coefficient d'évaporation réel pour $X_{C_6H_{10},e} = 0,015$.

La courbe ainsi tracée est la dérivée de la courbe de la figure IV-1 en fonction du flux d'hélium primaire. La courbure y apparaît de façon beaucoup plus évidente que sur les points expérimentaux de la figure IV-1, mais on peut constater que le coefficient d'évaporation varie peu sur le domaine étudié, d'environ 0,041 à 0,048 soit 17% d'augmentation. Cette faible divergence sur la dérivée explique l'aspect linéaire de la courbe de la figure IV-1. On peut également remarquer que si le flux d'hélium augmente fortement, le coefficient d'évaporation tend vers une valeur constante proche de la valeur de la pente de cette droite. En fait, ces deux valeurs devraient être égales.

Cependant, cette courbe n'est pas utilisable directement pour le calcul des débits car elle relie le coefficient d'évaporation au résultat que l'on cherche à obtenir, le flux molaire d'hélium primaire. Nous en avons donc déduit un nouvel étalonnage donnant la valeur du coefficient d'évaporation en fonction d'un paramètre initial, le temps de passage. Ainsi, le coefficient d'évaporation peut être calculé à partir d'un paramètre imposé avant chaque expérience.

Cette courbe, présentée par la figure IV-3, a été réalisée en associant à chaque flux molaire d'hélium primaire du tableau IV-1 le temps de passage qui lui correspond. D'après la loi des gaz parfaits, et en travaillant à pression atmosphérique, on passe d'un flux molaire à un débit volumique, et donc à un temps de passage, en fixant la température. En effet, selon la température du réacteur, le temps de passage est différent pour des débits volumiques identiques. La température choisie est celle des premières manipulations effectuées à des débits importants, soit $T_{\text{réacteur}} = 750 \text{ K}$. Les temps de passage vont ainsi de 1,5 s à 7 s. Cette fois, la pente de la droite de la figure IV-1 apparaît comme l'ordonnée à l'origine de cet étalonnage.

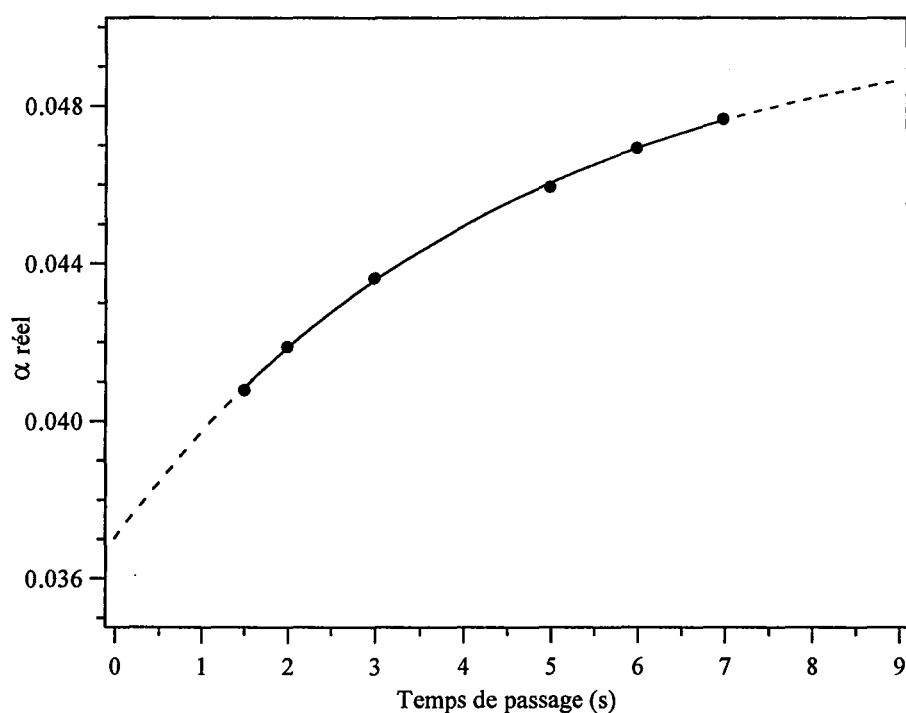


Figure IV-3 : Etalonnage du « coefficient d'évaporation ».

Dans l'absolu, cette courbe et la relation suivante ne sont donc valables que pour des expériences réalisées à $T_{\text{réacteur}} = 750 \text{ K}$ et $X_{\text{C}_6\text{H}_{10}, e} = 0,015$. En fait, il suffit d'appliquer un coefficient correctif au temps de passage pour que cet étalonnage devienne utilisable pour n'importe quelle température. Cette correction est en fait le rapport entre la température de l'étalonnage (750 K) et la température de l'étude ($T_{\text{réacteur}}$ en K).

L'extrapolation faite à partir de cette courbe, bien que purement empirique, a donné de bons résultats par la suite. La relation suivante, valable sur ce domaine de débits, pour cette fraction molaire de cyclohexène et pour toutes températures, en est déduite :

$$\alpha = 0,0505 (\pm 5.10^{-4}) - 0,0134 (\pm 3.10^{-4}) \times e^{-0,2227 (\pm 2.10^{-2}) \times \tau \times \frac{750}{T_{\text{réacteur}}}} \quad (I.1)$$

Il est difficile d'expliquer physiquement et de façon précise la forme de cette relation empirique ainsi que l'origine des paramètres. Une approche théorique a néanmoins été tentée dans la troisième partie de cette annexe. Des phénomènes complexes mettant en jeu la cinétique de l'évaporation au niveau de la surface du cyclohexène dans le bulleur mais également au niveau de la surface de chaque bulle d'hélium participent à l'équilibre thermodynamique entre les deux phases. Une solution pour s'affranchir de ce problème nous est apparue a posteriori : en augmentant la température du bain thermostaté, l'évaporation du cyclohexène aurait été favorisée nous permettant de surcroît de diminuer le débit d'hélium primaire. Toutefois, en se rapprochant de la pression de vapeur saturante à température ambiante, on augmente le risque de condensation sur un point froid. La valeur de 280,13 K peut donc être considérée comme un compromis. La relation (I.1) nous a alors permis de poursuivre nos expérimentations et une vérification transversale a pu être établie nous rassurant sur le bien-fondé de son utilisation.

II. Confrontation avec la pression de vapeur saturante

II.1. Valeur expérimentale

A partir des relations que nous verrons dans la partie IV et de la relation (I.1) exposée ci-dessus, il est possible de calculer une valeur de la pression de vapeur saturante du cyclohexène à 280,13 K. On note $X_{C_6H_{10}, i}$ la fraction molaire intermédiaire du cyclohexène avant que ne s'ajoutent les flux d'oxygène et d'hélium secondaire. $X_{C_6H_{10}, i}$ s'expriment alors :

$$X_{C_6H_{10}, i} = \frac{F_{C_6H_{10}}}{F_{C_6H_{10}} + F_{He1}}$$

De la même façon, le flux de cyclohexène peut s'exprimer de la manière suivante :

$$F_{C_6H_{10}} = \alpha F_{He1}$$

On obtient donc :

$$X_{\text{C}_6\text{H}_{10},i} = \frac{\alpha}{\alpha + 1} \quad (\text{II.1})$$

Nous supposons à présent que la valeur de la pression de vapeur saturante est obtenue lorsque le flux d'hélium primaire est nul. Soit, quand $F_{\text{HeI}} \rightarrow 0$, c'est-à-dire $\tau \rightarrow \infty$, le coefficient d'évaporation tend vers sa valeur limite : $\alpha \rightarrow \alpha_\infty = 0,0505$ (cf. relation I.1). La pression de vapeur saturante du cyclohexène à 280,13 K s'obtient alors par :

$$P_{\text{C}_6\text{H}_{10},\text{exp}}^{\text{sat}} = \frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty + 1} \times 760 = 36,535 \text{ Torr}$$

II.2. Valeur théorique

A notre connaissance, aucune valeur de pression de vapeur saturante n'est tabulée pour le cyclohexène. La valeur précédemment obtenue est donc à comparer avec une valeur théorique calculée grâce à la relation d'Antoine (*Handbook of Chemistry and Physics*) :

$$\ln P_{\text{C}_6\text{H}_{10},\text{théo}}^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T + C}$$

où $A = 15,8243$; $B = 2813,53$ et $C = -49,98$ sont les coefficients d'Antoine tabulés pour le cyclohexène, T est en Kelvin et $P_{\text{C}_6\text{H}_{10},\text{théo}}^{\text{sat}}$ est en Torr. On trouve alors pour $T = 280,13 \text{ K}$:

$$P_{\text{C}_6\text{H}_{10},\text{théo}}^{\text{sat}} = 36,581 \text{ Torr}$$

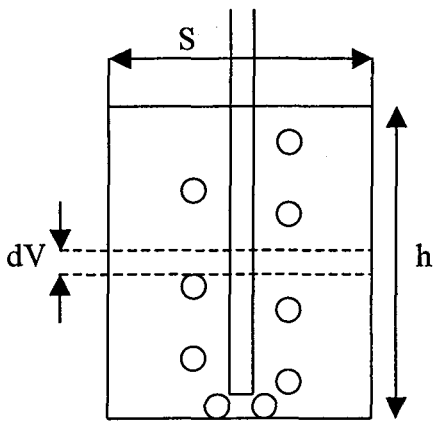
Cette valeur est en excellent accord avec notre valeur expérimentale (0,13 %) même s'il faut préciser que le domaine de validité de la relation d'Antoine est compris entre 300 et 360 K pour le cyclohexène, alors que nous l'utilisons à 280,13 K.

III. Approche théorique

Nous avons réalisé une étude théorique, afin d'expliquer la forme de la relation I.1 permettant de calculer le coefficient d'évaporation en fonction du temps de passage. Pour cela, nous avons pris le modèle de la colonne à bulles, qui représente parfaitement notre bulleur (cf. figure IV.4). Deux équations, qui dérivent de la loi de diffusion de Fick et qui décrivent les variations du flux de cyclohexène, peuvent être écrites :

$$dF_{C_6H_{10}} = k_L a (C_{\text{éq}} - C) dV$$

$$dF_{C_6H_{10}} = Q_i dC$$



où $dF_{C_6H_{10}}$ est la variation du flux de cyclohexène (mol.s^{-1}),

k_L , le coefficient de transfert ($\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$),

a , la surface spécifique (m^2),

$C_{\text{éq}}$, la concentration en cyclohexène à l'équilibre (mol.m^{-3}),

C , la concentration en cyclohexène (mol.m^{-3}),

Q_i , le débit volumique à la sortie du bulleur ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$),

dC , la variation de la concentration en cyclohexène (mol.m^{-3}),

et dV , un élément de volume (m^3)

Figure IV.4 : Schéma d'une colonne à bulles.

En égalisant les deux flux et en prenant une section S constante, on peut écrire :

$$k_L a (C_{\text{éq}} - C) S dh = Q_i dC$$

Soit, en résolvant l'équation différentielle de 0 à h (pour dh), et de 0 à C_s , la concentration de cyclohexène à la sortie du bulleur (pour dC), on obtient :

$$C_s = C_{\text{éq}} \left(1 - e^{-\frac{k_L a S}{Q_i} h} \right)$$

De plus, $P_{C_6H_{10}} = X_{C_6H_{10}} P = C_s RT$ et $P_{\text{sat}} = C_{\text{éq}} RT$, avec P_{sat} , la pression de vapeur saturante que l'on a calculée dans la partie II de cette annexe:

$$X_{C_6H_{10}} = \frac{P_{\text{sat}}}{P} \left(1 - e^{-\frac{k_L a S}{Q_i} h} \right)$$

Or, $X_{C_6H_{10}} = \frac{\alpha}{\alpha + 1}$ (relation II.1). On en déduit :

$$\alpha = \frac{\frac{P_{sat}}{P} \left(1 - e^{-\frac{k_L a S h}{Q_i}} \right)}{1 - \frac{P_{sat}}{P} \left(1 - e^{-\frac{k_L a S h}{Q_i}} \right)}$$

Et $\frac{P_{sat}}{P} = \frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty + 1}$. On peut donc écrire :

$$\alpha = \frac{\alpha_\infty \left(1 - e^{-\frac{k_L a S h}{Q_i}} \right)}{1 - \alpha_\infty e^{-\frac{k_L a S h}{Q_i}}} \quad (III.1)$$

On peut constater que la forme est différente par rapport à la relation empirique I.1, mais l'exponentielle négative de l'inverse du débit peut être rapprochée de l'exponentielle négative du temps de passage ($\tau = V/Q$). De plus, on retrouve $\alpha \rightarrow \alpha_\infty$ quand $Q_i \rightarrow 0$, c'est-à-dire $\tau \rightarrow \infty$.

En fait, le coefficient global de transfert, $k_L a$, est également une fonction du débit, et peut s'écrire : $k_L a = C \varepsilon^p \left(\frac{Q}{S} \right)^q$ où C est une constante empirique, ε est la puissance spécifique (en $m^2 \cdot s^{-3}$) de notre bulleur.

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{P}}{\rho V} = \frac{Q \rho g h}{\rho V} = \frac{Q g}{S} \quad \begin{array}{l} \text{où } \mathcal{P} \text{ est la puissance (kg.m}^2 \cdot \text{s}^{-3}), \\ \rho, \text{ la masse volumique (kg.m}^{-3}), \\ V, \text{ le volume (m}^3), \\ g, \text{ l'accélération de la pesanteur (m.s}^{-2}), \\ \text{et } h, \text{ la hauteur de cyclohexène (m).} \end{array}$$

Donc $k_L a = C' \left(\frac{Q}{S} \right)^{p+q}$ et donc $\frac{k_L a S h}{Q_i} = C'' Q_i^{p+q-1}$. A partir de la relation III.1,

on peut alors tracer $\ln \left(- \ln \left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_\infty (\alpha - 1)} \right) \right)$ en fonction de $\ln(Q_i)$. La figure IV-5 présente le

résultat de ce calcul ainsi que la régression linéaire réalisée. Le coefficient directeur de la droite de régression est $p+q-1 = 0,34$ et l'ordonnée à l'origine représente le logarithme népérien de la constante « C'' », soit $C'' = 12,68$. L'ordre de grandeur de ces valeurs correspond à ce que l'on obtient pour ce genre de bulleur. Ainsi, α n'est fonction que du débit volumique sortant du bulleur et donc du temps de passage ($p+q < 1$).

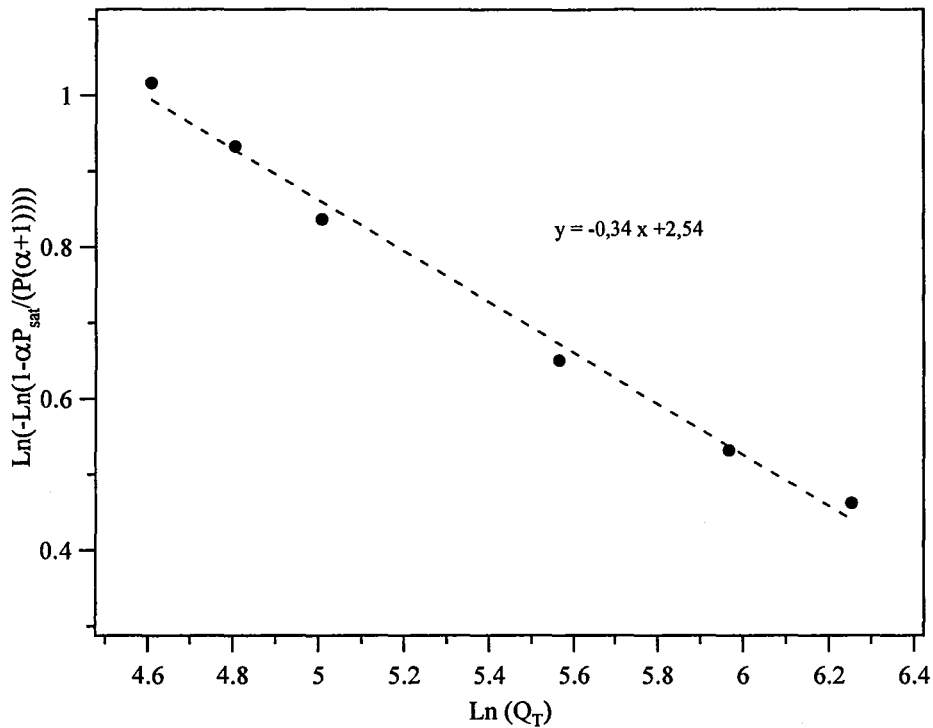


Figure IV-5 : Droite de régression donnant les constantes « p+q-1 » et « C'' ».

IV. Calcul des débits gazeux

Calculer les flux molaires qu'il faut imposer aux régulateurs de débit massique nécessite de fixer préalablement plusieurs paramètres : la richesse du mélange, la fraction molaire de cyclohexène à l'entrée du réacteur, la température de ce dernier et enfin le temps de passage souhaité dans le réacteur. A partir de ces deux dernières conditions initiales, le coefficient d'évaporation, autre donnée importante, est calculé comme nous l'avons vu dans la partie I de cette annexe.

La figure IV-6 présente un schéma du réseau gazeux avant l'entrée du réacteur. Le flux d'hélium primaire passe dans le bulleur, entraîne les vapeurs de cyclohexène auxquelles s'ajoutent les flux d'oxygène et d'hélium secondaire.

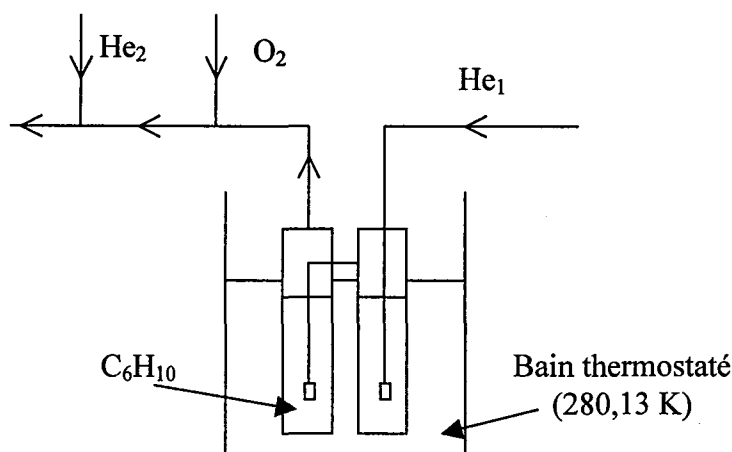


Figure IV-6 : Schéma du réseau gazeux avant le réacteur.

Ce qui suit reprend le détail du raisonnement que nous avons suivi afin d'obtenir la meilleure précision possible sur nos résultats. Voyons tout d'abord les notations utilisées pour cette partie :

φ est la richesse du mélange,

F_e , le flux molaire total à l'entrée du réacteur (mol.s^{-1}),

F_{He1} , le flux molaire d'hélium primaire passant à travers le bulleur (mol.s^{-1}),

F_{He2} , le flux molaire d'hélium secondaire (mol.s^{-1}),

F_{O_2} , le flux molaire d'oxygène (mol.s^{-1}),

$F_{\text{C}_6\text{H}_{10}}$, le flux molaire de cyclohexène entraîné par l'hélium primaire (mol.s^{-1}).

Avec ces notations, la richesse ou rapport d'équivalence, φ , s'écrit :

$$\varphi = \frac{\frac{F_{\text{C}_6\text{H}_{10}}}{F_{\text{O}_2}}}{\frac{2}{17}}$$

De plus à l'entrée du réacteur, le flux molaire total du mélange gazeux s'exprime par :

$$F_e = F_{\text{He1}} + F_{\text{C}_6\text{H}_{10}} + F_{\text{O}_2} + F_{\text{He2}}$$

Nous devons à présent exprimer les flux de cyclohexène et d'oxygène en fonction du flux molaire total du mélange gazeux à l'entrée du réacteur. Nos manipulations étant effectuées pour une fraction molaire de cyclohexène fixée, nous avons à l'entrée du réacteur :

$$F_{C_6H_{10}} = X_{C_6H_{10},e} \times F_e$$

$$\Rightarrow F_{O_2} = \frac{F_{C_6H_{10}}}{\frac{2\varphi}{17}} = \frac{17X_{C_6H_{10},e}}{2\varphi} \times F_e$$

Alors, la somme des flux molaires d'hélium primaire et secondaire s'écrit :

$$F_{He1} + F_{He2} = \left(1 - X_{C_6H_{10},e} - \frac{17X_{C_6H_{10},e}}{2\varphi} \right) F_e$$

En outre, nous avons vu précédemment que :

$$F_{C_6H_{10}} = \alpha \times F_{He1}$$

Et comme : $F_{C_6H_{10}} = X_{C_6H_{10},e} \times F_e$

Nous obtenons finalement :

$$F_{He1} = \frac{X_{C_6H_{10},e}}{\alpha} \times F_e \tag{IV.1}$$

$$F_{He2} = \left(1 - X_{C_6H_{10},e} - \frac{17X_{C_6H_{10},e}}{2\varphi} \right) \times F_e - F_{He1} \tag{IV.2}$$

$$F_{O_2} = \frac{17X_{C_6H_{10},e}}{2\varphi} \times F_e \tag{IV.3}$$

$$F_{C_6H_{10}} = X_{C_6H_{10},e} \times F_e \tag{IV.4}$$

Les trois flux nécessaires à nos expériences peuvent être calculés à condition de connaître la fraction molaire de cyclohexène à l'entrée du réacteur, le coefficient d'évaporation de l'hydrocarbure, la richesse du mélange et le flux total à l'entrée du réacteur. Or le temps de passage s'exprime en fonction du volume du réacteur et du débit total dans le réacteur. Il suffit alors d'appliquer un coefficient correctif de température pour l'exprimer en fonction du débit total à l'entrée du réacteur, soit :

$$\tau = \frac{V_r}{Q_r} \quad \text{où} \quad Q_r = Q_e \times \frac{T_r}{T_e} \quad \Rightarrow \quad Q_e = \frac{V_r T_e}{\tau T_r}$$

- où
- Q_e est le débit total à l'entrée du réacteur ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),
 - Q_r , le débit total dans le réacteur ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),
 - V_r , le volume du réacteur (88 cm^3),
 - T_e , la température à l'entrée du réacteur (ambiante) (K),
 - T_r , la température du réacteur (K),
 - τ , le temps de passage dans le réacteur (s).

En fait, les régulateurs de débit massique sont étalonnés en volume grâce à un débitmètre à bulles. Ceci implique que l'on utilise des débits volumiques. Lorsque les paramètres initiaux sont définis, le volume du réacteur et la température extérieure étant connus, nous pouvons déduire de façon simple la totalité des débits volumiques des relations IV.1, IV.2 et IV.3 et de la loi des gaz parfaits. Le débit volumique de cyclohexène ne sert que de contrôle. Concrètement, si nous décidons de travailler à $\varphi = 2$, $\tau = 5 \text{ s}$, $T_r = 750 \text{ K}$ et $X_{\text{C}_6\text{H}_{10}, e} = 0,015$, α se trouvant alors fixé grâce à la relation (I.1), les débits volumiques $Q_{\text{He}1}$, $Q_{\text{He}2}$ et Q_{O_2} sont calculés et imposés par les régulateurs de débit massique. Après les 30 minutes nécessaires à la stabilisation du régime d'écoulement, les manipulations peuvent commencer.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Jean-François PAUWELS, Professeur, PCPCA, Université de Lille
Monsieur Christian VOVELLE, Directeur de Recherche, LASR, CNRS d'Orléans

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur DAYMA Guillaume

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Etude de l'oxydation et de la combustion de précurseurs de suies"

en vue de l'obtention du titre de :

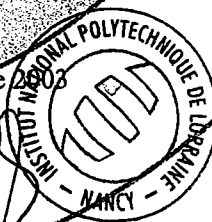
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés** »

Fait à Vandoeuvre, le 20 novembre 2003

Le Président de l'IN.P.L.

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORÊT-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDOEUVRE CEDEX

Etude de l'oxydation et de la combustion de précurseurs de suies

Alors que les autorités décident d'augmenter les taxes sur le carburant Diesel et tentent de promouvoir des carburants moins polluants, il nous a semblé utile de travailler sur la formation des suies durant la combustion dans les moteurs, afin d'en limiter l'émission. Le chapitre I de ce mémoire reprend des généralités sur la combustion, sur les mécanismes d'oxydation, sur la formation des suies et présente une revue bibliographique des travaux antérieurs sur le cyclohexène et le propadiène. Le chapitre II présente les montages expérimentaux utilisés pour ce travail, en détaillant le montage de flamme laminaire de prémélange installée durant cette thèse. Le chapitre III présente les mécanismes réactionnels écrits afin de reproduire nos résultats expérimentaux. Les chapitres IV et V présentent les résultats expérimentaux obtenus en flamme pour le propadiène et en tube à onde de choc et en réacteur parfaitement agité pour le cyclohexène ainsi que leurs comparaisons avec les simulations.

Mots clés : combustion, oxydation, suies, cyclohexène, propadiène, allène, tube à onde de choc, flamme laminaire de prémélange, réacteur parfaitement agité

Study of oxidation and combustion of soot precursors

When government decide to increase taxes on Diesel fuel and try to push for less polluting fuels, it appears useful to work on soot formation during the combustion in engines in order to limit their emission. The chapter I of this report gives generalities about combustion, oxidation mechanisms, soot formation and presents a bibliographic review of former works on cyclohexene and allene. Chapter II presents experimental apparatus used in this work detailing the premixed laminar flame set up during this study. Chapter III presents the mechanisms written to reproduce our experimental results obtained in flame for allene and in shock tube and perfectly jet-stirred reactor for cyclohexene and also the comparison with simulations.

Keywords : combustion, oxidation, soot, cyclohexene, allene, shock tube, premiwed laminar flame, perfectly jet-stirred reactor