



HAL
open science

Construction automatique et validation de modèles cinétiques de combustion d'alcane et d'éthers

Pierre-Alexandre Glaude

► **To cite this version:**

Pierre-Alexandre Glaude. Construction automatique et validation de modèles cinétiques de combustion d'alcane et d'éthers. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999. Français. NNT : 1999INPL005N . tel-01752339

HAL Id: tel-01752339

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752339>

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>

13600 4822 4

98 INPL 005 N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

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

CHASSIS GLAUDE P.A.1

THESE

Présentée à l'I.N.P.L.

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

par

Pierre-Alexandre GLAUDE

Ingénieur E.N.S.I.C.

Sujet :

CONSTRUCTION AUTOMATIQUE ET VALIDATION DE MODELES CINETIQUES DE COMBUSTION D'ALCANES ET D'ETHERS

Tome I

Soutenue publiquement le 12 janvier 1999 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

<i>Président :</i>	M.	M. TRINITE
<i>Rapporteurs :</i>	MM.	M. CATHONNET J.F. PAUWELS
<i>Examineurs :</i>	Mme	F. BATTIN-LECLERC
	MM.	G.M. CÔME J.F. GRIFFITHS G. SCACCHI

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au Département de Chimie Physique des Réactions (UMR 7630) sous la direction de Messieurs les Professeurs G.M. CÔME et G. SCACCHI et de Madame F. BATTIN-LECLERC, Chargée de Recherche au CNRS. Je tiens à les remercier pour le soutien qu'ils m'ont toujours accordé et pour la formation qu'ils m'ont permis d'acquérir et qui a contribué à développer mon goût pour la recherche. L'intérêt constant, les précieux conseils, les discussions fructueuses et la disponibilité dont ils firent constamment preuve à mon égard, m'ont permis de pouvoir aujourd'hui soutenir cette thèse. Quelques mots qui ne peuvent traduire qu'imparfaitement la reconnaissance que je leur dois.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur F. BARONNET, pour l'accueil qu'il m'a réservé en tant que Directeur du Laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur M. TRINITÉ, Directeur de Recherche au CNRS, Directeur du CORIA à Rouen, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

C'est avec plaisir que je remercie Monsieur M. CATHONNET, Directeur de Recherche au CNRS, Directeur du Laboratoire de Combustion et des Systèmes Réactifs, et Monsieur J.F. PAUWELS, Professeur à l'Université de Lille, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur J. GRIFFITHS, de l'Université de Leeds, qui malgré l'éloignement m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury en tant qu'examineur.

J'associe à mes remerciements le CNRS pour l'aide matérielle apportée au laboratoire, ainsi que l'ENSIC et l'INPL pour les facilités accordées par les divers services administratifs et techniques.

J'exprime ma gratitude à l'ensemble du personnel du DCPR, et en particulier à V. WARTH, Ingénieur d'Etudes au CNRS, et à R. FOURNET, Maître de Conférences à l'ENSIC, sans qui ce travail n'aurait pu être mené à bien. Que tous, personnel permanent et thésards, soient enfin remerciés pour avoir su créer une ambiance chaleureuse et amicale durant mes années passées au laboratoire.

Table des matières

INTRODUCTION	1
<hr/>	
I. PHYSICO-CHEMIE DE LA COMBUSTION	13
<hr/>	
I.1. FLAMMES FROIDES ET INFLAMMATIONS DE DEUXIEME STADE	15
I.2. MECANISMES D'OXYDATION DES ALCANES	18
I.2.1. PROCESSUS D'AMORÇAGE	18
I.2.2. MECANISME D'OXYDATION A BASSE TEMPERATURE	19
I.2.2.1. Théorie oléfinique de Knox	19
I.2.2.2. Théorie de l'isomérisation des radicaux peroxy	20
I.2.2.3. Mécanisme général	21
I.2.3. MECANISME DE COMBUSTION A HAUTE TEMPERATURE	22
I.2.4. COMBINAISON DES DIFFERENTS MECANISMES	23
I.3. MECANISME D'OXYDATION DES ALCENES	24
I.3.1. REACTIONS D'ADDITION	24
I.3.1.1. Addition de l'hydrogène atomique	24
I.3.1.2. Addition de l'oxygène atomique	25
I.3.1.3. Addition du radical méthyle	25
I.3.1.4. Addition du radical hydroxyle	25
I.3.1.5. Addition du radical hydroperoxy	26
I.3.2. REACTIONS DE METATHESE	27
I.4. OXYDATION DES COMPOSES OXYGENES	28
I.4.1. REACTIONS DES ETHERS	28
I.4.2. REACTIONS DES ETHERS CYCLIQUES	29
I.4.3. REACTIONS DES ALDEHYDES	30
II. CONSTRUCTION DES MODELES D'OXYDATION ET DE COMBUSTION	
<hr/>	
— ETAT DE L'ART	31
<hr/>	
II.1. MECANISMES CONSTRUIES MANUELLEMENT	34
II.1.1. MODELES SIMPLIFIES A PRIORI	34
II.1.1.1. Modèles formels	34
II.1.1.2. Modèles globalisés a priori	39
II.1.2. MODELES DETAILLES	42

II.1.2.1. Mécanismes de combustion des espèces en C ₀ -C ₂	43
II.1.2.2. Mécanismes complexes	46
II.2. GENERATION AUTOMATIQUE DE MECANISMES DETAILLES	49
II.2.1. MECANISMES BASES SUR DES REARRANGEMENTS DE MATRICE	50
II.2.1.1. Système de Yoneda	50
II.2.1.2. Système de Budapest	51
II.2.1.3. Système KING	52
II.2.2. CONSTRUCTION DES MECANISMES PAR TYPE DE REACTIONS	53
II.2.2.1. Système de Milan	53
II.2.2.2. Système de Gand	55
II.2.2.3. Système de Leeds	56
II.2.2.4. Système de Stuttgart	57
II.2.2.5. Système de Linz	58
II.2.2.6. Système Shell	58
II.2.2.7. Système Exxon	59
II.3. CONCLUSIONS	60
III. SYSTEME DE GENERATION EXGAS	63
III.1. ARCHITECTURE DU SYSTEME	65
III.2. BASE C₀-C₂	67
III.3. BASE DES HYDROCARBURES INSATURES EN C₃-C₆	68
III.4. MECANISME PRIMAIRE	69
III.4.1. DESCRIPTION DU MECANISME	69
III.4.2. AMORÇAGES UNIMOLECULAIRES	73
III.4.3. AMORÇAGES BIMOLECULAIRES	73
III.4.4. ADDITION DES RADICAUX SUR L'OXYGENE	74
III.4.5. ISOMERISATIONS	75
III.4.6. DECOMPOSITION DES RADICAUX PAR β-SCISSION	77
III.4.7. DECOMPOSITION DE RADICAUX EN ETHERS CYCLIQUES	79
III.4.8. OXYDATION DES RADICAUX	81
III.4.9. METATHESES	83
III.4.10. COMBINAISON DE RADICAUX	84
III.4.11. DISMUTATION DE RADICAUX	84
III.4.12. REACTIONS MOLECULAIRES DES ETHERS	85
III.5. MECANISME SECONDAIRE	85
III.5.1. DESCRIPTION DU MECANISME	85
III.5.2. REACTIONS DE BRANCHEMENT DEGENERE	88

III.5.2.1. Consommation des hydroperoxyalcanes	91
III.5.2.2. Consommation des hydroperoxyalcènes	91
III.5.2.3. Consommation des dihydroperoxyalcanes	91
III.5.2.4. Consommation des dihydroperoxyalcènes	92
III.5.2.5. Consommation des cétohydroperoxyalcanes	92
III.5.2.6. Consommation des aldohydroperoxyalcanes	92
III.5.2.7. Consommation des hydroperoxycycloéthers	92
III.5.3. REACTIONS DES ALCANES	93
III.5.4. REACTIONS DES OLEFINES	93
III.5.4.1. Addition d'un atome d'hydrogène	94
III.5.4.2. Addition d'un radical méthyle	95
III.5.4.3. Addition d'un radical hydroxyle	96
III.5.4.4. Addition d'un atome d'oxygène	96
III.5.4.5. Addition d'un radical hydroperoxy	97
III.5.4.6. Réactions de métathèse	97
III.5.4.7. Réactions des radicaux allyliques $Y\cdot$	99
III.5.4.8. Réactions des diènes	100
III.5.5. REACTIONS DES ETHERS CYCLIQUES	101
III.5.5.1. Réactions des époxydes	101
III.5.5.2. Réactions des oxétanes, furanes et pyranes	101
III.5.6. REACTIONS DES ALCOOLS	106
III.5.6.1. Réactions des alcools saturés	106
III.5.6.2. Réactions des alcools insaturés	107
III.5.7. REACTIONS DES ALDEHYDES	107
III.5.7.1. Métathèses des aldéhydes	108
III.5.7.2. Réactions des radicaux cétoniques	108
III.5.7.3. Réactions des radicaux peracides	109
III.5.8. REACTIONS DES CETONES	109
IV. REGLES DE SIMPLIFICATION A PRIORI DES MECANISMES	111
IV.1. REGLES $\beta\mu$	113
IV.2. REACTIONS DES RADICAUX ISSUS DES AMORÇAGES	115
IV.3. DOMAINES DE VALIDITE DES MECANISMES	117
IV.3.1. COMPARAISON DES VITESSES DE REACTION	117
IV.3.2. MODELES REDUITS A PRIORI	119
IV.4. GLOBALISATION DE LA SECONDE ADDITION D'OXYGENE	125
IV.5. ECRITURE DES MECANISMES	129

V. VALIDATION ET ANALYSE DES MODELES PRODUITS PAR EXGAS	133
V.1. SIMULATIONS A L'AIDE DU LOGICIEL CHEMKIN II	136
V.2. MODELISATION DE LA COMBUSTION DU <i>N</i>-BUTANE	140
V.2.1. MODELES CINETIQUES	141
V.2.2. OXYDATION EN REACTEUR FERME	141
V.2.3. COMBUSTION EN REACTEUR OUVERT	143
V.2.4. AUTO-INFLAMMATION EN MACHINE A COMPRESSION RAPIDE	143
V.2.5. ANALYSE DU MODELE	144
V.3. MODELISATION DE LA COMBUSTION DU <i>N</i>-HEPTANE	146
V.3.1. MODELES CINETIQUES	147
V.3.2. ETUDE A HAUTE PRESSION ET BASSE TEMPERATURE	147
V.3.3. ETUDE A HAUTE TEMPERATURE	149
V.4. MODELISATION DE LA COMBUSTION DE L'ISO-OCTANE	149
V.4.1. MODELES CINETIQUES	150
V.4.2. ETUDE A HAUTE PRESSION ET BASSE TEMPERATURE	150
V.4.3. ETUDE A HAUTE TEMPERATURE	151
V.5. ANALYSE DES MECANISMES D'OXYDATION DU <i>N</i>-HEPTANE ET DE L'ISO-OCTANE	152
V.5.1. VOIES REACTIONNELLES DE CONSOMMATION DES REACTIFS	152
V.5.2. COMPARAISON DES MECANISMES PRIMAIRES DE CONSOMMATION DU <i>N</i> -HEPTANE ET DE L'ISO-OCTANE A BASSE TEMPERATURE	154
V.5.3. REACTIVITE DES ESPECES	156
V.5.4. SELECTIVITE DES PRODUITS DE REACTION	160
V.6. MODELISATION DE LA COMBUSTION DE MELANGES DE <i>N</i>-HEPTANE ET D'ISO-OCTANE	164
V.6.1. MODELES CINETIQUES	165
V.6.2. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET SIMULES	165
V.6.3. ANALYSE DU MODELE	167
V.7. MODELISATION DE LA COMBUSTION DU <i>N</i>-OCTANE ET DU <i>N</i>-DECANE	169
V.7.1. MODELES CINETIQUES	169
V.7.2. MODELISATION DU <i>N</i> -OCTANE	170
V.7.3. MODELISATION DU <i>N</i> -DECANE	170
V.7.4. ANALYSE DES MODELES	171
V.8. MODELISATION DE LA COMBUSTION DES ETHERS	173
V.8.1. MODELES CINETIQUES	174
V.8.2. OXYDATION DU MTBE ET DE L'ETBE PURS	175
V.8.3. OXYDATION DES MELANGES D'ETHERS ET DE <i>N</i> -HEPTANE	177
V.8.4. ANALYSE DES MODELES	177

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	185
------------------------------------	------------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	195
------------------------------------	------------

ANNEXE A : BASE DE REACTIONS C₀-C₂	217
---	------------

ANNEXE B : BASE DE REACTIONS C₃-C₆ DES ESPECES INSATUREES	229
--	------------

ANNEXE C : MECANISME DE L'OXYDATION DU <i>N</i>-BUTANE	235
---	------------

ANNEXE D : MODIFICATIONS DU PROGRAMME PSR DE CHEMKIN	246
---	------------

Nomenclature chimique

La notation adoptée pour représenter les espèces chimiques utilise une écriture semi-globale, dans laquelle les fonctions chimiques sont soit repérées par un symbole, soit extraites de la formule brute. Les radicaux libres sont marqués par le symbole • qui représente le centre actif.

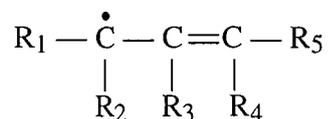
Fonctions chimiques

(CHO)	aldéhyde
(CO)	cétone
(O@n)	éther cyclique, où n est la taille du cycle
(OOH)	hydroperoxyde
(OH)	alcool

Cas des alcènes

Dans le cas général, les alcènes sont notés ZH, et la présence d'une double liaison dans une espèce est traduite par la lettre Z accolée à sa formule.

Parmi les alcènes, on distingue, en les notant YH, ceux qui produisent des radicaux allyliques, stabilisés par résonance et qui ne peuvent pas se décomposer par scission d'une liaison C—C en les notant Y. Les radicaux qui en dérivent sont notés •Y. Ils possèdent la structure suivante :



où $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_4,$ et R_5 sont H, CH_3 ou OH,
 R_3 est un substituant quelconque.

Espèces chimiques

•R	radical alkyle
•R _p	radical alkyle primaire
•R _s	radical alkyle secondaire
•R _t	radical alkyle tertiaire
ROO•	radical peroxyde
•QOOH	radical hydroperoxyalkyle
•OOQ(OOH)	radical hydroperoxyalkylperoxyde
•U(OOH) ₂	radical dihydroperoxyalkyle
•(CO)R	radical cétonique
RH	alcane

ZH	alcène
ZZH	diène
R(CHO)	aldéhyde
R(CO)	cétone
R(O@3)	oxirane
R(O@4)	oxétane
R(O@5)	dérivé du tétrahydrofurane (oxolane)
R(O@6)	dérivé du tétrahydropyrane (oxane)
R(OOH)	hydroperoxyalcane
R(OOH) ₂	dihydroperoxyalcane
R(OOH)Z	hydroperoxyalcène
R(CO)(OOH)	céto-hydroperoxyalcène
R(CHO)(OOH)	aldo-hydroperoxyalcène
R(O@)(OOH)	hydroperoxycycloéther
R(OH)	alcool
R(OH)Z	alcool insaturé

Sigles

MON Indice d'octane moteur (Motor Octane Number)
RON Indice d'octane recherche (Research Octane Number)

DIPE	di-isopropyl éther
DME	diméthyl éther
ETBE	éthyl <i>t</i> -butyl éther
MTBE	méthyl <i>t</i> -butyl éther
TAME	<i>t</i> -amyl méthyl éther

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>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
torr	Torr	= 133,322 Pa

Symbole	Grandeur	Unité ou valeur
A	facteur préexponentiel pour une réaction d'ordre n	$(\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3)^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$
b	coefficient de température de la loi d'Arrhenius modifiée	-
E	énergie d'activation	cal.mol ⁻¹
h	constante de Planck	$6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
k	constante de vitesse d'une réaction d'ordre n, de la forme Arrhenius modifiée : $= A T^b \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$	$(\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3)^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_B	constante de Boltzmann	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
P	pression	Torr ou atm
R	constante des gaz	$1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
T	température absolue	K
τ	temps de passage	s ou min
φ	richesse (rapport hydrocarbure/oxygène par rapport à un mélange stœchiométrique)	-

INTRODUCTION

Les hydrocarbures issus du pétrole sont avant tout utilisés en tant que source d'énergie. Selon les chiffres du Comité Professionnel du Pétrole, les bases de synthèse pétrochimiques constituaient moins de 11 % de la consommation totale de pétrole en France en 1992, qui atteignait 84 Mt, tandis que la production énergétique en absorbait près de 84 %. La part des carburants pour les transports s'établissait quant à elle à 53 % de la consommation totale de pétrole et celle des fuels domestiques et d'usage industriel à 29%.

Les carburants se partagent en trois classes qui sont les essences pour les moteurs à allumage commandé, le gasoil pour les moteurs Diesel et les carburateurs¹. En 1992, les quantités d'essence et de gasoil produites étaient à peu près équivalentes, autour de 18 Mt/an, mais les tonnages de carburant Diesel sont en constante augmentation depuis une décennie, conséquence de la croissance du transport routier et du développement du parc automobile Diesel.

A. Essences

Les essences constituent la plus grande part des carburants utilisés dans les moteurs à allumage commandé. Leur pouvoir calorifique important les avantage en effet par rapport aux carburants oxygénés, comme les alcools ou les éthers, tandis que leur état liquide dans les conditions usuelles d'utilisation facilite leur utilisation et leur stockage aux dépens des carburants gazeux comme le G.P.L. (gaz de pétrole liquéfiés), 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 dizaines 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 des composés oxygénés, en général des éthers (MTBE (méthyl *t*-butyl éther) ou ETBE (éthyl *t*-butyl éther)).

La Table 1 présente l'analyse structurale simplifiée d'une essence commerciale classique, en donnant la répartition des constituants par nombre d'atomes de carbone et par famille chimique.

¹ Ce type de carburant et les moteurs correspondants ne seront pas examinés dans ce mémoire.

Table 1 : Analyse simplifiée d'une essence commerciale (en %).

Nombre de C	Familles						Total
	<i>n</i> -Paraffines	Isoparaffines	Naphtènes	Aromatiques	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

D'après Guibet (1997)

B. Gazoles

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 encore que dans le cas des essences. Les paraffines représentent entre 50 et 65% des constituants en volume de ces carburants, les naphtènes 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.

* *

*

Différents facteurs conditionnent le bon fonctionnement des moteurs, parmi lesquels les phénomènes d'auto-inflammation du carburant tiennent une place majeure. Dans le cas des moteurs à essence, ils sont liés au cliquetis, cause de dommages et de perte de puissance. Pour les moteurs Diesel au contraire, l'auto-allumage du gazole est à la base de leur principe de fonctionnement.

C. Phénomènes d'auto-inflammation

C.1. Cliquetis et indice d'octane

Le fonctionnement normal d'un moteur à allumage commandé d'automobile suit le cycle à quatre temps décrit pour la première fois par Beau de Rochas en 1862. La Figure 1 illustre le fonctionnement du moteur qui se décompose de la manière suivante :

1. **Admission.** Lorsque le piston suit un mouvement descendant, les soupapes d'admission laissent pénétrer un mélange air-carburant dans la chambre de combustion.
2. **Compression-allumage.** Les soupapes étant fermées, le piston remonte et comprime le mélange dont la pression augmente jusqu'à environ 10 bar. L'étincelle électrique, fournie par la bougie, déclenche la combustion.
3. **Combustion-détente.** L'énergie dégagée par la combustion provoque une augmentation de température et de pression jusqu'à 50-60 bar, et le piston est alors repoussé vers le bas.
4. **Echappement.** La soupape d'échappement s'ouvre quand le piston atteint le point bas de la chambre de combustion. L'évacuation des produits, appelés gaz brûlés, est facilitée par le mouvement ascendant du piston. Lorsque celui-ci atteint le point haut, la soupape d'échappement se referme et le cycle recommence.

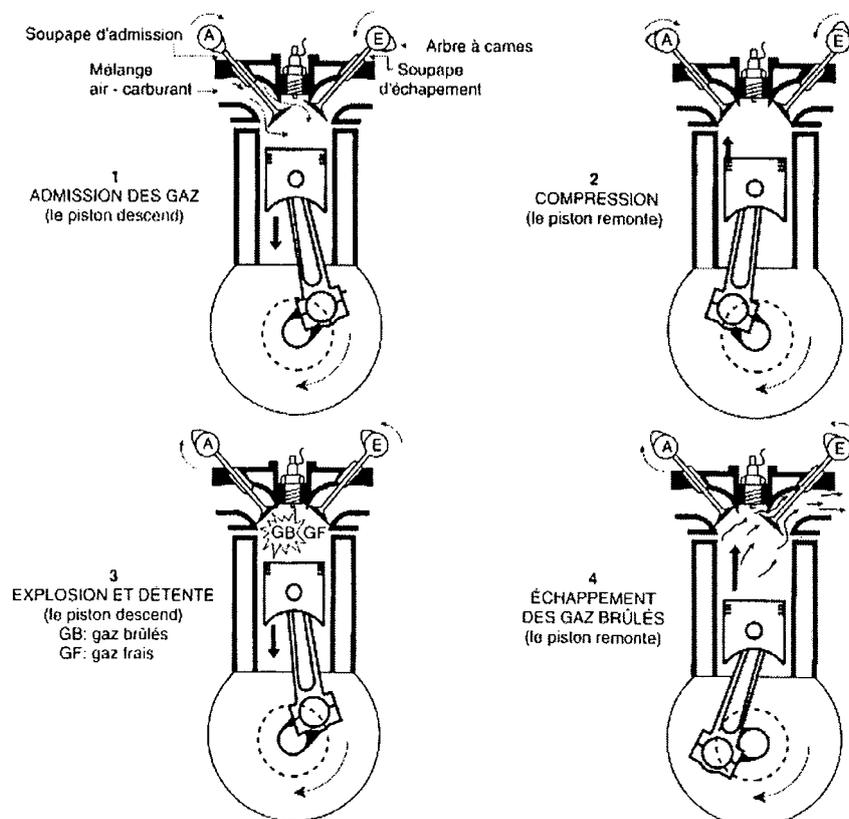


Figure 1 : Principe de fonctionnement du moteur à allumage commandé (Guibet, 1997)

La Figure 2 présente le diagramme pression-volume des transformations subies par la charge réactive au cours du cycle théorique (où l'augmentation de pression consécutive à l'allumage se produit à volume constant avant que le piston ne redescende), et au cours du cycle réel.

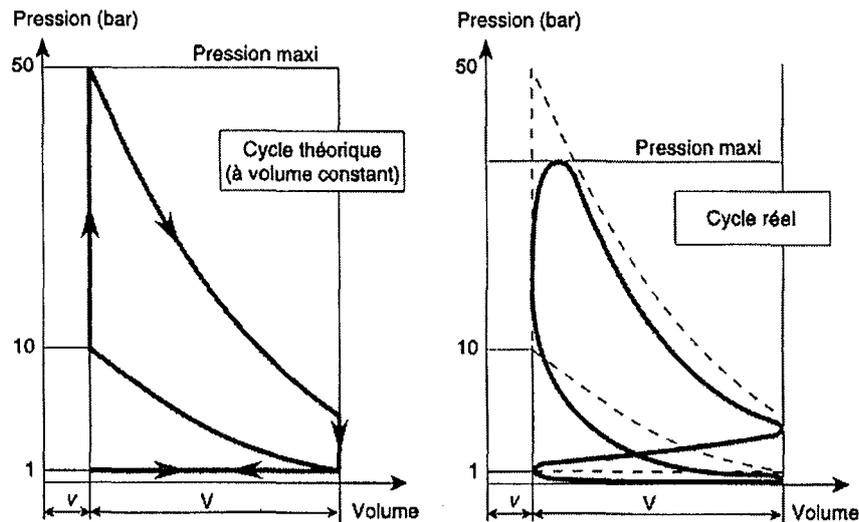


Figure 2 : Cycle à quatre temps (Guibet, 1997)

Lorsque le fonctionnement du moteur est normal, le front de flamme allumé par l'étincelle se propage à l'ensemble de la chambre de combustion et la totalité de la charge est brûlée.

Dès leur origine, un mauvais fonctionnement des moteurs a été mis en évidence, qui se reconnaît à un bruit métallique caractéristique qui lui a valu le nom de **cliquetis**. Le cliquetis 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.

De très nombreux travaux lui ont été consacrés depuis le début du siècle, mais si les effets du cliquetis furent très tôt décrits avec précision, ses causes demeurèrent longtemps discutées. Une multitude de termes comme détonation, auto-allumage ou cognement l'ont désigné, en étant parfois totalement inadaptés.

On peut dire que toute combustion anormale dans un moteur est un phénomène de combustion qui ne résulte pas de la propagation du front de flamme amorcé par l'étincelle de la bougie. Dans le cas du cliquetis, l'hypothèse de l'auto-inflammation, que *Ricardo* (1923) proposa, est généralement adoptée aujourd'hui, comme le montrent les synthèses de *Guibet* (1997) ou de *Bradley et Morley* (1997). Dans certaines conditions de fonctionnement, une partie de la charge non brûlée et située en amont du front de flamme, soumise à une température et

une pression suffisamment élevées, subit une auto-inflammation et brûle à très grande vitesse. Il en résulte une très forte augmentation de la pression dans un volume restreint qui se relaxe dans la masse gazeuse de la chambre de combustion. Ces ondes de pression font vibrer la structure métallique et produisent ainsi le bruit caractéristique du cliquetis. La fréquence fondamentale correspondante est de l'ordre de 5000 à 8000 Hz. La Figure 3 représente l'évolution de la pression dans le cylindre en fonction de l'angle de rotation du vilebrequin, en cas de cliquetis sévère.

Afin de prévenir les dommages sur les moteurs, on tenta dès la première guerre mondiale d'établir des échelles de résistance des carburants à l'auto-inflammation. Ricardo proposa d'utiliser comme grandeur caractéristique le taux de compression² maximal admissible sans cliquetis pour chaque carburant. Cette méthode se révéla cependant trop imprécise et difficile à mettre en œuvre.

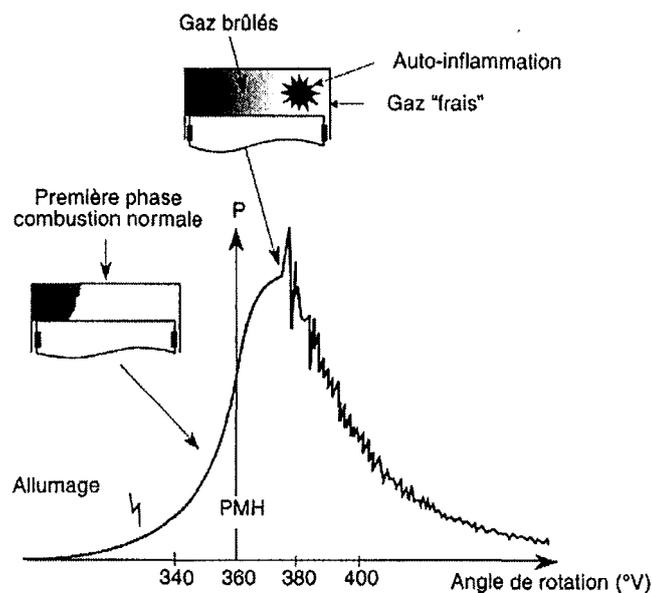


Figure 3 : Diagramme de pression avec cliquetis intense (Guibet, 1997)

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 aujourd'hui pour ces tests sous le nom de moteur CFR, et en utilisant une

² Lors du fonctionnement du moteur, le piston se déplace entre deux positions extrêmes (point mort haut, PMH, et point mort bas, PMB) qui correspondent respectivement au volume minimal et maximal du milieu réactionnel. Le **taux de compression** est le rapport entre ces deux volumes de la chambre de combustion. Il est en général compris entre 8 et 12.

échelle relative de valeurs 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, 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.

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.

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 en anglais). Il est apparu cependant 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 sévères, et qui détermine l'indice d'octane moteur (MON en anglais). La Table 2 donne les conditions d'essai pour la détermination des indices d'octane.

Table 2 : Conditions d'essai pour la détermination des RON et MON

	Méthode « Recherche »	Méthode « Moteur »
Vitesse de rotation (tr/min)	600 tr/min	900 tr/min
Température de l'air admis (°C)	52°C	149°C
Avance à l'allumage (degré de rotation du vilebrequin)	13°	14 à 26° selon le taux de compression

D'après Bradley et Morley (1997)

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 deux carburants de référence dont les indices d'octane encadrent la valeur recherchée.

L'indice d'octane recherche des essences commerciales est situé entre 95 et 98, tandis que le MON est d'environ dix points inférieur. 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 tels 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.

C.2. Indice de cétane

Le moteur Diesel est un moteur à allumage par compression. Le fonctionnement comprend encore quatre phases, admission, compression, combustion et échappement. Dans un premier temps, le moteur aspire de l'air et le comprime fortement, ce qui provoque un échauffement. 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 provoquent un bruit caractéristique de ce type de moteur.

A l'inverse du moteur à allumage commandé, il est nécessaire dans le moteur Diesel que le carburant s'auto-inflamme facilement. De la même façon qu'a été défini l'indice d'octane, un **indice de cétane** caractérise le comportement d'un gazole par comparaison, sur un moteur CFR normalisé, avec deux molécules de référence. Ces espèces sont :

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

Dans la pratique, les carburants de référence utilisent en fait l'**heptaméthyl**nonane, d'indice 15, comme référence basse.

L'échelle est inversée par rapport à celle des indices d'octane : un meilleur indice de cétane correspond à un indice d'octane plus bas.

Les carburants Diesel commerciaux possèdent des indices de cétane compris entre 40 et 60. En Europe, la valeur minimum admise est 49.

D. Emissions

La pollution d'origine automobile est aujourd'hui au cœur de nombreux débats. Les réglementations relatives aux émissions à l'échappement des véhicules deviennent de plus en plus strictes, et les niveaux admis seront encore diminués dans les années à venir.

A l'heure actuelle, les polluants réglementés en Europe sont :

- le monoxyde de carbone qui résulte d'une combustion incomplète,
- les oxydes d'azote, formés par réactions de l'azote de l'air avec les radicaux issus de la combustion,
- les hydrocarbures, réactifs imbrûlés ou produits minoritaires de la réaction,

- les particules de suie dans le cas des véhicules Diesel.

Les quantités maximales émises admissibles sont fixées en grammes par kilomètre parcouru pour le monoxyde de carbone, la somme des oxydes d'azote et des hydrocarbures, et les particules.

Outre ces polluants, d'autres produits toxiques sont surveillés :

- les molécules oxygénées, et particulièrement les aldéhydes, très irritants et causes d'allergies,
- les diènes, et particulièrement le butadiène,
- les aromatiques, comme le benzène et le toluène,
- les hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP), composés d'au moins deux noyaux benzéniques condensés.

Le dioxyde de carbone, principal produit de la réaction de combustion, est un gaz à effet de serre, et d'éventuels accords sur la réduction de l'émission totale de ce gaz impliqueraient une réduction de la consommation d'hydrocarbures par les automobiles.

D'autres polluants proviennent enfin des impuretés et des additifs des carburants. Les produits à base de plomb qui améliorent l'indice d'octane ont été bannis, mais remplacés par une augmentation de la proportion d'aromatiques dans les essences. La teneur en soufre des gazoles, source de formation d'acide sulfurique dans l'atmosphère, est aussi de plus en plus limitée.

* *
*

L'optimisation du rendement des moteurs et la reformulation des carburants, essences et Diesel, rendent indispensables la mise au point de modèles qui décrivent le fonctionnement d'une chambre de combustion. Ces modèles nécessitent, outre une description correcte de l'hydrodynamique et des transferts de chaleur, une représentation détaillée des mécanismes de combustion.

L'écriture de tels mécanismes se heurte cependant rapidement à des problèmes de données et de dimensions. Si la littérature fournit, grâce aux mesures expérimentales, des données cinétiques et thermodynamiques pour les réactions des petites espèces possédant moins de quatre atomes de carbone, il devient nécessaire au-delà d'utiliser des méthodes d'estimation. D'autre part, les mécanismes de combustion mettent en jeu des milliers de réactions élémentaires. L'écriture manuelle des modèles cinétiques s'avère rapidement difficile, avec des risques d'erreurs

ou d'oublis. Pour chaque nouvelle espèce traitée, il faut enfin recommencer tout le travail de construction du mécanisme.

La génération automatique de modèles cinétiques semble un moyen de parvenir à l'écriture des mécanismes cinétiques complexes nécessaires à la modélisation des espèces de grande taille. Différents outils ont été développés au D.C.P.R. à cette fin depuis plus d'une décennie. Une première tentative a porté sur la génération automatique de mécanismes de pyrolyse d'hydrocarbures (*Haux et al.*, 1985, 1988). Par la suite, un logiciel d'estimation des grandeurs thermodynamiques des espèces chimiques a été développé (*Muller et al.*, 1995), ainsi qu'un programme d'évaluation des constantes de vitesse de certains processus élémentaires intervenant en combustion (*Bloch-Michel*, 1995). La mise au point d'un système de génération appliqué à la combustion a débuté au cours des contrats COMMODEX et CORTEX dans le cadre des programmes européens JOULE I et II.

Parallèlement aux travaux informatiques, menés au laboratoire par *V. Warth* (1998), d'élaboration et d'amélioration du logiciel de génération de mécanismes, nommé EXGAS, cette thèse a consisté à définir les schémas cinétiques transcrits informatiquement, à rassembler ou établir les données nécessaires, et à valider le système en confrontant les résultats des simulations obtenus à partir des modèles avec des mesures expérimentales. Le modèle de combustion qui est proposé utilise un schéma cinétique unique pour l'ensemble des molécules. Le jeu des paramètres cinétiques est le même dans tous les cas, sans ajustement : deux réactions du même type possèdent la même constante de vitesse quel que soit le réactif particulier. Les alcanes, paraffines et isoparaffines, ainsi que les éthers ont été étudiés, afin de rendre le système capable de produire un modèle de combustion d'une espèce quelconque, ou d'un mélange d'espèces, de ces familles chimiques.

Dans une première partie de ce mémoire, nous rappellerons les connaissances actuelles sur la combustion des alcanes, des éthers et des principaux intermédiaires qui apparaissent au cours de leurs réactions. Nous donnerons ensuite un bref panorama des différents modèles qui ont été développés afin de simuler les phénomènes expérimentaux, en nous intéressant particulièrement aux méthodes de construction utilisées par les auteurs, selon les objectifs qu'ils poursuivaient.

Nous donnerons ensuite une présentation détaillée du générateur de mécanismes. Nous décrirons les réactions chimiques génériques auxquelles sont soumises les espèces ; le choix des types de réactions du générateur et des constantes de vitesse utilisées sera discuté. Outre la facilité de construction des modèles et la capacité du système à traiter des molécules variées, un autre intérêt d'EXGAS est de présenter un caractère de système expert. L'utilisateur a la possibilité de choisir les types de réaction génériques inclus dans son modèle. Nous présenterons les différents moyens de simplifier a priori les mécanismes produits selon les conditions de leur utilisation. La

validité des différents types de mécanismes en fonction de la température sera en particulier discutée.

La dernière partie sera consacrée à la présentation des validations qui ont été menées à bien. Nous tenterons également d'analyser les mécanismes utilisés, afin de mettre en évidence les voies réactionnelles des différentes espèces selon la température, et de déterminer les facteurs qui conditionnent leur comportement. Pour les alcanes, les simulations ont porté sur le *n*-butane, le *n*-heptane, l'iso-octane, les mélanges de *n*-heptane et d'iso-octane, le *n*-octane et le *n*-décane. Le MTBE et l'ETBE, et le mélange de chacun d'entre eux avec le *n*-heptane, ont servi à valider les mécanismes de combustion des éthers.

Une conclusion terminera ce mémoire, accompagnée d'une discussion des atouts et des faiblesses du système, et tentera de définir les développements souhaitables et les perspectives de travaux ultérieurs.

★ ★
★

Afin de ne pas surcharger le texte, les Figures du chapitre IV et les Figures et les Tables du chapitre V, qui représentent les résultats issus des simulations, sont regroupées dans le Tome II de ce mémoire.

CHAPITRE I

PHYSICO-CHIMIE DE LA COMBUSTION

I.1. Flammes froides et inflammations de deuxième stade

L'étude expérimentale de la réaction d'oxydation d'un hydrocarbure ou d'une molécule organique en fonction de la température et de la pression initiale, en réacteur fermé, entre 250°C et 450°C, donne lieu à des phénomènes le plus souvent non-isothermes, c'est-à-dire qu'il se produit au sein de la phase gazeuse des élévations de température par rapport à la température de consigne du réacteur. Selon les conditions initiales, des comportements très différents apparaissent avec des transitions très marquées expérimentalement en passant d'un domaine à un autre.

A relativement faible pression (< 500 Torr) et à basse température (300°C), on observe une **oxydation lente** du réactif. L'enregistrement de la pression au cours du temps est représenté par une courbe en S, ce qui signifie que la vitesse globale de la réaction, après une accélération initiale, atteint un maximum pour diminuer ensuite en raison de l'épuisement des réactifs.

A plus haute température, en augmentant la pression, on passe directement de la réaction lente à l'**inflammation vraie** (ou encore de **premier stade**). Dans la zone intermédiaire qui sépare les régions de réaction lente dites de haute et de basse pression, se place le domaine des **flammes froides** qui correspond à une zone de coefficient négatif de température où la vitesse maximale de la réaction lente diminue lorsque la température augmente.

Une flamme froide correspond à une augmentation rapide et transitoire de la vitesse de réaction qui se superpose à la réaction lente. Ceci se traduit par une pulsation de température qui peut atteindre plusieurs dizaines de degrés au-dessus de la température de consigne du réacteur ; elle s'accompagne d'une pulsation de pression en réacteur fermé se superposant à la courbe en S de l'oxydation lente, comme le montrent les Figures I-1 et I-2 sur l'exemple de l'oxydation du propane.

A chaque pulsation est associée une émission lumineuse correspondant au spectre du formaldéhyde excité. La flamme peut être unique ou se répéter plusieurs fois jusqu'à épuisement des réactifs.

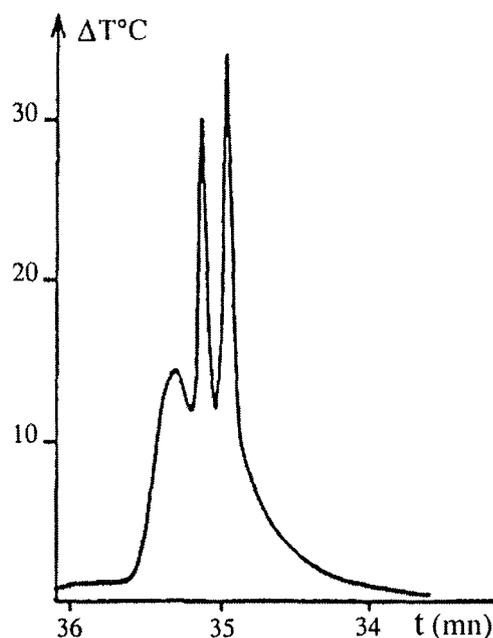


Figure I-1 : Enregistrement des variations de température en réacteur fermé d'un mélange propane/oxygène (2/1). Température initiale : 323°C - Pression initiale : 292 Torr.
(résultats du laboratoire)

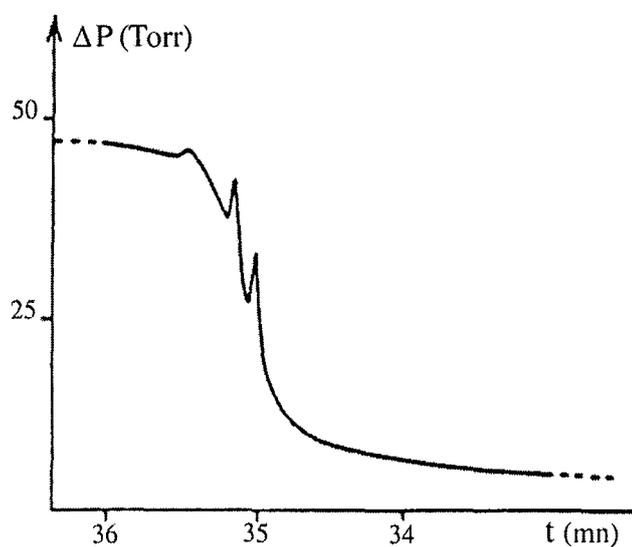


Figure I-2 : Enregistrement des variations de pression en réacteur fermé d'un mélange propane/oxygène (2/1). Température initiale : 323°C - Pression initiale : 292 Torr.
(résultats du laboratoire)

La flamme froide peut être suivie par une inflammation totale du mélange réactionnel qui est une accélération, en théorie infinie, de la réaction d'oxydation jusqu'à épuisement des réactifs. Cette inflammation, appelée **inflammation de deuxième stade**, semble due à l'accumulation

de produits intermédiaires peu stables durant la flamme froide. La Figure I-3 illustre ce comportement pour un mélange équimolaire de dioxane et d'oxygène. Lorsque la concentration de ces produits atteint une valeur critique, la flamme froide se transforme en inflammation ; au-dessous de cette valeur, la réaction se développe sous forme de flammes froides simples ou multiples.

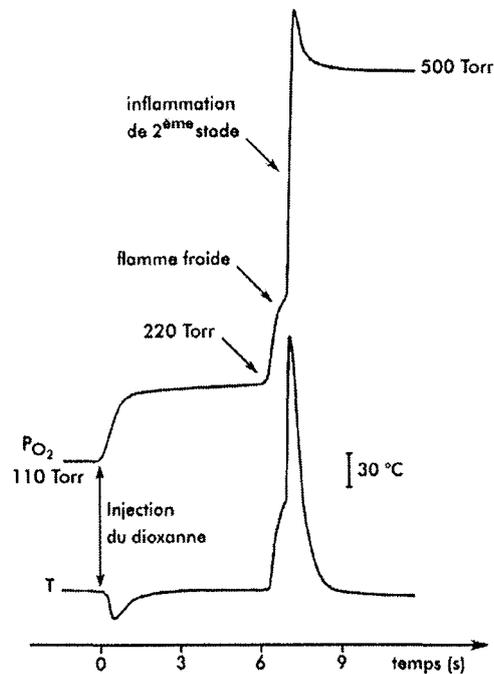


Figure I-3 : Enregistrement des variations de température et de pression en réacteur fermé pour un mélange 1,4-dioxane/oxygène (1/1). Température initiale : 230°C - Pression initiale : 220 Torr. (Battin-Leclerc, 1991)

Fish a suggéré qu'il y avait une similitude entre l'inflammation de deuxième stade observée à faible pression dans les appareillages de laboratoire et l'inflammation responsable du cliquetis en fin de compression dans les moteurs à allumage commandé (Affleck *et al.*, 1968).

Il est habituel de représenter les zones d'apparition des flammes froides, des inflammations de deuxième stade et des inflammations vraies, non précédées de flammes froides, dans un diagramme pression-température. La Figure I-4 représente le diagramme pression-température d'un mélange propane-oxygène établi par Newitt *et Thornes* (1937). Les chiffres indiqués correspondent au nombre de flammes froides observées.

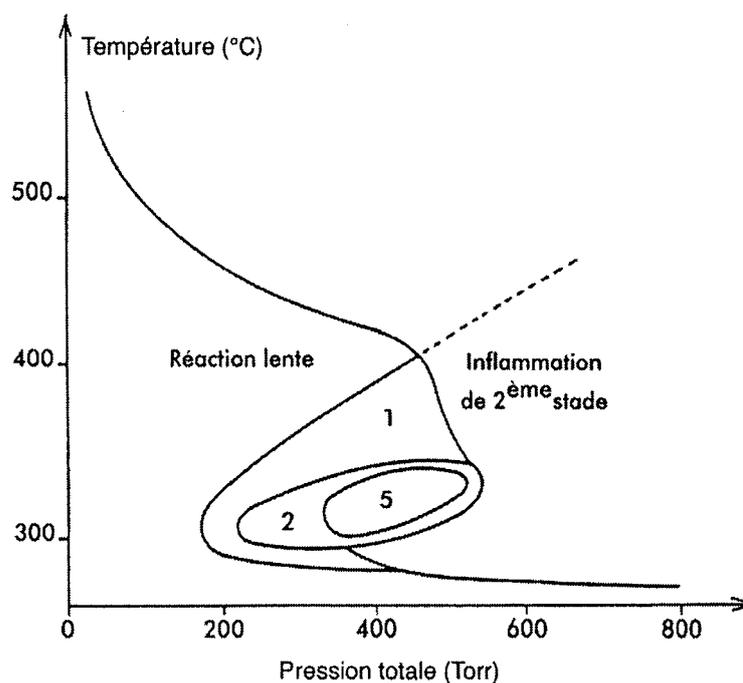


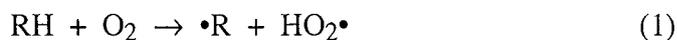
Figure I-4 : Diagramme pression-température d'un mélange équimolaire propane/oxygène.

Si l'on admet que la limitation du cliquetis passe par le ralentissement des réactions d'oxydation des constituants des carburants qui se produisent dans les gaz frais, la connaissance des mécanismes réactionnels est nécessaire à la compréhension des différences de comportement des constituants d'une essence face à l'auto-inflammation.

I.2. Mécanismes d'oxydation des alcanes

I.2.1. Processus d'amorçage

Le processus d'amorçage généralement reconnu, aux basses températures, est l'arrachement d'un atome d'hydrogène de la molécule d'hydrocarbure par une molécule d'oxygène 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 *Benson et Nangia* (1979), par exemple, à penser que l'amorçage pourrait se faire plutôt par des processus hétérogènes que dans la phase gazeuse.

Lorsque la température augmente, le processus de rupture unimoléculaire du réactif est une nouvelle source de radicaux :

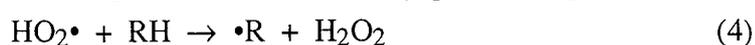
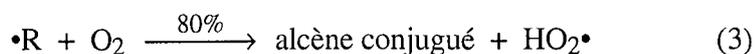


Les radicaux alkyles formés réagissent différemment selon la température. On distingue deux régimes réactionnels différents : l'oxydation, ou combustion lente, en dessous de 800 K environ, où apparaissent de nombreux produits de réaction qui possèdent le même squelette carboné que le réactif, et la combustion au-delà où la forte réactivité du mélange réactionnel conduit à une dégradation des réactifs en petites espèces carbonées et en oxydes de carbone.

I.2.2. Mécanisme d'oxydation à basse température

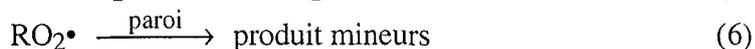
I.2.2.1. Théorie oléfinique de Knox

L'analyse des produits de réaction lors de l'oxydation d'alcanes légers tels que l'éthane, le propane et l'isobutane entre 300°C et 500°C montre qu'à très faible avancement près de 80 % du réactif consommé se convertit en son alcène conjugué. Cette observation conduisit *Knox* (1967) à proposer la séquence de propagation suivante :

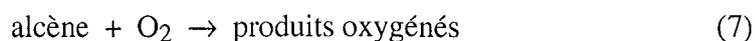


où les radicaux alkyles sont consommés par oxydation et régénérés par métathèse entre le radical hydroperoxyde et le réactif.

Knox suggère que la voie concurrente d'addition des radicaux alkyles sur l'oxygène produise des radicaux peroxyalkyles qui forment des produits mineurs de façon hétérogène à la paroi du réacteur :



Les produits oxygénés proviendraient essentiellement de l'oxydation de l'alcène conjugué présent en très grande quantité :

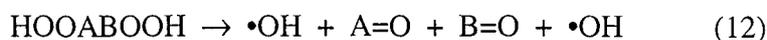


Ce mécanisme de propagation ne peut cependant être valable qu'à très faible avancement. Le processus (4) ne concurrence en effet le processus de dismutation (8)



qu'en tout début de réaction ou bien s'il possède une énergie d'activation inférieure à environ 10 kcal.mol⁻¹. On observe en outre une baisse de la sélectivité de la réaction au cours du temps, ce qui a amené Knox à proposer de remplacer comme porteur de chaîne le radical hydroperoxyyle par •OH, plus réactif et moins sélectif, lorsque le temps de réaction augmente.

Comme la décomposition de H₂O₂ en deux radicaux •OH est trop lente au-dessous de 750 K pour jouer un rôle, la formation de •OH serait assurée par la séquence suivante d'oxydation des alcènes (notés AB) :



Les discussions autour de ce mécanisme de conversion des radicaux HO₂• en •OH, l'étude de l'oxydation de molécules telles que le néopentane qui ne possède pas d'alcène conjugué et l'observation expérimentale de produits de réaction comme les éthers cycliques dont la formation ne peut pas s'expliquer par la théorie de Knox ont conduit certains auteurs à considérer des mécanismes basés sur les réactions des radicaux peroxyes et à limiter l'application de la théorie oléfinique aux alcanes légers.

I.2.2.2. Théorie de l'isomérisation des radicaux peroxyes

Selon cette théorie proposée par *Fish* (1968a), la séquence de propagation débute par l'addition du radical alkyle •R sur une molécule d'oxygène pour former un radical peroxy ROO•. Suivant sa taille et sa structure, ce radical peut alors s'isomériser par transfert d'un atome d'hydrogène du groupement alkyle à l'atome d'oxygène qui porte l'électron célibataire. La réaction se déroule en passant par un état de transition cyclique qui aboutit à la formation d'un radical hydroperoxyalkyle •QOOH.

Le radical hydroperoxyalkyle formé peut ensuite se décomposer pour former des espèces moléculaires et de nouveaux radicaux. Les éthers cycliques et les composés carbonylés représentent la majeure partie des produits stables formés par ce processus.

Le mécanisme de propagation est représenté par les quatre processus suivants, où $\bullet X$ est le radical porteur de chaîne :



1.2.2.3. Mécanisme général

La présence des radicaux peroxydes dans les deux séquences de propagation précédentes a conduit *Fish* (1968b) à tenter de concilier les deux théories de l'oxydation des alcanes en proposant un schéma de réaction constitué de la combinaison des deux mécanismes. Ce modèle a depuis été repris par *Pollard* (1977), *Cox et Cole* (1985) puis *Walker et Morley* (1997) dans leurs études respectives des phénomènes d'oxydation à basse température. Le résultat peut être représenté sous la forme du schéma I-1.

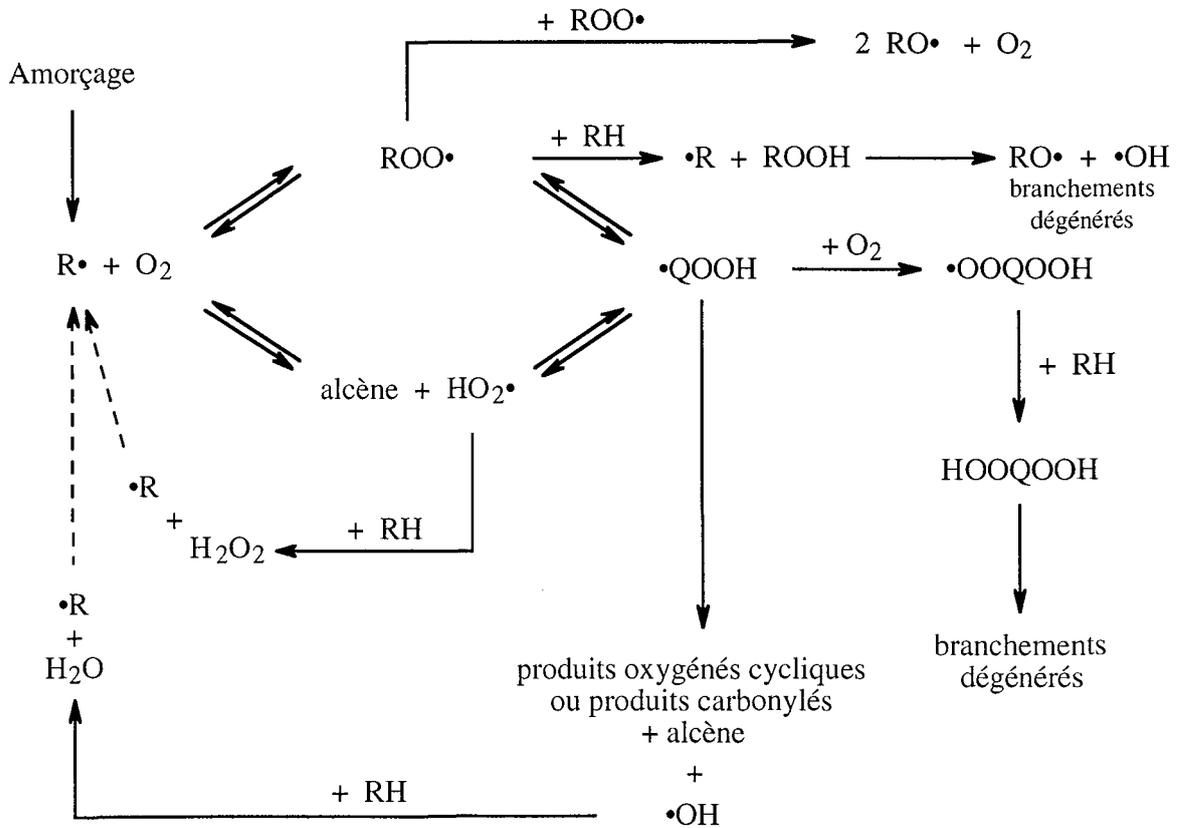


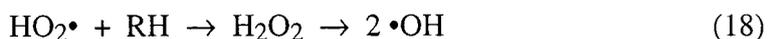
Schéma I-1 : Oxydation des radicaux alkyles à basse température

I.2.3. Mécanisme de combustion à haute température

La réaction d'addition du radical alkyle sur une molécule d'oxygène est réversible, 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 peroxy $\text{ROO}\cdot$ n'est plus suffisante pour qu'un tel schéma réactionnel puisse rendre compte de la consommation du réactif. Un schéma réactionnel dit de « haute température » a été développé simultanément par Warnatz (1983) et Westbrook et Pitz (*Pitz et al.*, 1984, *Axelsson et al.*, 1986, *Westbrook et al.*, 1987).

Dans ce modèle de haute température, les radicaux alkyles issus du réactif se décomposent en alcènes et en petits radicaux $\cdot\text{H}$ et $\cdot\text{CH}_3$ par rupture de la liaison entre deux atomes de carbone ou entre un carbone et un atome d'oxygène. 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.

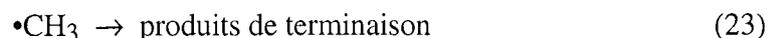
L'addition de $\cdot\text{H}$ sur la molécule d'oxygène produit le radical hydroperoxy qui, par transfert d'un atome d'hydrogène avec le réactif, forme l'agent de branchement dégénéré H_2O_2 . Ce corps se décompose rapidement en deux radicaux $\cdot\text{OH}$ pour des températures supérieures à 800 K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



L'atome d'hydrogène réagit également avec l'oxygène par la réaction de branchement qui produit les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}\cdot$:



Le mécanisme de haute température peut être schématisé de la manière suivante :



I.2.4. Combinaison des différents mécanismes

On considère en général que le mécanisme de basse température s'applique au dessous de 800 K, tandis que le domaine de validité du modèle de haute température n'est atteint qu'au-dessus de 1000 K. Entre ces deux températures, aucun des deux mécanismes précédents ne peut être négligé a priori. Le mécanisme de l'oxydation des alcanes peut donc s'écrire comme une combinaison des différents modèles. Le Schéma I-2 représente l'oxydation des radicaux alkyles tant à basse qu'à haute température.

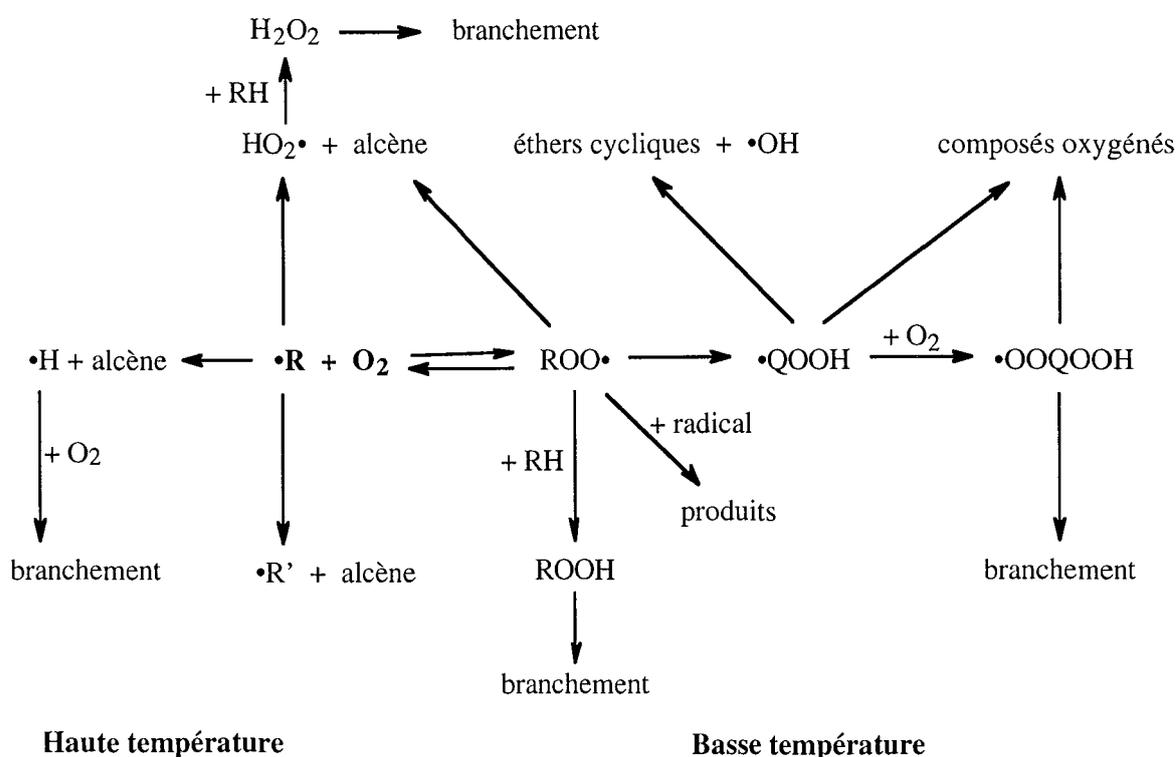


Schéma I-2 : Oxydation des radicaux alkyles à haute et basse température

Les différents processus élémentaires mis en œuvre dans les séquences de propagation et de terminaison seront vus en détail plus loin lors de la description du générateur de mécanismes. Il s'agit des types de réactions suivants :

- addition sur l'oxygène des radicaux alkyles et hydroperoxyalkyles,
- isomérisation des radicaux alkyles et peroxydes,
- décomposition des radicaux alkyles et hydroperoxyalkyles,
- oxydation des radicaux alkyles,
- arrachement d'un atome d'hydrogène du réactif (métathèse),
- combinaison et dismutation de radicaux.

I.3. Mécanisme d'oxydation des alcènes

L'étude de l'oxydation des alcènes est restée jusqu'ici beaucoup plus réduite que celle des alcanes. La prise en compte de ces molécules comme constituants des essences et surtout comme principaux produits primaires lors de l'oxydation des alcanes de petite taille est cependant à l'origine d'études sur les réactions qui leur sont propres. Citons les travaux récents sur le 1-butène (*Chakir et al.*, 1988), l'isobutène (*Baugé*, 1998) et le 1-propène (*Ribeaucour et al.*, 1998). Nous nous appuyerons principalement ici sur l'article de *Baldwin et al.* (1981) sur l'oxydation des alcènes et des diènes, et sur la synthèse plus récente de *Walker et Morley* (1997).

Les molécules insaturées peuvent réagir selon le même schéma que les alcanes lorsque les réactions mettent en jeu des groupements alkyles distincts de ceux liés à la double liaison. Ceci est d'autant plus vrai que la molécule est plus grosse et possède de nombreux atomes de carbone qui ne subissent pas l'influence de la double liaison.

L'oxydation des alcènes se distingue cependant de celle des alcanes par les propriétés apparaissant du fait de l'insaturation :

- les radicaux libres peuvent s'additionner sur la double liaison. Les radicaux importants sont principalement $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$ et $\bullet\text{CH}_3$ ainsi que $\bullet\text{O}\bullet$ pour des températures supérieures à 1000K.
- lorsqu'un atome d'hydrogène situé en α de la double liaison réagit par métathèse, le radical formé est stabilisé par résonance, ce qui rend son arrachement particulièrement facile.

I.3.1. Réactions d'addition

I.3.1.1. Addition de l'hydrogène atomique

L'addition d'atomes d'hydrogène sur les alcènes conduit à la formation de radicaux alkyles :



Ceux-ci réagissent alors comme nous l'avons vu plus haut dans le cas des alcanes.

Dans le cas d'un alcène dissymétrique, l'addition de $\bullet\text{H}$ peut avoir lieu sur l'un ou l'autre des atomes de carbone. L'addition sur le propène, par exemple, conduit aux radicaux $i\text{-C}_3\text{H}_7\bullet$ ou $n\text{-C}_3\text{H}_7\bullet$ suivant que $\bullet\text{H}$ est ou non sur l'atome terminal. *Falconer et al.* (1971) ont déterminé que la proportion d'addition non terminale, faible à 298 K (6 %), augmente d'une manière

significative avec la température : le pourcentage d'éthylène obtenu, qui provient du radical $n\text{-C}_3\text{H}_7\bullet$, est en effet de 30 % à 773 K.

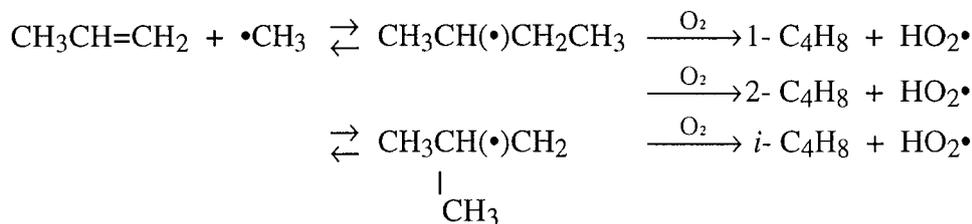
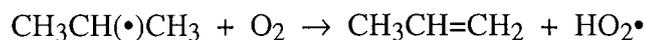
I.3.1.2. Addition de l'oxygène atomique

Le biradical $\bullet\text{O}\bullet$ peut s'additionner sur les alcènes. En dehors du cas de l'éthylène étudié sur un large domaine de température par *Klemm et al.* (1990), très peu de données sont disponibles sur ces réactions qui ne prennent de l'importance qu'au-delà de 1000 K. Dans le cas du propène, *Tsang* (1991), qui se base sur l'analyse de *Cvetanovic* (1987) menée cependant pour des basses températures, propose un processus en deux étapes successives :



I.3.1.3. Addition du radical méthyle

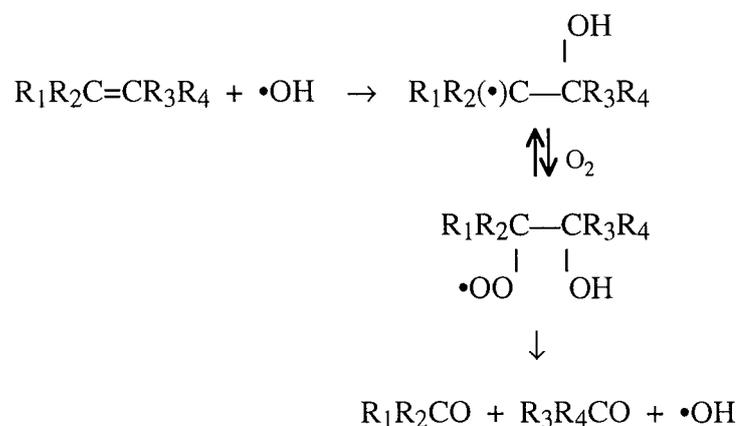
L'addition du radical méthyle sur les alcènes conduit à la formation de radicaux alkyles. Cette réaction est en général négligeable car elle est lente et équilibrée. Elle ne joue un rôle que dans les systèmes où une faible pression d'oxygène permet d'obtenir de grandes quantités du radical méthyle. On observe alors, lors de l'oxydation d'un alcane, la formation comme produits secondaires d'alcènes qui possèdent un atome de carbone de plus que le réactif. Dans l'exemple de l'oxydation du propane, on observe ainsi la formation des trois butènes :



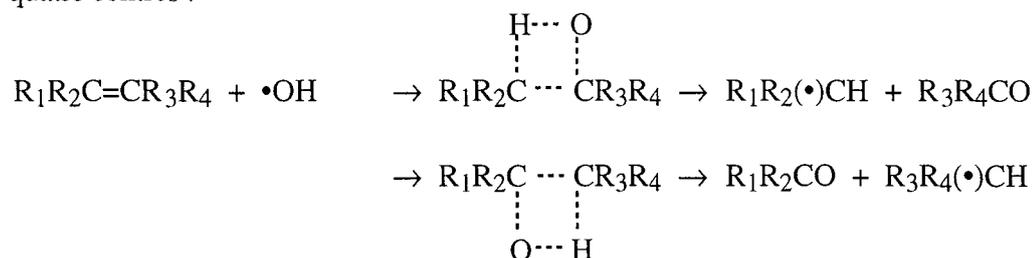
I.3.1.4. Addition du radical hydroxyle

Pour tous les alcènes, du propène au butène, étudiés par *Baldwin et al.* (1981), l'addition de $\bullet\text{OH}$ conduit à la formation significative (de 5 à 20 %) d'aldéhydes ou de cétones. Deux mécanismes ont été proposés pour rendre compte du phénomène.

• A basse température (550 K), *Ray et Waddington* (1973) ont montré que les aldéhydes et les cétones sont formés par l'addition successive de $\bullet\text{OH}$ et de O_2 , suivie d'une décomposition.



• Le mécanisme de Waddington peut devenir moins important lorsque la température augmente car le processus réversible d'addition sur l'oxygène est défavorisé. Le composé carbonylé pourrait être formé dans ce cas par addition directe de $\bullet\text{OH}$ en passant par un complexe activé à quatre centres :

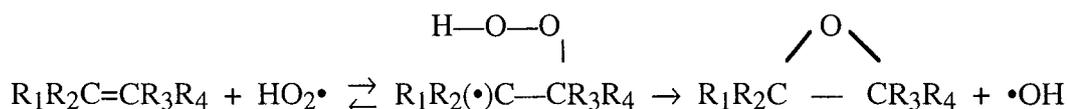


Ce mécanisme permet d'expliquer en outre, par l'oxydation des radicaux alkyles produits, la formation d'alcènes de taille inférieure à celle du réactif. *Walker et Morley* (1997) remettent cependant en doute cette voie réactionnelle directe à cause de la tension importante de l'état de transition, et du fait que les alcènes attendus ne sont pas toujours observés expérimentalement. L'éthylène par exemple est totalement absent des produits primaires formés lors de l'oxydation du butène-2.

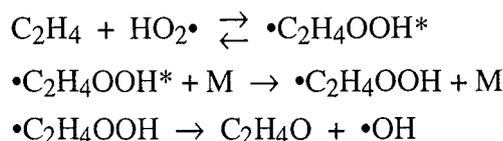
L'importance relative des deux mécanismes dépendrait aussi de la concentration en O_2 et de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcène.

1.3.1.5. Addition du radical hydroperoxyde

L'addition du radical $\text{HO}_2\bullet$ sur les alcènes conduit à la formation majoritaire d'oxiranes, comme le montre le schéma réactionnel suivant :



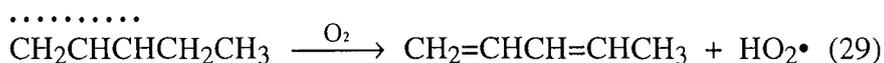
Comme la constante de vitesse de la première réaction dépend de la pression, *Baldwin et al.* (1981) suggèrent le mécanisme suivant (écrit pour l'éthylène) qui fait intervenir une espèce excitée :



I.3.2. Réactions de métathèse

La présence d'une double liaison favorise notablement les réactions de métathèse en α de l'insaturation en formant un radical allylique stabilisé par résonance. Il s'ensuit que l'énergie de la liaison C-H est fortement diminuée, d'environ 11 kcal.mol⁻¹ d'après *Benson* (1976). La liaison des atomes d'hydrogène situés sur les carbones insaturés est au contraire renforcée, d'environ 10 kcal.mol⁻¹ selon *Benson*.

Les radicaux allyliques formés en majorité sont peu réactifs. Ils peuvent néanmoins réagir par oxydation ou par décomposition pour former des diènes lorsque la conformation du radical le permet. Par exemple, le radical formé à partir du pentène-1 réagit par oxydation selon le schéma suivant:



La réaction (30) de formation d'un dérivé allénique est considérablement moins favorisée d'un point de vue énergétique que la formation d'un diène conjugué par la réaction (29). *Baldwin et al.* (1981) n'observent effectivement pas la formation de 1,2-diène avec le butène-1, le butène-2 et le pentène-1, ni de 2,3-diène avec le pentène-2.

Le butadiène-1,3 est obtenu par β -scission du radical $\overset{\dots\dots\dots}{CH_2CHCHCH_2CH_3}$ par la réaction :





Ainsi, pour les réactions (29) et (31), le rapport [pentadiène-1,3]/[butadiène-1,3] est directement proportionnel à la pression d'oxygène.

Lorsque les radicaux allyliques ne peuvent pas réagir selon ces processus, comme l'allyle ou l'isobutényle, ils réagissent principalement par terminaison. Celles-ci consistent en des combinaisons entre les radicaux stabilisés par résonance et des radicaux tels que $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_3$ ou $\text{HO}_2\cdot$ présents dans le milieu réactionnel, pour donner une espèce moléculaire. La réaction entre deux mêmes radicaux stabilisés par résonance peut conduire à un (combinaison) ou à deux produits moléculaires (dismutation).

I.4. Oxydation des composés oxygénés

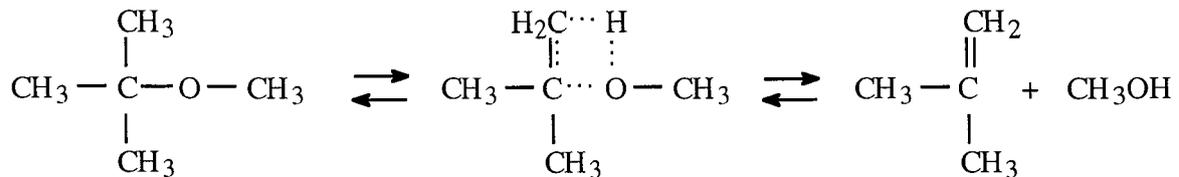
Lors de l'oxydation des alcanes et des alcènes, les composés oxygénés représentent la majeure partie des intermédiaires qui apparaissent au cours de la dégradation des réactifs. En-dessous de 1000 K, ce sont principalement les éthers cycliques et les aldéhydes ou les cétones dans le cas des alcanes fortement ramifiés. Des éthers ramifiés comme le MTBE ou l'ETBE sont en outre largement utilisés aujourd'hui comme additifs anti-détonants dans les essences, et certains comme le DME sont envisagés en tant qu'alternative aux carburants Diesel. Les études relatives à l'oxydation des espèces oxygénées restent cependant assez réduites à ce jour. Nous nous appuyons ici encore principalement sur la synthèse de *Walker et Morley* (1997).

I.4.1. Réactions des éthers

L'intérêt du MTBE et d'autres éthers dissymétriques telles que l'ETBE ou le TAME comme additifs des essences a suscité de nombreuses études sur l'oxydation de ces molécules, qui ont permis de proposer des schémas réactionnels. *Brocard et al.* (1983) ont décrit un schéma de l'oxydation du MTBE similaire à celui des alcanes qui reprend les mécanismes de basse et de haute température. *Gray et Westbrook* (1994) ont repris le même mécanisme à haute température pour modéliser des délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc. *El Kadi et al.* (1995) ont conservé un schéma similaire pour l'oxydation de l'ETBE et du TAME, ainsi que *Dagaut et al.* (1998) pour l'oxydation du DME et *Goldaniga et al.* (1998) pour modéliser les réactions du MTBE, de l'ETBE, du DIPE et du TAME.

Plus stables que les autres molécules oxygénées, les éthers sont néanmoins un peu plus réactifs que les alcanes à cause de la fragilisation des liaisons des atomes de carbone en α de l'oxygène.

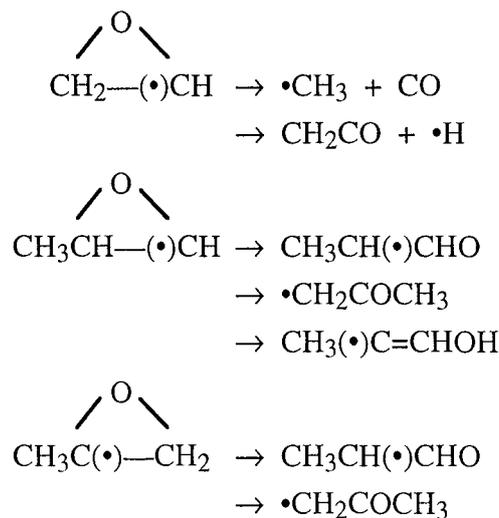
La principale particularité des réactions des éthers réside dans la possibilité d'une réaction moléculaire d'élimination à quatre centres lorsque la structure de la molécule le permet. Dans le cas où il existe des atomes d'hydrogène en β de l'atome d'oxygène, la molécule peut se décomposer en un alcène et un alcool en passant par un état de transition cyclique (*Benson 1976*). Cette réaction semble particulièrement sensible aux processus hétérogènes à la paroi du réacteur (*Brocard et al., 1987*). Le MTBE se décompose ainsi en isobutène et en méthanol :



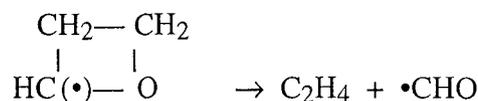
Cette réaction, prépondérante en pyrolyse, garde de l'importance en oxydation, particulièrement à haute température (*Brocard et al., 1983, Dunphy et al., 1991*), où elle permet d'expliquer la formation d'alcool qu'un mécanisme purement radicalaire ne produirait pas.

I.4.2. Réactions des éthers cycliques

L'oxydation de l'oxirane a été étudiée par *Baldwin et al.* (1984). L'importante tension du cycle provoque une isomérisation rapide des radicaux oxyranyles formés par l'arrachement d'un atome d'hydrogène, et la production de nouveaux produits oxygénés, comme le montrent les exemples des radicaux issus de l'oxirane et du méthyloxyrane :



Les radicaux oxétanyles se décomposent encore aisément et produisent des alcènes :

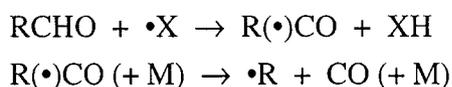


Les dérivés des tétrahydrofuranes et tétrahydropyranes ont une tension de cycle beaucoup plus faible permettant d'obtenir des produits primaires qui conservent la structure cyclique. *Howard et Ingold* (1969) ont étudié l'oxydation de plusieurs de ces espèces — tétrahydrofurane, 2,5-diméthyltétrahydrofurane, tétrahydropyrane — ainsi que celle du 1,4-dioxane et du phtalane à 303 K. Ces espèces présentent une plus grande réactivité que les alcanes aux basses températures à cause de la fragilisation des liaisons chimiques en α de l'oxygène, alors que les positions en β sont au contraire désactivées.

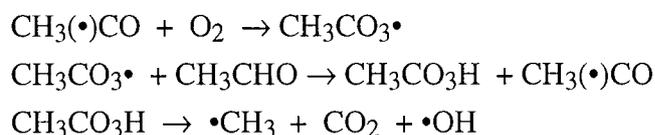
Battin et al. (1991) ont étudié l'oxydation du 1,4-dioxane aux environs de 600 K. L'observation de phénomènes comparables à ceux obtenus pour les alcanes, comme les flammes froides et l'auto-inflammation, les amène à proposer un mécanisme de même structure : l'enchaînement de processus d'addition des radicaux cycloétherperoxydes sur l'oxygène et d'isomérisations amène à la formation de peroxydes qui sont des agents de branchement dégénéré.

I.4.3. Réactions des aldéhydes

Les aldéhydes réagissent en oxydation dès 400 K à cause de la faible énergie de la liaison C—H du groupement aldéhydique. Ils forment des radicaux cétoniques qui sont des sources importantes de radicaux alkyles par décomposition :



Les radicaux cétoniques peuvent également s'additionner sur l'oxygène pour former des radicaux peracides qui conduisent à la formation d'agents de branchement dégénéré, comme le montre le mécanisme proposé pour l'oxydation de l'acétaldéhyde :



Lorsque la température augmente, l'attaque sur la molécule d'aldéhyde est moins spécifique et peut intervenir sur la chaîne carbonée. Les réactions sont alors semblables à celles des radicaux alkyles.

CHAPITRE II

CONSTRUCTION DES MODELES D'OXYDATION ET DE COMBUSTION

ETAT DE L'ART

L'écriture de modèles cinétiques a tout d'abord été un moyen de renforcer la connaissance des processus chimiques mis en œuvre lors de l'oxydation et de la combustion des hydrocarbures. La validité des schémas réactionnels se trouve en effet confortée lorsque les mécanismes proposés permettent d'expliquer les phénomènes observés et la formation des produits détectés expérimentalement. La validation des modèles se fait par comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus du calcul numérique.

Le développement simultané des bases de données de constantes de vitesse de réactions élémentaires et des moyens numériques de résolution des systèmes d'équations a permis de proposer des modèles de plus en plus complexes. Au delà de la seule compréhension des phénomènes expérimentaux, les mécanismes réactionnels détaillés peuvent aujourd'hui fournir des résultats plus quantitatifs quant à l'évolution d'un système chimique ou à la formation de produits mineurs ou d'intermédiaires radicalaires. Cette connaissance est nécessaire pour évaluer les émissions de produits toxiques et de polluants atmosphériques. La taille et la complexité atteintes par les mécanismes des hydrocarbures représentatifs des constituants des carburants a conduit plusieurs équipes à développer des systèmes informatiques capables de produire automatiquement les modèles recherchés.

Un des objectifs ultimes de la modélisation est de pouvoir insérer les modèles chimiques dans les codes de calcul de dynamique des fluides afin de pouvoir modéliser les écoulements réactifs tridimensionnels et les phénomènes de combustion turbulente. Ceci nécessite cependant des mécanismes très fortement réduits afin que la résolution des systèmes reste possible avec les moyens numériques disponibles. Actuellement, la taille des modèles détaillés ne permet pas de tels couplages. Des mécanismes simplifiés a priori ont été proposés, qui peuvent être purement empiriques ou intégrer quelques concepts mécanistiques afin d'accroître leur robustesse. Ce type de modèle nécessite cependant des approximations et ne possède que des domaines de validité restreints. Une autre approche consiste à réduire les modèles détaillés en tentant de perdre le moins d'information chimique possible au cours de ces opérations. La réduction peut s'effectuer a priori selon certaines hypothèses comme dans le cas du « lumping », où les isomères qui possèdent les mêmes fonctions chimiques sont confondus, ou bien par une analyse des résultats du modèle grâce à différentes méthodes comme les analyses de sensibilité par rapport à un des paramètres du modèle ou l'étude des flux réactionnels qui permettent de supprimer les réactions redondantes ou sans rôle cinétique.

II.1.Mécanismes construits manuellement

II.1.1.Modèles simplifiés a priori

Les premières tentatives de modélisation des phénomènes observés en laboratoire lors de l'oxydation des hydrocarbures relevait de modèles « simplifiés », c'est-à-dire qui ne prétendent pas mettre en œuvre des processus élémentaires, mais des équations globales afin de rendre compte du comportement des systèmes chimiques avec les modèles les plus simples possibles. Leur intérêt demeure aujourd'hui car leur simplicité leur ouvre des applications en génie chimique, où ils peuvent seuls être couplés à des modèles de calcul de flux. Ces modèles simplifiés vont des plus empiriques aux tentatives de représentation du schéma d'oxydation des alcanes qui a été décrit au chapitre I. Nous allons présenter succinctement les principaux modèles qui ont été proposés, et qui comportent un intérêt tant du point de vue du développement de la modélisation que de celui de la mise au point des schémas mécanistiques d'oxydation. Nous nous appuyerons en particulier sur les travaux de synthèse effectués par *Griffiths et al.* (1995) et *Tomlin et al.* (1997).

On peut distinguer deux classes de modèles simplifiés, de complexité différente selon les objectifs que se sont proposés leurs auteurs. Tout d'abord, les modèles formels qui ne tentent pas de représenter les processus chimiques réels. Certains, très concis, ne comportent qu'une ou deux équations et ont été proposés pour rendre compte de la réactivité globale d'un système de combustion à haute température. Un autre type de mécanismes formels, plus complexes, a été développé pour simuler des phénomènes de basse température, comme les délais d'auto-inflammation. Ces modèles n'ont pas de base mécanistique, et les données cinétiques et thermodynamiques associées aux équations sont obtenues par optimisation par rapport à des résultats expérimentaux. Une seconde catégorie de mécanismes simplifiés concerne des mécanismes globalisés *a priori*, c'est-à-dire qui reproduisent le schéma d'oxydation des alcanes, présenté dans le chapitre I, pour des classes d'espèces chimiques qui ne sont distinguées que selon leurs fonctions. Les données de chaque réaction tentent alors d'être cohérentes avec celles des processus élémentaires réels.

II.1.1.1.Modèles formels

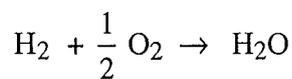
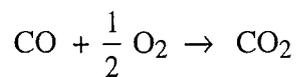
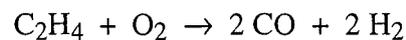
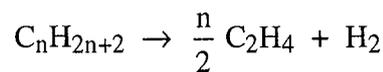
- *modèles de haute température*

Des représentations très simples de la combustion ont été proposées pour les phénomènes de haute température. Leur application se situe principalement dans la représentation des flammes et des expériences en tube à onde de choc. Les espèces prises en compte sont en général limitées à

celles présentes dans l'équation stœchiométrique d'une combustion, à savoir un carburant, alcane ou mélange d'alcane, O₂, CO₂ et H₂O. Les intermédiaires CO et H₂ sont parfois ajoutés afin d'obtenir une plus grande précision.

Un des modèles les plus anciens a été proposé par *Edelman et al* (1969). C'est un modèle hybride qui associe une équation globale d'oxydation de l'hydrocarbure en CO et H₂ et des réactions élémentaires pour consommer ces dernières espèces. Mais l'absence de couplage entre les réactions radicalaires des petites espèces et la réaction de l'hydrocarbure, qui consomme en fait des radicaux, amène à une surestimation de la vitesse de réaction des intermédiaires.

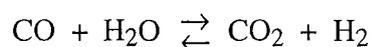
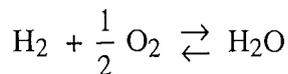
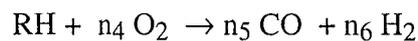
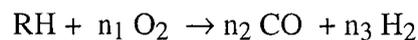
Hautman et al. (1981) ont présenté un schéma qui tente de se rapprocher davantage des observations expérimentales en écrivant une première équation de pyrolyse oxydante, endothermique, qui forme des alcènes, représentés par l'éthylène. Celui-ci s'oxyde ensuite en CO et H₂. L'exothermicité de la réaction globale provient de l'oxydation de CO en CO₂. Le schéma comporte ainsi quatre réactions :



Les ordres des réactions par rapport aux réactifs et les paramètres des expressions d'Arrhenius des constantes de vitesse ont été ajustés à partir de données expérimentales.

Dans le cadre de la modélisation de vitesses de flammes, *Westbrook et al.* (1981) ont utilisé une seule équation stœchiométrique de combustion donnant CO₂ et H₂O, et ont calculé les coefficients de l'expression d'Arrhenius de la vitesse par une régression faite à partir de résultats expérimentaux.

Jones et al. (1988) ont publié un modèle plus complexe à quatre équations, validé sur des flammes d'alcane notés RH :



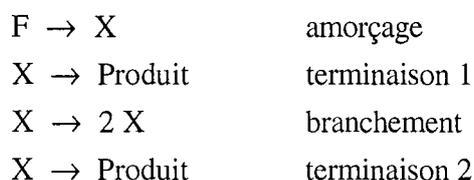
Les vitesses des deux premières équations sont calculées par régression par rapport à des résultats expérimentaux de vitesse de flamme et de profils d'espèces, tandis que les deux dernières ont été estimées à partir de la constante d'équilibre.

L'intérêt de ces modèles est avant tout de proposer des expressions analytiques très simples qui sont capables de reproduire de manière satisfaisante un phénomène expérimental sur une large plage de conditions. En revanche, l'absence de base théorique et de toute signification physique des paramètres rend impossible une extrapolation des résultats ou l'application des modèles à des situations expérimentales différentes de celles qui ont servi à les établir.

Sous l'aspect d'expressions basées sur des observations chimiques, de telles représentations reviennent en fait à paramétrer des équations à plusieurs variables, et entrent en concurrence avec des modèles entièrement mathématiques de représentation des résultats expérimentaux (*Tomlin et al*, 1997).

- *modèle de Gray et Yang*.

Afin de rendre compte des phénomènes qui apparaissent lors de l'oxydation des alcanes, *Gray et Yang* (1965) proposèrent un modèle à deux variables et quatre équations capable de reproduire numériquement les auto-inflammations et les flammes froides. Ils utilisent comme variables la température T et la concentration X d'une espèce réactive. La concentration du réactif F est prise constante. Le schéma est formé d'un amorçage, d'un branchement et de deux réactions de terminaison :

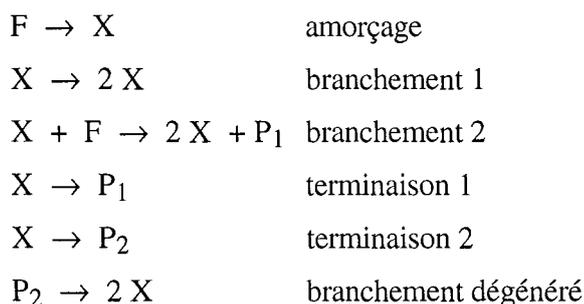


Les constantes de vitesse sont écrites sous la forme d'Arrhenius, et chaque équation possède une enthalpie de réaction qui permet de représenter l'évolution thermique du système. *Gray et Yang* purent ainsi reproduire des diagrammes pression-température obtenus en réacteur fermé.

La simplicité du modèle de *Gray et Yang* et son aptitude à représenter le couplage entre cinétique et thermodynamique ont amené *Wang et Mou* (1985) à tenter de l'améliorer en le rendant compatible avec le calcul de réacteurs continus, et capable de représenter la consommation du réactif. Ils ajoutèrent pour cela une réaction de branchement, qui porte le nombre de variables à trois en ajoutant la concentration du réactif F :



Une autre variante de ce modèle a été proposée par *Griffiths et al.* (1992), qui ajoutent une seconde réaction de branchement, comme *Wang et Mou*, et une réaction supplémentaire de branchement dégénéré. Le modèle devient :

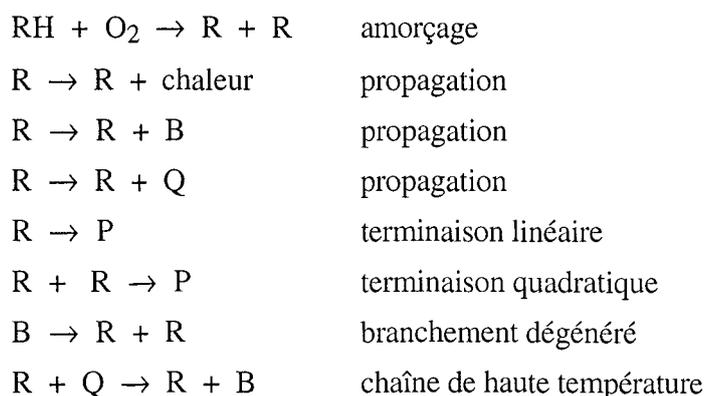


Le modèle possède alors quatre variables, T et les concentrations de F, X et P₂. Le branchement dégénéré ajouté par les auteurs permet de représenter l'auto-accélération de la réaction globale dans des conditions comparables à une inflammation de deuxième stade. Le rôle de P₂ peut être comparé à celui de H₂O₂ lors d'une oxydation réelle.

Malgré l'absence de base théorique, l'intérêt d'un tel modèle réside dans sa simplicité qui lui a permis d'être couplé à un code de calcul de dynamique des fluides, KIVA II, pour reproduire des distributions bidimensionnelles de température et de concentrations au cours d'expériences menées sur une machine à compression rapide (*Griffiths et al.*, 1992).

• *modèle « Shell »*

Développé au Shell Research Ltd. par *Halstead et al.* (1975) et connu sous le nom de modèle « Shell », ce mécanisme est intermédiaire entre les modèles purement formels et les mécanismes globalisés auxquels il a ouvert la voie. Il intègre en effet de nombreux concepts chimiques tout en conservant une description symbolique des espèces. Le mécanisme est construit sous forme d'une chaîne de propagation assurée par le radical R. Un agent de branchement dégénéré B assure l'auto-accélération responsable des délais d'auto-inflammation. Une seconde chaîne de propagation rend compte de la combustion à haute température et consomme un produit Q, formé par le mécanisme de basse température, et qui est plus réactif que l'hydrocarbure initial. Ce dernier n'intervient que dans la réaction d'amorçage qui joue donc un rôle prépondérant dans le modèle.



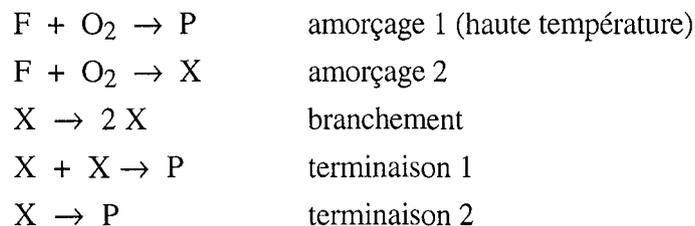
Les constantes de vitesse des réactions sont issues de régressions à partir de résultats expérimentaux obtenus en machine à compression rapide. L'exothermicité de la réaction provient uniquement de la réaction de propagation, ce qui sous-entend que les chaînes sont considérées comme longues.

Les paramètres de ce modèle ont été calculés par les auteurs pour de nombreux alcanes. Comme pour tous les modèles formels, la limitation de son utilisation vient du manque d'informations chimiques, particulièrement en ce qui concerne les produits formés, nécessaires par exemple pour l'étude des paramètres qui déterminent les indices d'octane.

- *modèle « perroquet »*

Le modèle publié par *Bradley et al.* (1994) est dérivé de celui de Gray et Yang. Les auteurs ont déterminé le nombre minimum d'équations différentielles nécessaires pour reproduire les faits expérimentaux observés lors des auto-inflammations et dans le domaine du coefficient négatif de température. Cinq réactions leur sont nécessaires, avec une seule espèce intermédiaire X. L'appellation de « perroquet » vient du souci de « mimer » strictement les résultats expérimentaux par le modèle le plus simple possible.

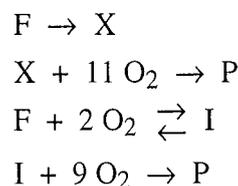
Les auteurs ont ajouté au modèle précédent une réaction directe de l'hydrocarbure F en produit stable P qui correspond à la combustion à haute température, et une terminaison quadratique caractéristique des recombinaisons de radicaux :



Les valeurs des paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été calculées à partir de données expérimentales obtenues en machine à compression rapide.

- *modèle de Müller, Peters et Liñan*

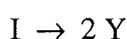
Bien qu'obtenu à partir de l'analyse d'un mécanisme complexe d'oxydation du *n*-heptane, le modèle à quatre réactions et quatre variables de *Müller et al.* (1992) peut se rattacher à cette première catégorie de mécanismes par l'absence de toute signification physique des équations utilisées et l'ajustement des variables :



Les deux premières réactions représentent les phénomènes à haute température, avec l'intermédiaire X, tandis que les dernières rendent compte de ceux qui surviennent à basse température, grâce à l'intermédiaire I. La prédiction des délais d'auto-inflammation repose entièrement sur l'effet thermique des réactions. Les auteurs n'ont pas considéré de réaction de branchement à basse température, qui produit une auto-accélération d'origine chimique. Malgré l'utilisation d'un mécanisme détaillé comme point de départ, il est impossible de retrouver dans le modèle tout élément d'une analyse chimique des processus. Plusieurs améliorations ont été proposées.

Griffiths (1993) a repris le modèle de Müller et al. en introduisant une séquence de branchement à basse température. Il a remplacé la réaction de l'hydrocarbure avec l'oxygène par une séquence de sept réactions qui s'inspire du schéma d'oxydation des alcanes : l'hydrocarbure produit avec l'oxygène un radical peroxy qui s'additionne sur l'oxygène pour former un intermédiaire consommé soit par la réaction inverse, soit par une réaction de branchement dégénéré. Le modèle représente ainsi la compétition à basse température entre propagation et branchement dégénéré. S'il rend mieux compte des phénomènes expérimentaux au voisinage du coefficient négatif de température que le modèle initial de Müller et al., ce mécanisme perd toutefois en simplicité sans pouvoir réellement prétendre être une globalisation de réactions réelles.

Une autre tentative d'amélioration du modèle de Müller et al. a été publiée par *Schreiber et al.* (1994), en remplaçant cette fois la dernière réaction par les deux équations qui font apparaître l'intermédiaire Y :



L'intermédiaire I représente alors un agent de branchement, et Y un porteur de chaîne tel que $\bullet OH$ par exemple. Ce schéma permet de représenter la compétition entre propagation et branchement de manière plus simple que le modèle précédent de *Griffiths* (1993). L'intermédiaire Y issu de la réaction de branchement intervient en outre directement sur la consommation du réactif F et de l'oxygène et permet de mieux représenter l'auto-accélération de la réaction que ne pouvait le faire le modèle « perroquet » de Bradley et al..

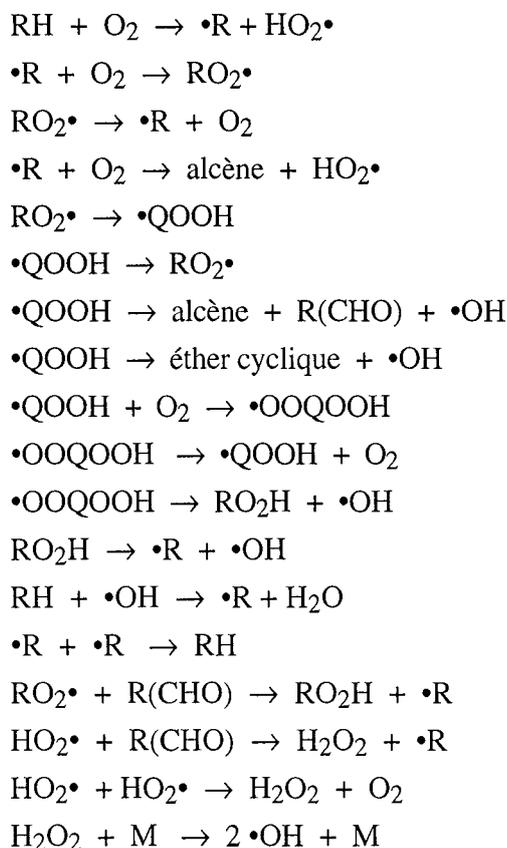
II.1.1.2. Modèles globalisés a priori

La construction de modèles globalisés nécessite de connaître les réactions qui gouvernent l'oxydation et la combustion des alcanes, c'est pourquoi les modèles de cette catégorie sont plus

récents que les précédents. La première tentative fut celle de *Halstead et al.*(1975) avec le modèle Shell, présenté au paragraphe précédent, qui intégrait les principaux concepts chimiques de l'oxydation des alcanes. Différents modèles plus proches de la structure des mécanismes élémentaires ont été proposés depuis.

- *modèle de Cox et Cole*

Cox et Cole (1985) ont montré que le modèle Shell pouvait être reformulé sous la forme de réactions élémentaires mettant en jeu des espèces globalisées. Le schéma est proche de celui présenté au chapitre I pour la combustion des alcanes. Le mécanisme contient 18 réactions et 9 intermédiaires, dont 7 radicaux libres, un aldéhyde R(CHO) et H₂O₂ :



Le modèle attribue la responsabilité du coefficient négatif de température à la variation de la constante d'équilibre de la réaction d'addition des radicaux R• sur l'oxygène en fonction de la température, qui est concurrencée par la formation d'alcène. Le mécanisme de basse température contient deux additions successives sur l'oxygène pour former un peroxyde, agent de branchement dégénéré. L'agent de branchement B du modèle Shell est assimilé à cette espèce, tandis que l'intermédiaire instable Q est un aldéhyde RCHO. La réaction du radical HO₂• avec l'aldéhyde, et ses réactions bimoléculaires produisent H₂O₂ qui se décompose à haute température en deux radicaux •OH. Les données cinétiques des réactions sont proches de celles des processus

élémentaires correspondants, mesurées expérimentalement ou estimées de la manière la plus rigoureuse possible, même si certaines ont été légèrement optimisées.

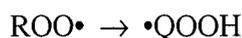
Tout comme dans le modèle Shell, l'exothermicité de la réaction est entièrement due à une seule réaction de propagation, ici entre le réactif et $\bullet\text{OH}$. La valeur de l'enthalpie est calculée en fonction du nombre d'atomes de carbone du réactif.

Cette extension du modèle Shell a surtout l'avantage de donner pour la première fois une représentation chimique explicite des espèces.

- *modèle de Hu et Keck*

Le modèle de *Hu et Keck* (1987) est basé sur celui de Cox et Cole. Afin de le rendre plus précis et plus proche des réactions élémentaires réelles qui interviennent, les auteurs ont ajouté la réaction inverse de chaque processus, et ont affecté une enthalpie à chaque réaction et non plus à la seule propagation. La précision du modèle est également améliorée par la prise en compte des chaînes de propagations des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ et $\text{RO}_2\bullet$. Le modèle comprend finalement 25 réactions et 12 intermédiaires.

Une des principales difficultés des modèles globalisés est de ne pouvoir représenter l'oxydation d'espèces qui réagissent selon le même schéma, qu'en adoptant des vitesses très variables d'un alcane à l'autre. Plutôt que d'ajuster l'ensemble des paramètres cinétiques du modèle par rapport à des résultats expérimentaux pour chaque alcane, comme dans les mécanismes précédents, Hu et Keck font varier uniquement la vitesse de la réaction d'isomérisation des radicaux peroxydes en fonction du réactif :



- *modèle unifié de Griffiths*

Griffiths et al. (1994) décrivent un modèle « unifié » de la combustion des alcanes et de leurs mélanges, validé pour des alcanes linéaires comprenant jusqu'à sept atomes de carbone, ainsi que pour l'isobutane. Le modèle utilise les derniers progrès dans la détermination des constantes de vitesse des processus élémentaires pour affiner la représentation chimique jusqu'à un degré de détail inégalé dans les modèles globalisés.

Les auteurs distinguent trois radicaux R_1 , R_2 et R_3 qui représentent respectivement les radicaux alkyles primaires, secondaires et tertiaires ; la vitesse de formation de chacun résulte de l'analyse du nombre de liaisons C—H de chaque type présent sur le réactif ou le mélange de réactifs. Les constantes de vitesse d'addition sur l'oxygène sont fonction du type du radical ; il en est de même pour celles des isomérisations des radicaux peroxydes qui sont également fonction de la taille du cycle formé dans l'état de transition et de la nature de l'atome d'hydrogène déplacé.

Une base de 31 réactions élémentaires regroupe les principales réactions des petites espèces qui contiennent jusqu'à trois atomes de carbone, soit H_2 , O_2 , H_2O_2 , CO , CO_2 , formaldéhyde, acétaldéhyde, éthylène, propène. Les réactions de décomposition des espèces de taille supérieure produisent des espèces contenues dans la base, selon des coefficients stœchiométriques non entiers qui sont déterminés en fonction des réactifs globalisés afin d'assurer la conservation de la masse.

Le modèle complet comprend 41 espèces et 116 réactions et représente avec une grande précision l'oxydation des alcanes. La détermination des données cinétiques tient bien compte de la variété des réactifs sans nécessiter d'optimisation. La distribution des produits est plus précise que pour les modèles précédents grâce à l'écriture détaillée des espèces jusqu'aux C_3 , même si les réactions de décomposition représentent plutôt des phénomènes de haute température. On peut noter que le modèle ne reprend pas la formation d'éthers cycliques qu'écrivaient Cox et Cole.

Le modèle perd cependant en simplicité ce qu'il gagne en précision, et par exemple, il est loin de permettre un couplage avec des calculs de dynamique des fluides. Il entre directement en concurrence avec les modèles issus de la simplification et de la réduction des mécanismes détaillés.

II.1.2. Modèles détaillés

L'écriture et l'utilisation de modèles chimiques détaillés nécessite de connaître les schémas réactionnels qui gouvernent les réactions et les types de processus élémentaires qui sont mis en jeu. Il faut en outre disposer des constantes cinétiques des réactions considérées, ou tout au moins être capable de les estimer avec une marge d'incertitude suffisamment faible pour ne pas enlever tout sens aux modèles. Les données thermodynamiques et de transport des espèces chimiques sont également indispensables pour espérer représenter des phénomènes non isothermes, et ceux où la diffusion des espèces joue un rôle. Enfin, un modèle mathématique du réacteur chimique et des moyens de résolution numérique doivent permettre de simuler les phénomènes observés expérimentalement.

A partir du début des années 80, les progrès réalisés ont permis le développement de mécanismes détaillés de plus en plus complexes. De nombreux mécanismes avaient tout d'abord été proposés pour la modélisation de l'oxydation des petites espèces contenant un ou deux atomes de carbone. Ces mécanismes sont en effet les plus aisés à construire grâce à leur taille réduite ; la plupart des processus élémentaires qui les constituent ont en outre pu être mesurés expérimentalement et peuvent être réunis par une compilation des données de la littérature et des bases de données cinétiques.

Dans ce qui suit, nous présentons d'abord succinctement des exemples de ces travaux, en s'intéressant plus particulièrement à certains modèles assez complets pour éventuellement servir de base aux mécanismes de combustion d'espèces de taille supérieure. Nous donnons ensuite un aperçu des mécanismes proposés pour modéliser l'oxydation et la combustion d'hydrocarbures de plus grande taille. La difficulté réside alors dans le choix des réactions prises en compte et dans l'estimation des données cinétiques et thermodynamiques qui n'ont souvent pas été mesurées.

II.1.2.1. Mécanismes de combustion des espèces en C₀-C₂

Les premières simulations numériques de l'oxydation du méthane et de l'éthane datent du début des années 70 (*Bowman, 1970, Cooke et al., 1971*). De nombreux modèles ont été publiés depuis, souvent pour rendre compte de résultats expérimentaux des auteurs. Des mécanismes de combustion des petites espèces du système C/H/O ont également été développés en vue de la modélisation de la combustion du gaz naturel, ou afin de servir de base au développement de modèles plus complexes d'oxydation des hydrocarbures. Ces modèles nécessitent en effet de tenir compte des réactions des petites espèces dont le rôle cinétique est souvent déterminant. Ils comprennent en général les réactions de nombreuses espèces comportant un ou deux atomes de carbone qui apparaissent lors de l'oxydation du méthane. La description de quelques modèles récents et souvent utilisés est développée ci-dessous.

- *Le mécanisme de Tan et al.*

Un modèle de combustion du gaz naturel a été développé au L.C.S.R. à Orléans par *Tan et al.* (1994a, 1995). Le mécanisme tient compte des constituants du gaz naturel et comprend les réactions du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, de l'acétylène, du propane et du propène. Il se base notamment sur les mécanismes proposés par *Dagaut et al.* pour l'oxydation de l'éthylène (1988a) et de l'éthane (1991). Les validations ont été faites par rapport à des expériences menées en réacteur agité par jet gazeux et en tube à onde de choc, pour des températures de 800 K à 1240 K, donc inférieures à celles des flammes. Le modèle a été confronté à des résultats obtenus pour des mélanges méthane-éthane-propane (*Tan et al., 1994a, 1994b, 1995*) ainsi que pour l'acétylène (*Tan et al., 1994c*).

- *Le mécanisme de Barbé et al.*

Le mécanisme de combustion du méthane et de l'éthane publié par *Barbé et al.* (1995) est utilisé comme base de réactions des petites espèces chimiques dans notre système de génération de mécanismes. Il sera présenté dans le chapitre III.

- *Le mécanisme de Ranzi et al.*

Ranzi et al. (1994a) ont publié un mécanisme d'oxydation du méthane comprenant en fait des réactions d'espèces qui comportent jusqu'à quatre atomes de carbone, ainsi que le benzène. L'objectif de ce mécanisme n'est en effet pas de proposer un nouveau modèle de combustion du méthane, mais de constituer un module de base nécessaire au générateur de mécanismes réactionnels des hydrocarbures développé par les auteurs et présenté au paragraphe II.2.

Le mécanisme est lui-même constitué de plusieurs parties : les réactions du système H/O/CO tout d'abord, puis les réactions de pyrolyse du méthane et des petits hydrocarbures et enfin les réactions d'oxydation de ces mêmes espèces. Les espèces qui comportent trois atomes de carbone ou plus et les réactions qu'elles induisent visent principalement à reproduire les voies de formation des précurseurs des suies.

De nombreuses validations sont proposées en confrontant le mécanisme à des résultats expérimentaux en pyrolyse et en oxydation pour différentes espèces qui possèdent un ou deux atomes de carbone.

- *Le mécanisme de Leeds*

Pilling et al. (1996) ont mis au point, à l'université de Leeds, un mécanisme réactionnel pour la combustion du méthane adapté particulièrement aux hautes températures et aux flammes. Les données cinétiques proviennent pour une grande part des bases de réactions de *Baulch et al.* (1994) et de *Warnatz* (1984). Les auteurs ont pris en compte les molécules insaturées en C₃ ainsi que le diacétylène et des radicaux insaturés tels que le propargyle, mais n'intègrent pas à leur modèle la formation d'aromatiques ou d'autres précurseurs de la formation des suies. Des coefficients d'efficacité sont fournis pour la plupart des réactions qui mettent en jeu un partenaire de choc, ainsi que les expressions de la variation de la constante de vitesse en fonction de la pression. Le mécanisme a été validé principalement par rapport à des résultats expérimentaux de vitesse de front de flamme et de profils d'espèces dans des flammes laminaires prémélangées.

- *Le mécanisme de Konnov*

Konnov (1997) propose un mécanisme pour le système C/H/O, qui est encore une fois une compilation des données de la littérature. Il est construit sous forme de modules, en présentant successivement les mécanismes d'oxydation de l'hydrogène, du CO, du méthane et ainsi de suite par taille croissante des espèces. A partir du mécanisme proposé par *Borisov et al.* (1982) pour l'oxydation du méthane, le système a été complété et mis à jour à l'aide des données de *Warnatz* (1984) et *Baulch et al.* (1994), ainsi que du mécanisme précédent de Tan et al.. Les

validations ont consisté en la confrontation des simulations avec des résultats expérimentaux obtenus en tube à onde de choc, en flamme laminaire prémélangée et en réacteur agité lors de l'oxydation du méthane, du propane et du monoxyde de carbone. La particularité de ce mécanisme par rapport aux précédents est la prise en compte des réactions d'espèces oxygénées caractéristiques des mécanismes de basse température. L'auteur développe en outre un mécanisme complémentaire pour le système C/H/N/O.

- *Le mécanisme GDF.KIN.*

Turbiez et al. (1998) ont établi, en partenariat avec la société GDF, un mécanisme de combustion du gaz naturel en s'intéressant particulièrement à la modélisation des flammes. Il se base notamment sur le mécanisme de Tan et al. L'accent est mis sur la représentation de la composition du gaz naturel, en prenant en compte les alcanes jusqu'aux C₆ et leur influence sur la vitesse de réaction, qui ne permet pas d'assimiler le gaz naturel à un mélange méthane-éthane-propane.

- *Le mécanisme GRI*

Le mécanisme de combustion nommé GRI-mech (*Frenklach et al.*, 1995, 1998, *Bowman et al.*, 1998), proposé par le Gas Research Institute aux Etats-Unis, se distingue des autres modèles par un caractère semi-empirique. Le mécanisme est bâti comme les précédents à partir de réactions élémentaires dont les vitesses ont été mesurées expérimentalement. Les résultats issus des simulations ont, dans un second temps, été confrontés à de nombreuses données expérimentales telles que des délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc, des vitesses de flammes laminaires prémélangées ou encore des profils d'espèces obtenus dans des flammes ou en réacteur continu. Après avoir déterminé par des analyses de sensibilité les paramètres à ajuster afin d'obtenir la meilleure concordance entre simulations et expériences, les auteurs ont eu recours à une optimisation simultanée des données du modèle, tout en veillant à conserver les paramètres ajustés dans les limites d'incertitude de leur détermination expérimentale.

Cette approche permet à ce mécanisme de reproduire les résultats expérimentaux de manière beaucoup plus précise que les autres modèles non optimisés, tout au moins tant que les conditions d'application du modèle restent proches de celles qui ont servi à sa validation. En revanche, les paramètres ne sont plus indépendants, et toute mise à jour des données d'une réaction nécessite une nouvelle optimisation de l'ensemble du modèle. Enfin, un tel modèle ne peut pas servir de module de base pour construire le mécanisme de combustion d'autres hydrocarbures, car les ajustements effectués pourraient influencer artificiellement l'ensemble du mécanisme.

II.1.2.2. Mécanismes complexes

L'écriture de modèles d'oxydation et de combustion d'hydrocarbures de plus de trois atomes de carbone donne naissance à des mécanismes de grande taille, avec l'apparition de nombreux produits qui engendrent eux-mêmes de nouvelles réactions. Les auteurs doivent posséder alors un schéma réactionnel suffisamment clair pour choisir les réactions qu'ils prennent en compte pour chaque espèce, et être capables de proposer les données thermodynamiques et cinétiques correspondantes. Les premières modélisations datent des années 1970. *Baronnet et al.* (1972) ont reproduit un diagramme pression-température du propane avec un mécanisme de structure voisine de celui qui sera généralisé dans le modèle Shell. *Coats et Williams* (1979) ont proposé un mécanisme détaillé de l'oxydation du *n*-heptane qui rend compte de délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc.

De nombreux modèles ont été publiés depuis, certains pour modéliser des résultats expérimentaux obtenus par leurs auteurs, d'autre par des équipes qui développent une activité de construction de modèles et valident leurs schémas avec des données expérimentales variées. *Westbrook et Dryer* (1984) ont effectué une synthèse des mécanismes existants et des conditions expérimentales auxquelles ils avaient été confrontés. *Miller et al.* (1990), *Warnatz* (1992) et plus récemment *Griffiths et Mohamed* (1997) ont publié de nouvelles synthèses. Nous allons donner un aperçu des travaux des principales équipes qui ont proposé des modèles cinétiques détaillés. Les travaux de modélisation sur la formation des aromatiques et des espèces insaturées ne sont pas mentionnés ici.

- L'équipe de C. Westbrook et W. Pitz est une des pionnières dans le développement des simulations de mécanismes détaillés. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, ces auteurs ont, parmi les premiers, proposé un mécanisme de combustion des hydrocarbures à haute température (*Pitz et al.*, 1984, *Westbrook et al.*, 1984), utilisé notamment pour modéliser des expériences en réacteur continu et des flammes prémélangées (*Axelsson et al.*, 1986).

En ajoutant un mécanisme de basse température de l'oxydation du *n*-heptane et de l'isooctane, une étude de l'auto-inflammation des carburants de référence a été menée à bien en collaboration avec Warnatz (*Westbrook et al.*, 1988a).

Le modèle du *n*-butane publié par *Pitz et al.* (1988) est également une des premières tentatives de mécanisme complexe d'oxydation à basse température, constitué de 700 réactions et de leurs inverses. Les validations portent sur des délais d'auto-inflammation et sur des profils de concentrations de produits en réacteur fermé et en réacteur continu, ce qui implique que le mécanisme comporte les réactions de consommation des produits issus du butane. Le modèle a servi à modéliser des résultats obtenus en flamme prémélangée (*Corre et al.*, 1992) et, augmenté des réactions de l'isobutane, ceux obtenus sur un moteur expérimental (*Wilk et al.*, 1990). Selon

des schémas réactionnels voisins, un modèle de l'oxydation du *n*-pentane a été proposé par *Westbrook et al.* (1988b) pour représenter des expériences en réacteur parfaitement agité, ainsi qu'un autre par *Curran et al.* (1996) pour l'oxydation du néopentane en réacteur fermé.

En dehors des alcanes, la combustion d'un alcène comme le propène (*Wilk et al.*, 1989) et, à haute température, d'un éther comme le MTBE (*Gray et al.*, 1994) ont également été modélisées.

Un modèle de l'oxydation du *n*-heptane à basse et haute température a été proposé par *Curran et al.* (1998) et comprend 550 espèces et 2450 réactions. Il possède la supériorité sur les modèles précédents de présenter une construction systématique selon des types de réactions élémentaires choisis par les auteurs, et une discussion du choix des constantes de vitesse. Celles-ci sont établies pour chacune des 25 catégories de processus, sans ajustement de réaction particulière à l'intérieur des classes. Les réactions des produits de l'oxydation du *n*-heptane tels que les alcènes ou les éthers cycliques ne sont plus des processus élémentaires mais des étapes globalisées de décomposition, pour des raisons de taille du modèle. Le mécanisme, bien que construit manuellement, se rapproche, par la démarche de construction rigoureuse qui a été adoptée, des modèles issus d'une génération automatique qui seront présentés au paragraphe suivant.

- J. Warnatz, comme il a été dit dans le chapitre I, est également à l'origine des premiers schémas cinétiques de combustion à haute température (*Warnatz 1983*), parallèlement à l'équipe de *Westbrook*, ce qui les amena à l'étude commune de l'auto-inflammation de l'iso-octane et du *n*-heptane (*Westbrook et al.*, 1988a) déjà citée. L'équipe de *Warnatz* s'est tournée alors, pour obtenir des mécanismes de basse température, vers le développement d'un système de génération automatique de modèles qui sera décrit au paragraphe suivant.

- L'équipe de M. Cathonnet au LCSR à Orléans a développé de nombreux mécanismes, tout en se cantonnant à des modèles de haute température. Une première étude de *Cathonnet et al.* (1981) modélisait l'oxydation du propane et du *n*-butane. Depuis, *Chakir et al.* ont modélisé des résultats expérimentaux obtenus en réacteur continu parfaitement agité dans le cas de l'oxydation du 1-butène (1988), du butane (1989), du *n*-pentane (1991) et du *n*-heptane (1992).

Dagaut et al. ont proposé des modèles de la combustion du propène (1988b) et du propane (1992), avec des validations sur des domaines de température, de pression et de richesse variés, à partir de résultats obtenus en réacteur continu parfaitement agité et en tube à onde choc. *Tan et al.* (1994a, 1994b, 1995) ont repris des éléments de ces études dans le mécanisme de combustion du gaz naturel évoqué au paragraphe précédent. Un modèle de combustion du kérosène, assimilé à du propène, a également été développé (*Balès-Guéret et al.*, 1992, *Dagaut et al.*, 1994a). Un modèle de combustion en flamme du *n*-heptane et de l'iso-octane a en outre été proposé par *Douté* (1996).

L'ensemble des modèles a été repris et augmenté par *Voisin* (1997) dans l'écriture d'un modèle détaillé de la combustion du kérosène. Il se compose des mécanismes induits par les molécules prises en compte, à savoir propène, propane, 1-butène, isobutène, *n*-butane, *n*-pentane, néopentane, *n*-heptane, *n*-décane, cyclohexane et benzène pour les espèces qui comportent plus de trois atomes de carbone.

On peut noter que les auteurs ne considèrent que des mécanismes de haute température, qui peuvent être insuffisants pour rendre compte de données expérimentales obtenues en dessous de 850 K.

- Dans le cadre d'un projet de recherche européen, *Cox* (1989) a proposé un mécanisme élémentaire de l'oxydation du *n*-butane et de l'isobutane. L'objectif était de faire apparaître, au moyen de l'analyse des voies réactionnelles, l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur ses caractéristiques d'auto-inflammation. Ce travail a été l'occasion de proposer des constantes de vitesse pour de nombreux processus où aucune mesure directe n'a été faite, en procédant à des analogies ou des estimations clairement décrites.

- *Kojima* (1994) a publié un mécanisme d'oxydation du *n*-butane à basse et haute température, qui comprend 159 espèces et 700 réactions écrites dans les sens direct et inverse. Le mécanisme est validé au moyen d'expériences en machine à compression rapide pour la basse température, et en tube à onde de choc pour la haute température. L'ampleur du mécanisme montre les limites de l'écriture manuelle des modèles lorsque les auteurs ambitionnent de représenter non seulement les réactions du réactif initial mais aussi celles induites par les principaux intermédiaires moléculaires.

- L'équipe de R. Lindstedt a développé différents mécanismes de combustion validés principalement sur des expériences de flammes prémélangées. Un mécanisme de formation des composés aromatiques et des suies est développé parallèlement. *Leung et Lindstedt* (1994) ont ainsi proposé un mécanisme de combustion du propane et des petites espèces hydrocarbonées. *Lindstedt et Skevis* (1994) ont publié un modèle de la combustion du benzène en flamme prémélangée, et *Lindstedt et Maurice* (1995) un mécanisme de combustion du *n*-heptane validé sur des résultats obtenus en flamme de diffusion et en réacteur continu agité.

On peut remarquer que le *n*-butane est l'alcane qui a suscité le plus grand nombre de mécanismes élémentaires détaillés. Il s'agit en effet de l'espèce la plus petite pour laquelle la longueur de la chaîne carbonée permet d'écrire réellement le schéma d'oxydation des alcanes à basse température. Un mécanisme entièrement détaillé atteint rapidement des tailles gigantesques pour des espèces de dimension supérieure, et les modèles proposés alors ne comportent que des

descriptions sommaires des réactions induites par les intermédiaires moléculaires, souvent sous forme de réactions globales.

Les mécanismes construits manuellement restent difficiles à analyser et à comparer entre eux pour l'utilisateur. Leur construction, souvent empirique, ne peut pas garantir qu'aucune réaction n'ait été oubliée et il est presque impossible d'utiliser sans modifications un tel mécanisme comme base de la construction du mécanisme réactionnel d'une espèce de plus grande taille.

Les besoins actuels de la modélisation, qui requièrent des modèles pour des espèces de plus en plus variées, et surtout des mélanges d'hydrocarbures, ainsi qu'une bonne représentation des produits de réaction, ont conduit certains auteurs à s'intéresser à la génération automatique de mécanismes détaillés par des systèmes informatiques.

II.2.Génération automatique de mécanismes détaillés

L'utilisation de systèmes de génération automatique offre une alternative à la construction manuelle de mécanismes. Celle-ci a toutefois été un préalable indispensable en permettant de définir des schémas réactionnels et des types de processus chimiques qui seront mis en œuvre par les systèmes experts.

Un modèle écrit automatiquement est beaucoup plus souple et susceptible d'être amélioré que son équivalent manuel : le changement ou l'ajout d'un type de réaction, la mise à jour de données cinétiques peuvent être introduits immédiatement dans un mécanisme corrigé. L'exhaustivité du mécanisme par rapport aux types de réactions envisagés est également assurée sans le risque d'une erreur ou d'un oubli.

Un programme de génération automatique complet possède, selon *Tomlin et al.* (1997), les caractéristiques suivantes :

- La structure des espèces chimiques doit être retranscrite en une notation informatique qui soit non-ambigüe et unique afin que les réactions ne soient pas écrites plusieurs fois et que les produits issus d'un processus soit identifiés facilement.
- Les types de réactions chimiques élémentaires doivent être traduits informatiquement. Une espèce peut se transformer, si l'on regarde toutes les combinaisons possibles des éléments qui la composent, selon de nombreuses réactions donnant une grande variété de produits ; mais seules quelques voies correspondent à des processus chimiques élémentaires réels.

- Des données cinétiques et thermodynamiques doivent être affectées à chaque réaction. Seules quelques constantes de vitesse parmi toutes celles nécessaires peuvent provenir de bases de données expérimentales. Le système doit donc être capable de mettre en œuvre des méthodes d'estimation.
- Une application systématique de règles de génération conduit à l'écriture de mécanismes gigantesques. Le système doit donc pouvoir filtrer les réactions négligeables et posséder des conditions d'arrêt pour savoir s'il est utile d'écrire les réactions induites par l'apparition d'une nouvelle espèce.

Les tentatives initiales de développement de systèmes de génération automatique remontent à la fin des années 1970. Une première méthode, qui ne correspond pas au cadre décrit ci-dessus, a consisté à traduire les espèces chimiques sous forme matricielle et à considérer les réactions comme des réarrangements de matrices. La difficulté est alors de déterminer les critères nécessaires pour ne conserver, parmi toutes les combinaisons possibles, que celles qui correspondent à un processus chimique. La seconde approche transpose informatiquement des types de réaction chimique prédéfinis et le mécanisme se construit à partir des réactifs initiaux suivant ces règles comme on pourrait l'écrire manuellement.

II.2.1. Mécanismes basés sur des réarrangements de matrice

II.2.1.1. Système de Yoneda

Yoneda (1979a) a mis au point avec son système GRACE le premier programme de construction automatique de mécanismes réactionnels détaillés. Les espèces sont notées sous la forme d'une matrice de connectivité carrée où le coefficient a_{ij} représente le nombre de liaisons entre les éléments qui correspondent respectivement à la ligne i et à la colonne j . La matrice est symétrique et une valeur 1 sur la diagonale représente l'électron non apparié d'un site radicalaire.

Une réaction chimique est représentée par une matrice R telle que la somme de R avec la matrice A des réactifs produit la matrice B des produits. Une réaction élémentaire est définie comme une réaction qui ne peut pas être décomposée en processus plus simples impliquant des transformations de liaisons. L'auteur définit en outre des sous-matrices de réaction qui correspondent chacune à une transformation unique telle la cassure ou la formation d'une liaison, avec la formation éventuelle de radicaux ou d'ions. Les matrices des réactions élémentaires sont construites en testant toutes les combinaisons possibles de ces sous-matrices.

Afin de limiter le nombre de réactions produites par le système, les matrices de réactions élémentaires ne sont construites que si elles obéissent à une série de restrictions, qui portent par

exemple sur le nombre de liaisons transformées, le nombre de réactifs et de produits maximum par réaction, ainsi que sur la valence des atomes et le nombre d'électrons non appariés par atome. Yoneda introduit également la notion de groupes d'atomes, qui sont des sous-matrices représentant des entités chimiques telles que, par exemple, un atome de carbone et les atomes d'hydrogène qui lui sont liés. Certaines restrictions concernent ces groupes d'atomes. Ainsi, une liaison ne peut pas être cassée et formée sur un même groupe en une seule réaction, qui ne serait alors pas élémentaire selon le sens défini plus haut.

La construction du mécanisme se fait pas à pas, en partant des réactions induites par les réactifs, puis par les intermédiaires qui sont formés, et ceci en théorie jusqu'à ce que plus aucune nouvelle espèce n'apparaisse.

Yoneda propose comme exemple l'hydrogénation catalytique de l'éthylène, en considérant les sites catalytiques comme des espèces chimiques monovalentes.

L'intérêt d'une telle méthode de génération est de ne pas dépendre de règles arbitrairement préétablies qui sont tributaires des erreurs éventuelles du schéma cinétique adopté. En revanche, le nombre de réactions produites devient rapidement gigantesque, et il semble difficile d'appliquer cette technique à l'oxydation des alcanes. Outre le problème de la taille du modèle, le choix des restrictions préalables est malaisé à cause de la pertinence des réactions produites : si les restrictions sont insuffisantes, des processus non élémentaires ou dénués de tout sens physique vont être écrits ; dans le cas contraire, des réactions importantes peuvent éventuellement ne pas être prises en compte.

Le système envisagé par Yoneda doit permettre de construire un modèle complet, avec notamment des données thermodynamiques et cinétiques. Il a développé pour cela (Yoneda 1979b) un système incrémental d'estimation des propriétés thermodynamiques des espèces organiques dans l'état de référence gaz parfait.

II.2.1.2. Système de Budapest

Une équipe hongroise a développé une procédure de construction systématique de mécanismes pour des systèmes chimiques complexes (Nemes *et al.*, 1977a, 1977b, 1977c, Vidóczy *et al.*, 1983, Emanuel *et al.*, 1986). Afin d'éviter l'écueil du trop grand nombre d'espèces produites, ils établissent a priori une liste de toutes les espèces, molécules ou intermédiaires réactionnels, qu'ils jugent nécessaires. Le choix est basé sur la connaissance des réactifs, des produits et intermédiaires identifiés expérimentalement et sur des hypothèses sur les voies probables de la réaction.

Le mécanisme est alors écrit en utilisant la méthode matricielle de Yoneda, mais en ne retenant que les processus où toutes les espèces chimiques sont contenues dans la liste préétablie,

et en adoptant des restrictions similaires à celles de Yoneda quant à la complexité des réactions et au nombre de réactifs et de produits.

Une simplification du modèle suit la génération basée sur des considérations thermodynamiques. Les auteurs comparent les réactions parallèles de même catégorie, c'est-à-dire respectivement les amorçages, les propagations et les terminaisons qui possèdent les mêmes réactifs. A partir des enthalpies de réaction, ils éliminent les processus les plus endothermiques, c'est-à-dire ceux dont l'enthalpie est au-dessus d'un seuil choisi en fonction de la réaction d'enthalpie la plus basse.

Dans l'exemple de l'oxydation de l'éthylbenzène en phase liquide entre 25°C et 130°C, les auteurs ont sélectionné 14 espèces, dont 8 molécules et 6 radicaux dont la présence a été observée expérimentalement ou supposée d'après l'analyse chimique des résultats. Le mécanisme initialement écrit comporte 538 réactions. Après l'élimination de celles qui ne correspondent pas aux restrictions fixées pour les processus élémentaires, le traitement thermodynamique permet de ne conserver finalement que 12 réactions monomoléculaires et 260 réactions bimoléculaires.

Ce résultat est à comparer au modèle construit manuellement en se basant sur les connaissances chimiques du schéma de l'oxydation, et qui pour les mêmes 14 espèces, comporte 52 réactions élémentaires. Ceci amène les auteurs à conseiller l'emploi de la méthode automatique pour des mécanismes dont le schéma réactionnel est moins connu, où les voies réactionnelles à retenir semblent moins clairement définies.

Les limitations de la méthode évoquées pour le système de Yoneda restent valables ici. Le choix préalable des espèces permet certes de diminuer le nombre de réactions, mais ceci semble difficile lors de l'écriture de mécanismes de combustion d'alcanes où apparaissent quelques centaines d'espèces.

II.2.1.3. Système KING

Le système KING, pour Kinetic Network Generator, a été élaboré par *Di Maio et Lignola* (1992) pour produire automatiquement des mécanismes complexes. Le principe est le même que dans les systèmes précédents : les espèces sont codées sous forme de matrices de connectivité, et les réactions chimiques correspondent à la somme de la matrice des réactifs avec une matrice de réaction.

Les restrictions sont du même type que dans le système de Yoneda, mais sans la notion de groupes d'atomes constitutifs d'une espèce. Les restrictions sur le nombre de liaisons formées ou

brisées s'appliquent ainsi globalement pour la molécule, et certaines réactions non élémentaires sont écrites par le système. Elles sont en outre redondantes par rapport à d'autres processus.

Les auteurs proposent comme exemple l'oxydation de l'acétaldéhyde. Le mécanisme créé comporte 32 espèces et 193 réactions, dont 29 non-élémentaires. Les restrictions adoptées sur le nombre maximum d'atomes empêche la formation d'espèces telles que l'éthylène et ses dérivés oxygénés d'apparaître, alors qu'ils sont pris en compte dans les mécanismes manuels.

Ce système illustre plus clairement encore que les précédents la difficulté de cette approche matricielle systématique qui n'intègre initialement aucune notion chimique. Il est très difficile alors d'échapper à des mécanismes gigantesques, d'éviter les réactions non élémentaires ou redondantes, sans courir le risque de ne pas écrire des processus chimiquement importants.

II.2.2. Construction des mécanismes par type de réactions

II.2.2.1. Système de Milan

Le groupe de Milan est un des pionniers de l'écriture des mécanismes détaillés assisté par ordinateur. Un premier système, SPYRO, a été mis au point pour modéliser la pyrolyse des hydrocarbures (*Dente et al.*, 1983). Il permet de créer des modèles du craquage thermique de coupes pétrolières telles que le naphta. Les notions développées, notamment à propos de la réduction des mécanismes, ont été reprises dans le système de génération de mécanismes de combustion.

Le système développé par l'équipe de Ranzi (*Ranzi et al.*, 1994b, 1995a) pour modéliser la combustion des alcanes repose sur le générateur MAMOX de mécanismes primaires. Ce générateur a été, dans un premier temps, conçu pour les *n*-alcanes, puis étendu à quelques espèces ramifiées. Le mécanisme construit automatiquement comprend les réactions du réactif et des radicaux formés selon les types de réactions pris en compte pour représenter l'oxydation à basse température. Une base, écrite manuellement, regroupe les réactions des espèces qui possèdent jusqu'à quatre atomes de carbone (*Ranzi et al.*, 1994a, 1994c). Les réactions secondaires de consommation des produits primaires ne sont pas prises en compte dans le mécanisme détaillé.

Les données cinétiques du modèle sont issues de l'analyse de la littérature et de corrélations semi-empiriques qui ont été développées pour estimer certains paramètres, comme dans le cas des réactions de métathèse (*Ranzi et al.*, 1994d).

L'objectif de ce système n'est pas réellement de produire des mécanismes détaillés, mais de construire, grâce à l'analyse des modèles détaillés, des schémas cinétiques réduits dont les

variables ne sont pas issues de la paramétrisation de résultats expérimentaux, mais déduits des données physico-chimiques. Les auteurs proposent ainsi un mécanisme globalisé de l'oxydation des alcanes, issu du mécanisme détaillé, dans lequel les isomères possédant les mêmes fonctions sont confondus en une formule unique. Les réactions parallèles sont également réunies : pour chaque type de radical globalisé, une seule réaction de décomposition représente la formation d'un grand nombre de produits, grâce à l'utilisation de coefficients stœchiométriques non entiers. Le modèle obtenu possède une structure très voisine de celle du modèle de Hu et Keck présenté au paragraphe II.1.1.

Le mécanisme détaillé permet de calculer les sélectivités des différents produits de réaction pour une très faible conversion du réactif, afin de déterminer les coefficients stœchiométriques des équations globales. Les données cinétiques de chaque réaction sont établies par analogie avec celles des processus élémentaires représentés, et en pratiquant ensuite une procédure d'optimisation du modèle globalisé par rapport aux résultats obtenus avec le modèle détaillé.

Un mécanisme secondaire est ajouté au mécanisme réduit pour représenter les réactions des alcènes et des éthers cycliques formés dans le mécanisme primaire. Il s'agit là encore d'équations globales donnant de nombreux produits, grâce à des coefficients stœchiométriques fractionnaires, et dont la distribution est estimée d'après les proportions relatives des isomères globalisés dans l'alcène ou l'éther.

Les auteurs bâtissent ainsi un modèle réduit pour des espèces de taille croissante, en partant de leur base, et en ajoutant successivement les modules qui correspondent à chaque espèce. Ils ont proposé une étude de l'oxydation du *n*-pentane (Ranzi *et al.*, 1995a), puis du *n*-heptane (Ranzi *et al.*, 1995b) et de l'iso-octane (Ranzi *et al.*, 1997).

L'équipe de Ranzi est sans doute celle qui a poussé ses travaux le plus loin vers les applications possibles des modèles, comme dans le cas de SPYRO. Les notions de mécanismes écrits selon des règles de génération déterminées et de sous-mécanismes sous forme de bases, pour les espèces dont la chimie est particulière, sont apparues dans ce système. Les corrélations établies pour l'estimation des paramètres cinétiques, comme dans le cas de métathèses, sont particulièrement intéressantes. La méthode du « lumping » des espèces permet enfin d'obtenir des mécanismes réduits qui conservent la majeure partie de l'information chimique du modèle détaillé. Le système de Milan reste cependant, en l'absence d'une notation chimique couplée à un véritable générateur, très peu automatisé et nécessite un important travail de mise au point pour toute nouvelle espèce modélisée. Il ne s'agit pas véritablement d'un système de génération automatique de mécanismes, mais d'une assistance informatique pour l'élaboration du mécanisme de combustion d'une espèce déterminée. Le recours à l'optimisation des paramètres cinétiques dans les mécanismes réduits limite en outre la validité des modèles.

II.2.2.2. Système de Gand

Afin de modéliser les opérations de craquage thermique des coupes pétrolières, l'équipe de Froment à Gand (*Clymans et al.*, 1984, *Hillewaert et al.*, 1988) a développé un programme de génération automatique de mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures, inspiré du système SPYRO de Ranzi et al.. Le système repose sur l'écriture des voies de décomposition des radicaux issus des réactifs. Deux types de réactions sont pris en compte : la décomposition par β -scission en alcène et un autre radical, et l'isomérisation (1,5), la plus facile, qui passe par un état de transition cyclique d'énergie minimale.

Seul le squelette carboné des molécules, après numérotation des atomes, est transcrit dans une matrice de connectivité, où un coefficient non nul indique que les deux atomes représentés respectivement par la ligne et la colonne sont voisins. Un algorithme basé sur les produits booléens de matrices permet de transcrire les deux règles de génération et de déterminer les produits. Le mécanisme est construit de manière itérative : chaque nouveau radical qui apparaît est soumis aux règles de décomposition et d'isomérisation, jusqu'à l'obtention d'un petit radical qui ne peut plus se décomposer. Le mécanisme est complété en ajoutant les réactions entre les petits radicaux et les réactifs pour former les radicaux initiaux.

Une méthode de simplification est appliquée sur les réactions écrites par le système en se basant sur l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire. En supposant que tous les radicaux capables de se décomposer en oléfines sont à l'état quasi-stationnaire, c'est-à-dire sont produits et consommés à la même vitesse, la concentration de ces radicaux s'exprime en fonction des constantes de vitesse des processus et des concentrations respectives du réactif et des radicaux porteurs de chaîne. Les vitesses de formation des oléfines s'écrivent alors directement en fonction de ces variables et les réactions des radicaux intermédiaires peuvent être éliminées.

Il est regrettable qu'aucun exemple de mécanisme produit ne soit donné par les auteurs après l'exposé de la méthode. Le système est sensé pouvoir représenter ainsi le craquage thermique de mélanges complexes d'alcanes, de naphènes, d'oléfines et d'aromatiques.

Un système de génération basé sur la même structure a été développé récemment pour créer des modèles des réactions d'hydrocraquage catalytique des hydrocarbures (*Schweitzer*, 1998).

II.2.2.3. Système de Leeds

Chinnick (1987) à l'Université de Leeds a mis au point un système de génération de mécanismes de pyrolyse basé sur dix types de réactions élémentaires. Le codage des structures chimique est fait sous forme de graphes ; les molécules sont interprétées comme un arbre, avec des branches qui partent d'un point central. Cette représentation s'applique à tout hydrocarbure non cyclique. Certaines caractéristiques des espèces, comme la longueur de la chaîne carbonée, la saturation, le caractère moléculaire ou radicalaire, sont également notées sous forme de variables afin d'accélérer la génération du mécanisme : une molécule par exemple ne sera pas soumise aux règles de génération qui concernent seulement les radicaux.

Dix types de réactions sont pris en considération :

- amorçages par décomposition d'une molécule,
- décompositions de radicaux,
- métathèses,
- additions de radicaux sur les liaisons insaturées,
- recombinaisons de radicaux,
- dismutations de radicaux,
- réactions d'élimination moléculaire,
- conversion d'un alcène et d'un atome en un radical et un nouvel alcène,
- conversion d'un radical et d'un atome en deux nouveaux radicaux,
- les isomérisations des radicaux.

L'écriture du mécanisme se fait pas à pas à partir des réactifs. Le premier pas consiste en les réactions des réactifs ; au second pas, le système soumet les nouvelles espèces apparues aux règles de génération, et ainsi de suite. Les réactions bimoléculaires au pas n sont écrites entre les espèces créées au pas $n-1$ et toutes les espèces déjà existantes. Le nombre d'espèces croît ainsi exponentiellement avec le nombre de pas. Il n'y a pas de condition d'arrêt dans le processus de génération basée sur des considérations chimiques ou cinétiques ; c'est seulement la taille du mécanisme qui amène l'utilisateur à interrompre l'écriture. Des exemples de mécanismes sont proposés pour les pyrolyses de l'éthane, du propane et du butane avec, respectivement, 15, 49 et 76 espèces mises en jeu dans 18, 115 et 179 réactions.

Les constantes de vitesse sont prises dans une base de données quand elles sont disponibles, ou sinon elles sont estimées pour chaque catégorie de processus à partir de relations établies entre la structure et la réactivité des espèces.

Un des intérêts de ce système-expert est de proposer une procédure de simplification intégrée basée sur des considérations cinétiques. Les vitesses des processus qui consomment une espèce sont comparées, et si la consommation par une réaction est mille fois moins rapide que celle par la réaction la plus aisée, elle n'est pas écrite. Pour ce faire, un ordre de génération des processus a été établi en partant de la réaction jugée la plus facile — la décomposition des radicaux, ce qui est vrai à haute température — et en allant vers la plus lente. Ceci est utile pour éliminer les réactions au fur et à mesure de leur écriture, mais pas nécessaire si la simplification est faite dans un second temps. Une erreur a été en outre de comparer entre elles les vitesses de processus de nature différentes, amorçages, propagations et terminaisons. Sans cela, cette méthode est complémentaire de celle du système de Budapest vu précédemment et basée sur la thermodynamique.

II.2.2.4. Système de Stuttgart

Le système développé par *Chevalier et al.* (1990, 1992) à Stuttgart utilise des procédures assez voisines de celles du système de Leeds. Le programme écrit, à partir de règles chimiques préétablies, un mécanisme primaire de l'oxydation des alcanes à basse température, qui comprend deux additions d'oxygène et la formation d'alcènes, d'éthers cycliques et d'un agent de branchement dégénéré. Le schéma choisi ne représente pas toutes les réactions susceptibles d'avoir lieu à basse température avec les radicaux oxygénés, mais est centré sur la formation des cétohydroperoxydes responsables du branchement dégénéré, et par suite des phénomènes d'auto-inflammation. Une base écrite manuellement est ajoutée pour les réactions des petites espèces qui possèdent jusqu'à quatre atomes de carbone. Aucun mécanisme secondaire ne consomme les produits moléculaires formés à partir du réactif initial, si ce n'est pour la consommation des aldéhydes formés par la décomposition des cétohydroperoxydes (*Nehse et al.*, 1996), et qui, à basse température, mènent à une réaction de branchement par l'addition des radicaux cétoniques sur l'oxygène. Les constantes de vitesse des réactions proviennent de corrélations entre structure et réactivité des espèces.

Les modèles produits ont été validés uniquement par rapport à des mesures de délais d'auto-inflammation pour le *n*-heptane, le *n*-hexadécane (*Chevalier et al.*, 1992) et le *n*-décane (*Nehse et al.*, 1996), impliquant des mécanismes qui possèdent jusqu'à 700 espèces et 1200 réactions dans le cas du *n*-hexadécane. Une tentative de corrélation entre l'indice d'octane et le délai d'auto-inflammation calculé par le modèle a été menée sur de nombreux alcanes possédant jusqu'à sept atomes de carbone (*Chevalier et al.*, 1992).

Les modèles produits par ce générateur, en ne détaillant que le mécanisme radicalaire de basse température, s'intéressent uniquement aux facteurs qui influencent directement la concentration des radicaux $\bullet\text{OH}$. Il leur serait difficile de reproduire la formation de produits spécifiques de la réaction et leur évolution au cours du temps.

II.2.2.5. Système de Linz

Le système REACTION, mis au point par *Blurock* (1995) à Linz, se base sur une approche assez voisine de celles des groupes de Leeds ou de Stuttgart. Les mécanismes primaires d'oxydation des alcanes sont écrits en appliquant des règles de génération qui transcrivent les réactions des alcanes à basse température. Le schéma réactionnel de basse température est encore un peu plus simple que dans le système de Stuttgart, et ne considère que la succession des étapes qui conduisent directement à la formation de l'agent de branchement, sans prendre en compte la formation d'alcènes ou d'éthers cycliques.

Comme exemple d'application de REACTION, la vitesse de production de $\bullet\text{OH}$ est corrélée avec l'indice d'octane pour 21 alcanes possédant jusqu'à huit atomes de carbone.

Ce système de génération est à rapprocher de celui de Stuttgart, bien qu'il soit moins avancé et qu'il n'y ait pas eu de validation par rapport à des données expérimentales. Les limites des utilisations possibles sont également du même ordre.

II.2.2.6. Système Shell

Afin d'étudier l'influence entre la structure des hydrocarbures et leur indice d'octane, *Morley* (1993) a écrit un programme de génération de réactions qui produit le mécanisme primaire d'oxydation des alcanes et des éthers, selon un schéma cinétique détaillé plus complet que ceux adoptés par les groupes de Stuttgart et de Linz et assez proche de celui de Milan. Seule l'étape de formation de l'agent de branchement dégénéré, le cétohydroperoxyde, est globalisée à partir du radical hydroperoxyalkylperoxyde qui en fait s'isomériser en dihydroperoxyalkyle puis se décompose.

Le système a été utilisé pour écrire les mécanismes réactionnels de 48 alcanes et de 11 éthers. Les modèles n'ont pas été confrontés à des résultats expérimentaux, mais ont servi à rechercher des corrélations entre l'indice d'octane et les caractéristiques chimiques des espèces, afin d'analyser les causes chimiques de la résistance à l'auto-inflammation.

II.2.2.7. Système Exxon

Broadbelt et al. (1994a, 1994b, 1995, 1996) ont développé, en collaboration avec la société Exxon (*Susnow et al.*, 1997), un système de génération de réactions appliqué tout d'abord à la pyrolyse des hydrocarbures, et étendu depuis à leur oxydation. La représentation des espèces se base sur l'utilisation de graphes pour la saisie et de matrices de connectivité pour représenter les réactions chimiques que le système transcrit (*Broadbelt et al.*, 1994b, 1996).

Les constantes thermodynamiques des espèces proviennent de bases de données ou d'estimations au moyen de calculs *ab initio*. Le calcul des constantes de vitesse s'appuie en particulier sur des équations du type Evans-Polanyi qui lient énergies d'activation et enthalpies de réaction.

Le mécanisme est construit de manière itérative, en soumettant les espèces qui apparaissent aux règles de génération. Le problème est alors de définir une condition d'arrêt pour le système. Le plus simple est de limiter la taille des molécules, mais cela peut être insuffisant, et n'a pas de justification cinétique. Une alternative est de considérer le rang des espèces. Une espèce primaire est une molécule produite à partir de réactif en ne passant que par des intermédiaires radicalaires. Une espèce secondaire provient de la même façon d'une espèce primaire. *Broadbelt et al.* (1995) ont tenté d'établir des critères de convergence à partir du nombre maximal d'atomes de carbone et du rang de l'espèce pour les mécanismes de pyrolyse.

La notion de rang s'avère cependant insuffisante. Elle ne tient pas compte de l'importance relative des chemins réactionnels et de la réactivité différente des espèces d'un même rang. Un nouveau critère a été défini, en décidant de n'écrire les réactions d'une espèce que dans la mesure où sa vitesse de formation est supérieure à une vitesse minimale liée à la conversion du réactif (*Susnow et al.*, 1997). Les auteurs choisissent au départ un certain nombre d'espèces dont les réactions sont écrites. Puis une simulation détermine le produit formé en plus grande quantité parmi les produits de réaction qui ne réagissent pas. Si sa vitesse de formation est supérieure à la vitesse minimum choisie, les réactions de consommation de cette espèce sont ajoutées dans le mécanisme, et une nouvelle simulation est menée à bien pour déterminer le nouveau produit formé en majorité. Le mécanisme est construit itérativement jusqu'à ce qu'aucune nouvelle espèce ne réponde au critère.

Ce critère de simplification, acceptable en pyrolyse, ne convient pas en oxydation. En effet, aucun compte n'est tenu de la stabilité des molécules produites et des espèces nouvelles que créent leurs réactions. En oxydation, par exemple, les réactions de décomposition des peroxydes, qui sont formés en faibles quantités, ne sont pas écrites, bien qu'ils soient des agents de branchement dégénéré et que leur rôle cinétique soit primordial à basse température. Ainsi, dans

l'exemple de l'oxydation de l'éthane, les auteurs doivent-ils ajouter artificiellement les réactions du radical éthylperoxy qui sont négligées selon leur critère.

II.3.Conclusions

Le champ d'application de la modélisation s'étend toujours davantage dans le domaine de la combustion. Limité au départ à la validation des schémas cinétiques et à la description des phénomènes obtenus expérimentalement en laboratoire lors de l'oxydation des alcanes, l'utilisation de modèles cinétiques doit permettre aujourd'hui une description précise des phénomènes afin de pouvoir lier les caractéristiques chimiques des hydrocarbures et les phénomènes macroscopiques comme la vitesse de combustion ou la résistance à l'auto-inflammation traduite dans les indices d'octane. La description de la réactivité globale lors de la combustion d'une espèce est également insuffisante lorsqu'on tente de connaître et de réduire les émissions de produits polluants. Les modèles doivent enfin pouvoir être couplés à des modèles de dynamique des fluides, afin d'optimiser la conception de réacteurs chimiques, brûleurs ou moteurs.

Les modèles globaux semi-empiriques qui furent proposés les premiers montrent rapidement leurs limites à cause de l'absence de base théorique et de l'optimisation de leurs paramètres par rapport à des valeurs expérimentales données ; ils sont néanmoins actuellement seuls capables d'être associés à des calculs de dynamique des fluides. Les modèles détaillés montrent une capacité bien plus grande à reproduire les phénomènes expérimentaux et les produits formés au cours de la réaction. Leur construction manuelle, indispensable dans un premier temps, devient un handicap lorsque des mécanismes sont recherchés pour des espèces toujours plus nombreuses, de taille croissante, et souvent contenues dans des mélanges. C'est pourquoi la génération automatique de mécanismes a pu sembler une voie prometteuse, lorsque les schémas cinétiques impliqués dans l'oxydation et la combustion des alcanes ont été assez clairement établis.

Les premiers systèmes reposaient sur l'écriture systématique de toutes les réactions possibles par combinaison des espèces, mais, outre la taille énorme des mécanismes qui en résultent, la difficulté est de n'obtenir que des processus élémentaires et qui possèdent un sens chimique. La seconde méthode est de transcrire informatiquement une méthodologie systématique d'écriture des réactions selon des règles définies pour représenter chaque type de processus

chimique. Ceux-ci sont choisis pour représenter au mieux le schéma cinétique qu'adoptent les auteurs. Ce dernier peut être plus ou moins détaillé selon les buts fixés. Certains s'attachent à une représentation de la réactivité globale de l'hydrocarbure alors que d'autres proposent une description plus précise des intermédiaires et des produits de réaction.

Un des désavantages de ces modèles est leur taille. Certaines méthodes de réduction sont proposées. L'équipe de Milan n'utilise ainsi un mécanisme détaillé que pour optimiser les paramètres d'un mécanisme globalisé, mais qui reste alors tributaire des conditions dans lesquelles il a été établi. Des moyens de simplification a priori sont également proposés par les groupes de Budapest et Leeds en comparant les enthalpies ou les vitesses de réactions parallèles. Ils ne s'agit pas alors d'obtenir un modèle réduit mais d'éliminer les réactions inutiles lors de l'écriture systématique d'un mécanisme.

Notre système de génération automatique de mécanismes détaillés, EXGAS, sera décrit dans le prochain chapitre. Il se propose de remplir le cahier des charge défini au début du paragraphe traitant de la génération automatique, c'est-à-dire posséder un compilateur capable d'écrire un mécanisme de combustion pour toute espèce proposée, en appliquant systématiquement des règles de génération qui traduisent les réactions chimiques. Ces réactions génériques contiennent tous les types de processus admis dans les systèmes de combustion. Le système doit en outre être capable de proposer des modèles complets comprenant toutes les données nécessaires pour représenter un système chimique.

CHAPITRE III

SYSTEME DE GENERATION EXGAS

III.1. Architecture du système

Le système EXGAS automatise l'écriture de modèles d'oxydation et de combustion des hydrocarbures. Les mécanismes produits comprennent toutes les réactions qui correspondent aux règles chimiques choisies par l'utilisateur, leurs données cinétiques et les grandeurs thermodynamiques des espèces prises en compte. Le mécanisme est écrit sous le format nécessaire à une utilisation par les logiciels de la bibliothèque CHEMKIN II (Kee *et al.*, 1993). La Figure III-1 décrit l'architecture du générateur et les différents sous-ensembles qui composent les modèles.

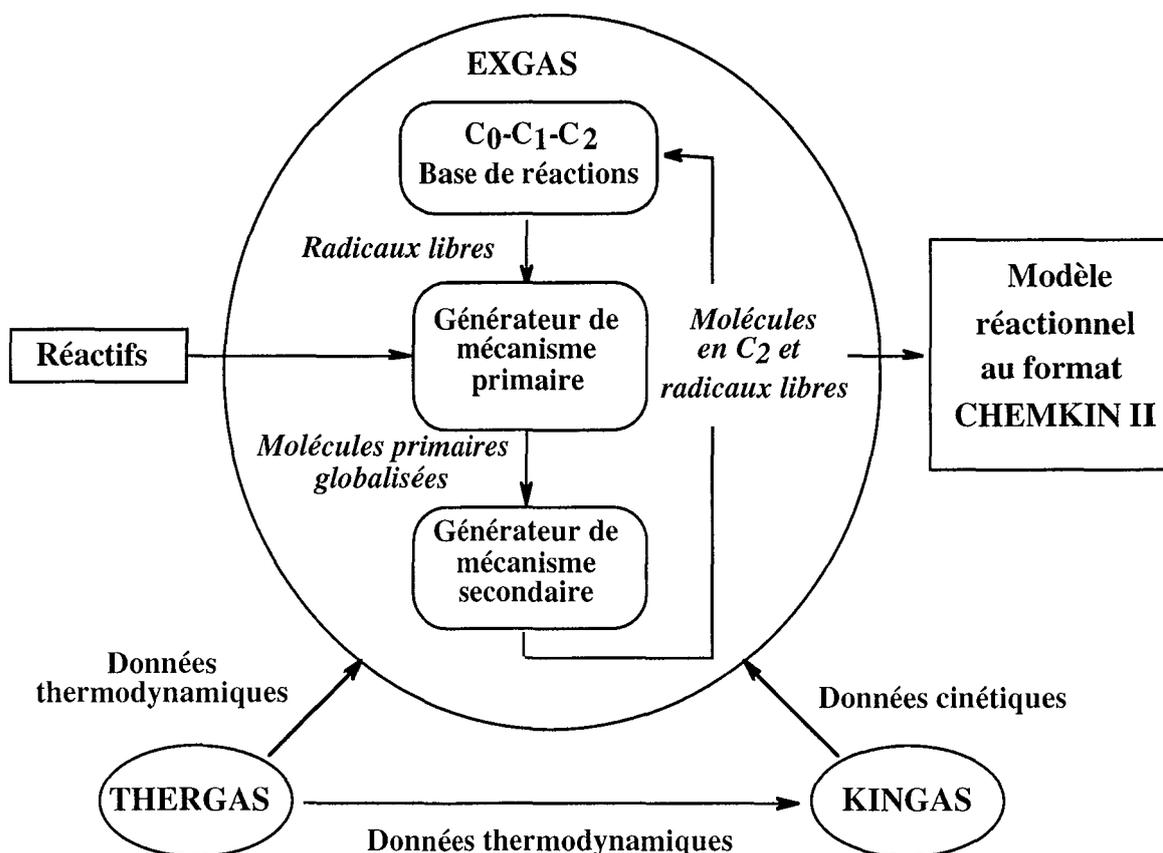


Figure III-1 : Schéma global du système EXGAS.

Les mécanismes se décomposent en trois parties.

- Une **base de réactions dite C₀-C₂** (Barbé *et al.*, 1995) qui comprend toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces qui contiennent au plus deux atomes de carbone et pour lesquelles les données cinétiques sont disponibles dans la littérature. Ces petites

espèces ne peuvent en effet pas être soumises aux règles de génération du système ; les réactions qu'elles mettent en jeu sont particulières et différentes de celles considérées pour l'oxydation des hydrocarbures de taille supérieure.

- Un **mécanisme primaire détaillé** de consommation des réactifs entrés par l'utilisateur. Les réactions primaires sont celles qui font réagir les réactifs de départ et les radicaux libres qui en sont issus sans passer par une nouvelle molécule. Les réactifs et les radicaux primaires sont soumis aux règles de génération choisies par l'utilisateur, et toutes les réactions possibles sont écrites systématiquement. Les produits primaires stables qui sont formés sont **globalisés** : les différents isomères de même formule brute et qui ont les mêmes groupements fonctionnels sont en effet écrits sous une formule unique, afin que le nombre d'espèces du mécanisme ne s'accroisse pas trop.

- Un **mécanisme « secondaire »** de consommation des produits primaires. Le mécanisme « secondaire » ne concerne plus les réactifs initiaux mais les molécules stables apparues au cours de la réaction. Les réactions sont ici des étapes globales et non plus des processus élémentaires afin de représenter au mieux, en un minimum d'étapes, la dégradation des molécules produites dans le mécanisme primaire en petites espèces contenues dans la base C₀-C₂. On considère que la vitesse de la réaction globale est celle du premier processus élémentaire mis en jeu. La globalisation du mécanisme secondaire permet de garder au modèle des dimensions compatibles avec les calculs de simulation. On peut noter que ce mécanisme « secondaire » est en fait « n-aire » dans la mesure où nous écrivons des réactions de consommation des molécules formées dans cette même partie du mécanisme global.

Outre ces trois éléments, une **base de réactions des hydrocarbures insaturés en C₃-C₆** a été développée (Fournet *et al.*, 1998) afin de rendre compte de la formation, à partir de petites espèces, de composés aromatiques en C₆ tels que le benzène. Elle inclut notamment les réactions du propène qui n'est donc pas traité, dans le mécanisme secondaire, comme les autres alcènes.

Les données thermodynamiques des espèces sont calculées par le **logiciel THERGAS** (Muller *et al.*, 1995) qui utilise les méthodes d'additivité de groupes ou de liaisons proposées par Benson (1976).

Les données cinétiques des réactions sont calculées soit par le **logiciel KINGAS** (Bloch-Michel 1995) qui se base également sur les méthodes thermochimiques de Benson, soit à partir des **corrélations** entre structure et réactivité proposées dans la littérature ou déduites de données cinétiques publiées.

III.2.Base C₀-C₂

Formée des processus dont les réactifs contiennent au plus deux atomes de carbone, cette base a été construite par *Barbé et al.* (1995) en utilisant une matrice des espèces prises en compte, comme le proposent *Tsang et al.* (1986), afin d'écrire systématiquement toutes les réactions possibles lorsque les données cinétiques étaient disponibles.

Publiée dans le cadre de la modélisation de l'oxydation du méthane et de l'éthane, la base a subi des ajouts et des corrections pour être incorporée au système EXGAS. Le mécanisme de la base est donné dans l'Annexe A.

La base se compose de 378 réactions écrites dans les sens direct et inverse et de 48 processus directs — soit 426 équations correspondant à 804 processus élémentaires — qui mettent en œuvre comme réactifs 18 molécules et 20 radicaux libres. 14 nouvelles molécules comportant trois ou quatre atomes de carbone apparaissent comme produits mais ne sont pas consommées ici. Les paramètres cinétiques proviennent pour la plupart 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, k_0 , 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 les expressions qui permettent d'évaluer cet écart :

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

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

$$c = -0,4 - 0,67 \lg F_{\text{cent}}$$

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

$$d = 0,14$$

Pour les processus dépendant de la pression, la base contient les paramètres k_0 , k_∞ , a , T^{***} , T^* .

Le terme $\exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right)$, peu important, est en général négligé.

La base C₀-C₂ a été validée par comparaison avec des expériences faites dans des conditions expérimentales variées, telles que l'oxydation du méthane et de l'éthane en réacteur agité continu entre 773 K et 1573 K (*Barbé et al.*, 1995) et en tube à onde de choc (*Baugé* 1997) ou la combustion du méthane et de l'acétylène en flamme prémélangée (*Fournet et al.*, 1998).

III.3. Base des hydrocarbures insaturés en C₃-C₆

Afin de représenter la formation des hydrocarbures insaturés, et spécialement des aromatiques comme le benzène, qui conduisent aux molécules polyaromatiques précurseurs des suies lors de la combustion, une base de réactions a été développée au laboratoire (*Fournet et al.*, 1998). Elle se compose notamment des réactions de :C₃H₂, •C₃H₃ (seul l'isomère CHCC(•)H₂ stabilisé par résonance est pris en compte) de l'allène et du propyne, de •C₃H₅ (les trois isomères sont pris en compte), C₃H₆, C₄H₂, C₄H₃ (deux isomères sont pris en compte, •CHCHCCH et CH₂C(•)CCH), C₄H₄, •C₄H₅ (deux isomères sont pris en compte, •CHCHCHCH₂ et CH₂CHC(•)CH₂), C₄H₆ (1,3-butadiène, 1,2-butadiène, méthyl cyclopropène, 1-butyne and 2-butyne) et décrit les différentes voies de formation des molécules aromatiques. Cette base a été construite à partir de données récentes de la littérature (*Westmoreland et al.*, 1989, *Tsang* 1991, *Miller et al.*, 1992, *Linstedt et al.*, 1996, *Hidaka et al.*, 1996, *Wang et al.*, 1997).

Cette base ajoutée à la base C₀-C₂ fut testée avec succès par la simulation de flammes prémélangées d'acétylène et de butadiène (*Fournet et al.*, 1998a), et pour la prédiction de délais d'auto-inflammation de l'acétylène, de l'allène, du propyne et du butadiène en tube à onde de choc (*Baugé et al.*, 1998).

Couplée aux modèles écrits par EXGAS, cette base a pour réactifs des espèces insaturées issues à la fois de la base C₀-C₂ et des mécanismes primaire et secondaire, comme le butadiène. Notons que le propène, traité ici, n'est pas pris en compte dans le mécanisme secondaire des oléfines (décrit plus loin) lorsque cette base est utilisée.

Le mécanisme de cette base est donné dans l'Annexe B.

Le mécanisme de la combustion du *n*-butane, hors les deux bases de réactions, figure dans l'Annexe C afin d'illustrer la description des règles de génération du système.

III.4.Mécanisme primaire

III.4.1. Description du mécanisme

Le mécanisme primaire comprend les réactions élémentaires unimoléculaires et bimoléculaires relatives à la consommation des espèces données en entrée du générateur EXGAS. Les réactifs des différents processus sont soit ces espèces de départ soit les radicaux libres qui en dérivent. Les nouvelles molécules formées, produits primaires stables, réagiront dans le mécanisme secondaire.

Le mécanisme est créé au moyen de règles de génération pour chaque type de processus chimique. L'ensemble des règles utilisées représente un schéma réactionnel, illustré par la Figure III-2, qui tente de rendre compte au mieux des phénomènes d'oxydation et de combustion des alcanes selon les modèles proposés dans la littérature (*Pollard, 1977*).

Les différents types de processus utilisés par le générateur sont :

- les amorçages unimoléculaires (au),
- les amorçages bimoléculaires (ab),
- les additions des radicaux sur l'oxygène (adox),
- les isomérisations (is),
- les décompositions par β -scission (bs),
- les décompositions en éthers cycliques (ec),
- les oxydations (ox),
- les métathèses (me),
- les combinaisons de radicaux (co),
- les dismutations de radicaux (dis),
- les décompositions moléculaires des éthers.

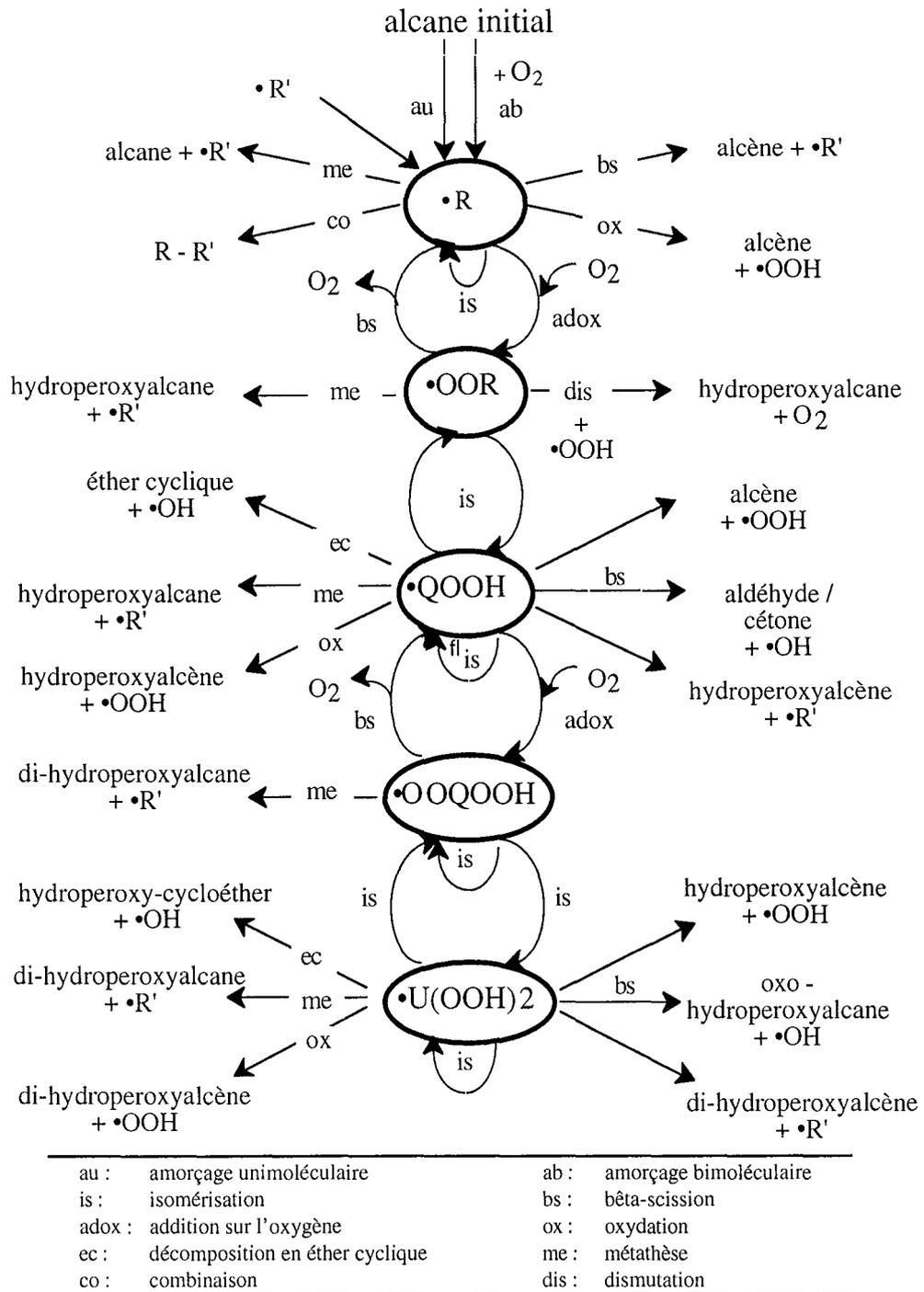


Figure III-2 : Règles de génération du mécanisme primaire.

Tout réactif, molécule ou radical, est soumis à chacune de ces réactions génériques, et la réaction est écrite s'il est susceptible de réagir selon le processus considéré. Lorsqu'un nouveau radical apparaît durant l'écriture d'un processus, il est soumis à son tour à l'ensemble de ces mêmes règles. Le mécanisme primaire de consommation des réactifs se construit ainsi de manière

exhaustive suivant la représentation chimique qui a été choisie. La Figure III-3 illustre la méthode de construction.

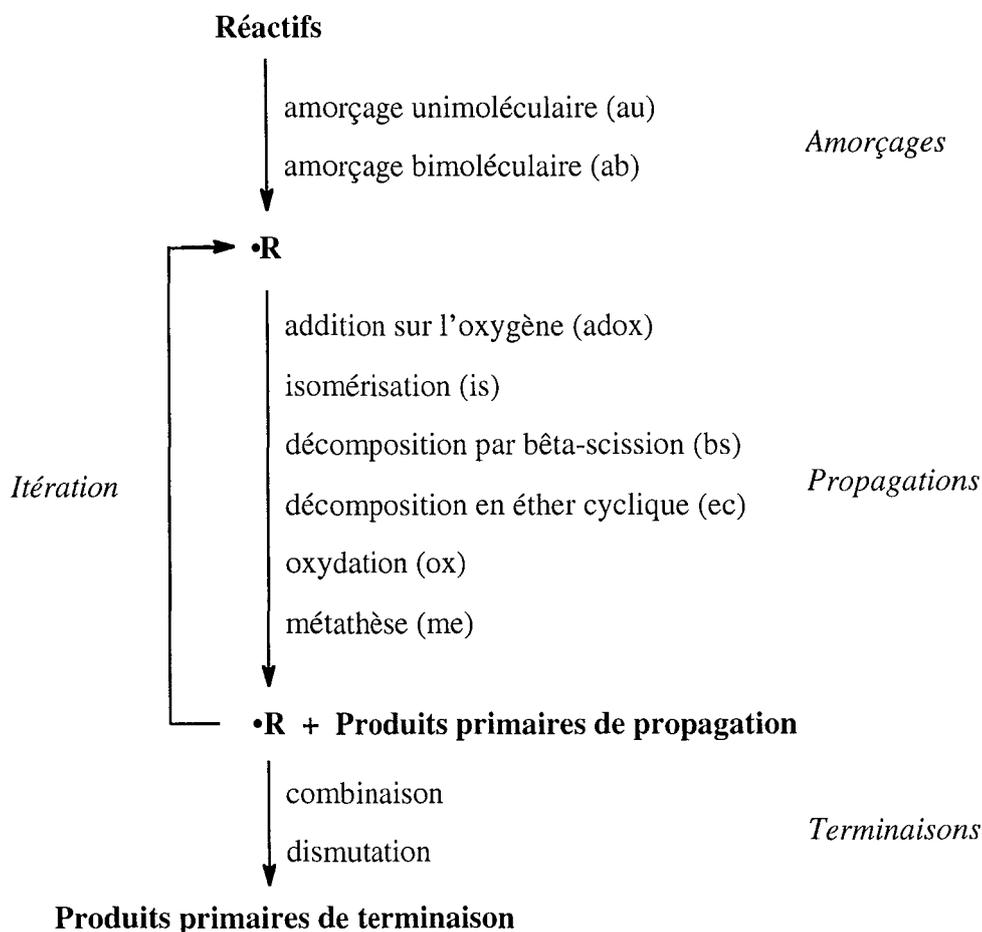


Figure III-3 : Algorithme de génération du mécanisme primaire exhaustif.

Pour chacune des classes de réactions, nous allons détailler dans ce qui suit la nature du processus, les réactifs pour lesquels il est écrit et les données cinétiques que fournit le système pour créer le modèle cinétique. La Table III-1 rassemble les valeurs des paramètres cinétiques des réactions discutées dans les paragraphes suivants.

Table III-1 Paramètres cinétiques du mécanisme primaire

Métathèses	H primaire			H secondaire			H tertiaire		
	lg A	b	E	lg A	b	E	lg A	b	E
Amorçage avec O ₂	12,62	0	49000	12,00	0	48000	12,30	0	46000
Oxydation	11,37	0	5000	11,90	0	5000	11,65	0	5000
Métathèses des alcanes par									
•O•	13,23	0	7850	13,11	0	5200	13,00	0	3280
•H	6,98	2	7700	6,65	2	5000	6,62	2	2400
•OH	5,95	2	450	6,11	2	-770	6,06	2	-1870
•CH ₃	-1	4	8200	11,0	0	9600	11,00	0	7900
HO ₂ •	11,30	0	17000	11,30	0	15500	12,00	0	14000
•CHO	4,53	2,5	18500	6,73	1,9	17000	4,53	2,5	13500
•CH ₂ OH	1,52	2,95	14000	1,48	2,95	12000	2,08	2,76	10800
•OCH ₃	10,73	0	7300	10,86	0	45000	10,36	0	2900
•OOR	12,30	0	20000	12,18	0	17500	12,18	0	15000
•C ₂ H ₅	11,00	0	13500	11,00	0	11000	11,00	0	9200
<i>i</i> -C ₃ H ₇ •	-2,85	4,2	8700	-2,85	4,2	8000	-2,85	4,2	6000
•R _p	11,00	0	13500	11,00	0	11200	11,00	0	9000
•R _s	11,00	0	14500	11,00	0	12200	11,00	0	10000
•R _t	11,00	0	15000	11,00	0	12700	11,00	0	10500
Autres réactions				lg A	b	E			
Addition de O ₂ sur un radical				19,34	-2,5	0			
Bêta-scission	•CH ₃ + molécule			13,30	0	31000			
	•R _p + molécule			13,30	0	28700			
rupture C—C	•R _s + molécule			13,30	0	27700			
	•R _t + molécule			13,30	0	26700			
	RO• → •R' + molécule			13,30	0	15000			
rupture C—O	HO ₂ • + molécule			12,92	0	26000			
	•R + molécule			13,30	0	24000			
rupture O—O	•OH + molécule			9,00	0	7500			
Formation des éthers cycliques	cycle à 3 atomes			12,00	0	16500			
	cycle à 4 atomes			11,30	0	15500			
	cycle à 5 atomes			10,77	0	9000			
	cycle à 6 atomes			10,00	0	6000			
Dismutation entre •OOR et HO ₂ •				11,30	0	-1300			
Isomérisation d'un radical					KINGAS				
Amorçage unimoléculaire					KINGAS				
Recombinaison de radicaux					KINGAS				

Les constantes de vitesse sont de la forme $k = A T^b \exp(-E/RT)$, en cm³, mol, s, cal.

III.4.2. Amorçages unimoléculaires

Les réactions considérées sont de la forme :



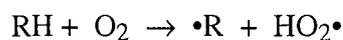
Le système EXGAS écrit des réactions d'amorçage unimoléculaire pour les molécules entrées comme réactifs autres que l'oxygène. Le système ne considère que les amorçages par rupture d'une liaison entre deux atomes de carbone. Il néglige les ruptures de liaisons plus difficiles entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène.

Les paramètres cinétiques sont calculés par le logiciel KINGAS (*Bloch-Michel, 1995*) à l'aide des méthodes proposées par *Benson (1976)*. Celles-ci permettent d'estimer les paramètres de la réaction inverse, c'est-à-dire la recombinaison des radicaux formés. 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 0, 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 de l'équilibre détaillé.

Cette méthode fournit des paramètres cinétiques de haute pression et ne prend pas en compte la zone de « fall-off » où la constante de vitesse varie avec la pression du milieu. Pour des simulations d'expériences à basse pression et haute température, cette approximation peut s'avérer grossière.

III.4.3. Amorçages bimoléculaires

Le système EXGAS écrit les réactions d'amorçages bimoléculaires des réactifs avec l'oxygène :



Ces réactions forment des radicaux $HO_2\cdot$ et les différents radicaux alkyles issus des réactifs. Ce sont les principaux amorçages à basse température ($T < 900K$).

Les paramètres cinétiques reposent sur des relations entre structure et réactivité selon la nature de l'atome d'hydrogène arraché et proviennent des travaux de *Chevalier et al. (1990)*. Ces valeurs sont :

$$\begin{aligned} \text{H primaire :} \quad k &= 4,2 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{49000}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \\ \text{H secondaire :} \quad k &= 1,0 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{48000}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \\ \text{H tertiaire :} \quad k &= 2,0 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{46000}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Dans le cas des éthers, les liaisons C—H situées en β de l'atome d'oxygène sont fragilisées. L'énergie d'activation des processus d'amorçage bimoléculaires sur ces sites a été diminuée de 5 kcal.mol⁻¹ pour les hydrogènes primaires et secondaires, et de 4 kcal.mol⁻¹ pour les tertiaires. Les valeurs sont donc :

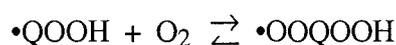
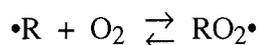
$$\text{H primaire : } k = 4,2 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{44000}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\text{H secondaire : } k = 1,0 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{43000}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\text{H tertiaire : } k = 2,0 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{42000}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

III.4.4. Addition des radicaux sur l'oxygène

Les réactions d'addition des radicaux alkyles et hydroperoxyalkyles sur l'oxygène sont du type :



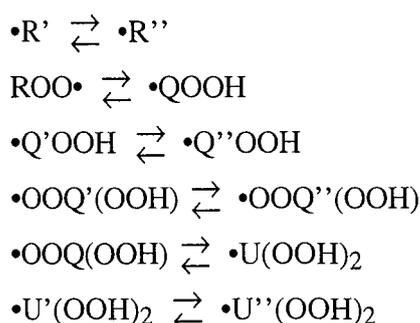
Les réactions d'addition d'oxygène sont très importantes à basse température : la constante d'équilibre joue un rôle déterminant par suite du déplacement de l'équilibre d'addition dans le sens la formation de radicaux peroxy. Lorsque la température augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens de la décomposition de ces radicaux, ce qui provoque l'apparition du coefficient négatif de température où la conversion diminue alors que la température augmente.

Ces réactions sont écrites dans les deux sens direct et inverse ; la constante de chaque réaction inverse est calculée à partir des grandeurs thermodynamiques, obtenues grâce au logiciel THERGAS. La constante de vitesse choisie pour la réaction directe est une valeur moyenne de la littérature, $2,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 650 K selon *Benson* (1976). L'énergie d'activation du processus est très faible et considérée comme nulle par tous les auteurs. Pour exprimer cependant la diminution de la vitesse avec la température, un facteur $T^{-2,5}$ est pris en compte en suivant les recommandations de *Stocker et al.* (1996). Bien que la vitesse de la réaction dépende de la pression, ces derniers auteurs considèrent que la vitesse limite de haute pression est atteinte dans la plupart des cas. L'expression adoptée pour la constante de vitesse est finalement :

$$k = 2,2 \cdot 10^{19} \cdot T^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

III.4.5. Isomérisations

Les isomérisations intramoléculaires concernent tous les radicaux du mécanisme primaire où le centre actif peut se déplacer d'un atome de carbone ou d'oxygène sur un autre de ces deux éléments de manière à former un nouveau radical alkyle, peroxy, hydroperoxyalkyle, hydroperoxyalkylperoxy ou dihydroperoxyalkyle. La réaction se fait en passant par un état de transition cyclique où l'atome porteur du centre actif sur le réactif se lie avec l'atome porteur du centre actif sur le produit. Les processus sont de la forme :



Les données cinétiques de ces réactions sont calculées par les méthodes de Benson, et effectués automatiquement par le logiciel KINGAS.

O'Neal a proposé une relation approchée (Brocard *et al.*, 1983) qui permet de calculer le facteur préexponentiel :

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

avec k_B : constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

h : constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}$.

T : température en Kelvin,

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

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

$R = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Le facteur 3,5 représente la variation d'entropie moyenne du complexe activé pour une rotation interne ajoutée ou supprimée.

Les énergies d'activation des processus d'isomérisation sont calculées en faisant la somme de l'énergie d'activation de l'arrachement de l'atome d'hydrogène par un radical $R\bullet$ ou $ROO\bullet$, et de l'énergie de tension du cycle formé dans l'état de transition.

$$E = E_{\text{arr.}} + E_{\text{cycle}}$$

Les énergies d'activation de l'arrachage d'un atome d'hydrogène sont tabulées pour l'attaque d'hydrogènes primaires, secondaires ou tertiaires situés sur des radicaux alkyles. Pour

l'arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical ROO•, les valeurs proviennent des travaux de *Benson et al.* (1979), et pour l'attaque par un radical alkyle de ceux de *Cox* (1989). La Table III-2 regroupe ces données. La fragilisation des liaisons C—H en β de l'atome d'oxygène dans les éthers est négligée.

Table III-2 Energies d'activation de l'arrachage d'un atome d'hydrogène lié à un carbone par un radical

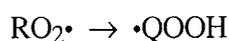
H transféré	Primaire	Secondaire	Tertiaire
E pour l'arrachement par ROO• (kcal.mol ⁻¹)	20	17	14
E pour l'arrachement par •R (kcal.mol ⁻¹)	13,5	11	9

Les énergies de tension de cycles sont tabulées pour les cycles carbonés contenant jusqu'à deux atomes d'oxygène. Dans le cas des états de transition qui contiennent deux atomes d'oxygène voisins, ces valeurs ont été déduites des mesures de vitesses d'isomérisation de radicaux peroxydes publiées par *Baldwin et al.* (1982) puis *Pilling* (1994). Pour le cas du complexe activé cyclique qui contient 8 atomes - isomérisation (1,7) - la valeur adoptée de 4 kcal.mol⁻¹ est supérieure à celle calculée à partir des constantes de vitesse expérimentales qui est voisine de 2 kcal.mol⁻¹, afin de pouvoir reproduire correctement les quantités d'éthers cycliques qui se forment à basse température où ces processus jouent un rôle important. Cette modification se justifie par le peu de données expérimentales disponibles et leur mauvaise concordance. Les tensions des cycles carbonés ou qui ne comportent qu'un atome d'oxygène proviennent des tables de *Benson* (1976). La Table III-3 rassemble l'ensemble de ces valeurs.

Table III-3 Energies de tension de cycle de l'état de transition dans les isomérisations des radicaux peroxydes.

Taille du cycle	4	5	6	7	8	9	10	12
Energie de tension des cycles contenant 2 atomes d'oxygène (kcal.mol ⁻¹)	23,0	15,5	8,5	5,0	4,0	-	-	-
Energie de tension des cycles contenant 0 ou 1 atome d'oxygène (kcal.mol ⁻¹)	26,0	6,3	1,0	6,4	9,9	12,8	12,6	4,4

Dans le cas des radicaux peroxydes RO₂•, la constante cinétique de la réaction



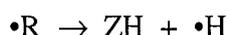
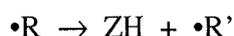
est calculée comme indiquée ci-dessus. En revanche, pour la réaction inverse, l'énergie nécessaire à l'arrachement d'un hydrogène lié à une fonction peroxyde n'est pas tabulée. Les réactions d'isomérisation sont, par conséquent, écrites de façon réversible et toujours dans le sens du

transfert d'un atome d'hydrogène initialement lié à un atome de carbone. Le processus inverse est calculé grâce aux relations entre grandeurs cinétiques et thermodynamiques.

III.4.6. Décomposition des radicaux par β -scission

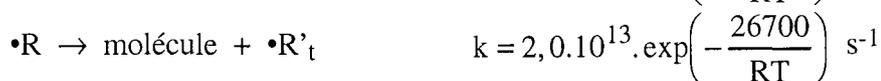
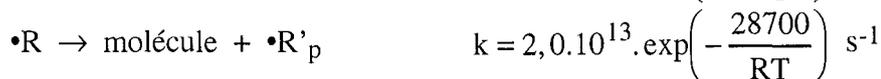
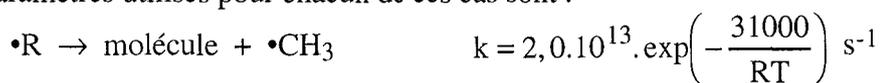
Les radicaux créés dans le mécanisme primaire peuvent se décomposer par rupture de liaison en β du point radicalaire. Les réactions considérées prennent en compte la cassure d'une liaison entre deux atomes de carbone (C—C), entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène (C—H), entre un atome de carbone et un atome d'oxygène (C—O) ou enfin entre deux atomes d'oxygène (O—O).

- Pour les ruptures de liaisons C—C et C—H qui produisent des alcènes, du type

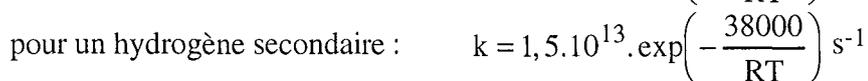


les paramètres cinétiques proviennent d'une compilation des valeurs de la littérature, et spécialement des travaux de *Allara et al.* (1980), de *Tsang* (1988) et de *Chevalier et al.* (1991). Dans le cas des liaisons C—C, nous distinguons plusieurs types de processus, selon l'énergie de la liaison mise en jeu. Ainsi les constantes diffèrent suivant que le radical formé est un méthyle ou un alkyle primaire $\bullet R_p$, secondaire $\bullet R_s$ ou tertiaire $\bullet R_t$ de plus de deux atomes de carbone.

Les paramètres utilisés pour chacun de ces cas sont :



Dans le cas des liaisons C—H, nous distinguons les trois types d'hydrogène primaire, secondaire et tertiaire :



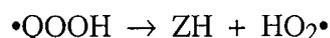
- Les radicaux RO•, formés notamment dans les réactions des éthers, se décomposent aisément en un radical alkyle et en un aldéhyde ou une cétone :



Pour estimer l'énergie d'activation de ce type de β -scission, nous nous sommes basés sur le processus inverse d'addition du radical méthyle sur l'acétone pour produire le radical C₄H₉O•. *Benson* (1976) propose une énergie d'activation de 10 kcal.mol⁻¹ pour ce type d'addition. Les relations entre cinétique et thermodynamique permettent alors d'estimer l'énergie d'activation de la décomposition à environ 15 kcal.mol⁻¹, ce qui concorde avec la valeur prise par *Curran et al.*(1998). Nous n'avons pas distingué les énergies d'activation de ce processus en fonction du caractère primaire, secondaire ou tertiaire du radical alkyle formé. Le même facteur préexponentiel que pour les autres ruptures C—C a été conservé. La constante de vitesse est finalement, par liaison susceptible de se casser :

$$k = 2,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{15000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

- Dans le cas des cassures des liaisons C—O, pour la décomposition d'un radical hydroperoxyalkyle en alcène et HO₂•,

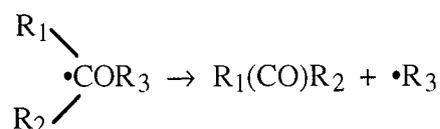


nous adoptons la valeur proposée par *Baldwin et al.* (1986). Cette valeur a été déterminée à partir de la mesure de la vitesse du processus inverse d'addition de HO₂• sur la double liaison dans le cas de l'éthylène et du propène. La constante d'Arrhenius est :

$$k = 8,5 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{26000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

Cette réaction joue un rôle dans la production des alcènes conjugués des réactifs, concomitamment aux réactions d'oxydation des radicaux alkyles ; la valeur adoptée et les mécanismes mis en jeu seront discutés plus loin dans ce chapitre, au paragraphe traitant des réactions d'oxydation.

- Pour la réaction de coupure d'une liaison C—O dans les éthers, deux cas sont possibles selon que le centre actif est situé en α ou en β de l'atome d'oxygène. Le premier type de radical se décompose en un aldéhyde ou une cétone et un radical alkyle :

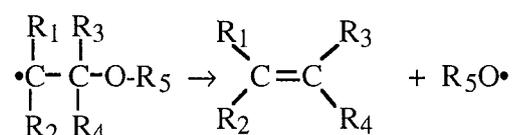


L'énergie d'activation de la réaction a été évaluée à partir du processus inverse d'addition d'un radical alkyle sur une fonction carbonyle, pour lequel *Benson* (1976) propose une valeur de

10 kcal.mol⁻¹. En prenant comme modèle l'addition d'un radical *t*-butyle sur le formaldéhyde, les relations entre cinétique et thermodynamique permettent d'estimer l'énergie d'activation à environ 24 kcal.mol⁻¹. Nous adoptons le même facteur préexponentiel que pour la rupture d'une liaison C—C. L'expression de la constante de vitesse est donc :

$$k = 2,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{24000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

Si le centre actif est situé en β de l'atome d'oxygène, le radical se décompose en un alcène et un radical RO• :



L'énergie d'activation a encore été évaluée à partir de la réaction inverse d'addition d'un radical alcoyle sur une fonction alcène, pour laquelle *Choo et al.* (1981) proposent une valeur de 2 kcal.mol⁻¹. En prenant comme modèle l'addition d'un radical CH₃O• sur l'isobutène, les relations entre grandeurs cinétiques et thermodynamiques permettent d'estimer l'énergie d'activation à environ 26 kcal.mol⁻¹. Nous adoptons le même facteur préexponentiel que pour la rupture d'une liaison C—C. L'expression de la constante de vitesse est donc :

$$k = 2,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{26000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

- Pour la réaction de coupure d'une liaison O—O, du type



où un groupe hydroperoxyde donne un groupe carbonyle et un radical •OH, nous utilisons les paramètres proposés par *Chevalier et al.* (1990), soit :

$$k = 1,0 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{7500}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

III.4.7. Décomposition de radicaux en éthers cycliques

Les radicaux hydroperoxyalkyles •QOOH et dihydroperoxyalkyles •U(OOH)₂ peuvent se décomposer, outre par β -scission, en éthers cycliques et radicaux •OH. Selon que le centre actif est situé en β , γ , δ ou ϵ du groupe hydroperoxyde, il se forme un cycle qui possède 3, 4, 5 ou 6 atomes, dérivé respectivement des oxiranes, oxétanes, tétrahydrofuranes et tétrahydropyranes.

Les réactions sont de la forme :



où $R(\text{O}@n)$ représente un éther dont le cycle contient n atomes, tel que $3 \leq n \leq 6$.

Les vitesses de ces processus sont mal connues, et les données expérimentales manquent ; les valeurs réunies par *Pollard (1977)* montrent de larges divergences entre les auteurs. Ces réactions sont en effet toujours couplées avec d'autres processus – additions sur l'oxygène, isomérisations, décompositions – qui rendent la détermination de leur constante de vitesse difficile. *Baldwin et al. (1986)* proposent des valeurs pour la production des oxiranes et des oxétanes. La vitesse de formation des oxétanes a, en effet, été mesurée lors de l'étude de l'oxydation du néopentane, et les auteurs donnent :

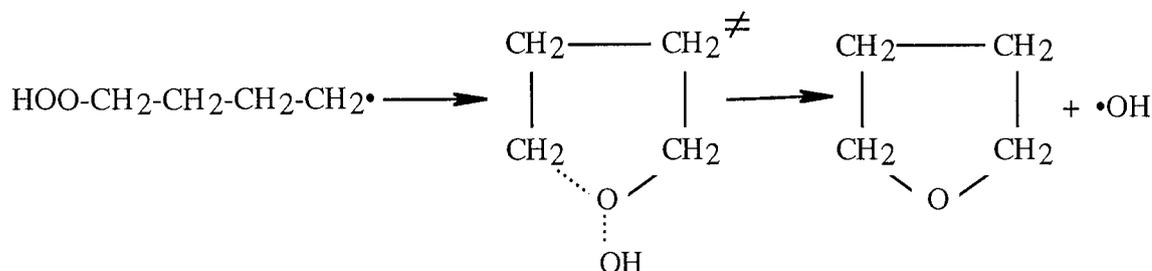
$$k_{\text{oxétane}} = 2,0 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{15500}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

En considérant une tension de cycle supérieure dans les oxiranes de $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ selon *Pollard*, et la réduction d'un atome de la taille du cycle dans l'état de transition, les mêmes auteurs proposent pour la formation des oxiranes :

$$k_{\text{oxirane}} = 1,0 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{16500}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

Aucune mesure, en revanche, ne permet de connaître les vitesses de formation des éthers dont le cycle est constitué de 5 ou 6 atomes. Par analogie avec ce qui précède, nous avons estimé les paramètres cinétiques de la façon suivante.

Le facteur préexponentiel, tout d'abord, est estimé par comparaison avec les réactions d'isomérisation pour lesquelles l'état de transition est lui aussi cyclique. Avec un radical *n*-peroxybutyle, la réaction de décomposition en tétrahydrofurane se déroule selon le schéma suivant :



Pour une même chaîne carbonée initiale, lorsque le cycle formé par le complexe activé comprend un atome de plus, une rotation interne supplémentaire est supprimée. La formule de *O'Neal (Brocard et al., 1983)* utilisée pour les isomérisations donne dans ce cas une variation de

-3,5 cal.mol⁻¹.K⁻¹ de l'entropie de l'état de transition, soit toujours d'après la même formule une diminution du facteur préexponentiel d'un facteur 5,8. Ce calcul est cohérent avec les valeurs données par *Baldwin et al.* (1986) pour les vitesses de formation des oxiranes et des oxétanes entre lesquelles A diminue d'un facteur 5. Pour les furanes, une diminution légèrement inférieure, d'un facteur 3,4, permet de représenter les résultats expérimentaux de la manière la plus satisfaisante.

L'énergie d'activation de formation des tétrahydrofuranes est choisie voisine de celle prise par *Cox et al.* (1985), soit 9 kcal.mol⁻¹, et celle de formation des tétrahydropyranes à 6 kcal.mol⁻¹, en accord avec la diminution de l'énergie d'activation avec la taille du cycle formé que conseille Pollard.

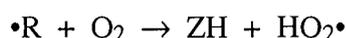
Les expressions des constantes de vitesse de décomposition en dérivés du furane et du pyrane sont donc :

$$k_{\text{furane}} = 6,0.10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{9000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}.$$

$$k_{\text{pyrane}} = 1,0.10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{6000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}.$$

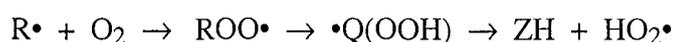
III.4.8. Oxydation des radicaux

Les réactions d'oxydation des radicaux alkyles produisent des alcènes et HO₂• :



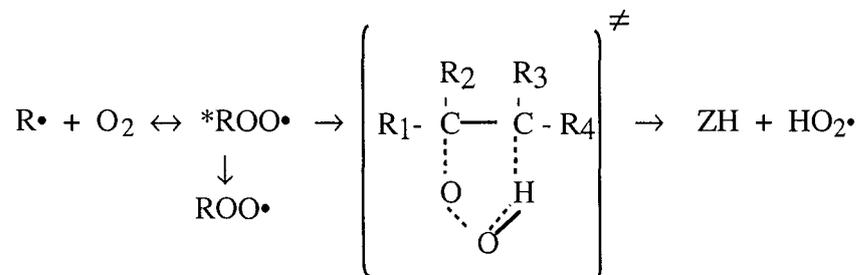
Ces réactions sont importantes à basse et moyenne température, dans le domaine du coefficient négatif de température (CNT), où elles entrent en concurrence avec les réactions d'addition d'oxygène. Les oxydations ralentissent la réaction globale en consommant les radicaux alkyles pour former des radicaux HO₂• peu réactifs. Au contraire les additions d'oxygène mènent vers la formation de peroxydes et accélèrent la réaction globale. Les oxydations prennent de l'importance dans la région du CNT, et s'ajoutent à l'effet du déplacement de l'équilibre d'addition d'oxygène pour diminuer la conversion.

La nature du processus mis en jeu dans les réactions d'oxydation et les voies de production des alcènes sont assez discutées dans la littérature. Les radicaux alkyles et l'oxygène peuvent réagir par une addition comme nous l'avons vu précédemment, suivie d'une isomérisation interne pour produire un hydroperoxyalkyle •Q(OOH). Certains auteurs (*Slagle et al.*, 1984) proposent d'expliquer la formation des alcènes conjugués des réactifs à partir des radicaux alkyles par un mécanisme en plusieurs étapes :



Les réactions d'oxydation sont alors des combinaisons de processus d'addition, d'isomérisation et de décomposition déjà pris en compte.

D'autres, comme Walker et son équipe (*Baldwin et al.*, 1986, *Gulati et al.*, 1988), suggèrent une réaction multivoie par la formation d'une espèce activée $*ROO\bullet$ qui se stabiliserait en $ROO\bullet$ ou se décomposerait en alcène et $HO_2\bullet$ en passant par un état de transition cyclique.



Analysant le premier type de mécanisme, *Baldwin et al.* (1986) ont montré, dans le cas de C_2H_4 et C_3H_6 , que la dernière étape avait une énergie d'activation beaucoup trop élevée — de l'ordre de 26 kcal.mol^{-1} — pour expliquer les résultats obtenus expérimentalement. La formation de l'oxirane est en effet beaucoup plus facile avec une énergie d'activation de $16.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, et la production des alcènes par cette voie semble difficile. Pour conforter l'hypothèse que les radicaux $\bullet Q(OOH)$ ne se décomposent pas en alcène et $HO_2\bullet$, Baldwin s'appuie aussi sur l'étude de la réaction du cis-2-butène dans un mélange O_2/H_2 à 753 K : le radical $CH_3CH(OOH)C(\bullet)HCH_3$ formé par l'addition de $HO_2\bullet$ sur le cis-2-butène ne produit pas de trans-2-butène. La même réaction partant du trans-2-butène ne produit pas de cis-2-butène.

Curran et Westbrook (*Curran et al.*, 1997) soulignent que la relaxation de l'espèce activée $*ROO\bullet$ en $ROO\bullet$ est d'autant plus aisée que la taille de la molécule est importante. De plus, à haute pression dans les conditions d'étude des combustions dans les moteurs, ces espèces peuvent se désactiver par choc. C'est pourquoi ces auteurs ne considèrent-ils les réactions d'oxydation que pour les radicaux qui contiennent moins de cinq atomes de carbone.

Devant ces incertitudes sur les mécanismes réactionnels, les auteurs adoptent dans les modèles cinétiques différents schémas parmi ceux proposés de manière à obtenir une représentation correcte de la formation des alcènes. Ainsi, *Griffiths et al.* (1994) ne considèrent que la voie par décomposition des radicaux $\bullet Q(OOH)$ même s'ils reconnaissent l'existence du processus direct. Warnatz (*Chevalier et al.*, 1991) et Ranzi dans son étude de l'oxydation du *n*-butane (*Ranzi et al.*, 1994a) adoptent le même schéma. Au contraire, *Cox et al.* (1985), *Lee et al.* (1994), *Pitz et al.* (1988) et *Kojima* (1994) dans leurs études respectives de l'oxydation du *n*-butane ne prennent en compte que le processus d'oxydation en une unique étape. *Ranzi et al.* dans leurs études de l'oxydation du *n*-heptane (1995) et de l'iso-octane (1997) conservent les deux voies réactionnelles. Notons enfin que les auteurs qui étudient des oxydations à haute température et n'écrivent donc pas de réaction d'addition d'oxygène utilisent la voie des réactions

d'oxydation qui est seule possible alors pour former les alcènes conjugués (*Chakir et al.*, 1989, *Linstedt et al.*, 1995).

Le système EXGAS prend en compte les deux chemins de production des alcènes. Comme nous l'avons mentionné plus haut, nous adoptons la valeur mesurée par *Baldwin et al.* (1986) pour la décomposition des radicaux $\bullet\text{Q}(\text{OOH})$ par β -scission. Cette valeur expérimentale est plus faible que les constantes utilisées par les auteurs qui expliquent toute la production des alcènes par cette voie, et celle-ci est en conséquence assez minoritaire dans nos modèles.

Pour les oxydations, nous utilisons les valeurs suggérées par *Stocker et Pilling* (1996) qui proposent un calcul d'incrémentes par atome d'hydrogène situé en α du point radicalaire de l'alkyle. Cette relation structure-réactivité fournit des constantes à 750 K et a été déterminée pour des pressions proches de l'atmosphère. Pour obtenir des résultats satisfaisants sur les différentes validations, il a été nécessaire de diviser ces valeurs par 2, ce qui reste dans la marge d'incertitude de ces relations.

L'énergie d'activation de ces réactions est faible. Les valeurs de la littérature s'étalent de quelques kilocalories par mole en négatif (*Baldwin et al.*, 1986) à 10 kcal.mol⁻¹ (*Cox et al.*, 1985). Nous choisissons une valeur moyenne de 5 kcal.mol⁻¹ comme le propose *Walker* (1975).

Il faut noter que la pression et la température influent très fortement sur les voies réactionnelles de l'espèce activée $\bullet\text{ROO}$, vers la décomposition ou la stabilisation. Une grande incertitude demeure sur les vitesses de ces réactions et leur importance relative dans la consommation des radicaux alkyles, comme le prouve la diversité des choix faits par les auteurs dans leurs modèles cinétiques.

Les paramètres sont finalement, par hydrogène susceptible de réagir :

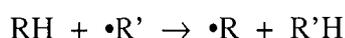
$$\text{pour un hydrogène primaire : } k = 2,3 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{5000}{RT}\right) \text{ s}^{-1},$$

$$\text{pour un hydrogène secondaire : } k = 8,0 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{5000}{RT}\right) \text{ s}^{-1},$$

$$\text{pour un hydrogène tertiaire : } k = 4,5 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{5000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}.$$

III.4.9. Métathèses

Les métathèses, arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical, sont les principales réactions de propagation qui consomment les réactifs.



Les constantes de vitesse des réactions avec $\bullet\text{O}$, $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{CH}_3$, $\text{HO}_2\bullet$, et les radicaux $\text{ROO}\bullet$ sont prises dans les travaux de *Chevalier et al.* (1991). Pour ce qui est de $\bullet\text{CHO}$, $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ et

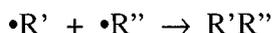
CH₃O•, les valeurs proviennent des compilations de *Tsang* (1988, 1990) ; pour les radicaux alkyles, nous utilisons les données de *Ranzi et al.* (1994b), sauf pour •C₂H₅ et *i*-C₃H₇• pour lesquelles elles ont dû être estimées. Les métathèses avec •OH sont évaluées grâce aux relations structure-réactivité publiées par *Atkinson* (1986) pour les réactions des molécules organiques avec •OH.

La fragilisation des liaisons C—H en β de l'atome d'oxygène dans les éthers est négligée.

La Table III-1 récapitule les données utilisées.

III.4.10. Combinaison de radicaux

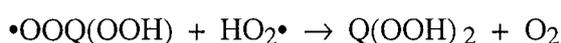
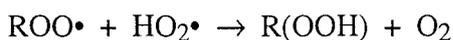
Les réactions de terminaison par combinaison des radicaux sont de la forme :



La constante de vitesse de chaque processus est fournie par le logiciel KINGAS. Le facteur préexponentiel est calculé à l'aide de la théorie des collisions modifiée, comme pour le processus inverse d'amorçage unimoléculaire présenté plus haut. L'énergie d'activation est nulle.

III.4.11. Dismutation de radicaux

Le système écrit les terminaisons par dismutations du type :



Ces réactions sont importantes à basse température (< 700 K), où la stabilité des radicaux ROO• permet à ces processus de terminaison d'être non négligeables. La décomposition des hydroperoxydes formés, très lente dans ce domaine de température, ne contrebalance pas la consommation des radicaux et fait que ces processus ont un effet de ralentissement de la réaction globale.

A cause de l'importance de ces réactions en chimie de l'atmosphère, les seules données expérimentales disponibles ont été déterminées vers 300 K. Nous utilisons les paramètres proposés par *Lighthoot* pour C₂H₅OO• (*Lighthoot et al.*, 1992) mais divisés par deux pour obtenir des résultats satisfaisants dans nos validations, sachant que nous extrapolons ces valeurs pour des molécules de taille supérieure et à des températures plus élevées.

La relation utilisée est finalement :

$$k = 2,0 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(+\frac{1300}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

III.4.12. Réactions moléculaires des éthers

Les éthers se décomposent moléculairement par une réaction d'élimination à quatre centres lorsqu'il existe des atomes d'hydrogène en β de l'atome d'oxygène (Cf. § I.4.1) :



La vitesse de la réaction a été mesurée dans le cas de la décomposition du MTBE par Choo et Benson (*Benson*, 1976) et *Brocard et al.* (1983) qui proposent respectivement les constantes de vitesse $k=8,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-59000/RT)$ s⁻¹ et $k=4,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-59000/RT)$ s⁻¹. Brocard note la très grande sensibilité de la réaction aux effets de parois. Les vitesses de décomposition de l'ETBE et du TAME ont été mesurées par *El Kadi et al.* (1995).

Face à la rareté des mesures expérimentales des constantes de vitesse de ces réactions, nous n'avons pas tenté d'établir une relation générale entre la structure de l'éther réactif et la constante de vitesse de la réaction d'élimination. Nous avons adopté les données de la littérature pour les deux éthers que nous avons étudiés, à savoir le MTBE et l'ETBE. Pour le MTBE cependant, la valeur a dû être ajustée pour rendre compte des résultats expérimentaux (Cf. Chap. V). Nous avons multiplié la valeur proposée par Choo par un facteur 3,5. Quant à la décomposition de l'ETBE, nous avons conservé la valeur proposée par El Kadi.

Les valeurs utilisées sont finalement :

$$\text{MTBE :} \quad k = 2,8 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{59000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

$$\text{ETBE :} \quad k = 1,0 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{52000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

III.5. Mécanisme secondaire

III.5.1. Description du mécanisme

Le mécanisme secondaire est constitué des réactions de consommation des produits moléculaires stables formés dans le mécanisme primaire. Afin d'éviter que la croissance du nombre d'espèces n'hypertrophie les modèles et ne les rende inutilisables, les produits moléculaires issus du mécanisme primaire sont globalisés en réunissant sous une formule unique les isomères qui possèdent les mêmes fonctions chimiques. Par exemple, dans le mécanisme de la combustion du *n*-heptane, toutes les molécules d'hydroperoxyheptane formées sont regroupées

sous la formule $C_7H_{15}OOH$, quelle que soit la position de la fonction peroxyde sur la chaîne carbonée.

Dans le même souci d'éviter une croissance exponentielle de la taille du mécanisme, les réactions sont écrites ici comme des étapes globales qui représentent la dégradation des réactifs et ne sont donc plus des processus élémentaires, mais une somme de plusieurs processus élémentaires successifs. Les réactions du mécanisme secondaire mènent soit à des espèces de la base C_0 - C_2 , ultimes produits de la dégradation des molécules, soit à des radicaux globalisés (radicaux allyliques, cétoniques, peracides) qui réagissent eux-mêmes dans le mécanisme secondaire, soit enfin à d'autres molécules stables comme les diènes, cétones, alcènes cycliques pour lesquels des réactions de dégradation sont de nouveau écrites.

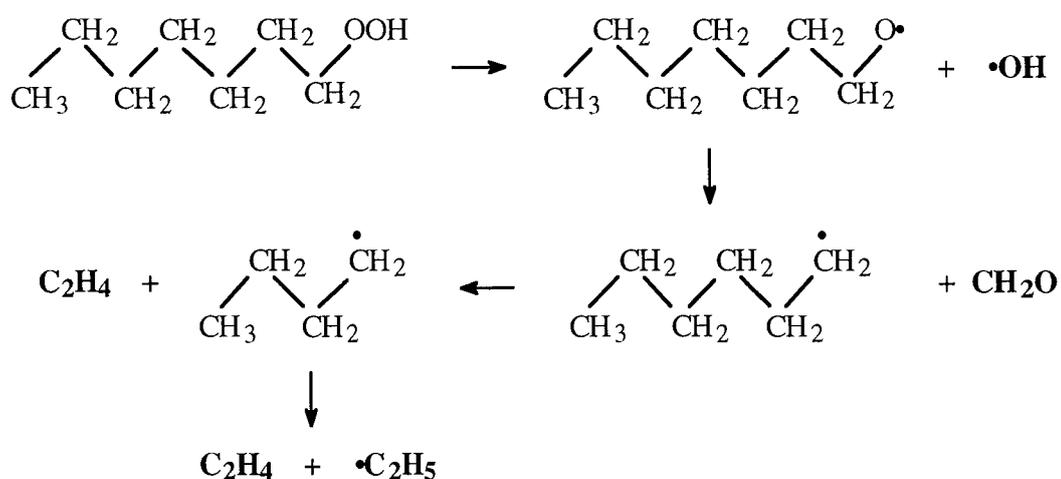
Le choix des produits formés dans les réactions du mécanisme secondaire a été fait en considérant les voies réactionnelles les plus probables, à partir d'une molécule initiale la plus représentative possible de la classe des réactifs concernés par la réaction. La réaction écrite par le générateur n'est donc pas strictement une globalisation des processus élémentaires réels qui interviennent dans la décomposition d'une molécule, mais une équation globale qui tente de représenter au mieux les produits qui sont formés en majorité. Les modèles de molécules choisis pour définir les règles de génération sont en général des dérivés d'alcane linéaires, avec les fonctions chimiques qui correspondent à la classe des réactifs secondaires envisagés. L'approximation qui est faite pour la distribution des produits des réactions secondaires est donc d'autant plus grossière que les réactifs sont ramifiés, et qu'ils donnent naissance à des produits de décomposition variés.

Les fonctions chimiques qui apparaissent sont en revanche bien représentées, même si la taille des molécules qui sont formées (le nombre d'atomes de carbone) n'est pas la taille réelle. La réactivité du système chimique est ainsi correcte et l'effet cinétique des réactions secondaires est assez bien rendu, malgré l'approximation qui est faite quant à la distribution des produits formés dans le mécanisme secondaire.

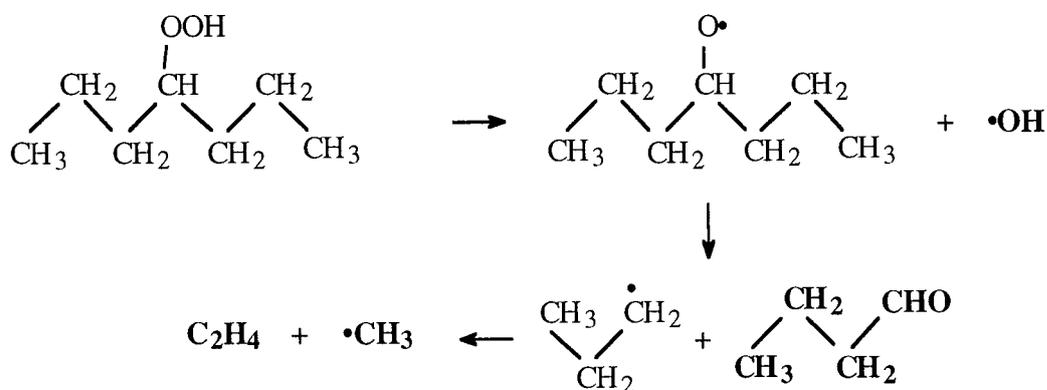
Si, par exemple, nous considérons la décomposition des hydroperoxyheptanes $C_7H_{15}OOH$, selon la réaction décrite plus loin au paragraphe I.5.2.1, la réaction écrite par le système est :



Pour le 1-hydroperoxyheptane, cette équation correspond bien aux produits formés :



Pour les autres isomères, les produits seraient différents, mais toujours avec la formation de deux radicaux libres — $\bullet\text{OH}$ et un radical alkyle — et d'un aldéhyde dont les voies réactionnelles ultérieures seront du même type. Ainsi pour le 4-hydroperoxyheptane, les réactions de décomposition produiraient en fait plutôt du butyraldéhyde et un radical méthyle :



La construction du mécanisme secondaire à partir d'étapes globales permet d'aborder la création de modèles cinétiques pour l'oxydation de molécules complexes, de grande taille, ou de mélanges, ce qui est rapidement impossible avec un mécanisme entièrement détaillé. De plus, l'influence cinétique du mécanisme secondaire est en général assez réduite, si ce n'est par la variation de la concentration en radicaux libres dans le milieu que peuvent provoquer des réactions comme les étapes de branchement dégénéré ; or la variation du nombre de radicaux libres est bien représentée dans les étapes globales et n'est que très peu affectée par l'erreur sur les concentrations relatives des produits moléculaires tertiaires ou d'ordre supérieur qui se forment.

Les paramètres cinétiques adoptés sont ceux du premier processus élémentaire mis en jeu dans l'étape globale, selon l'hypothèse que cette étape est cinétiquement déterminante. La plupart des réactions secondaires comporte comme première étape une métathèse ou une addition sur une liaison insaturée. Ces processus bimoléculaires sont en général difficiles par rapport aux étapes de décomposition unimoléculaire subséquentes, tout au moins à haute température, ce qui justifie notre hypothèse. Celle-ci devient hasardeuse si le premier processus est équilibré, comme dans le cas des additions, mais, pour ce type de réaction, les mesures expérimentales de constante de vitesse sont faites en général en mesurant la décroissance de la concentration du réactif, et la constante de vitesse intègre alors la différence des vitesses directe et inverse.

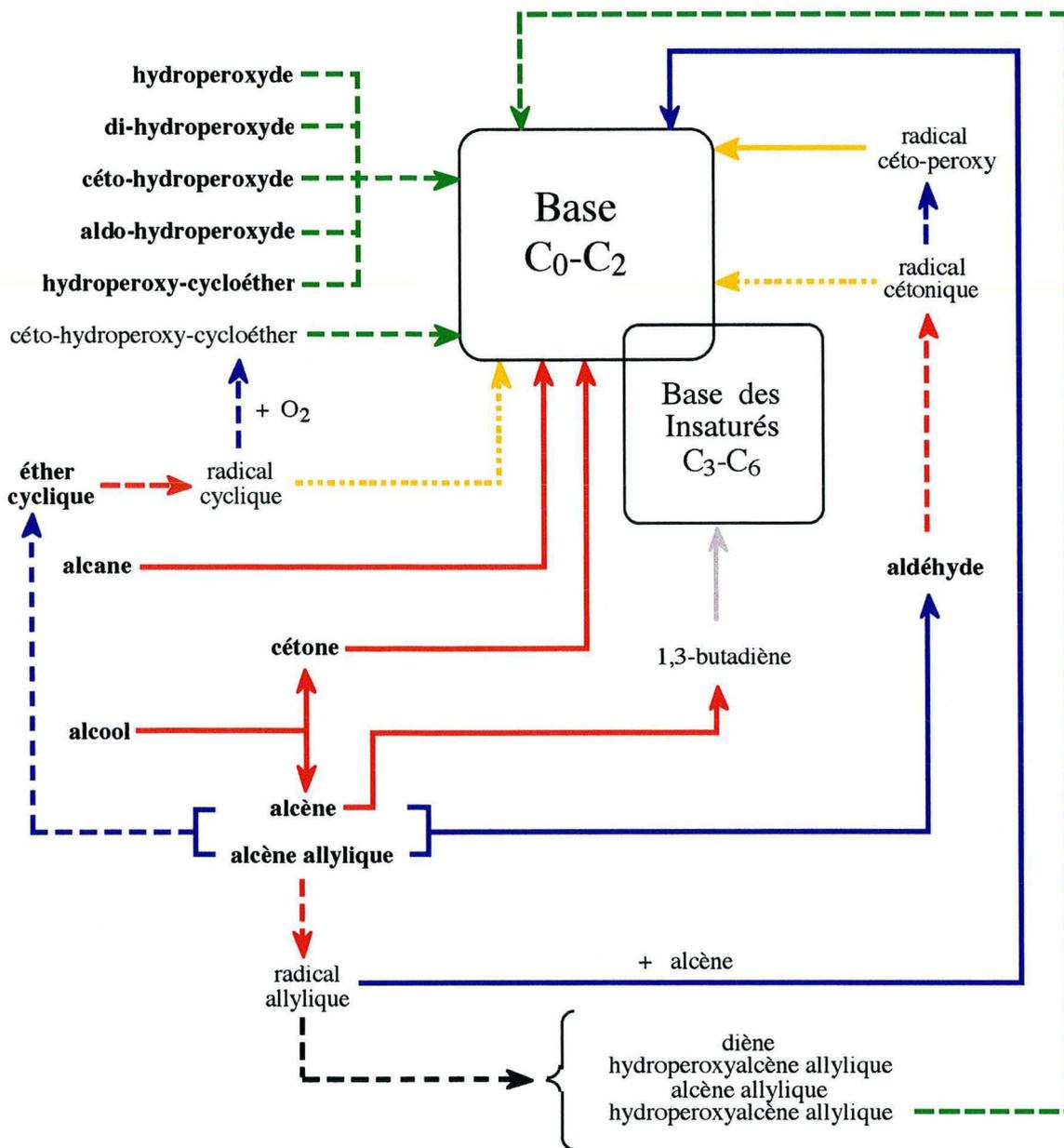
Les règles du mécanisme secondaire sont représentées schématiquement sur la Figure III-4. Nous allons expliciter ce schéma dans ce qui suit.

III.5.2. Réactions de branchement dégénéré

Dans le mécanisme primaire, les peroxydes sont formés par trois types de réactions qui sont les décompositions par β -scission, les décompositions en éthers cycliques et les dismutations. Le premier produit des molécules insaturées, hydro et dihydroperoxyalcènes, lorsque se coupe une liaison entre deux atomes de carbone sur un radical du type $\bullet\text{QOOH}$ et $\bullet\text{U(OOH)}_2$, et des céto et aldo-hydroperoxyalcanes par cassure de la liaison entre deux oxygènes sur un radical $\bullet\text{U(OOH)}_2$. Le deuxième type de réaction forme des éthers cycliques de la forme R(O@)(OOH) à partir des radicaux $\bullet\text{U(OOH)}_2$. Les dismutations des radicaux $\text{ROO}\bullet$ et $\bullet\text{OOQ(OOH)}$ avec $\text{HO}_2\bullet$ produisent enfin des hydro et dihydroperoxyalcanes.

Le mécanisme secondaire est une source d'hydroperoxyalcènes par la recombinaison des radicaux allyliques $\text{Y}\bullet$, qui ne peuvent pas se décomposer par rupture d'une liaison $\text{C}-\text{C}$, et de $\text{HO}_2\bullet$.

Toutes ces molécules porteuses de fonctions peroxydes sont consommées dans le mécanisme secondaire en considérant des réactions globales dont la première étape est la cassure de la liaison $\text{O}-\text{OH}$, la plus fragile de la molécule, suivie de la décomposition en espèces de petite taille qui appartiennent à la base $\text{C}_0\text{-C}_2$. La décomposition de ces agents de branchement dégénéré produit deux nouveaux radicaux libres par molécule qui réagit, et contribue à l'accélération de la réaction de combustion globale. Plusieurs règles permettent de consommer les différents types de molécules.



Les espèces notées en caractères gras sont formées dans le mécanisme primaire.

- | | | | |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--|
| → (green dashed) | branchement dégénéré | → (yellow solid) | isomérisation suivie d'une décomposition |
| → (red dashed) | métathèse | → (yellow dotted) | décomposition |
| → (red solid) | métathèse suivie d'une décomposition | → (grey solid) | cyclisation de Diels-Alder |
| → (blue dashed) | addition | → (black dashed) | termination |
| → (blue solid) | addition suivie d'une décomposition | | |

Figure III-4: Règles de génération du mécanisme secondaire

Pour toutes ces réactions, la constante de vitesse de la décomposition est celle d'une cassure unimoléculaire d'une liaison O-OH, soit en utilisant les méthodes de Benson (*Benson 1976*) :

$$k = 7,0 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{42000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}.$$

III.5.2.1. Consommation des hydroperoxyalcanes

La décomposition se fait par la réaction globale :



où $R(\text{OOH})$ est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}_2\text{H}$,

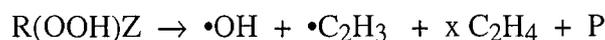
P est CH_3CHO si n est pair,

CH_2O si n est impair.

Le coefficient x est calculé de manière à équilibrer la réaction. Il en est de même dans les autres réactions génériques décrites ci-dessous.

III.5.2.2. Consommation des hydroperoxyalcènes

La réaction globale est la même, à la différence près du radical alkyle formé :



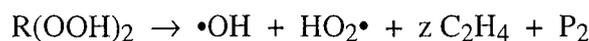
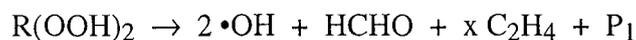
où $R(\text{OOH})Z$ est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2\text{H}$,

P est CH_3CHO si n est pair,

CH_2O si n est impair.

III.5.2.3. Consommation des dihydroperoxyalcanes

Trois types de décomposition en produits de la base sont possibles pour ces espèces :



où $R(\text{OOH})$ est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_4\text{H}_2$,

P_1 est CH_2O si n est pair,

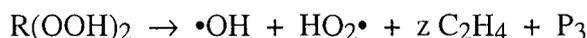
CH_3CHO si n est impair,

P_2 est CH_2O si n est impair,

CH_3CHO si n est pair.

III.5.2.4. Consommation des dihydroperoxyalcènes

De même que pour les dihydroperoxyalcanes, le système EXGAS écrit trois décompositions :



où $R(OOH)$ est de la forme $C_nH_{2n-2}O_4H_2$,

P_1 est CH_2O si n est pair,

CH_3CHO si n est impair,

P_2 est CH_2O si n est impair,

CH_3CHO si n est pair,

P_3 est $CH_2O + C_2H_2$ si n est impair,

CH_2CO si n est pair.

III.5.2.5. Consommation des cétohydroperoxyalcanes

Les espèces porteuses d'une fonction cétone et d'un groupe peroxyde sont consommées suivant la réaction :



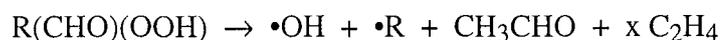
où $R(CO)(OOH)$ est de la forme $C_nH_{2n+1}(CO)(O_2H)$,

$\cdot R$ est $\cdot CH_3$ si n est pair,

$\cdot C_2H_5$ si n est impair.

III.5.2.6. Consommation des aldohydroperoxyalcanes

Les espèces porteuses d'une fonction aldéhyde et d'un groupe peroxyde sont consommées suivant la réaction :



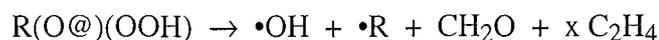
où $R(CHO)(OOH)$ est de la forme $C_nH_{2n}(CHO)(O_2H)$,

$\cdot R$ est $\cdot CHO$ si n est pair,

$\cdot CH_2CHO$ si n est impair.

III.5.2.7. Consommation des hydroperoxycycloéthers

Les éthers cycliques porteurs d'un groupe peroxyde sont consommés suivant la réaction :



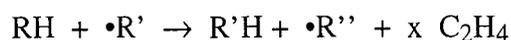
où $R(O@)(OOH)$ est de la forme $C_nH_{2n-1}(O@)(O_2H)$,

$\cdot R$ est $\cdot CHO$ si n est pair,

$\cdot CH_2CHO$ si n est impair.

III.5.3. Réactions des alcanes

Dans le mécanisme primaire, les alcanes sont formés par les réactions de métathèse des radicaux alkyles et par les réactions de recombinaison. Ils réagissent par métathèse avec les radicaux les plus importants en concentration et produisent des radicaux alkyles qui se décomposent par une succession de β -scissions. La réaction globale est :



où RH est de la forme C_nH_{2n+2} , $n > 2$,

$\bullet R'$ est $\bullet H$, $\bullet O\bullet$, $\bullet OH$, $HO_2\bullet$, $\bullet CH_3$ ou $\bullet C_2H_5$,

$R'H$ est H_2 , $\bullet OH$, H_2O , H_2O_2 , CH_4 ou C_2H_6 ,

$\bullet R''$ est $\bullet CH_3$ si n est impair,

$\bullet C_2H_5$ si n est pair.

Les paramètres cinétiques de ces processus sont ceux utilisés pour les métathèses dans le mécanisme primaire (Table III-1), en considérant six atomes d'hydrogène secondaire susceptibles de réagir par molécule, de manière à obtenir une valeur moyenne de la constante de vitesse. Ces expressions sont :

$$\bullet R = \bullet H \quad k = 2,7 \cdot 10^7 T^2 \cdot \exp\left(-\frac{5000}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$\bullet R = \bullet O\bullet \quad k = 7,7 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{5200}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$\bullet R = \bullet OH \quad k = 7,8 \cdot 10^6 T^2 \cdot \exp\left(+\frac{765}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$\bullet R = HO_2\bullet \quad k = 1,2 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{15500}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$\bullet R = \bullet CH_3 \quad k = 6,0 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{9600}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$\bullet R = \bullet C_2H_5 \quad k = 6,0 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{11000}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

III.5.4. Réactions des oléfines

Dans le mécanisme primaire de consommation des alcanes, les oléfines apparaissent comme produits des réactions d'oxydation des radicaux alkyles avec l'oxygène et de décomposition des radicaux par β -scission. Leur consommation suit les schémas réactionnels décrits dans le Chapitre I. Les molécules réagissent dans le mécanisme secondaire selon des équations globales dont la première étape est soit l'addition de radicaux libres sur la double liaison soit la métathèse d'un atome d'hydrogène situé en α de la double liaison qui produit un radical

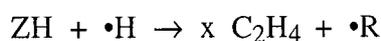
stabilisé par résonance. Celui-ci se décompose pour produire un diène conjugué si sa structure carbonée le permet ; sinon, il est du type $\bullet Y$ et ne réagit que par addition et combinaison. Les règles de consommation qui suivent s'appuient, pour représenter au mieux les produits de la dégradation des oléfines, sur l'observation expérimentale que les alcènes les plus abondants sont ceux qui possèdent la double liaison en première position, à l'extrémité de la chaîne carbonée, entre le premier et le second atome de carbone de la molécule. Ceci s'explique par la formation des oléfines par β -scission des radicaux alkyles pour leur plus grande partie. Pour les alcènes fortement branchés, la distribution des produits peut être largement faussée, et il pourrait être nécessaire d'utiliser plutôt une base de réactions.

III.5.4.1. Addition d'un atome d'hydrogène

Deux voies réactionnelles sont possibles selon l'atome de carbone de la double liaison sur lequel s'additionne l'atome d'hydrogène. Les deux réactions écrites par le système représentent ces additions suivies de β -scissions qui produisent des espèces contenues dans la base C₀-C₂.

Première voie :

L'addition a lieu sur le second carbone de la molécule et forme un radical alkyle primaire qui se décompose :

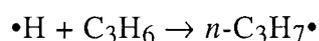


où ZH est de la forme C_nH_{2n}, n>3,

$\bullet R$ est $\bullet CH_3$ si n est impair,

$\bullet C_2H_5$ si n est pair.

L'addition gouverne la cinétique de la réaction complète. Les paramètres cinétiques retenus sont ceux proposés par Tsang (Tsang 1991) pour la réaction :

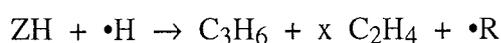


soit :

$$k = 7,2 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{2900}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Seconde voie :

L'addition a lieu sur le premier carbone de la molécule et forme un radical alkyle secondaire qui se décompose :

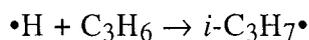


où ZH est de la forme C_nH_{2n}, n>3,

$\bullet R$ est $\bullet CH_3$ si n est pair,

$\bullet C_2H_5$ si n est impair.

L'addition gouverne la cinétique de la réaction complète. Les paramètres cinétiques retenus sont ceux proposés par *Tsang* (1991) pour la réaction :



soit :

$$k = 7,2 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{1200}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

III.5.4.2. Addition d'un radical méthyle

Première voie :

L'addition a lieu sur le premier carbone de la molécule et forme un radical alkyle qui se décompose :

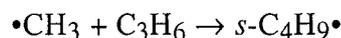


où ZH est de la forme C_nH_{2n} , $n > 4$,

•R est •CH₃ si n est pair,

•C₂H₅ si n est impair.

L'addition gouverne la cinétique de la réaction complète. Les paramètres cinétiques retenus sont ceux proposés par *Tsang* (1991) pour la réaction :



soit :

$$k = 1,7 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{7400}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Seconde voie :

L'addition a lieu sur le second carbone de la molécule et forme un radical alkyle qui se décompose :

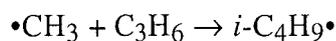


où ZH est de la forme C_nH_{2n} , $n > 3$,

•R est •CH₃ si n est impair,

•C₂H₅ si n est pair.

L'addition gouverne la cinétique de la réaction complète. Les paramètres cinétiques retenus sont ceux proposés par *Tsang* (1991) pour la réaction :



soit :

$$k = 9,6 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{8000}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

III.5.4.3. Addition d'un radical hydroxyle

A la différence des autres additions, l'addition du radical $\bullet\text{OH}$ semble former des produits issus de la cassure de la double liaison. *Baldwin et al.* (1981) ont montré que la formation de certains aldéhydes lors de l'oxydation de petits alcènes (de l'éthylène aux pentènes) ne pouvait s'expliquer dans leurs conditions expérimentales que par la cassure de la liaison double.

Deux voies réactionnelles sont possibles selon le côté de la double liaison où s'additionne le radical. Les deux réactions écrites par le système représentent ces additions suivies d'une ou plusieurs β -scissions.

Première voie :

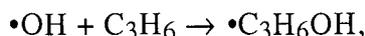
L'addition sur l'alcène forme un aldéhyde qui possède un carbone de moins que la molécule de départ :



où ZH est de la forme C_nH_{2n} , $n > 3$,

$\text{R}(\text{CHO})$ est de la forme $\text{C}_{(n-2)}\text{H}_{2(n-2)}\text{CHO}$.

L'addition gouverne la cinétique de la réaction complète. Les paramètres cinétiques retenus sont ceux proposés par *Tsang* (1991) pour la réaction :



mais en considérant les deux voies d'addition équiprobables, soit pour chaque voie :

$$k = 1,4 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(+\frac{900}{\text{RT}}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Seconde voie :

L'addition sur le premier carbone de l'alcène forme du formaldéhyde et un alkyle qui se décompose par β -scissions :



où ZH est de la forme C_nH_{2n} , $n > 3$,

$\bullet\text{R}$ est $\bullet\text{CH}_3$ si n est pair,

$\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ si n est impair.

La constante de vitesse est la même que pour la première voie, soit :

$$k = 1,4 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(+\frac{900}{\text{RT}}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

III.5.4.4. Addition d'un atome d'oxygène

L'addition de $\bullet\text{O}\bullet$ sur le premier carbone de la molécule mène à la formation du cétène et d'un radical alkyle qui se décompose par β -scissions successives. L'addition sur le second carbone produit un dérivé du cétène qui possède un carbone de moins que l'alcène initial ; comme

les réactions qui le consomment sont équivalentes à celles du cétène et mènent aux mêmes produits, une réaction unique est écrite :

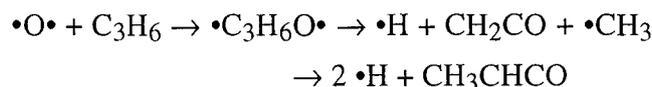


où ZH est de la forme C_nH_{2n} , $n > 3$,

•R est •CH₃ si n est impair,

•C₂H₅ si n est pair.

L'addition gouverne la cinétique de la réaction complète. Les paramètres cinétiques retenus sont ceux proposés par *Tsang* (1991) pour la réaction :

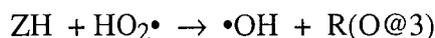


soit :

$$k = 3,4 \cdot 10^7 T^{1,83} \cdot \exp\left(+\frac{550}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

III.5.4.5. Addition d'un radical hydroperoxyde

L'addition d'un radical HO₂• sur la double liaison de l'oléfine produit un oxirane.



où ZH est de la forme C_nH_{2n} , $n > 3$,

R(O@3) est un oxétane de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{O}@\text{3})$.

La réaction est un processus élémentaire dont la vitesse a été mesurée dans le cas du propène par *Baldwin et al.* (1991) :

$$k = 1,0 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{14400}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

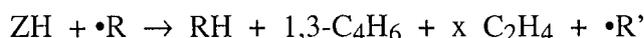
III.5.4.6. Réactions de métathèse

Le système distingue les oléfines en ZH et YH selon que les radicaux allyliques formés par métathèse et stabilisés par résonance peuvent ou non se décomposer par β-scission, avec coupure d'une liaison C—C, en diène. Les métathèses sont écrites avec les radicaux •H, •O•, •OH, HO₂•, •CH₃ et •C₂H₅.

Réactions des ZH

Les alcènes produits dans l'oxydation des alcanes portent en majorité leur double liaison en bout de chaîne carbonée. Les radicaux stabilisés par résonance qui se forment le plus aisément se

décomposent par β -scission et forment du 1,3-butadiène dans le cas de molécules linéaires. La règle de génération est :



où ZH est de la forme C_nH_{2n} , $n > 4$,

$\bullet\text{R}$ est $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}\bullet$, $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, $\bullet\text{CH}_3$ ou $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$,

RH est H_2 , $\bullet\text{OH}$, H_2O , H_2O_2 , CH_4 ou C_2H_6 ,

$\bullet\text{R}'$ est $\bullet\text{CH}_3$ si n est impair,

$\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ si n est pair.

Les paramètres cinétiques de chaque processus sont déduits de ceux proposés par Tsang pour le propène (Tsang 1991). En faisant l'hypothèse que la différence de réactivité entre hydrogènes primaires et secondaires demeure sensiblement la même en passant des alcanes aux alcènes, nous avons calculé l'écart entre les constantes cinétiques des métathèses d'atomes d'hydrogène primaire et secondaire sur les alcanes à partir des valeurs utilisées dans le mécanisme primaire (Table III-1). En corrigeant de cette différence les paramètres cinétiques issus des réactions du propène, nous avons déduit les constantes de vitesse rapportées à un atome d'hydrogène allylique secondaire susceptible de réagir. La Table III-4 rassemble ces valeurs.

Nous considérons que deux atomes d'hydrogène secondaire sont susceptibles de réagir par alcène.

Table III-4 Métathèse des hydrogènes allyliques

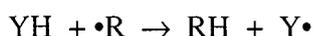
Radical abstracteur	H primaire			H secondaire		
	lg A	b	E	lg A	b	E
$\bullet\text{H}$	4,77	2,5	2490	4,46	2,5	290
$\bullet\text{O}\bullet$	10,77	0,7	5880	10,66	0,7	3830
$\bullet\text{OH}$	6,00	2,0	-300	6,18	2,0	-1515
$\text{HO}_2\bullet$	3,50	2,6	13900	3,50	2,6	12400
$\bullet\text{CH}_3$	-0,15	3,5	5675	-0,19	3,5	3575
$\bullet\text{C}_2\text{H}_5$	-0,15	3,5	6835	-0,15	3,5	4335

Les constantes de vitesse sont de la forme $k = A T^b \exp(-E/RT)$, en cm^3 , mol, s, cal.

Les réactions de dégradation du butadiène sont incluses dans la base des hydrocarbures insaturés $\text{C}_3\text{-C}_6$.

Réactions des YH

Ces alcènes, tels que le propène (traité dans la base des hydrocarbures insaturés C₃-C₆) ou les butènes, produisent par métathèse des radicaux allyliques qui ne peuvent pas se décomposer par rupture de liaison C—C en β du centre actif. Le système écrit la formation du radical allylique Y• qui réagira par la suite dans une réaction bimoléculaire :



où YH est de la forme C_nH_{2n}, n>3,
 •R est •H, •O•, •OH, HO₂•, •CH₃ ou •C₂H₅,
 RH est H₂, •OH, H₂O, H₂O₂, CH₄ ou C₂H₆,

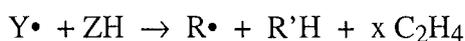
Les paramètres cinétiques retenus sont ceux proposés par *Tsang* (1991) pour les réactions de métathèse du propène (Cf. Table III-4, en considérant 3 atomes d'hydrogène primaire susceptibles de réagir par alcène).

III.5.4.7. Réactions des radicaux allyliques Y•

Les radicaux stabilisés Y• ne peuvent pas se décomposer unimoléculairement. Ils sont consommés par des réactions bimoléculaires d'addition sur des doubles liaisons et de recombinaison.

Réactions d'addition

Les radicaux Y• s'additionnent sur la double liaison des molécules allyliques, et le radical alkyle formé se décompose par une succession de β-scissions :



où Y• est de la forme •C_nH_{2n-1}, n>3,
 YH est de la forme C_mH_{2m}, m>3,
 •R est •CH₃ si n+m est impair,
 •C₂H₃ si n+m est pair,
 R'H est C₂H₂ si n+m est impair.

Les paramètres cinétiques retenus sont ceux proposés par *Tsang* (1991) pour les réactions du propène :

$$k = 6,0 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{11400}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

Réactions de terminaison

Les radicaux $Y\cdot$ se combinent avec les petits radicaux les plus abondants dans le milieu ou avec les radicaux allyliques stabilisés pour former des molécules :



où $Y\cdot$ est de la forme $\cdot C_n H_{2n-1}$, $n > 3$,

$R\cdot$ est $\cdot H$, $\cdot OH$, $HO_2\cdot$, $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H_5$, $\cdot CHO$, $\cdot CH_2OH$ ou de la forme $\cdot C_n H_{2n-1}$.

.

La constante de vitesse retenue est la valeur moyenne pour les réactions de recombinaison :

$$k = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

sauf pour la recombinaison avec $HO_2\cdot$ pour laquelle une valeur moyenne a été choisie parmi celles calculées par le logiciel KINGAS pour différents radicaux allyliques. La valeur utilisée est finalement :

$$k = 5,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Les réactions de l'hydroperoxyde formé sont écrites sont prises en compte et ont été décrites précédemment.

III.5.4.8. Réactions des diènes

A l'exception du butadiène, dont les réactions de consommation sont dans la base des insaturés, les molécules portant deux doubles liaisons conjuguées peuvent réagir selon la réaction de Diels-Alder :



où ZZH est de la forme $C_n H_{2n-2} ZZ$, $n > 4$,

$R(@n)Z$ est $C_{n+2} H_{2n+2} Z$ ou $C_{n+2} H_{2n+2} Y$, molécules cycliques avec n atomes dans le cycle.

Les paramètres cinétiques retenus sont ceux proposés par *Rowley et al.* (1951) pour la réaction du butadiène et de l'éthylène, valeurs qui concordent avec les mesures de *Kiefer et al.* (1987) :

$$k = 3,0 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{27500}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

III.5.5. Réactions des éthers cycliques

Ce paragraphe s'appuie sur l'étude des voies réactionnelles des éthers effectuée dans le Chapitre I (§ I.5.1).

III.5.5.1. Réactions des époxydes

Les époxydes ou oxiranes sont des éthers cycliques dont l'hétérocycle est formé de trois atomes. Ils proviennent des réactions de cyclisation des radicaux $\bullet\text{QOOH}$ et des additions de $\text{HO}_2\bullet$ sur les alcènes. La tension de cycle rend ces molécules assez réactives. Après une métathèse, les radicaux formés se décomposent en petites espèces :



où $\text{R}(\text{O}@3)$ est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}@3$ $n > 2$,

$\bullet\text{R}$ est $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}$, $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, $\bullet\text{CH}_3$ ou $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$,

RH est H_2 , $\bullet\text{OH}$, H_2O , H_2O_2 , CH_4 ou C_2H_6 ,

$\bullet\text{R}$ est $\bullet\text{CH}_3$ si n est impair,

$\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ si n est pair.

Les paramètres cinétiques correspondants sont ceux utilisés pour les métathèses dans le mécanisme primaire (Table III-1), en considérant six atomes d'hydrogène susceptibles de réagir par molécule. Les valeurs sont celles présentées au paragraphe I.5.3.

III.5.5.2. Réactions des oxétanes, furanes et pyranes

Les éthers cycliques $\text{R}(\text{O}@4)$ - oxétanes -, $\text{R}(\text{O}@5)$ - furanes - et $\text{R}(\text{O}@6)$ - pyranes - sont produits dans le mécanisme primaire par cyclisation des radicaux $\bullet\text{QOOH}$:



Comme ont pu le montrer les travaux de *Howard et al.* (1969) ou de *Battin et al.* (1991), les éthers cycliques s'oxydent selon le même schéma réactionnel que les alcanes. La tension de cycle, plus faible que dans le cas des oxiranes, leur permet de réagir à basse température en conservant leur structure. Les radicaux formés par métathèse à partir des éthers s'additionnent sur l'oxygène et conduisent à la formation de peroxydes à basse température ; ils se décomposent par β -scission lorsque la température augmente. La fragilité des liaisons C—H situées en α de l'oxygène favorise une réactivité supérieure à celle des alcanes à basse température.

Nous avons donc détaillé le schéma de réaction des éthers cycliques dans le mécanisme secondaire afin de représenter les voies réactionnelles de basse température en concurrence avec la décomposition.

Règles de consommation

Une première étape de métathèse forme un radical cyclique :



où R' est $\bullet H$, $\bullet OH$, $\bullet O\bullet$, $\bullet CH_3$, $\bullet C_2H_5$ ou $HO_2\bullet$.

Le radical $\bullet RO@$ peut se décomposer par une succession de β -scissions en éléments de la base C_0 - C_2 (haute température) :



où $\bullet R(O@)$ est de la forme $C_nH_{2n-1}O$

$\bullet R''$ est $\bullet CH_2CHO$ si n est pair,

$\bullet CHO$ si n est impair.

Le radical peut aussi réagir par addition d'oxygène, suivie des étapes qui mènent à la formation de peroxydes, à l'image du schéma d'oxydation utilisé pour les alcanes dans le mécanisme primaire :



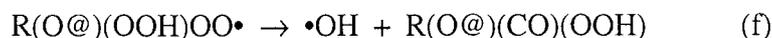
L'addition est suivie d'une isomérisation interne :



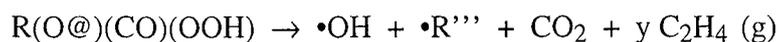
puis d'une seconde addition d'oxygène :



Une étape globale représente une isomérisation suivie d'une β -scission qui forme un cycloéther cétohydroperoxyde :



Enfin, cette molécule, agent de branchement dégénéré, se décompose par rupture de la liaison O—O :



où $R(O@)(CO)(OOH)$ est de la forme $C_nH_{2n-2}O_4$,

$\bullet R'''$ est $\bullet CH_2CHO$ si n est impair,

$\bullet CHO$ si n est pair,

Comme le réactif $R(O@)$ est globalisé dans le mécanisme secondaire, nous avons construit le mécanisme proposé ci-dessus en considérant les processus les plus faciles à chaque étape et la présence des fonctions chimiques sur les sites les plus probables pour chaque espèce.

Ce mécanisme de consommation des éthers cycliques permet d'expliquer la conversion des alcanes aux basses températures. En effet, les éthers sont parmi les principaux produits de réaction de l'oxydation des alcanes dans ces conditions, et leur consommation par simple décomposition ne permet pas d'expliquer correctement la conversion importante des réactifs atteinte dans le domaine 600K-700K. Ce mécanisme en revanche permet d'augmenter notablement la quantité des hydroperoxydes formés. La formation d'agents de branchement dégénéré explique les conversions importantes observées par l'augmentation du nombre de radicaux dans le milieu.

La décomposition des espèces $R(O@)(CO)(OOH)$ explique en outre la formation de CO_2 à basse température. L'oxydation de CO est un processus trop lent à ces températures pour expliquer les quantités de CO_2 observées expérimentalement. La décomposition des hétérocycles est une voie complémentaire importante pour $T < 800K$.

Paramètres cinétiques

En résumé, les réactions des éthers cycliques dans le mécanisme secondaire se font donc selon les étapes suivantes :



où $R(O@)$ est de la forme $C_nH_{2n}(O@m)$ avec $4 \leq m \leq 6$,

$\bullet RO@$ est de la forme $\bullet C_nH_{2n-1}(O@m)$ avec $4 \leq m \leq 6$,

$\bullet R'$ est $\bullet H$, $\bullet O\bullet$, $\bullet OH$, $\bullet CH_3$, $\bullet C_2H_5$ ou $HO_2\bullet$,

$\bullet R''$ est $\bullet CH_2CHO$ si n est pair,

$\bullet CHO$ si n est impair,

$R(O@)(CO)(OOH)$ est de la forme $C_nH_{2n-2}O_4$,

$\bullet R'''$ est $\bullet CHO$ si n est pair,

$\bullet CH_2CHO$ si n est impair.

1/ Processus (a) :

Les paramètres cinétiques sont ceux d'une métathèse, identiques à ceux du mécanisme primaire. Le facteur préexponentiel A est calculé pour six hydrogènes secondaires sauf dans le cas où l'arrachement d'un H se fait par le radical $\bullet\text{OH}$; nous utilisons alors les corrélations entre structure et réactivité proposées par *Atkinson* (1986). Pour rendre compte des différents sites présents sur l'éther cyclique, nous considérons la molécule comme formée en moyenne de trois hydrogènes en α de l'oxygène, plus réactifs, de trois hydrogènes en β de l'oxygène sur le cycle et de $2n-6$ hydrogènes primaires. Les constantes de vitesse se calculent alors par les formules suivantes, issues du lissage des différents termes contributeurs.

oxétanes :

$$k = [7,4 + (2n - 6) \times 0,2] \cdot 10^6 \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{610}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

furanes :

$$k = [7,4 + (2n - 6) \times 0,2] \cdot 10^6 \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{1370}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

pyranes :

$$k = [7,4 + (2n - 6) \times 0,2] \cdot 10^6 \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{1500}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

2/ Processus (b) :

Les paramètres de la réaction de décomposition par β -scission sont déduits de la valeur proposée par *Brocard et al.* (1983) pour la décomposition du MTBE en isobutène. La valeur adoptée est :

$$k = 5,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{24800}{RT}\right) \text{ s}^{-1}.$$

3/ Processus (c) et (e) :

Les additions d'oxygène se font selon les mêmes données que dans le mécanisme primaire, soit :

$$k = 2,2 \cdot 10^{19} \cdot T^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

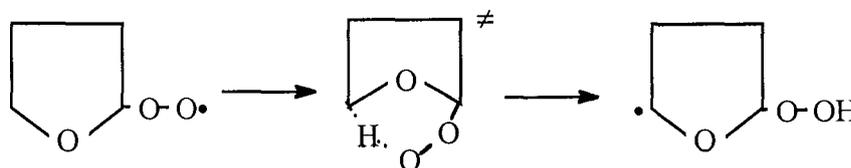
4/ Processus (-c) et (-e)

Les constantes de vitesse des réactions inverses d'addition d'oxygène ont été estimées à partir des constantes directes à l'aide de la thermodynamique, en se basant sur des molécules modèles telles que le tétrahydrofurane. La valeur est :

$$k = 5,0 \cdot 10^{22} \cdot T^{-2,5} \cdot \exp\left(-\frac{36000}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

5/ Processus (d)

La vitesse de l'isomérisation (d) est la valeur calculée pour le transfert d'un hydrogène situé sur le cycle arraché par un groupement peroxyde lui aussi substitué sur le cycle de l'éther. Le modèle choisi est la réaction :



L'existence d'un complexe activé bicyclique empêche le logiciel KINGAS d'effectuer le calcul des paramètres cinétiques. Ceux-ci ont donc été déterminés à l'aide des méthodes proposées par *Benson* (1976). La formule proposée par O'Neal permet de calculer le facteur préexponentiel :

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

avec $\text{rpd} = 2$ $\Delta n^{\ddagger} = -1$ soit $A = 8.10^{13} \text{ s}^{-1}$

L'énergie d'activation est calculée comme la somme de l'énergie nécessaire à l'arrachement de l'atome d'hydrogène par $\text{ROO}\cdot$ et de l'énergie de tension du cycle dans le complexe activé. D'après *Benson*, l'arrachement d'un hydrogène secondaire par un radical $\text{ROO}\cdot$ nécessite 17 kcal.mol^{-1} . L'énergie de tension du cycle formé dans l'état de transition, qui comprend 6 atomes dont deux oxygènes adjacents est de $8,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ d'après *Bloch-Michel* (1995).

La constante de vitesse du processus s'écrit donc :

$$k = 8,0.10^{13} \cdot \exp \left(-\frac{25500}{RT} \right) \text{ s}^{-1}.$$

6/ Processus (-d)

La réaction inverse (-d) se fait selon les paramètres suivants, estimés à partir des paramètres directs à l'aide de la thermodynamique :

$$k = 4,8.10^{12} \cdot \exp \left(-\frac{19000}{RT} \right) \text{ s}^{-1}.$$

7/ Processus (f)

La réaction de décomposition (f) possède les paramètres cinétiques utilisés dans le mécanisme primaire pour une β -scission par coupure de liaison entre deux atomes d'oxygène (Cf. Table III-1) :

$$k = 1,0.10^9 \cdot \exp \left(-\frac{7500}{RT} \right) \text{ s}^{-1}.$$

8/ Processus (g)

Les hydroperoxycycloéthers se décomposent avec la constante de vitesse (Cf. § III.5.2) :

$$k = 7,0.10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{42000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}.$$

III.5.6. Réactions des alcools

III.5.6.1. Réactions des alcools saturés

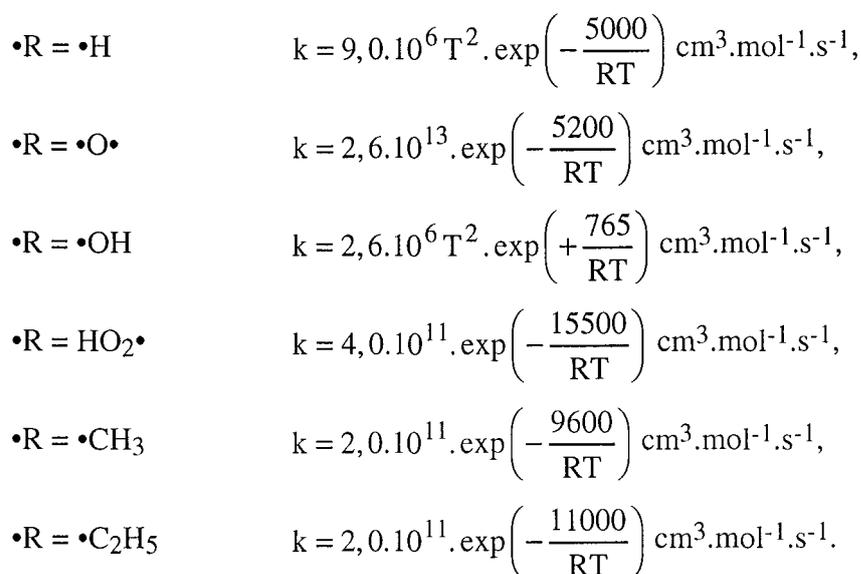
Issus des réactions de combinaison, les alcools saturés réagissent par des réactions de métathèse, suivies de réactions de décomposition par β -scission. Deux voies sont possibles, selon l'atome l'hydrogène arraché à la molécule initiale.

La première voie produit des alcènes, après l'abstraction d'un atome d'hydrogène en β de la fonction alcool :



où ROH est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ $n > 2$,
 $\bullet\text{R}'$ est $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}\bullet$, $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, $\bullet\text{CH}_3$ ou $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$,
 $\text{R}'\text{H}$ est H_2 , $\bullet\text{OH}$, H_2O , H_2O_2 , CH_4 ou C_2H_6 ,
 ZH est $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Z}$,

Les paramètres cinétiques de chaque processus sont ceux utilisés pour les métathèses du mécanisme primaire (Cf. Table III-1), en considérant deux atomes d'hydrogène secondaires susceptibles de réagir par molécule. Ces valeurs sont donc :



Une seconde voie consiste en l'arrachement de l'hydrogène en α de l'alcool. Le choix d'écrire la formation d'une cétone plutôt que d'un aldéhyde correspond à un alcool secondaire. La réaction générique est :



où ROH est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ $n > 2$,
 $\cdot\text{R}'$ est $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\cdot\text{CH}_3$ ou $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$,
 $\text{R}'\text{H}$ est H_2 , $\cdot\text{OH}$, H_2O , H_2O_2 , CH_4 ou C_2H_6 ,
 $\text{R}''\text{CO}$ est $\text{C}_{n-2}\text{H}_{2n-2}\text{CO}$,

Les paramètres cinétiques de chaque processus sont ceux utilisés pour les métathèses du mécanisme primaire (Cf. Table III-1), en considérant un atome d'hydrogène tertiaire susceptible de réagir par molécule.

III.5.6.2. Réactions des alcools insaturés

Les alcools qui possèdent une double liaison réagissent par métathèse et forment des diènes :



où R(OH)Z est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$ $n > 4$,
 $\cdot\text{R}$ est $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\cdot\text{CH}_3$ ou $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$,
 $\text{R}'\text{H}$ est H_2 , $\cdot\text{OH}$, H_2O , H_2O_2 , CH_4 ou C_2H_6 ,
 ZZH est $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

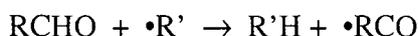
Les paramètres cinétiques de chaque processus sont ceux utilisés pour les métathèses du mécanisme primaire, en considérant que deux atomes d'hydrogène secondaires sont susceptibles de réagir par molécule. Les valeurs sont rappelées au paragraphe précédent.

III.5.7. Réactions des aldéhydes

Les aldéhydes sont formés par β -scission des radicaux hydroperoxyalkyles dans le mécanisme primaire et lors de la consommation des alcènes dans le secondaire. Par suite de la fragilité de la liaison entre le carbone et l'hydrogène de la fonction aldéhyde, ces molécules réagissent principalement par métathèse dès les basses températures. Les radicaux cétoniques $\cdot(\text{CO})\text{R}$ produits peuvent s'additionner à une molécule d'oxygène ou, lorsque la température augmente, se décomposer par β -scission.

III.5.7.1. Métathèses des aldéhydes

Les petits radicaux porteurs de chaîne arrachent l'hydrogène de la fonction aldéhyde :



où RCHO est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$,

$\bullet\text{R}'$ est $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}\bullet$, $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, $\bullet\text{CH}_3$ ou $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$,

R'H est H_2 , $\bullet\text{OH}$, H_2O , H_2O_2 , CH_4 ou C_2H_6 ,

$\bullet\text{RCO}$ est $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}$

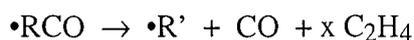
Les paramètres cinétiques sont pris, pour la réaction de l'acétaldéhyde, dans les travaux de Warnatz (1984) pour $\bullet\text{H}$, de Cavanagh *et al.* (1990) pour $\bullet\text{OH}$, de Hohlein *et al.* (1970) pour $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$, et Cox (1990) pour $\bullet\text{O}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$ et $\bullet\text{CH}_3$. Ces valeurs sont :

$$\begin{aligned} \bullet\text{R}' = \bullet\text{H} & \quad k = 4,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{4200}{\text{RT}}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \bullet\text{R}' = \bullet\text{O}\bullet & \quad k = 1,4 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{2275}{\text{RT}}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \bullet\text{R}' = \bullet\text{OH} & \quad k = 4,0 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{500}{\text{RT}}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \bullet\text{R}' = \text{HO}_2\bullet & \quad k = 1,0 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{10000}{\text{RT}}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \bullet\text{R}' = \bullet\text{CH}_3 & \quad k = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ T}^{5,6} \cdot \exp\left(-\frac{2500}{\text{RT}}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \bullet\text{R}' = \bullet\text{C}_2\text{H}_5 & \quad k = 1,3 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{8500}{\text{RT}}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

III.5.7.2. Réactions des radicaux cétoniques

Décomposition

Les radicaux cétoniques se décomposent par une succession de β -scissions :



où $\bullet\text{RCO}$ est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}(\bullet)\text{O}$,

$\bullet\text{R}'$ est $\bullet\text{CH}_3$ si n est impair,

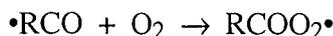
$\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ si n est pair.

Les paramètres cinétiques sont ceux utilisés pour les β -scissions par coupure de liaison C—C dans le mécanisme primaire (Cf. Table III-1), soit :

$$k = 2,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{28700}{\text{RT}}\right) \text{ s}^{-1}$$

Addition

Les radicaux cétoniques s'additionnent à l'oxygène pour former un radical peracide :



où $\bullet\text{RCO}$ est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}(\bullet)\text{O}$,

$\text{RCOO}_2\bullet$ est $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}_2\bullet$

Les paramètres cinétiques sont ceux de *Cavanagh et al.* (1990) issus de l'étude de l'oxydation de l'acétaldéhyde, soit :

$$k = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

III.5.7.3. Réactions des radicaux peracides

Les radicaux peracides produits par les radicaux cétoniques se décomposent après une isomérisation qui arrache un atome d'hydrogène en β de la fonction peracide :



où $\text{RCOO}_2\bullet$ est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}_2\bullet$,

ZH est $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Z}$.

Les paramètres cinétiques sont ceux d'une isomérisation, calculée par KINGAS, soit la valeur moyenne :

$$k = 4,5 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{25000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}.$$

III.5.8. Réactions des cétones

Les cétones, produites dans le mécanisme primaire par β -scission des radicaux hydroperoxyalkyles, réagissent principalement par métathèse. Comme le montrent les travaux de *Wallington et al.* (1987), la plus grande réactivité des atomes d'hydrogène situés en β de la fonction cétone rend ces molécules plus réactives que les alcanes de même squelette carboné.

Le radical produit se décompose en petites espèces de la base :



où RCO est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{CO}$,

$\bullet\text{R}'$ est $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}$, $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, $\bullet\text{CH}_3$ ou $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$,

$\text{R}'\text{H}$ est H_2 , OH , H_2O , H_2O_2 , CH_4 ou C_2H_6 ,

$\bullet\text{R}''$ est $\bullet\text{CH}_3$ si n est pair,

$\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ si n est impair.

En l'absence de données cinétiques à des températures supérieures aux températures atmosphériques, les constantes de vitesses utilisées sont celles des réactions des alcanes, en considérant six atomes d'hydrogène secondaire susceptibles de réagir. Les valeurs sont celles rappelées au paragraphe III.5.3.

CHAPITRE IV

REGLES DE SIMPLIFICATION A PRIORI DES MECANISMES

Le système de génération EXGAS construit automatiquement, à partir de réactifs donnés, un mécanisme d'oxydation suivant le schéma qui a été décrit dans le chapitre précédent. L'application systématique de toutes les règles de génération conduit à des mécanismes de très grande taille difficilement utilisables. Le système propose, en conséquence, différents moyens d'obtenir des mécanismes plus restreints, à partir de règles de simplification choisies par l'utilisateur. La simplification a priori peut tout d'abord s'appuyer sur la comparaison de la réactivité des différents radicaux libres, distingués dans la classification $\beta\mu$, qui interviennent dans les réactions de propagation. Suivant la température, des mécanismes réduits peuvent être construits en éliminant certains types de réactions génériques qui n'auront pas d'effet dans les conditions d'utilisation du modèle, mais le domaine d'utilisation s'en trouve alors limité. EXGAS se présente donc comme un système expert capable de construire des modèles de complexité différente dont la taille augmente avec l'étendue de leur domaine de validité. Nous présenterons pour conclure ce chapitre la procédure suivie lors de la génération d'un modèle par le système.

Les Figures relatives à ce chapitre sont regroupées dans le Tome II.

IV.1. Règles $\beta\mu$

Une première voie de simplification a priori lors de l'écriture d'un mécanisme consiste en l'application des règles $\beta\mu$ définies par Goldfinger, Letort et Niclause (*Goldfinger et al.*, 1948, *Laidler*, 1987). Établies afin de représenter formellement les mécanismes de pyrolyse des produits organiques, elles proposent de distinguer trois classes de radicaux libres selon les types de réactions qu'ils sont susceptibles de subir :

- les radicaux β ne peuvent pas se décomposer unimoléculairement ; ce sont typiquement les radicaux $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}$ et $\bullet\text{CH}_3$, qui interviennent dans les processus bimoléculaires de propagation,
- les radicaux μ se décomposent aisément par rupture d'une liaison C—C ou C—O au cours d'un processus unimoléculaire ; ce sont typiquement $n\text{-C}_3\text{H}_7\bullet$ ou $s\text{-C}_4\text{H}_9\bullet$,
- les radicaux $\beta\mu$ ont un comportement hybride qui évolue selon le domaine de température ; β à « basse température », ils possèdent un caractère μ lorsque la température croît ; leurs réactions de décomposition impliquent des liaisons plus solides que celles des radicaux μ , en général C—H ou O—H.

Dans le système EXGAS, trois radicaux sont considérés comme β . Il s'agit de $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$, et $\bullet\text{CH}_3$. Le biradical $\bullet\text{O}\bullet$ est traité à part. Huit radicaux sont considérés comme $\beta\mu$, à savoir $\text{HO}_2\bullet$, $\bullet\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{O}\bullet$, $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OO}\bullet$, $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\bullet$, $\bullet t\text{-C}_4\text{H}_9$. Selon le domaine de température pour lequel le mécanisme réactionnel est écrit, le système peut prendre ou non en compte les réactions des différentes classes de radicaux.

Dans le mécanisme primaire, les processus bimoléculaires concernés par ces règles sont :

- les oxydations,
- les métathèses,
- les combinaisons de radicaux.

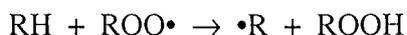
Pour chacun de ces types de réactions l'utilisateur choisit entre les options suivantes :

- Tous les radicaux réagissent. Le mécanisme atteint alors sa complexité maximale. Ce cas correspond à des températures basses pour lesquelles les vitesses de décomposition unimoléculaire des radicaux μ sont comparables aux vitesses des processus bimoléculaires. Ce sont typiquement les systèmes d'oxydation soumis à des températures inférieures à 600K, et dans lesquels le squelette carboné des molécules n'est pas dégradé.
- Les radicaux de type β et $\beta\mu$ sont seuls concernés. Le nombre de réactions décroît fortement. Ce cas correspond aux températures intermédiaires, approximativement entre 600 et 1000K.
- Seuls les radicaux de type β réagissent. Le mécanisme est alors le plus simple, et correspond aux hautes températures, au delà de 1000 K.

En général, seules sont écrites les réactions de **combinaison** qui impliquent les radicaux β et $\beta\mu$. Le nombre de processus de combinaison croît en effet selon le carré du nombre d'espèces radicalaires, et il est donc indispensable de simplifier ces réactions. Les radicaux μ , qui se décomposent aisément, sont en faible concentration et leurs combinaisons peuvent être négligées.

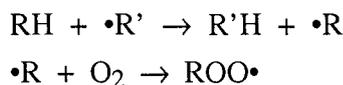
Pour les réactions d'**oxydation** et de **métathèse**, il est possible de faire réagir, en plus des radicaux β et $\beta\mu$, les radicaux qui sont directement issus des réactifs. Dans le cas des oxydations, les radicaux alkyles produits à partir des réactifs par les métathèses sont en assez grande concentration dans le milieu, et cette voie de consommation est importante aux températures intermédiaires ($T < 850\text{K}$) pour produire les alcènes conjugués des réactifs.

Pour les réactions de métathèse, s'il est inutile d'écrire l'ensemble des processus aux basses températures ($T < 700\text{K}$), les seuls radicaux β et $\beta\mu$ sont insuffisants pour représenter toutes les propagations. A ces températures, les radicaux $\text{ROO}\cdot$ sont assez stables et en concentration importante. Les réactions



jouent alors un rôle cinétique non négligeable, d'autant plus que le peroxyde formé ROOH est un agent de branchement dégénéré.

Parmi l'ensemble des radicaux peroxy, ceux issus des réactifs après une métathèse suivie d'une addition d'oxygène sont les plus abondants :



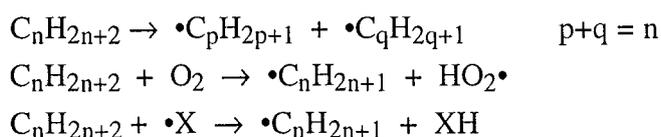
Le générateur donne donc la possibilité d'écrire les réactions de métathèse avec les seuls $\text{ROO}\cdot$ qui ont la même structure carbonée que les réactifs RH .

Dans le mécanisme secondaire, les règles $\beta\mu$ sont appliquées implicitement. On considère en effet que les réactions d'addition et de métathèse ont lieu exclusivement avec les radicaux $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_3$, ainsi que $\text{HO}_2\cdot$ et $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, qui sont les radicaux β et $\beta\mu$ présents en général en grande quantité.

IV.2. Réactions des radicaux issus des amorçages

Deux types d'amorçages primaires sont possibles pour un alcane. La rupture unimoléculaire d'une liaison de la molécule a lieu à haute température, tandis que la réaction bimoléculaire au cours de laquelle un atome d'hydrogène est arraché par O_2 correspond à des conditions de basse température.

La consommation d'un réactif se produit donc par les réactions d'amorçage unimoléculaire qui forment des radicaux alkyles de taille inférieure à celle de l'espèce initiale, et par les réactions d'amorçage bimoléculaire et de propagation par métathèse qui produisent des radicaux alkyles de même structure carbonée :



Les radicaux alkyles qui comportent un atome de carbone de moins que le réactif sont issus uniquement des réactions d'amorçage unimoléculaire. Les espèces de taille inférieure à celle du réactif ne peuvent en effet apparaître à partir des radicaux $\cdot\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ que par une réaction de β -scission qui fait perdre au minimum deux atomes de carbone à l'espèce initiale.



Lors de la construction systématique d'un mécanisme d'oxydation par EXGAS, les radicaux alkyles comptant $n-1$ atomes de carbone sont soumis à toutes les règles de génération. A la suite des isomérisations et des additions sur l'oxygène, les radicaux oxygénés de même structure carbonée, caractéristiques des mécanismes de basse température, sont formés, avec les réactions subséquentes.

A basse température, la consommation du réactif par les amorçages unimoléculaires est négligeable devant celle due aux métathèses ou aux amorçages bimoléculaires, comme l'illustre la Figure IV-1. Dans les conditions choisies, pour un alcane C_nH_{2n+2} , la vitesse de production des radicaux $\bullet C_{n-1}H_{2n-1}$, qui est majorée par la vitesse globale des amorçages unimoléculaires, reste inférieure d'un facteur 100 jusqu'à 1300 K à la vitesse globale de consommation du réactif. Dans le domaine de basse température, le rapport est supérieur à 10^6 .

Les radicaux issus des amorçages unimoléculaires jouent un rôle cinétique en augmentant la quantité d'espèces réactives dans le milieu, mais représentent des flux négligeables dans les voies de consommation du réactif, tout au moins en deçà de 1300 K. Il s'avère donc inutile de soumettre ces radicaux aux règles de génération spécifiques des mécanismes de basse température, qui provoquent l'apparition de nombreuses espèces. Seules les décompositions par β -scission, caractéristiques de la haute température, sont nécessaires pour représenter leur consommation.

Un gain notable dans la taille du mécanisme est donc obtenu en ne prenant en compte, pour les radicaux issus seulement des amorçages unimoléculaires, que les réactions de décomposition. Le nombre d'espèces, en particulier de radicaux, décroît sensiblement. Pour les radicaux $\bullet C_{n-1}H_{2n-1}$, qui n'apparaissent pas dans les étapes de propagation, le mécanisme se réduit à une ou plusieurs réactions de décomposition par β -scission jusqu'à obtenir un radical formé également par d'autres voies, et dont le mécanisme est écrit dans son intégralité.

La Table IV-1 illustre le cas du mécanisme d'oxydation et de combustion du *n*-heptane, en appliquant dans le premier cas les seules règles $\beta\mu$, et dans le second la simplification proposée ci-dessus en supplément.

Table IV-1 : Dimensions des mécanismes d'oxydation du *n*-heptane avec ou sans les réactions des espèces formées uniquement par les amorçages unimoléculaires.

	Mécanisme général	Mécanisme corrigé
nombre de radicaux	440	338
nombre de molécules	126	118
nombre de réactions	2298	1953

Comme cette simplification des mécanismes est toujours valable quel que soit le domaine de température, elle est appliquée systématiquement lors de la construction des modèles. Les radicaux uniquement produits par les amorçages unimoléculaires ne réagissent que par décomposition.

IV.3. Domaines de validité des mécanismes

IV.3.1. Comparaison des vitesses de réaction

Les règles $\beta\mu$ permettent de sélectionner, en fonction de la température, les radicaux qui interviennent dans les réactions bimoléculaires. Il est également intéressant de voir si les processus correspondant à certaines réactions génériques sont négligeables par rapport à d'autres sous certaines conditions.

Les radicaux alkyles $\bullet R$ et hydroperoxyalkyles $\bullet QOOH$ sont consommés selon plusieurs voies concurrentes (Cf. Figure III-2). Pour comparer les vitesses des réactions de consommation de ces espèces, nous allons prendre comme exemple l'oxydation du *n*-heptane. Les simulations reprennent les conditions expérimentales utilisées par *Dagaut et al.* (1994b), c'est-à-dire une oxydation stœchiométrique en réacteur continu parfaitement agité, sous une pression de 10 atm, et une quantité d'hydrocarbure de 0,1 % dilué dans l'azote. Les calculs sont menés pour un temps de passage de 0,2 s.

Les simulations ne servent ici que de support pour étudier les moyens de simplification des mécanismes. L'analyse des résultats se borne donc à l'illustration du propos développé. Des études plus détaillées des modèles seront présentées au Chapitre V.

Les comparaisons des vitesses des différents types de processus restent valables pour tout mécanisme de combustion. Mais la température à partir de laquelle, ou jusqu'à laquelle, un processus peut être négligé devant un autre va dépendre de l'espèce modélisée.

D'autres conditions expérimentales vont également modifier les valeurs des limites des divers domaines de température. Dans le cas des expériences de *Dagaut et al.*, les pressions partielles d'hydrocarbure et d'oxygène sont par exemple très faibles — 7,6 Torr de *n*-heptane et 83,6 Torr d'oxygène —, ce qui défavorise les réactions bimoléculaires comme les additions des radicaux sur l'oxygène au profit des processus unimoléculaires comme les décompositions. Pour des mélanges plus concentrés, les additions d'oxygène se trouvent facilitées par rapport aux décompositions, et le mécanisme de basse température joue un rôle jusqu'à des températures plus élevées.

La Figure IV-2 représente les flux de production des radicaux heptyles, pentyles, hydroperoxyheptyles et hydroperoxypentyles, en regroupant les flux des différents isomères de chaque radical, en fonction de la température. Comme le système est à l'état quasi-stationnaire, les flux de production et de consommation de chaque espèce sont égaux. La vitesse de production de $\bullet C_7H_{15}$ correspond à la consommation du réactif. En dessous de 750 K, la vitesse de production des radicaux $\bullet C_7H_{14}OOH$ est presque la même que celle des radicaux heptyles : à basse température, la majorité des radicaux alkyles s'additionne sur l'oxygène pour former des hydroperoxyalkyles après une isomérisation. La vitesse de formation des radicaux pentyles

augmente avec la température ; ils sont formés par des réactions de décomposition de radicaux comportant sept atomes de carbone, processus difficiles à basse température.

La diminution locale des vitesses de formation autour de 750 K correspond au coefficient négatif de température.

La Figure IV-3 représente les vitesses des différentes réactions de consommation de $\bullet\text{C}_7\text{H}_{15}$, en valeurs absolues et en pourcentage. Les trois types de processus qui consomment le radical sont l'addition sur l'oxygène, les décompositions par β -scission et l'oxydation en alcène. En supposant qu'une réaction de consommation soit négligeable devant une autre si le rapport des flux vaut 100, les décompositions par β -scission ne sont pas significatives en dessous d'environ 675 K, alors que la voie de consommation principale des radicaux heptyles est représentée par les additions. Entre 700 K et 1000 K environ, aucun type de processus n'est négligeable, même si le flux des réactions de décomposition progresse aux dépens de celui des additions et des oxydations. Au-delà de 1000 K, seules les décompositions jouent un rôle.

La Figure IV-4 représente les flux de consommation de $\bullet\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OOH}$. Cinq types de processus sont possibles. Outre ceux déjà cités, $\bullet\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OOH}$ peut réagir par métathèse sur le réactif ou par décomposition en éther cyclique. Sur tout le domaine de température, les métathèses et les oxydations sont négligeables, ce qui correspond au cas d'application des règles $\beta\mu$ décrites au paragraphe IV-1. La décomposition des radicaux en éthers cycliques reste également, pour toutes les températures étudiées, la voie de consommation principale. L'addition sur l'oxygène, importante à basse température, devient négligeable au-dessus de 850 K, alors que les décompositions par β -scission ne le sont qu'en dessous de 650 K.

Notons que la vitesse globale de production de $\bullet\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OOH}$ devient négligeable devant celle de $\bullet\text{C}_7\text{H}_{15}$ à partir de 1000 K, comme l'indique la Figure IV-2.

Les voies de consommation de $\bullet\text{C}_5\text{H}_{11}$, représentées sur la Figure IV-5, sont les mêmes que celles de $\bullet\text{C}_7\text{H}_{15}$, avec en plus les métathèses avec le *n*-heptane. Cette dernière voie est toujours négligeable, ce qui correspond encore à l'application des règles $\beta\mu$. Les proportions des vitesses des trois autres types de réactions sont identiques à celles de $\bullet\text{C}_7\text{H}_{15}$. Les additions sur l'oxygène sont prépondérantes à basse température et les décompositions le sont à haute température. Dans la zone intermédiaire, de 650 K à 1000 K, aucun type de processus n'est négligeable, si ce n'est les métathèses.

Les proportions des flux de consommation de $\bullet\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OOH}$, représentées sur la Figure IV-6, sont similaires à celles de $\bullet\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OOH}$. Seules les valeurs absolues sont différentes dans la mesure où $\bullet\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OOH}$, formé après un processus de décomposition d'un radical comportant sept atomes de carbone, est produit en très faible quantité aux basses températures.

Les réactions de métathèses sont des voies de consommation négligeables des radicaux étudiés quelle que soit la température. L'utilisation des règles de simplification $\beta\mu$ est donc justifiée pour ce type de processus. L'analyse des différents résultats permet de délimiter des régions de température à l'intérieur desquelles certains types de processus peuvent être négligés :

- en dessous de 650 K, les réactions de β -scission et d'oxydation semblent toujours négligeables, en particulier pour les radicaux $\bullet\text{QOOH}$,
- de 650 K à 850 K, aucun processus de consommation des radicaux μ ne peut être négligé, si ce n'est les métathèses,
- à partir de 850 K, les additions des radicaux $\bullet\text{QOOH}$ sur l'oxygène deviennent négligeables devant les décompositions en éthers cycliques et par β -scission,
- Au-dessus de 1000 K, les réactions d'addition sur l'oxygène et d'oxydation des radicaux alkyles sont à leur tour négligeables par rapport aux réactions de β -scission.

IV.3.2. Modèles réduits a priori

Le système EXGAS est capable de produire des mécanismes d'oxydation complexes valables tant à basse qu'à haute température. Mais la taille des modèles limite alors leur utilisation. Il est nécessaire de définir les domaines de température pour lesquels un mécanisme plus réduit pourra être utilisé, en ne tenant compte que de certains types de réactions et en écartant d'autres. En se basant sur l'analyse développée au paragraphe précédent, on peut distinguer les modèles suivants :

- **Modèle 1** : issu de la superposition des mécanismes de basse et de haute température présentés dans le Chapitre I, le modèle produit par EXGAS sans utiliser de simplification est le plus général ; il est censé pouvoir représenter l'ensemble des domaines de température. Il servira de référence pour comparer les modèles simplifiés.
- **Modèle 2** : le mécanisme le plus simple est obtenu en négligeant le mécanisme de basse température issu de l'addition d'oxygène au profit du seul mécanisme de haute température basé sur les décompositions unimoléculaires des radicaux alkyles.
- **Modèle 3** : afin de compléter le modèle 2 précédent, il est possible de négliger la seconde addition d'oxygène, tout en conservant la première. Ce mécanisme déjà plus complexe n'intègre ainsi qu'une partie du mécanisme basse température.
- **Modèle 4** : une autre simplification du modèle complet consiste à ne garder que le mécanisme de basse température. On néglige en plus les réactions de décomposition des radicaux par coupure de liaison C—C, et le squelette carboné des réactifs est conservé dans le mécanisme primaire.

La Table IV-2 donne les dimensions des quatre mécanismes obtenus pour l'oxydation du *n*-heptane dans chacun des cas évoqués. Le mécanisme 1 est naturellement le plus important. Le mécanisme 2 est beaucoup plus réduit, particulièrement pour ce qui est du nombre d'espèces et de réactions primaires. Les très nombreux isomères des dérivés oxygénés du *n*-heptane sont en effet éliminés. Le mécanisme 3 est plus important mais demeure bien plus réduit que le modèle initial grâce en particulier à l'élimination des nombreux radicaux du type $\bullet\text{U}(\text{OOH})_2$. Le gain le moins important correspond au modèle 4, pour lequel ne restent dans le mécanisme primaire que les espèces qui possèdent sept atomes de carbone

Table IV-2 : Dimensions des divers mécanismes d'oxydation du *n*-heptane

	Mécanisme 1	Mécanisme 2	Mécanisme 3	Mécanisme 4
nombre de radicaux	338	39	121	204
primaires	285	9	68	157
secondaires	33	10	33	27
base C ₀ -C ₂	20	20	20	20
nombre de molécules	118	59	99	81
primaires	61	4	42	27
secondaires	25	23	25	22
base C ₀ -C ₂	32	32	32	32
nombre total d'espèces	456	98	220	285
nombre de réactions	1953	644	1021	1398
primaires	1179	73	306	628
secondaires	348	145	289	344
base C ₀ -C ₂	426	426	426	426

Pour illustrer et discuter la validité des différents modèles réduits proposés, nous allons prendre encore comme exemple l'oxydation du *n*-heptane, dans les conditions expérimentales de Dagaut et al. mentionnées au paragraphe précédent.

Les règles de simplification et le principe du choix d'un modèle parmi les quatre proposés en fonction de la température restent valables pour tout mécanisme de combustion. En revanche, les conclusions qui pourront être tirées quant à l'étendue et aux limites du domaine de température à l'intérieur duquel un modèle simplifié est valide demeurent dépendantes du cas particulier étudié.

Les limites peuvent varier pour d'autres alcanes dont les voies réactionnelles sont différentes, et pour des conditions expérimentales de pression et de richesse différentes.

Modèle 2 purement de haute température

La Figure IV-7 compare les résultats obtenus avec les modèles complet 1 et réduit 2. Le mécanisme réduit reproduit convenablement les résultats du modèle détaillé pour les températures supérieures à 900 K. Aux basses températures, en dessous de 750 K, la conversion est nulle en l'absence de la formation d'agent de branchements dégénérés. En dessous de 900 K, la conversion est sous-estimée, tandis que la formation d'alcènes est surestimée suite à l'absence de la voie réactionnelle concurrente d'addition d'oxygène.

L'erreur par rapport au mécanisme 1 est, pour la conversion du réactif, de 3% à 850 K et de 0,4% à 900 K. Pour les produits formés portés sur la Figure IV-7, elle passe de 15% à 850 K à 4% à 900 K. Les produits dont la production relève d'un mécanisme de basse température, comme les éthers cycliques ou les aldéhydes de même structure carbonée que le réactif, ne sont, bien sûr, pas formés.

Mécanisme 3 limité à une addition d'oxygène

La Figure IV-8 reproduit la comparaison entre les résultats du modèle complet et du modèle 3 pour lequel le mécanisme de basse température est limité à une addition d'oxygène. L'accord est bon à haute température, alors que le modèle 3 est, comme le précédent, incapable de reproduire la basse température en dessous du coefficient négatif de température. Par rapport au modèle 2, celui-ci est cependant valable à partir de températures plus basses, dès 825 K. Dans cette zone intermédiaire en effet, la vitesse de décomposition des radicaux $\bullet Q(OOH)$, issus de la première addition d'oxygène, est supérieure à la vitesse nette de la seconde addition d'oxygène, qui est négligeable. Ils forment en majorité des éthers cycliques, et, par rupture de liaisons C—C, des peroxydes responsables de l'auto-accélération de la réaction.

L'erreur pour la conversion du réactif est, par rapport au mécanisme 1, de 6% à 800 K et de 0,8% à 825 K. Quant aux produits représentés sur la Figure IV-8, l'erreur passe de 18% à 800 K à 3% à 825 K. Les éthers cycliques et les aldéhydes sont produits par ce mécanisme.

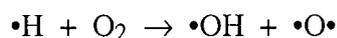
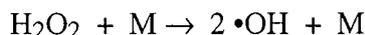
Mécanisme 4 purement de basse température

La Figure IV-9 illustre la comparaison entre les résultats du modèle complet et du modèle 4, qui correspond à un mécanisme purement de basse température. L'accord est très bon à basse température, jusqu'à 700K. Un phénomène étonnant est la capacité de ce modèle à reproduire

assez correctement la conversion du réactif quelle que soit la température, même bien au delà du domaine de validité qu'on pouvait prévoir.

L'erreur pour la conversion du réactif est en effet, par rapport au mécanisme 1, de 0,5% à 675 K et de 3% à 700 K. Elle augmente jusqu'à 30% à 750 K, pour diminuer ensuite à 3% à 800 K et rester inférieure à cette valeur aux températures supérieures. Pour les produits, l'erreur est inférieure à 2% à 675 K, à 7% à 700K. Au delà, elle devient très importante pour des espèces telles que les heptènes ou les éthers cycliques surestimés d'un facteur 100 à 1000 K, alors que pour les oxydes de carbone, elle demeure inférieure à un facteur 1,5.

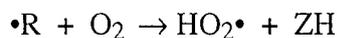
La capacité du modèle à rendre compte de la conversion vient de l'équivalence des voies réactionnelles des mécanismes de haute et de basse température lorsque l'on se place au-delà du coefficient négatif de température. En effet, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, lorsque la température augmente, les processus les plus sensibles du mécanisme ne sont plus ceux qui concernent les réactifs mais les réactions de branchement vrai ou dégénéré dues aux petites espèces, comme la décomposition du peroxyde d'hydrogène ou la réaction entre $\bullet\text{H}$ et l'oxygène :



Le réactif est consommé par une métathèse formant un radical alkyle, lequel se décompose en alcène et en un nouvel alkyle, par un processus qui n'est pas cinétiquement déterminant pour la réaction globale d'oxydation :



Le mécanisme 4 substitue à cette séquence un mécanisme de basse température. Les radicaux alkyles issus des métathèses réagissent par oxydation ou par addition sur l'oxygène. Les radicaux $\bullet\text{Q}(\text{OOH})$, formés par l'addition des radicaux alkyles sur l'oxygène, suivie d'une isomérisation, se décomposent en éthers cycliques.



Cette séquence ne produit aucun agent de branchement dégénéré ; elle représente une étape de propagation équivalente à celle du mécanisme de haute température, à la réactivité des radicaux produits près. Le mécanisme produit ainsi exclusivement l'alcène conjugué du réactif et des éthers cycliques. Les réactions de consommation de ces molécules dans le mécanisme secondaire produisent de l'éthylène et des petits aldéhydes, c'est-à-dire des espèces assez voisines de celles formées à partir des alcènes produits par le modèle 1, ce qui explique la concordance obtenue pour les produits ultimes de l'oxydation que sont les oxydes de carbone.

Conclusion

Selon le domaine de température, les différents mécanismes réduits peuvent être utilisés. Il existe cependant une zone intermédiaire dans laquelle le mécanisme complet est nécessaire. Dans le cas de l'oxydation du *n*-heptane utilisée ici, on peut déterminer les domaines suivants :

- en dessous de 700 K, le modèle 4 de basse température suffit,
- de 700 K à 825 K, dans la région du coefficient négatif de température, le mécanisme complet 1 est nécessaire, aucune des voies n'étant négligeable,
- au-delà de 825 K, le modèle 3 est suffisant, la seconde addition d'oxygène ne joue plus de rôle sensible,
- au-delà de 900 K, le mécanisme 2 de haute température s'applique.

Les températures limitant les domaines de validité ne sont pas exactement celles qui ont été déterminées pour pouvoir négliger un type de processus par rapport à un autre. Cela tient à la différence des critères retenus, le rapport des vitesses dans un cas, la différences des fractions molaires calculée par les deux modèles dans l'autre.

Influence de la nature du réactif

Afin de mettre en évidence la variation des limites des domaines de validité des mécanismes réduits en fonction du réactif, les Figures IV-10 à IV-12 représentent la comparaison entre les résultats obtenus avec le modèle complet et les différents modèles réduits dans le cas de l'oxydation de l'iso-octane dans les conditions de *Dagaut et al.* (1994b).

En adoptant les mêmes marges d'erreur que ci-dessus, c'est-à-dire 1% sur la conversion du réactif et 5% sur les produits représentés, le modèle 2 de haute température, illustré par la Figure IV-10, est valable dès 850 K. Comme nous le verrons dans le chapitre V, la structure branchée de l'iso-octane favorise en effet les réactions de décomposition par rapport au mécanisme de basse température.

Le mécanisme de type 3, illustré par la Figure IV-11, est également valable pour des températures un peu plus basses que dans le cas du *n*-heptane. La seconde addition d'oxygène peut être négligée dès 800 K.

Le mécanisme de type 4, écrit sans les réactions de décomposition par β -scission et illustré par la Figure IV-12, n'est jamais valable selon les critères adoptés dans la plage de température étudiée. Même aux basses températures, l'écart sur la formation des produits est supérieur à 5%. Les réactions de décomposition représentent un flux non négligeable lors de l'oxydation de l'iso-octane dès 600 K. Ce point, et la comparaison avec le *n*-heptane, seront présentés dans le chapitre V. En revanche, et comme dans le cas du *n*-heptane, si le modèle 4 ne reproduit jamais strictement le modèle complet, les ordres de grandeur de la conversion et des

quantités de produits tels que les oxydes de carbones sont respectés sur tout le domaine de température. Les espèces formées par décomposition des radicaux, comme l'isobutène, ne sont en revanche presque pas produites par ce mécanisme. L'explication est identique à celle donnée lors de l'étude des modèles du *n*-heptane.

Influence de la richesse du mélange

Un exemple supplémentaire illustre l'influence des conditions expérimentales sur les domaines de validité des mécanismes. *Balès-Guéret et al.* (1991) ont étudié l'oxydation du *n*-décane en fonction du temps de passage en réacteur parfaitement agité, à 922 K, sous 1 atm, avec une fraction de 0,1% d'hydrocarbure et une richesse du mélange de 0,2.

Les résultats des différents modèles sont représentés sur la Figure IV-13. Le mécanisme 2 de haute température n'est pas valable ici, car il sous-estime la conversion. Le mélange pauvre, qui augmente la proportion d'oxygène, favorise le mécanisme de basse température qui garde un rôle cinétique dans un domaine plus large de température. Le mécanisme 3, en revanche, reproduit parfaitement, avec des erreurs toujours inférieures à 1%, le mécanisme complet. Ici encore, la seconde addition d'oxygène est négligeable du fait de la décomposition rapide des radicaux $\bullet Q(OOH)$.

La Table IV-3 donne les dimensions des trois mécanismes utilisés ici pour modéliser l'oxydation du *n*-décane. Le gain en nombre de radicaux est encore plus important que dans le cas du *n*-heptane du fait de la plus grande taille de la molécule qui permet de former de très nombreux radicaux $\bullet U(OOH)_2$ après la seconde addition d'oxygène dans le mécanisme complet 1.

Table IV-3 : Dimensions des divers mécanismes d'oxydation du *n*-décane.

	Mécanisme 1	Mécanisme 2	Mécanisme 3
nombre de radicaux	1002	81	211
nombre de molécules	199	75	128
nombre de réactions	5625	797	1632

Une diminution de la richesse du mélange tend donc à faire s'élever les valeurs des températures limites. Au contraire, un mélange plus riche verra ces mêmes valeurs diminuer, jusqu'à tendre vers un mélange de richesse « infinie » dont la réaction est une pyrolyse qui ne nécessite qu'un mécanisme équivalent à celui de haute température en oxydation.

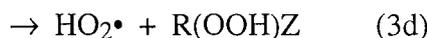
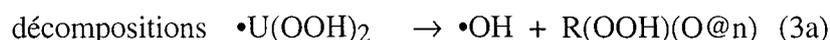
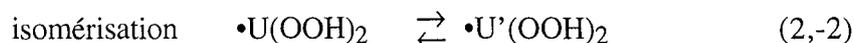
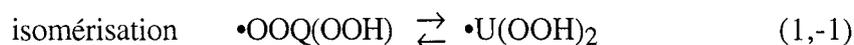
IV.4. Globalisation de la seconde addition d'oxygène

Le mécanisme de basse température constitue la plus grosse partie des modèles. Le système écrit les réactions d'addition des radicaux alkyles et hydroperoxyalkyles $\bullet\text{QOOH}$ sur l'oxygène. Cette réaction produit des radicaux hydroperoxyalkylperoxydes $\bullet\text{OOQ}(\text{OOH})$, qui s'isomérisent en radicaux dihydroperoxyalkyles $\bullet\text{U}(\text{OOH})_2$. Ces derniers se décomposent en éthers cycliques ou par β -scission, pour donner naissance à des molécules porteuses d'une fonction peroxyde qui sont des agents de branchement dégénérés.

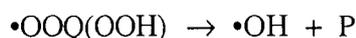
Par le jeu des isomérisations, de nombreux isomères $\bullet\text{U}(\text{OOH})_2$ apparaissent à partir d'un réactif donné et se décomposent chacun selon différentes voies. Les produits moléculaires formés à partir des radicaux $\bullet\text{U}(\text{OOH})_2$ sont des hydroperoxy-cycloéthers $\text{R}(\text{OOH})(\text{O}@n)$, des cétohydroperoxyalcanes $\text{R}(\text{OOH})(\text{CO})$, des aldohydroperoxyalcanes $\text{R}(\text{OOH})(\text{CHO})$, des hydroperoxyalcènes $\text{R}(\text{OOH})\text{Z}$ et des dihydroperoxyalcènes $\text{R}(\text{OOH})_2\text{Z}$. Ces molécules se décomposent unimoléculairement dans le mécanisme secondaire par rupture de la liaison $\text{O}-\text{O}$. La partie du mécanisme constituée des espèces et des réactions mises en jeu après une seconde addition d'oxygène représente une grande part des mécanismes d'oxydation écrits par EXGAS. Son rôle est de représenter la formation des agents de branchement dégénéré responsables de l'auto-accélération de la réaction à basse température. La distribution entre les différentes espèces de peroxydes n'a pas une grande importance, d'autant plus que ces molécules, peu stables, restent en quantité très limitée dans le milieu réactionnel.

Pour des raisons de taille des modèles et de simplicité des mécanismes, il peut être intéressant de globaliser les réactions à partir de la seconde addition d'oxygène. Il s'agit de regrouper les étapes d'isomérisation des radicaux $\bullet\text{OOQ}(\text{OOH})$ et de décomposition du radical $\bullet\text{U}(\text{OOH})_2$ en une étape unique de formation d'un agent de branchement dégénéré.

Après l'addition d'un radical $\bullet\text{QOOH}$ sur l'oxygène, la séquence suivante :



est remplacée par une étape globale unique qui regroupe les processus (1) et (3), et fait disparaître les isomérisations (2) :



Les décompositions (3d) et (3e), qui produisent des radicaux différents de $\bullet\text{OH}$, sont difficiles par rapport aux autres et toujours négligeables. Les trois autres voies mènent à la formation d'un radical $\bullet\text{OH}$ et de molécules dont les produits de décomposition dans le mécanisme secondaire sont voisins. Le produit P est choisi comme un cétohydroperoxyde $\text{R}(\text{OOH})(\text{CO})$.

La constante de vitesse de la réaction globale est prise égale à celle de la réaction d'isomérisation (1). En effet, si on suppose que les radicaux sont à l'état quasi-stationnaire, la vitesse nette de consommation d'un radical $\bullet\text{OOQ}(\text{OOH})$ est égale à la différence des vitesses $r_1 - r_{-1}$. Les simulations indiquent toutefois que la vitesse r_{-1} reste toujours faible devant r_1 . Dans l'exemple du mécanisme d'oxydation du *n*-heptane, le rapport $\frac{r_1}{r_{-1}}$ vaut en effet 67 à 650 K, 49 à 750 K et 38 à 850 K pour le radical $\bullet\text{OOQ}(\text{OOH})$ le plus défavorable. On peut donc négliger les processus du type (-1), ce qui implique que le flux de consommation des radicaux $\bullet\text{OOQ}(\text{OOH})$ par la réaction (1) produit un flux égal de produits de branchements dégénérés en une étape de décomposition (3), précédée ou non d'une ou de plusieurs isomérisations (2).

L'approximation qui est faite en assimilant la constante de vitesse de la réaction globalisée à celle de l'isomérisation (1) est d'autant moins valable que la température augmente, comme l'indiquent les valeurs des rapports de vitesse. Elle reste cependant inférieure aux limites du domaine d'incertitude des constantes de vitesse des processus d'isomérisation déterminées par la méthode de Benson.

La taille du mécanisme décroît de façon tout à fait appréciable lorsqu'on globalise ainsi les réactions des radicaux $\bullet\text{OOQ}(\text{OOH})$. La Table IV-4 indique les dimensions respectives des mécanismes d'oxydation du *n*-heptane pour une construction qui détaille ou non la seconde addition d'oxygène. Le nombre de radicaux diminue surtout grâce à la disparition des radicaux $\bullet\text{U}(\text{OOH})_2$ dont le nombre d'isomères augmente très rapidement avec la taille du réactif. On peut noter que le nombre des espèces secondaires ne varie pas. Les espèces primaires qui sont globalisées sont en effet des peroxydes dont la décomposition dans le mécanisme secondaire ne donne que des espèces de la base $\text{C}_0\text{-C}_2$ (Cf. § III.5.2). Dans le cas du mécanisme du *n*-heptane, le gain en temps de calcul est d'environ un facteur 3.

La Figure IV-14 compare les résultats obtenus avec un mécanisme détaillé et un mécanisme où la seconde addition d'oxygène est globalisée pour représenter les résultats expérimentaux en réacteur parfaitement agité correspondant à l'oxydation du *n*-heptane (Dagaut *et al.*, 1994b).

Les résultats sont proches les uns des autres. Le décalage le plus important apparaît au environs de 750 K, lorsque l'approximation faite en assimilant la vitesse globale de conversion des radicaux $\bullet\text{OOQ}(\text{OOH})$ en produits moléculaires à celle de la première étape d'isomérisation est moins valable. Pour les températures supérieures, la moindre importance du mécanisme de basse température amène à une diminution de l'erreur.

L'erreur maximale est de 4 % sur la conversion entre les deux modèles à 750 K. Elle atteint 30 % sur les produits à la même température qui correspond au minimum de conversion dans la région du coefficient négatif de température, et où les quantités produites sont faibles. Lorsqu'on s'éloigne de ce point, l'erreur décroît rapidement, pour être de moins de 15 % sur les produits à 740 K et 760 K.

Table IV-4 : Dimensions des mécanismes d'oxydation du *n*-heptane en détaillant ou non la 2^{ème} addition d'oxygène.

	Mécanisme détaillé	2 ^{ème} addition d'oxygène globalisée
nombre de radicaux	338	176
primaires	285	123
secondaires	33	33
base C ₀ -C ₂	20	20
nombre de molécules	118	97
primaires	61	40
secondaires	25	25
base C ₀ -C ₂	32	32
nombre total d'espèces	456	273
nombre de réactions	1953	1282
primaires	1179	536
secondaires	348	320
base C ₀ -C ₂	426	426

Pour la basse température, un mécanisme réduit s'obtient en conjuguant la globalisation de la seconde addition d'oxygène à la simplification proposée au paragraphe précédent (pas de coupures de liaisons C—C (modèle 4)). La Table IV-5 indique les dimensions du mécanisme ainsi obtenu, et les compare à celle du modèle précédent, dans le cas du *n*-heptane.

Table IV-5 : Dimensions des mécanismes d'oxydation du *n*-heptane sans β -scission en détaillant ou non la 2^{ème} addition d'oxygène.

	Mécanisme 4 détaillé	2 ^{de} addition d'oxygène globalisée
nombre de radicaux	204	107
primaires	157	60
secondaires	27	27
base C ₀ -C ₂	20	20
nombre de molécules	81	65
primaires	27	11
secondaires	22	22
base C ₀ -C ₂	32	32
nombre total d'espèces	285	172
nombre de réactions	1398	1043
primaires	628	298
secondaires	344	319
base C ₀ -C ₂	426	426

La Figure IV-15 compare les résultats des simulations du mécanisme complet et de celui décrit ici. Comme le modèle 4 précédent (Cf. Figure IV-5), il reste valable jusqu'à 700 K, en conservant les mêmes marges d'erreur que le mécanisme complet avec la seconde addition d'oxygène globalisée. Le comportement reste le même que celui du modèle 4. La conversion du réactif est bien reproduite sur tout le domaine de température, si ce n'est vers 750 K où l'erreur est assez importante, au minimum de conversion du coefficient négatif de température. Il s'agit de la zone la plus sensible des simulations, où de très faibles variations des paramètres des modèles ont une grande influence sur les résultats. La conjonction des simplifications effectuées amplifie donc l'erreur dans cette zone.

IV.5. Ecriture des mécanismes

Lors de l'exécution du programme de génération de mécanisme, le système demande tout d'abord de saisir les réactifs à l'aide de la notation décrite dans l'Annexe C. L'utilisateur choisit ensuite les règles de génération qui seront mises en jeu dans les mécanismes primaire et secondaire en répondant par oui ou non à chaque réaction générique proposée. Les différentes possibilités du menu du générateur sont décrites ci-dessous. L'abréviation utilisée sur la Figure III-2 pour désigner chaque type de réactions du mécanisme primaire est donnée entre parenthèses.

Mécanisme primaire

Amorçages :

Initiations unimoléculaires (au)

Initiations bimoléculaires (ab)

Propagations :

Addition de radicaux libres sur l'oxygène (adox)

Le nombre maximum d'additions est demandé (1 ou 2).

Isomérisation des radicaux (is)

Décomposition par bêta-scission des radicaux (bs)

La coupure ou non des liaisons C—H est proposée.

La coupure ou non des liaisons C—C est proposée.

Décomposition en éthers cycliques (ec).

Le nombre maximum d'atomes dans le cycle est demandé.

Oxydation des radicaux libres en molécules insaturées (ox)

Le choix est donné de faire réagir tous les radicaux, ou les seuls β , ou les seuls β et $\beta\mu$.

Les réactions des radicaux alkyles dérivés des réactifs sont proposées.

Branchement, c'est-à-dire métathèse de $\bullet\text{O}\bullet$ avec les réactifs

Métathèse des radicaux libres avec les réactifs (me)

Le choix est donné de faire réagir tous les radicaux, ou les seuls β , ou les seuls β et $\beta\mu$.

Les réactions des radicaux peroxyalkyles dérivés des réactifs sont proposées.

Terminaisons :

Combinaison des radicaux libres (co)

Le choix est donné de faire réagir tous les radicaux, ou les seuls β , ou les seuls β et $\beta\mu$.

Dismutation des radicaux peroxyes avec le radical hydroperoxye (dis)

*Mécanisme secondaire*Réactions de décomposition des agents de branchement dégénéré :**Décomposition des hydroperoxyalcanes et hydroperoxyalcènes****Décomposition des dihydroperoxyalcanes et dihydroperoxyalcènes****Décomposition des cétohydropéroxydes****Décomposition des aldohydroperoxydes****Décomposition des hydroperoxycycloéthers****Réaction des alcanes****Réaction des éthers cycliques selon un mécanisme de basse et haute température***sinon* **Réaction des éthers cycliques selon un mécanisme de haute température**Réactions des alcènes :**Réaction des alcènes par addition et par métathèse des ZH.****Formation de radicaux allyliques •Y par métathèse des YH.****Réaction de radicaux allyliques sur les alcènes.****Réactions des alcools saturés****Réaction des aldéhydes ; sa prise en compte crée quatre types de réactions :**

- métathèse conduisant à la formation d'un radical cétonique •(CO)R
- décomposition de •(CO)R en CO et en espèces de la base C₀-C₂
- addition d'oxygène sur le radical •(CO)R → •(OO)(CO)R
- décomposition de •(OO)(CO)R conduisant entre autre à la formation de CO₂.

Réaction des cétones.**Réaction des alcools insaturés.****Réaction de Diels-Alder.****Recombinaison des radicaux allyliques.**

Le système calcule ensuite les données thermodynamiques de chaque espèce, ainsi que les paramètres cinétiques des réactions. Une température est demandée pour le calcul des constantes de vitesse des amorçages unimoléculaires et des isomérisations par KINGAS.

Un exemple de mécanisme produit par EXGAS est donné dans l'Annexe C.

A partir du réactif, EXGAS construit automatiquement un mécanisme prêt à être utilisé pour des simulations de réacteurs par le logiciel CHEMKIN II. Le chapitre suivant présente les applications du système et la validation des schémas et des constantes retenues par confrontation des simulations à des résultats expérimentaux. Au-delà de la simple application systématique de l'ensemble des règles de génération qui ont été définies au chapitre précédent, le système propose différents choix qui permettent à l'utilisateur d'obtenir le mécanisme le plus approprié à ses besoins. Ces règles de simplification chimique se basent sur des considérations cinétiques et l'analyse préalable par l'utilisateur des différents types de processus indispensables à son modèle dans le domaine d'utilisation qu'il envisage, et nécessitent donc de connaître les schémas mécanistiques de l'oxydation et les paramètres déterminants selon la température.

Un moyen ultérieur de simplification développé au DCPR consiste en la globalisation, le « lumping », des radicaux primaires et de leurs réactions. Nous évoquerons cette méthode dans les conclusions de ce mémoire

CHAPITRE V

VALIDATION ET ANALYSE DES MODELES PRODUITS PAR EXGAS

La validation des modèles produits à l'aide du générateur EXGAS a consisté à tenter de reproduire numériquement des résultats expérimentaux obtenus pour différents réactifs dans des conditions variées. La qualité des modèles peut être estimée en fonction de leur capacité à rendre compte des phénomènes observés expérimentalement. Par la suite, l'analyse des mécanismes permet de discerner les facteurs physiques et chimiques qui influent sur les réactions, de comprendre les causes des différences de réactivité entre les espèces chimiques, et de tenter d'en déduire des relations entre les propriétés chimiques d'une espèce et son comportement.

Les modélisations ont porté principalement sur des expériences en réacteur fermé et en réacteur continu parfaitement agité, pour lesquelles la mesure des concentrations des réactifs et des produits formés permet de vérifier les prédictions du modèle. Les manipulations qui ne permettent que la mesure de délais d'auto-inflammation offrent moins de possibilités de validation ; seule la réactivité globale du système importe alors et il est plus difficile d'estimer la validité du mécanisme réactionnel et la valeur des constantes de vitesses adoptées dans le modèle.

Les espèces et les mélanges suivant ont été modélisés au cours des validations :

- | | |
|--------|--|
| alcane | - le <i>n</i> -butane, |
| | - le <i>n</i> -heptane, |
| | - l'iso-octane, |
| | - les mélanges <i>n</i> -heptane/iso-octane; |
| | - le <i>n</i> -octane, |
| | - le <i>n</i> -décane; |
| éthers | - le MTBE, |
| | - L'ETBE, |
| | - le mélange MTBE/ <i>n</i> -heptane, |
| | - le mélange ETBE/ <i>n</i> -heptane. |

La simulation numérique des réacteurs chimiques s'appuie sur l'utilisation de la bibliothèque de programmes CHEMKIN II qui est présentée en préambule.

Comme pour le chapitre précédent, les figures qui illustrent les simulations ainsi que les tables de valeurs numériques sont regroupées dans le Tome II. Pour toutes les figures décrites dans ce chapitre, les symboles représentent les points expérimentaux et les courbes les résultats des simulations.

V.1.Simulations à l'aide du logiciel CHEMKIN II

La simulation des réactions chimiques dans différents types de réacteurs 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. Nous utilisons la seconde version apparue en 1993 et écrite en FORTRAN 77.

Le Schéma V-1 illustre les liens entre les différents fichiers nécessaires pour mener à bien un calcul de simulation. Un interpréteur lit tout d'abord la description symbolique d'un mécanisme réactionnel et extrait les données thermodynamiques pour chaque espèce impliquée et les données cinétiques de chaque réaction. La sortie primaire de l'interpréteur est un fichier binaire appelé 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 qui lui sont propres :

- réacteur fermé
- réacteur parfaitement agité
- réacteur piston
- flamme laminaire prémélangée
- tube à onde de choc

Le logiciel CHEMKIN II n'est en fait qu'un programme de résolution d'équations qui permet, à partir du mécanisme d'une réaction chimique donné par l'utilisateur, de résoudre les équations de conservation des espèces et de l'énergie pour différents types de réacteurs.

Pour les simulations de flammes, CHEMKIN II possède une base de données de transport et un sous-programme d'évaluation de ces données à partir de grandeurs physiques des espèces fournies par l'utilisateur. Ne simulant pas de flammes, nous n'y avons pas eu recours ici.

Dans les modélisations qui suivent, nous avons utilisé les programmes qui concernent les réacteurs fermé, continu parfaitement agité et piston.

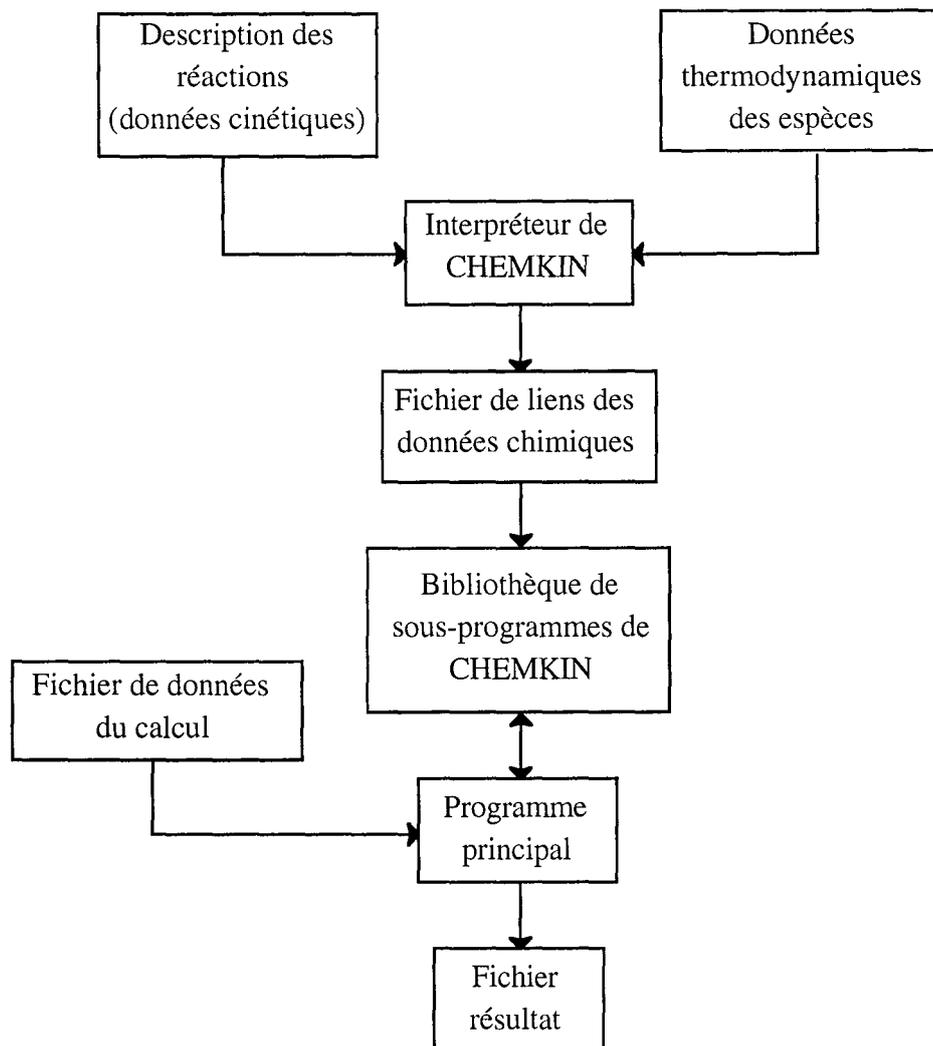


Schéma V-1 : Représentation simplifiée des relations entre les programmes et les fichiers utilisés par le logiciel CHEMKIN II.

Réacteur fermé

Le programme SENKIN permet de calculer l'évolution de la température, de la pression, du volume et des concentrations des espèces chimiques dans un réacteur fermé. Plusieurs cas sont envisagés, selon que la pression, le volume ou la température sont maintenus constants.

L'évolution des fractions massiques Y_j des constituants est donnée par l'équation :

$$\frac{dY_j}{dt} = \frac{1}{\rho} r_j M_j$$

où t est la durée de la réaction

r_j est la vitesse nette de production de l'espèce i en mole par unité de temps et de volume,

M_j est la masse molaire de l'espèce j ,

ρ la masse volumique du mélange.

Le logiciel a été modifié de manière à tenir compte, dans l'équation de conservation de l'énergie, des échanges thermiques à la paroi, selon la relation :

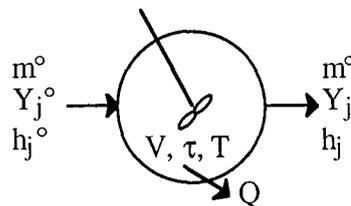
$$Q = h_T A (T - T_{\text{paroi}})$$

- où Q est la puissance thermique perdue à la paroi,
 h_T est le coefficient de transfert thermique à la paroi (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$),
 A est la surface interne du réacteur (en m^2),
 T est la température dans le réacteur,
 T_{paroi} est la température de la paroi.

La résolution du système d'équations différentielles est assurée par le programme DASSL de CHEMKIN II qui permet l'intégration des équations par rapport au temps.

Réacteur continu parfaitement agité

Le programme PSR permet de déterminer la température et la composition d'un mélange à la sortie d'un réacteur parfaitement agité. Ce type de réacteur est caractérisé par son volume V , par le flux massique des réactifs m° , par les pertes thermiques Q , par la température T .



La conservation des espèces dans le réacteur est donnée par l'équation :

$$m^\circ (Y_j - Y_j^\circ) - r_j M_j V = 0$$

- où Y_j° est la fraction massique de l'espèce j en entrée du réacteur,
 Y_j est la fraction massique de l'espèce j en sortie du réacteur,
 r_j est la vitesse nette de production de l'espèce i en mole par unité de temps et de volume,
 M_j est la masse molaire de l'espèce i .

En utilisant le temps de passage $\tau = \frac{\rho V}{m^\circ}$, où ρ est la masse volumique du mélange en entrée du réacteur, l'équation devient :

$$\rho (Y_j - Y_j^\circ) - \tau r_j M_j = 0$$

La conservation de l'énergie s'écrit :

$$m^{\circ} \sum_{i=1}^K (Y_j h_j - Y_j^{\circ} h_j^{\circ}) + Q = 0$$

où K est le nombre total d'espèces,
 h_j° est l'enthalpie massique de l'espèce j en entrée du réacteur,
 h_j est l'enthalpie massique de l'espèce j en sortie du réacteur.

La méthode de résolution numérique est l'algorithme de Newton. Si lors d'une itération l'algorithme ne converge pas, l'estimation de la solution est reconditionnée par une intégration pas par pas, par rapport au temps de passage. Celle-ci constitue un nouveau point de départ, plus proche de la solution, qui a ainsi plus de chance de se trouver dans le domaine de convergence de l'algorithme. Des problèmes de convergence pour certaines conditions de calcul, en particulier pour des basses températures, ont amené à modifier cette procédure. L'Annexe D décrit la nouvelle approche utilisée.

Réacteur piston

La modélisation d'un réacteur piston est assimilée à celle d'une succession de réacteurs parfaitement agités, de temps de passage identiques, et dont la somme des temps de passage égale celle du réacteur piston. Les conditions calculées en sortie d'un réacteur n sont données en entrée du réacteur $n+1$. Le nombre de réacteurs utilisés est déterminé à partir des simulations, lorsqu'un maillage plus fin n'apporte plus de changement aux résultats numériques.

Outre la modélisation des réacteurs, le logiciel CHEMKIN offre deux moyens d'analyse des résultats des modèles : les analyses de sensibilité et de vitesses.

Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité permet d'étudier l'influence de la modification d'un paramètre du modèle sur les résultats des simulations. CHEMKIN peut calculer les sensibilités des fractions massiques des espèces par rapport aux variations des constantes de vitesse des réactions ou à celle de la température.

Le coefficient de sensibilité d'une espèce j par rapport à une réaction i est défini par :

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

Cette analyse permet de déceler les réactions qui ont un effet cinétique, 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 également les flux de production et de consommation des différentes espèces. Les principales réactions qui forment et qui détruisent 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 schéma réactionnels des espèces contenues dans le mécanisme en déterminant les voies principales de formation ou de disparition. Elle est complémentaire de l'analyse de sensibilité, dans la mesure où un processus facile peut engendrer un flux important sans avoir de rôle cinétique dans la réactivité du système chimique ; à l'inverse une réaction dont le flux est en apparence négligeable peut être cinétiquement déterminante, comme par exemple une réaction de branchement.

V.2.Modélisation de la combustion du *n*-butane

Les premières validations du système de génération ont porté sur le *n*-butane. En effet cet alcane léger est une molécule bien connue, largement étudiée. D'un indice d'octane 95,0 (RON), il représente en outre environ 5% en masse de la composition des essences commerciales classiques distribuées en Europe.

Parmi les nombreuses études expérimentales de combustion qui lui ont été consacrées, nous avons utilisé les résultats suivants :

- mesure en réacteur fermé des délais d'auto-inflammation et des profils des espèces en fonction de la température publiée par *Pitz et al.* (1988),
- combustion en réacteur parfaitement agité à 923 K sous pression atmosphérique (*Chakir et al.*, 1989),
- mesure de délais d'auto-inflammation mesurés en machine à compression rapide (*Minetti et al.*, 1994).

V.2.1. Modèles cinétiques

Plusieurs modèles de combustion du *n*-butane ont été publiés, et ont été présentés précédemment (Cf. Chapitre II). *Pitz et al.* (1988), *Minetti et al.* (1994), et *Chakir et al.* (1989) ont proposé des mécanismes qui représentent les données expérimentales qu'ils fournissent. Des modèles validés sur des domaines expérimentaux plus variés ont été publiés par *Kojima* (1994) ou *Ranzi et al.* (1994c).

A l'aide de EXGAS, nous avons écrit un modèle de combustion du *n*-butane dans le domaine de température 550-937 K. Outre la base C₀-C₂, il comporte un mécanisme primaire constitué de 179 processus qui font apparaître 80 espèces nouvelles, et un mécanisme secondaire de 173 réactions pour 32 espèces créées. Le modèle comprend donc 778 réactions où interviennent 164 espèces. Les données cinétiques sont celles présentées plus haut, **sans ajustement a posteriori**.

Le mécanisme réactionnel est donné dans l'Annexe C.

V.2.2. Oxydation en réacteur fermé

Les résultats de notre modèle ont été tout d'abord comparés aux mesures expérimentales de l'équipe de Cernansky présentées par *Pitz et al.* (1988). Le *n*-butane réagit en réacteur fermé dans un domaine de température qui va de 554 K à 737 K, sous une pression de 0,72 atm. Les réactifs sont dilués dans l'azote, dans des rapports *n*-butane / oxygène / azote : 1 / 2 / 20,33, ce qui correspond à une richesse de 3,25. Les temps de séjour sont de 500 s. Ce domaine d'étude est celui des mécanismes de basse température et comprend le coefficient négatif de température (CNT). En dessous de 650 K, des flammes froides ont été observées. Pour les expériences menées à 563 K et 715 K, les auteurs fournissent les profils des principales espèces moléculaires.

Le coefficient de transfert thermique h_T n'a pas été déterminé expérimentalement, mais sert de paramètre d'ajustement dans le modèle de Pitz et al. pour obtenir la meilleure représentation des délais d'auto-inflammation. Ils utilisent une valeur de $7 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ que nous augmentons légèrement à $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, tout en restant dans le domaine de valeurs de 6 à $30 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ donné pour les échanges par convection naturelle dans l'air.

Délais d'auto-inflammation.

La Figure V-1 représente la comparaison entre les délais d'auto-inflammation expérimentaux et calculés du *n*-butane. Ceux-ci sont définis graphiquement, sur la courbe de

variation de la pression du mélange en fonction du temps de séjour, comme l'intersection entre la droite qui représente la pression initiale et la tangente à la courbe au point maximum de sa dérivée, c'est-à-dire le point où l'augmentation de la pression est le plus rapide. La Figure V-2 présente la variation de la pression calculée en fonction du temps à 600 K et illustre l'apparition de flammes froides qui ont été observées expérimentalement.

La concordance entre les résultats expérimentaux et simulés est satisfaisante. La variation de la réactivité avec la température est bien mise en évidence dans la région du CNT, ainsi que les changements de régime du système qui passe de l'oxydation lente à la région d'existence des flammes froides et à l'auto-inflammation de deuxième stade.

Profils des espèces.

L'évolution des espèces stables a été simulée dans le cas des expériences menées à 563 K et 715 K. Les Figures V-3 à V-6 représentent les résultats expérimentaux et calculés à ces deux températures. Les courbes montrent la consommation du *n*-butane et la formation des principaux produits de la réaction.

A 563 K, les évolutions du *n*-butane (V-3a) et la production des monoxyde et dioxyde de carbone (V-3b), de l'éthylène (V-3c) et du formaldéhyde (V-4b) sont assez bien représentées avec des quantités correctes de produits formés. Les courbes sont un peu décalées dans le temps par rapport à l'expérience à cause d'une légère surestimation du délai d'auto-inflammation. Le méthane (V-3c) et les butènes (V-4a), dont les deux isomères sont globalisés, sont en revanche sous-estimés.

A 715K, la consommation du réactif (V-5a) et la formation des produits principaux, CO et CO₂ (V-5b), éthylène (V-5c) et même tetrahydrofurane (T.H.F.) (V-6b), sont bien représentées. Les résultats du méthane (V-5c) et du propène (V-6a) sont moins satisfaisants. Le principal problème est la trop grande rapidité de la réaction simulée au moment de l'auto-inflammation, comme le montre la consommation beaucoup trop rapide des aldéhydes (V-6b). La sous-estimation d'espèces peu réactives comme le propène qui forme des radicaux stabilisés par résonance (V-6a) peut expliquer cet écart par rapport à l'expérience qu'avaient déjà rencontré *Pitz et al.* dans l'utilisation de leur propre modèle, et qu'ils attribuent également à des pertes thermiques aux parois mal représentées par la loi de transfert utilisée.

Il faut noter que les simulations en réacteur fermé sont très sensibles et sélectives à cause du temps de séjour important durant lequel se succèdent différentes phases de réaction : tout d'abord la consommation du réactif puis celle des produits primaires devenus les espèces les plus concentrées dans le milieu. Le mécanisme secondaire prend ici une grande importance cinétique qu'il n'a pas en réacteur ouvert où le réactif initial reste généralement l'espèce réactive la plus présente.

V.2.3. Combustion en réacteur ouvert

Une seconde validation du modèle a été menée à bien à partir de résultats expérimentaux obtenus en réacteur agité continu isotherme par *Chakir et al.* (1989). Les expériences se sont déroulées à la température de 937 K, sous une pression de 10 atm, dans un réacteur auto-agité de diamètre 4 cm et pour des temps de passage allant de 0,2 s à 1,6 s. Le mélange réactionnel stœchiométrique est dans les proportions *n*-butane / oxygène / azote : 1 / 6,5 / 992,5, soit une très grande dilution dans l'azote.

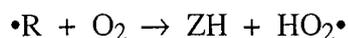
Les Figures V-7 et V-8 illustrent la comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés. La conversion du réactif (V-7a) est très bien représentée ; la formation des produits principaux, oxydes de carbone (V-7b), éthylène (V-7c), propène, butènes (V-8a) et acétaldéhyde (V-8b) est bien modélisée, tandis que le méthane (V-7c) est surestimé. Le formaldéhyde (V-8b) n'a pas été dosé expérimentalement.

V.2.4. Auto-inflammation en machine à compression rapide

Minetti et al. (1994) ont mesuré les délais d'auto-inflammation en machine à compression rapide du mélange stœchiométrique *n*-butane / oxygène / inerte pris dans les proportions 0,0313 / 0,2034 / 0,7653. Les températures après compression, calculées par bilan énergétique, vont de 711 K à 897 K, pour des pressions respectives de 8,91 bar à 11,44 bar. Les auteurs ont mesuré les délais de la flamme froide (t_{ff}) et de l'inflammation globale (t_{inf}).

Le modèle de réacteur est un réacteur fermé adiabatique, à volume constant, avec pour conditions initiales de température et de pression celles calculées après compression, à avancement nul.

De toutes les simulations, ce cas a été le seul à nécessiter un ajustement du modèle, qui a consisté à réduire la vitesse des réactions d'oxydation des radicaux alkyles :



Il faut, pour obtenir un résultat satisfaisant, les réduire d'un facteur supérieur à 20, ce qui équivaut à supprimer cette voie de réaction. Sans cela, les délais d'auto-inflammation sont largement surestimés. Cette réaction est la seule suffisamment sensible dans ce cas pour permettre un ajustement des résultats. Le mécanisme de ce processus et sa constante de vitesse sont en outre assez incertains (Cf. § III.4.9). Les conditions de haute pression et de milieu assez concentré en hydrocarbure adoptées ici renforcent l'influence de cette réaction, et donc l'erreur éventuelle, sans expliquer toutefois la nécessité d'adopter une valeur aussi différente de celle utilisée partout ailleurs dans nos simulations.

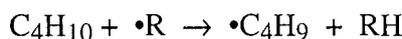
La Figure V-9 compare les résultats du modèle ajusté aux valeurs expérimentales. L'accord est assez bon, et en particulier la représentation du CNT.

V.2.5. Analyse du modèle

Le modèle réactionnel créé par EXGAS a été validé à la fois dans des domaines de haute et de basse température. Le réacteur fermé et la machine à compression rapide ont permis d'étudier la région du CNT, le réacteur ouvert la haute température. Les analyses de vitesse effectuées sur les réactions simulées permettent de retrouver le schéma réactionnel suivi pour chaque espèce du mécanisme, tandis que les analyses de sensibilité font ressortir les processus qui ont une influence cinétique sur la production ou la consommation d'une espèce.

Basse température

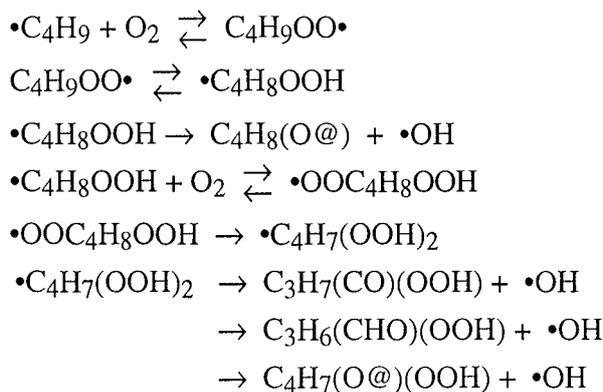
Le réactif réagit tout d'abord par métathèse avec des radicaux du milieu réactionnel pour former des radicaux butyles:



Les principaux agents de propagation sont les radicaux $\bullet\text{OH}$, mais aussi $\text{HO}_2\bullet$ et $\text{ROO}\bullet$. Ces derniers sont importants pour les températures inférieures à 600 K où leur relative stabilité face aux réactions intramoléculaires d'isomérisation et de décomposition fait croître leur concentration dans le milieu. Le rôle cinétique de ces métathèses à basse température est d'autant plus important que la molécule formée est, tout comme dans le cas de $\text{HO}_2\bullet$, un agent de branchement dégénéré par rupture de la liaison O—O :

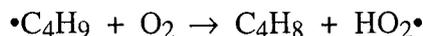


Les radicaux butyles réagissent ensuite surtout par addition d'oxygène suivie d'une isomérisation interne, puis d'une décomposition en éthers cycliques ou d'une nouvelle addition d'oxygène pour finalement produire des éthers cycliques, des aldéhydes ou des cétones porteurs de fonctions peroxydes. On obtient le schéma réactionnel suivant :



Les peroxydes régénèrent alors $\bullet\text{OH}$ par la rupture de la liaison peroxyde. A cause de la formation de ces agents de branchement, le mécanisme d'addition d'oxygène accélère fortement la réaction globale pour des températures inférieures à 650 K où il est la voie réactionnelle principale.

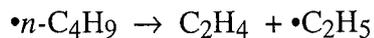
Les radicaux butyles réagissent aussi par oxydation pour former des butènes et $\text{HO}_2\bullet$:



La faible réactivité des espèces formées confère à ce processus un effet inhibiteur sur la réaction globale. $\text{HO}_2\bullet$, notamment, réagit en majorité dans des réactions de terminaison.

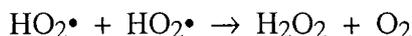
La réversibilité de la réaction d'addition d'oxygène lorsque la température augmente favorise les réactions d'oxydation des radicaux butyles au détriment de l'addition d'oxygène et de la formation des peroxydes. La réaction globale ralentit alors et on observe le coefficient négatif de température lorsque l'augmentation de la température cause une diminution de la conversion du réactif.

Lorsque la température augmente encore, à partir de 700 K, les radicaux butyles se décomposent également par β -scission :



L'augmentation de la vitesse des étapes de propagation provoque une augmentation de la conversion du *n*-butane. La voie d'addition d'oxygène mène surtout vers la formation d'éthers cycliques — principalement le tétrahydrofurane — et très peu vers la formation de peroxydes. Le rôle cinétique de ces derniers reste néanmoins important car leur réactivité augmente rapidement avec la température et ils accélèrent la réaction globale par les réactions de branchement dégénéré.

Le radical $\text{HO}_2\bullet$ est le radical le plus présent dans le milieu aux basses températures. Il joue un rôle cinétique déterminant par la dismutation :



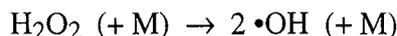
Ce processus est le plus sensible dans ce domaine de température. Il freine nettement la réaction dans la mesure où, en dessous de 850 K, la molécule de H_2O_2 se décompose trop lentement pour annuler l'effet inhibiteur de la terminaison.

Haute température

La seule voie importante de consommation du réactif est, là encore, la formation de radicaux butyle par métathèse. Ces réactions ont lieu principalement avec $\bullet\text{OH}$, en minorité avec $\text{HO}_2\bullet$ et avec $\bullet\text{CH}_3$ pour des temps de passage faibles.

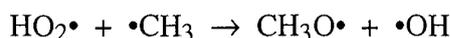
Les additions d'oxygène n'ont presque plus lieu au-dessus de 900K. Les radicaux butyles se décomposent en propène, éthylène et radicaux de la base C₀-C₂. Ceux-ci s'oxydent ensuite en acétaldéhyde, formaldéhyde, monoxyde et dioxyde de carbone.

A 937 K, les réactions les plus sensibles appartiennent à la base. Notons tout d'abord la décomposition de H₂O₂, qui agit alors comme agent de branchement dégénéré, en deux radicaux •OH :



H₂O₂ est produit à 75% par la recombinaison des radicaux HO₂•, et la succession des deux processus permet « d'échanger » deux radicaux hydroperoxydes assez stables contre deux radicaux hydroxyles très réactifs. Le peroxyde d'hydrogène provient aussi de métathèses de HO₂• sur les réactifs ou des molécules de la base (le formaldéhyde notamment).

Un autre processus déterminant est la réaction :

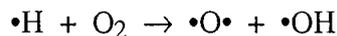


qui transforme encore des radicaux peu réactifs contre d'autres qui le sont beaucoup plus. Cette réaction assure environ 25% de la production des radicaux •OH. CH₃O• se décompose presque totalement selon la réaction :



et donne un radical •H très réactif.

La réaction de branchement vrai



accélère la réaction globale mais est surtout sensible pour des températures plus élevées, supérieures à 1000 K.

V.3. Modélisation de la combustion du *n*-heptane

Le *n*-heptane est une des molécules modèles des essences en servant de référence d'indice d'octane 0. Il représente de plus entre 0,5 et 1% des constituants des essences commerciales. Sa chimie est enfin caractéristique de celle des paraffines normales qui constituent plus de 8% de la masse de ces essences. Ces raisons ont fait du *n*-heptane un des alcanes les plus étudiés en oxydation. Plusieurs études expérimentales récentes ont été menées :

- en réacteur parfaitement agité dans le domaine du coefficient négatif de température (*Lignola et al.*, 1988),

- en réacteur parfaitement agité, de 900 K à 1150 K, pour des temps de passage de 0,08 à 0,3 s, une pression de 1 atm et des richesses de mélange de 0,2 à 2 (*Chakir et al.*, 1992),
- en réacteur parfaitement agité, de 550 K à 1150 K, pour des temps de passage de 1 s, une pression de 10 à 40 atm et des richesses de mélange de 0,3 à 1,5 (*Dagaut et al.*, 1994b, *Dagaut et al.*, 1995),
- en réacteur parfaitement agité, à 923 K, pour des temps de passage de 0,1 à 1 s, une pression de 1 atm et une richesse de mélange de 5,3 (*Simon et al.*, 1996),
- en tube à onde de choc (*Ciezkowski et al.*, 1993),
- en machine à compression rapide (*Minetti et al.*, 1995, 1996a, 1996b),
- en flamme prémélangée (*Douté et al.*, 1995).

Comme pour le *n*-butane, les validations ont porté sur des domaines étendus de température, sur des manipulations en réacteur agité où le large spectre des produits dosés permet la meilleure appréciation de la qualité des simulations. Les résultats expérimentaux de *Dagaut et al.* (1994) à haute pression et ceux de *Chakir et al.* (1992) à plus haute température remplissent ces conditions.

V.3.1. Modèles cinétiques

Différents modèles cinétiques ont été proposés (Cf. Chapitre II), validés sur des domaines expérimentaux à basse et haute température (*Westbrook et al.*, 1988, *Ranzi et al.*, 1995b, *Curran et al.*, 1997) ou dans des conditions de combustion (*Linstedt et al.*, 1995).

Le mécanisme de combustion du *n*-heptane produit par EXGAS comprend, outre la base, 1527 réactions, dont 1179 dans le mécanisme primaire et 348 dans le secondaire. Il s'agit du modèle produit le plus général, selon le modèle 1 décrit dans le Chapitre IV (Cf. §IV.3). Il met en œuvre 404 espèces réactives en plus de celles de la base, 346 dans le primaire et 58 dans le secondaire. **Les données cinétiques sont celles présentées dans le chapitre III, sans ajustement.**

La base C₃-C₆ n'a pas été incluse dans ce modèle, ce qui explique les difficultés à représenter la consommation du butadiène à haute température.

V.3.2. Etude à haute pression et basse température

Dagaut *et al.* (1994) ont étudié l'oxydation du *n*-heptane sur un large domaine de température pour des conditions de haute pression, dans un réacteur agité continu isotherme de 35 cm³. Le temps de passage est constant à 1s. La température varie de 580 K à 1150 K, sous une pression de 10 bar. La richesse des mélanges réactionnels varie de 0,3 à 1,5. Les mélanges sont fortement dilués dans l'azote avec une fraction molaire initiale de *n*-heptane de 0,001, afin de limiter les gradients thermiques dans le réacteur. Un des intérêts de l'étude à 10 bar est de se rapprocher des conditions de haute pression que connaissent les carburants dans les mélanges qui alimentent les moteurs, mais la très grande dilution de l'hydrocarbure ne permet pas de comparer réellement ces conditions. Les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Les Figures V-10 à V-17 présentent les comparaisons entre les simulations et les résultats expérimentaux pour quatre richesses de mélange, respectivement de 0,3 (V-10 et V-11), 0,5 (V-12 et V-13), 1 (V-14 et V-15), 1,5 (V-16 et V-17). La Figure V-18 regroupe les variations de la conversion du réactif pour chacune de ces conditions.

Pour les différentes richesses de mélange, on observe des profils de courbes assez corrects dans l'ensemble. La représentation des points expérimentaux est d'autant meilleure que le mélange réactionnel est riche. Les résultats les moins satisfaisants sont ceux obtenus pour le mélange de richesse 0,3, pour lequel la réaction a lieu avec un large excès d'oxygène. Comme le montre la Figure V-18, la conversion du *n*-heptane est sous-estimée à basse température, lorsque $T < 650$ K, dans le cas des mélanges pauvres. Pour les mélanges stœchiométriques et riches, la consommation du réactif est beaucoup mieux représentée. Le décalage à haute température entre calculs et expériences pour le *n*-heptane correspond à des conversions importantes, et donc des différences très faibles en valeur absolue sur la quantité de réactif convertie.

Les quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone sont obtenues dans des proportions satisfaisantes. Les heptènes, principales oléfines produites et dont les différents isomères ne sont pas distingués, sont bien représentés. Les pentènes (V-11) sont sous-estimés à basse température. Le butadiène (V-13 et V-17) est assez bien modélisé à basse température, mais surestimé quand la température augmente car les réactions de consommation comprises dans la base C₃-C₆ des molécules insaturées n'ont pas été prises en compte dans ce mécanisme.

La représentation du méthane est satisfaisante, tout comme l'éthylène pour les températures supérieures au coefficient négatif de température. Lorsque $T < 750$ K, ce dernier est très surestimé, à cause des réactions du mécanisme secondaire qui dégradent les molécules primaires directement en petites espèces.

Les molécules oxygénées, enfin, sont dans des quantités correctes, comme le formaldéhyde (légèrement sous-estimé pour les mélanges riches), l'oxyde d'éthylène (V-11) ou les éthers cycliques. Les dérivés du tétrahydrofurane comprenant sept atomes de carbone, dosés dans le cas du mélange stœchiométrique, sont bien reproduits.

V.3.3. Etude à haute température

Chakir et al. (1992) ont étudié l'oxydation du *n*-heptane dans un réacteur agité continu isotherme sous pression atmosphérique. Les conditions expérimentales couvrent des domaines de température de 900K à 1200K, des richesses de mélange de 0,2 à 2 et des temps de passage de 0,08 s à 0,3 s. Le réactif est très dilué dans l'azote, avec des concentrations initiales de 0,15% ou 0,20%, afin d'éviter ici encore les gradients thermiques dans le réacteur.

Le modèle cinétique est le même que celui utilisé ci-dessus. Les Figures V-19 à V-22 représentent la comparaison entre les courbes issues des simulations et les points expérimentaux.

Les figures V-19 et V-20 montrent l'évolution des espèces en fonction du temps de passage pour, respectivement, un mélange pauvre et un mélange stœchiométrique. La consommation du *n*-heptane et la production des oxydes de carbone sont très bien représentées par le modèle. Les quantités calculées d'éthylène et de méthane correspondent également bien aux grandeurs expérimentales. Le propène est un peu sous-estimé, tandis que les pentènes sont formés en trop grande quantité. La production calculée de butadiène est correcte.

Les figures V-21 et V-22 représentent l'évolution des mêmes espèces en fonction de la température pour un temps de passage de 0,2 s, dans le cas d'un mélange pauvre et d'un mélange riche. Ici encore, la consommation du *n*-heptane, la production des oxydes de carbone, de l'éthylène et du méthane sont satisfaisantes.

V.4. Modélisation de la combustion de l'iso-octane

La seconde molécule de référence des essences est, après le *n*-heptane d'indice d'octane 0, le 2,2,4-triméthylpentane d'indice d'octane fixé à 100 par définition. Le nom usuel de cette espèce est iso-octane. Elle représente autour de 4% de la masse des essences commerciales, et sa proportion augmente à plus de 8% pour les essences reformulées. Les études comparatives de l'oxydation du *n*-heptane et de l'iso-octane ont permis de mieux comprendre les différences de comportement de ces espèces aux basses températures face à l'auto-inflammation, cause du

cliquetis dans les moteurs à allumage commandé. Parmi les études expérimentales récentes, on peut citer les travaux suivants :

- en réacteur parfaitement agité dans le domaine du coefficient négatif de température (*Lignola et al.*, 1988),
- en réacteur parfaitement agité, de 550 K à 1150 K, pour des temps de passage de 1 s, une pression de 10 atm et des richesses de mélange de 0,3 à 1,5 (*Dagaut et al.*, 1994b),
- en réacteur parfaitement agité, à 923 K, pour des temps de passage de 0,1 à 1 s, une pression de 1 atm et une richesse de mélange de 5,24 (*Simon et al.*, 1996),
- en machine à compression rapide (*Minetti et al.*, 1996),
- en flamme prémélangée (*Douté et al.*, 1995).

Comme dans le cas du *n*-heptane, les validations ont porté sur des domaines étendus de température et sur des manipulations en réacteur agité. Les résultats expérimentaux de *Dagaut et al.* (1994) à haute pression et ceux de *Simon et al.* (1996) à plus haute température en milieu plus concentré ont permis des validations sur des domaines variés basées sur un large spectre de molécules dosées.

V.4.1. Modèles cinétiques

Les modèles réactionnels publiés dans le cas de l'oxydation de l'iso-octane sont plus rares que ceux du *n*-heptane. On peut citer les travaux de *Axelson et al.* (1986) et plus récemment l'étude de *Ranzi et al.* (1997).

Le mécanisme de combustion créé à l'aide du système EXGAS pour l'iso-octane est constitué, en plus de la base, de 1156 réactions, dont 755 dans le mécanisme primaire et 401 dans le secondaire. Il met en œuvre 383 espèces réactives différentes de celles de la base, 299 dans le mécanisme primaire et 84 dans le secondaire. **Les données cinétiques n'ont connu aucun ajustement.** La base C₃-C₆ n'a pas été incluse dans ce modèle.

V.4.2. Etude à haute pression et basse température

Comme pour le *n*-heptane, une première série de validations utilise, comme support, les études expérimentales de *Dagaut et al.* (1994) sur l'oxydation de ces espèces et les influences de la température et de la richesse de mélange à haute pression. Le temps de passage est de 1 s, la pression de 10 bar, la température varie de 580 K à 1150 K et la richesse de 0,5 à 1,5. Les mélanges réactionnels comportent 0,1% d'hydrocarbure et sont dilués dans l'azote.

Les résultats des simulations sont comparés aux points expérimentaux sur les Figures V-23 et V-24 pour le mélange de richesse 0,5, les Figures V-25 et V-26 pour le mélange de richesse 1 et les Figures V-27 et V-28 pour le mélange de richesse 1,5. La Figure V-29 représente la variation de la conversion de l'iso-octane en fonction de la température pour les trois richesses considérées.

La conversion du réactif est bien représentée pour les différentes richesses de mélange, ainsi que la formation des principaux produits. A basse température cependant, entre 650 K et 700 K, alors que la conversion est très faible, les courbes représentant les oxydes de carbone ne concordent pas avec les points expérimentaux mais il faut noter que les quantités mises en jeu sont extrêmement faibles, proches des limites de détection expérimentales et qu'une très faible erreur dans les simulations sur la conversion de l'iso-octane entraîne des variations importantes des quantités calculées de produits.

Si on considère les simulations pour les températures supérieures à 700 K, lorsque la conversion devient suffisante pour que des produits aient été dosés correctement, on observe comme pour le *n*-heptane des profils calculés assez satisfaisants, avec des erreurs absolues de moins d'un facteur 2. Les quantités de dioxyde de carbone sont très bien reproduites, alors que le monoxyde de carbone est sous-estimé d'un facteur 1,5. L'isobutène, principal alcène produit, est calculé en quantité correcte si ce n'est une consommation un peu lente à haute. Formaldéhyde et méthane sont bien représentés. L'éthylène est très surestimé aux basses températures, inférieures à 850K, comme dans le cas du *n*-heptane.

V.4.3. Etude à haute température

L'iso-octane a été étudié par *Simon et al.* (1996) en réacteur auto-agité continu à la température de 923 K. La pression est de 0,29 bar et le mélange iso-octane / oxygène / azote est dans les proportions molaires 9,1 / 19,1 / 71,8 ce qui représente une richesse de 5,95. Les temps de passage s'échelonnent de 0,1 s à 1 s. Les mélanges sont ici beaucoup plus concentrés en hydrocarbures que ceux de Dagaut et al.

Le modèle cinétique testé ci-dessus a été utilisé dans ces nouvelles conditions et les résultats des simulations sont présentés sur les Figures V-30 et V-31.

Le modèle est ici un peu moins satisfaisant : pour des temps de passage de 0,6 s, la conversion expérimentale est de 35%, alors que le calcul prévoit 55%. Compte tenu de cette trop grande rapidité de la réaction, les profils calculés sont assez satisfaisants avec des sélectivités correctes pour les principaux produits, eau, monoxyde de carbone, isobutène, propène et hydrogène. On peut noter une surestimation du méthane et des alcènes lourds comme les octènes et les heptènes. Le dioxyde de carbone, en faible quantité, est sous-estimé.

La grande concentration du milieu en espèces réactives rend le modèle cinétique beaucoup plus sensible que dans les validations précédentes. En effet, l'augmentation des proportions d'hydrocarbure et d'oxygène par rapport aux travaux de Dagaut et al. accélère fortement les processus bimoléculaires comme les métathèses ou les oxydations par rapport aux processus unimoléculaires et une faible incertitude sur les constantes de vitesse donne une erreur importante sur le flux de la réaction.

V.5. Analyse des mécanismes d'oxydation du *n*-heptane et de l'iso-octane

Les validations effectuées sur les modèles du *n*-heptane et de l'iso-octane ont permis d'étudier les voies réactionnelles suivies par les espèces selon les domaines de température et de richesse, pour chacune de ces deux molécules. La comparaison de ces schémas permet de comprendre les différences de comportement de ces deux alcanes face à l'auto-inflammation.

V.5.1. Voies réactionnelles de consommation des réactifs

Comme dans le cas du *n*-butane traité plus haut, les réactifs sont consommés par des réactions de métathèse avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ et, dans une moindre mesure, $\text{HO}_2\bullet$, et forment des radicaux heptyles et octyles. Les réactions avec $\text{HO}_2\bullet$ sont plus importantes pour l'iso-octane et représentent 10% de la consommation du réactif, contre 1% pour le *n*-heptane. Ceci provient de la moindre quantité de peroxydes, qui régénèrent $\bullet\text{OH}$ en se décomposant, formée à partir de l'iso-octane, alors que les réactions d'oxydation sont plus importantes. Notons que la concentration des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ est toujours beaucoup plus importante que celle des radicaux $\bullet\text{OH}$ qui sont plus réactifs. A 650 K, dans les conditions expérimentales du mélange stœchiométrique de Dagaut et al, le rapport entre les concentrations des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ et $\bullet\text{OH}$ est de 2000 pour le *n*-heptane, mais atteint 18000 pour l'iso-octane. Les métathèses par les radicaux $\text{ROO}\bullet$ sont négligeables dans les validations précédentes : ces espèces ne s'accumulent pas en réacteur ouvert et s'isomérisent plus rapidement en $\bullet\text{QOOH}$ que dans le cas du *n*-butane : la taille des molécules permet aux transferts d'hydrogènes internes de passer par des états de transition cycliques moins tendus.

Les radicaux alkyles réagissent ainsi principalement par addition d'oxygène, comme l'illustre la Figure IV-3 présentée dans le chapitre précédent, pour former des radicaux $\text{ROO}\bullet$ qui s'isomérisent en $\bullet\text{QOOH}$. Ces derniers se décomposent en éthers cycliques ou subissent une

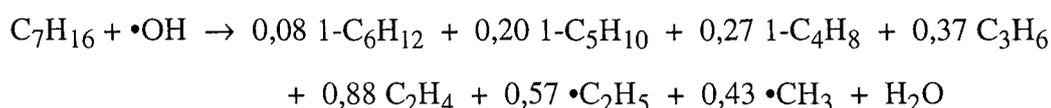
seconde addition d'oxygène (Cf. Figure IV-4). Les radicaux $\bullet\text{OOQOOH}$ s'isomérisent alors en dihydroperoxyalkyles $\bullet\text{U}(\text{OOH})_2$ qui finalement se décomposent en espèces — éthers cycliques, cétones ou aldéhydes — porteuses de fonctions peroxydes, agents de branchement dégénéré qui se décomposent par cassure de la liaison O—O et régénèrent le radical $\bullet\text{OH}$.

Les dismutations entre $\text{ROO}\bullet$ et $\text{HO}_2\bullet$ sont peu importantes ici et jouent un petit rôle inhibiteur dans le cas du *n*-heptane pour des températures inférieures à 650 K.

Une seconde voie de consommation des radicaux alkyles aux températures basses et intermédiaires est l'oxydation en alcène et $\text{HO}_2\bullet$. Cette réaction a un effet cinétique inhibiteur sur la réaction globale car elle produit des espèces peu réactives et concurrence l'addition d'oxygène, chemin vers les branchements dégénérés.

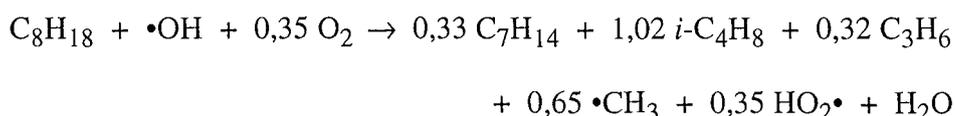
Enfin la décomposition par β -scission prend de l'importance au dessus de 750 K (Cf. Figure IV-3) ; les alkyles se décomposent en alcènes et en nouveaux radicaux alkyles de plus petite taille. Les radicaux alkyles peuvent également s'isomériser.

La Figure V-32 représente les voies de consommation à haute température (1100 K) des radicaux heptyles, formés par métathèse du *n*-heptane avec $\bullet\text{OH}$. Les chiffres indiquent la proportion de chaque flux en considérant une vitesse de consommation de l'alcane de 100. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à l'importance des flux. Les radicaux alkyles se décomposent par β -scission jusqu'à former des petites espèces, les radicaux méthyle et éthyle, qui ne peuvent plus se décomposer. La réaction peut s'écrire comme une étape globale :



Les alcènes formés en plus majorité sont l'éthylène, le propène puis le 1-butène et le 1-pentène.

La Figure V-33 représente le schéma équivalent dans le cas de l'iso-octane. Le bilan de la décomposition des radicaux octyles est :



Une réaction d'oxydation intervient ici. Les radicaux tertiaires *t*-C₄H₉, qui ne peuvent pas se décomposer, s'oxydent en isobutène. Les espèces actives formées finalement sont les radicaux méthyle et hydroperoxyde. L'alcène majoritaire est l'isobutène, suivi des heptènes, à la structure branchée.

Dans les deux cas, les alcènes, produits en grande quantité, réagissent eux mêmes par métathèse ou par addition de radicaux de type β ou $\beta\mu$ sur la double liaison. Ils se décomposent en espèces plus petites ou en molécules poly-insaturées, comme le butadiène, qui jouent un rôle dans la formation des précurseurs des suies. Seules les petites espèces qui comprennent un ou deux atomes de carbone s'oxydent pour une part importante et forment les produits ultimes de la réaction que sont les oxydes de carbone.

Les équations globales donnant la répartition des produits de la consommation des deux alcanes restent valables sur un domaine important de température, sans que les coefficients stœchiométriques non entiers ne varient beaucoup. En effet, les vitesses relatives des métathèses avec $\bullet\text{OH}$, qui forment les différents radicaux alkyles, évoluent très peu avec la température. Les proportions des différents isomères sont donc assez stables. Les réactions concurrentes qui suivent, isomérisations et décomposition par β -scission, possèdent des énergies d'activation du même ordre de grandeur, entre 20 et 30 kcal.mol⁻¹ environ. Les rapports entre les vitesses de ces processus ont donc également une évolution réduite en fonction de la température.

A haute température, le mécanisme primaire de consommation des alcanes peut se ramener aux équations globales proposées qui donnent la distribution des produits et forment les petits radicaux qui réagissent dans la base C₀-C₂. Comme dans ces conditions les réactions de décomposition sont rapides par rapport aux processus bimoléculaires comme les métathèses, la constante de vitesse est celle de la métathèse qui est le processus limitant. La globalisation du mécanisme en une équation déduite du modèle est un procédé de réduction.

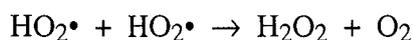
V.5.2. Comparaison des mécanismes primaires de consommation du n-heptane et de l'iso-octane à basse température

Dans les conditions expérimentales de Dagaut et al. pour le mélange stœchiométrique, les voies de consommation du *n*-heptane et de l'iso-octane dans le coefficient négatif de température et dans la région intermédiaire entre basse et haute température sont représentées sur les schémas de flux illustrés par les Figures V-34 à V-39. Les Figures V-34 à V-36 représentent, respectivement, les voies de consommation du *n*-heptane à 650 K, 750 K et 850 K, les Figures V-37 à V-39 celles de l'iso-octane aux mêmes températures, qui sont sensiblement celles du maximum de conversion à basse température, du minimum de conversion dans la région du coefficient négatif de température et enfin de la transition entre basse et haute température. Pour chaque schéma, la taille des flèches est proportionnelle à l'importance du flux net de la réaction qui est calculé pour

un flux normalisé de consommation du réactif fixé à 100. Les chiffres représentent la valeur de chaque flux par rapport à cette vitesse de consommation.

Ces figures permettent de rendre compte des voies primaires de consommation des réactifs et de leur évolution selon la température. Dans le cas du *n*-heptane à 650 K (Fig. V-34), les radicaux heptyles réagissent à 95% par addition d'oxygène et 5% forment de l'heptène par oxydation. Après isomérisation des C₇H₁₅OO•, 70% du flux produit des éthers cycliques, en majorité les dérivés du tétrahydrofurane, et près de 20% mène à la formation d'agents de branchement dégénéré qui expliquent la conversion élevée par la production de nouveaux radicaux.

Lorsque la température augmente, à 750 K (Fig. V-35), la proportion des heptyles qui s'oxydent atteint 15% du flux de consommation du réactif, et 10% se dégradent en alcènes plus petits. Des 75% qui subissent l'addition d'oxygène, la grande majorité donne des éthers, alors que la proportion du flux qui mène aux agents de branchement diminue à 3%. Cette diminution de la proportion de peroxydes cause la baisse de la conversion en ne régénérant pas les radicaux •OH très réactifs, alors que la quantité de radicaux HO₂• augmente avec l'importance des réactions d'oxydation. Le rapport des concentrations des radicaux HO₂• par rapport à •OH, qui était de 2000 à 650 K, atteint à 750 K la valeur de 8000. Peu réactifs, les radicaux HO₂• réagissent en majorité par combinaison :



et forment deux espèces stables à cette température.

A 850 K enfin (Fig. V-36), la consommation du réactif s'oriente vers un mécanisme de haute température, et le principal flux de consommation des radicaux heptyles est, à 67%, leur dégradation par β -scission. Les oxydation gardent une certaine importance, si bien que globalement, plus de 78% du *n*-heptane produit des alcènes. L'addition d'oxygène engendre un flux encore important, mais qui produit presque exclusivement des éthers cycliques. Les peroxydes se forment en faible quantité, pour 0,2 % du flux initial, mais cette voie garde une grande importance cinétique dans cette région intermédiaire entre basse et haute température où les liaisons O—O se décomposent beaucoup plus rapidement que dans la région du coefficient négatif de température.

La réaction de l'iso-octane suit un schéma réactionnel dont la comparaison avec celui du *n*-heptane explique en partie les réactivités différentes de ces deux molécules. A 650 K (Fig. V-37), alors que la conversion est très faible, le flux majoritaire de consommation des radicaux alkyles est encore l'addition d'oxygène, à 90%, mais la formation des alcènes concerne déjà 10% du flux, spécialement par les oxydations. Les radicaux •QOOH ensuite vont dans une plus large mesure vers la formation d'éthers cycliques, si bien que seul 8,5% du flux de réaction primaire conduit aux peroxydes, contre près de 20% pour le *n*-heptane. La faible quantité d'agents de branchement explique pour partie la moindre réactivité de l'iso-octane à basse température.

Lorsque la température atteint 750 K (Fig. V-38), l'addition d'oxygène sur les radicaux octyles ne concerne plus que 53% du flux, contre 75% pour le *n*-heptane à la même température, et conduit presque uniquement à des éthers cycliques. Le flux de formation des alcènes augmente à 47%, par oxydation des octyles en octènes, et par décomposition, en isobutène pour la plus grande part. Le flux de peroxydes n'est plus que de 0,5% contre 3%, ce qui explique encore la différence de réactivité entre les deux espèces. La conversion de l'iso-octane augmente néanmoins entre 650 et 750 K grâce à l'augmentation de la vitesse des étapes de propagation qui accélère la réaction globale. Ce phénomène existe aussi dans le cas du *n*-heptane mais la diminution de l'importance des branchements dégénérés lorsque la température augmente conduit à une diminution de la conversion de cet alcane.

A 850 K (Fig. V-39), le mécanisme est dans la zone de transition entre basse et haute température. 91% de l'iso-octane forme des alcènes, dont 82% par les réactions de β -scission qui produisent surtout de l'isobutène. Une petite fraction mène vers les éthers cycliques et moins de 0,1% du flux vers les peroxydes.

L'effet cinétique des réactions du mécanisme secondaire est assez important dans le cas du *n*-heptane. La conversion avant le coefficient négatif de température, vers 650 K, augmente notablement grâce aux réactions induites par la présence en grande quantité des éthers cycliques. Ceux-ci réagissent selon un schéma assez analogue à celui des alcanes, et produisent donc à cette température une quantité de molécules cycliques porteuses de fonctions hydroperoxy qui accélèrent fortement la réaction en se décomposant. Pour l'iso-octane, la faible conversion du réactif ne permet d'atteindre qu'une concentration en éthers cycliques trop basse pour que ces réactions secondaires aient un effet cinétique.

Comme pour l'oxydation du *n*-butane, la recombinaison des radicaux HO₂• a un effet inhibiteur important et reste le processus le plus sensible des modèles cinétique à ces températures où il agit comme une terminaison vraie dont le produit est stable.

V.5.3. Réactivité des espèces

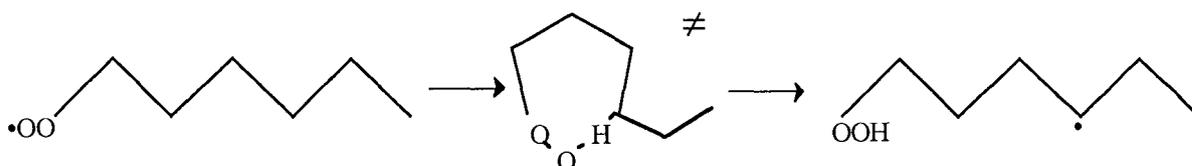
L'analyse des chemins réactionnels donne une première explication de la différence de réactivité du *n*-heptane et de l'iso-octane à basse température, par la plus grande faculté de la première espèce à former des peroxydes qui engendrent une auto-accélération de la réaction globale. Cette différence dans les voies de consommation provient de la structure des deux molécules.

Les isomérisations des radicaux libres $\text{ROO}\cdot$ en $\cdot\text{QOOH}$ et des $\cdot\text{OOQOOH}$ en $\cdot\text{U}(\text{OOH})_2$ sont des réactions très sensibles car elles consomment les produits des réactions d'addition d'oxygène dont les vitesses directe et inverse sont du même ordre de grandeur :

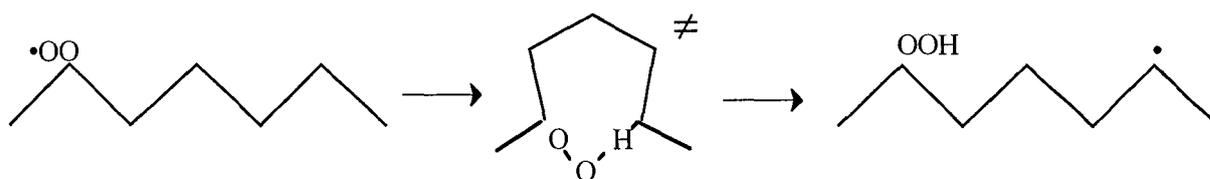


Les radicaux peroxydes $\text{ROO}\cdot$, assez stables, réagissent dans le milieu dilué presque entièrement par les deux réactions (b) et (-a). La vitesse de l'isomérisation (b) déplace donc l'équilibre d'addition dans un sens ou dans l'autre.

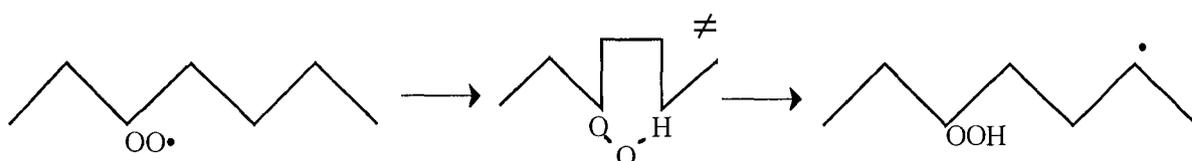
Dans le cas du *n*-heptane, la structure linéaire de l'alcane permet des isomérisations faciles en passant par des complexes activés cycliques dont la tension est minimale, soit avec 7 ou 8 atomes dans le cycle (Cf. § III.4.6). Pour chaque isomère, l'isomérisation la plus facile est la décrite, avec l'énergie d'activation qui lui est associée selon le calcul effectué par KINGAS. Les chiffres entre parenthèses indiquent les positions relatives de l'atome qui cède un hydrogène et de celui qui le reçoit ; les lettres indiquent la nature de l'atome d'hydrogène transféré, primaire (p), secondaire (s) ou tertiaire (t). Les réactions sont les suivantes :



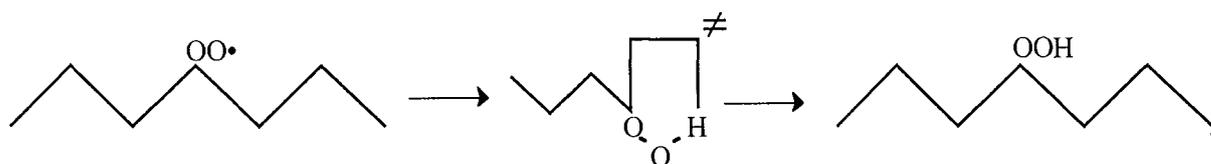
Isomérisation (1p, 5s), $E = E_{\text{arr.}} + E_{\text{cycle}} = 17 + 4 = 21 \text{ kcal.mol}^{-1}$.



Isomérisation (1s, 5s), $E = E_{\text{arr.}} + E_{\text{cycle}} = 17 + 4 = 21 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

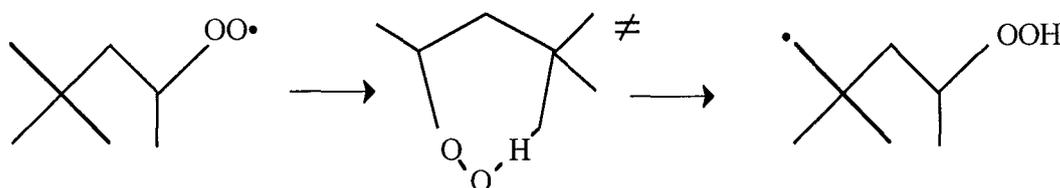


Isomérisation (1s, 4s), $E = E_{\text{arr.}} + E_{\text{cycle}} = 17 + 5 = 22 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

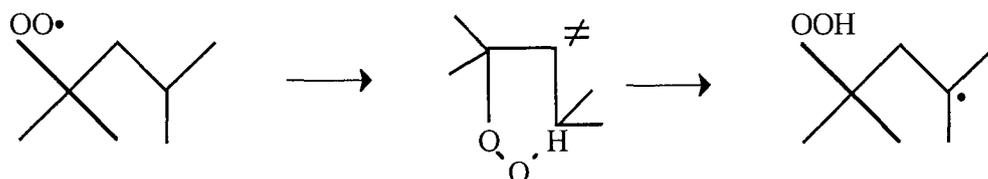


Isomérisation (1s, 4p), $E = E_{\text{arr.}} + E_{\text{cycle}} = 20 + 5 = 25 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

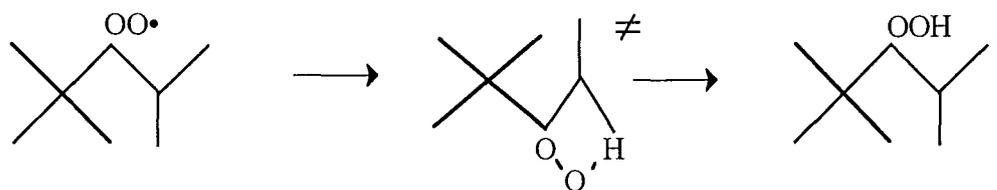
Dans le cas de l'iso-octane, la forme ramifiée de la molécule diminue le nombre d'atomes dans le cycle de l'état de transition qui est en conséquence plus tendu. Pour les quatre isomères possibles, les isomérisations les plus faciles sont les suivantes, avec leur énergie d'activation respectives :



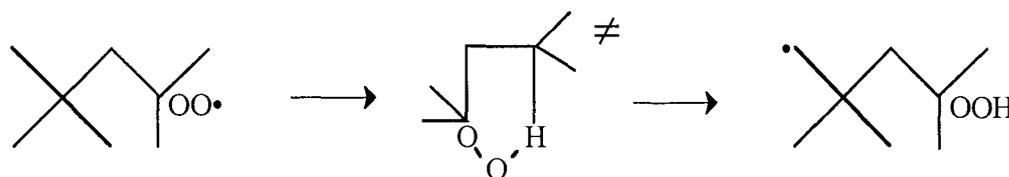
Isomérisation (1p, 5p), $E = E_{\text{arr.}} + E_{\text{cycle}} = 20 + 4 = 24 \text{ kcal.mol}^{-1}$.



Isomérisation (1p, 4t), $E = E_{\text{arr.}} + E_{\text{cycle}} = 14 + 5 = 19 \text{ kcal.mol}^{-1}$.



Isomérisation (1s, 3p), $E = E_{\text{arr.}} + E_{\text{cycle}} = 20 + 8,5 = 28,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$.



Isomérisation (1t, 4p), $E = E_{\text{arr.}} + E_{\text{cycle}} = 20 + 5 = 25 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

A l'exception du second isomère cité, les isomérisations ont une énergie d'activation plus élevée de plusieurs kilocalories par mole par rapport aux réactions équivalentes du *n*-heptane. Ceci est particulièrement vrai pour le quatrième isomère cité qui représente près de 50% du flux de radicaux ROO•, et pour qui l'énergie d'activation de l'isomérisation est de 25 kcal.mol⁻¹, contre 21 kcal.mol⁻¹ pour la réaction de l'isomère 2-C₇H₁₅OO•, le plus important parmi ceux dérivés du *n*-heptane. La différence de 4 kcal.mol⁻¹ représente un facteur 30 à 600 K et 15 à 750 K entre les constantes de vitesse respectives. L'isomérisation plus lente des radicaux ROO• lors de l'oxydation de l'iso-octane déplace le rapport entre réactions directes et inverses d'addition d'oxygène vers le radical octyle. Les réactions concurrentes des additions, les décompositions et les oxydations, prennent ainsi de l'importance à plus basse température que lors de la réaction du *n*-heptane, comme l'illustre la comparaison des Figures V-34 et V-37, et V-35 et V-38.

La différence de vitesse des isomérisations radicalaires entre les dérivés du *n*-heptane et ceux de l'iso-octane se retrouve pour les radicaux •OOQOOH issus de la seconde addition d'oxygène. De la même manière, l'addition est moins favorisée dans le cas de l'iso-octane, et les radicaux •U(OOH)₂ se dégradent en outre proportionnellement davantage en éthers cycliques comme l'ont montré les analyses de flux.

Les vitesses plus faibles des isomérisations défavorisent ainsi les voies de production des agents de branchement dégénéré pour l'iso-octane, et orientent la réaction vers la formation d'alcènes dès les basses températures. Ces étapes de propagation, plus difficiles, entraînent également un ralentissement de la réaction globale.

A cause de la structure branchée de la molécule, la proportion importante des hydrogènes primaires, dont la liaison C—H est plus solide, rend l'iso-octane moins réactif que le *n*-heptane. La proportion des hydrogènes primaires dans la molécule, de 37% pour le *n*-heptane, augmente à 82% dans le cas de l'iso-octane. Malgré la présence d'un atome tertiaire sur ce dernier, la réactivité globale de l'espèce s'en trouve diminuée. La réaction de métathèse avec le radical •OH illustre bien cette différence : la valeur de la constante de la réaction globale qui prend en compte tous les sites réactifs est, à 650 K, de 1,15.10¹³ cm³.mol⁻¹.s⁻¹ pour le *n*-heptane et de 7,96.10¹² cm³.mol⁻¹.s⁻¹ pour l'iso-octane, soit un rapport de 0,7 en défaveur de celui-ci, et qui concerne la principale étape de propagation consommant le réactif.

La différence de comportement à basse température entre les deux constituants modèles des essences provient donc de la conformation de chaque espèce, qui rend la molécule d'iso-octane et les radicaux qui en dérivent moins réactifs pour les processus de propagation tels que les métathèses et les isomérisations internes. La consommation globale s'en trouve ralentie et les voies réactionnelles de consommation sont orientées davantage que dans le cas du *n*-heptane vers la production d'alcènes, plutôt que vers les peroxydes. Cette faible formation d'agents de

branchement dégénéré, responsables de la conversion lorsque $T < 700$ K par la régénération de radicaux $\bullet\text{OH}$, explique que le coefficient négatif de température soit moins marqué.

A plus haute température, au-dessus du CNT, la réactivité de l'iso-octane reste un peu inférieure à celle du *n*-heptane malgré la faible influence alors du mécanisme de basse température. La vitesse globale de réaction par métathèse reste plus faible pour l'iso-octane à cause de son grand nombre d'atomes d'hydrogène primaires. Le rapport de ces vitesses entre l'iso-octane et le *n*-heptane reste voisin de 0,7 lorsque la température augmente (0,74 à 950 K).

La décomposition des radicaux octyles conduit en outre principalement à la formation d'isobutène (Cf. Figures V-32 et V-33). Cet alcène possède un pouvoir inhibiteur très important par la formation de radicaux isobutényles stabilisés par résonance, espèces assez stables qui réagissent principalement par des réactions de terminaison. Les heptènes fortement branchés vont avoir le même effet. Les alcènes linéaires formés à partir du *n*-heptane, dont la double liaison est sur le premier carbone, produisent au contraire des radicaux qui peuvent se décomposer, notamment en butadiène, et entrent ainsi dans les chaînes de propagation.

V.5.4. Sélectivité des produits de réaction

Les Tables V-1 et V-2 fournissent pour le *n*-heptane et l'iso-octane les proportions des différents produits de réaction ; les calculs sont menés pour des conversions quasi nulles (temps de passage calculés très faibles de 0,01 s ou 0,001 s) et pour des temps de passage de 1 s qui correspondent aux conditions expérimentales de Dagaut et al., sur une plage de température de 600 K à 1000 K.

Les sélectivités à l'instant initial (conversion nulle) permettent de mettre en évidence les produits primaires de réaction, et de ne pas prendre en compte les effets du mécanisme secondaire. Elles sont calculées en considérant un réacteur de temps de passage suffisamment bref pour que la conversion soit très faible et la concentration des produits primaires assez basse pour que leurs réactions soient négligeables. Il est toutefois nécessaire d'obtenir des valeurs numériques des concentrations telles que les erreurs de troncature ne faussent pas la détermination des sélectivités. Ces conditions sont réunies en prenant un temps de passage de 0,01 s à 600 K, où le système est peu réactif, et 0,001 s pour les températures supérieures.

Les sélectivités des différents produits pour un temps de passage de 1 s fournissent des résultats dans les conditions expérimentales et leur analyse permet de compléter l'analyse des voies réactionnelles.

Construites à partir de ces Tables, les Figures V-40 et V-41 illustrent la variation des proportions initiales des produits carbonés selon les différentes catégories d'espèces en fonction de la température pour le *n*-heptane et l'iso-octane. Ces courbes recoupent les schémas de flux

présentés plus haut et montrent l'évolution de la formation des produits primaires issus du réactif selon la température. Les Figures V-42 à V-49 représentent l'évolution de la sélectivité des espèces moléculaires en fonction de la température à avancement nul et pour un temps de passage de 1 s, pour les réactions du *n*-heptane et de l'iso-octane. Afin de rendre les grandeurs comparables selon le temps de passage, les sélectivités ne prennent en compte que les produits moléculaires, et non les radicaux libres qui peuvent représenter près de 40% des produits à très faible avancement comme le montrent les Tables V-1 et V-2. Ces courbes permettent de comparer les comportements des deux mélanges réactionnels et l'influence du mécanisme secondaire sur les proportions des produits. Un produit primaire a ainsi une sélectivité initiale non nulle, alors qu'un produit dont la formation est secondaire sera davantage présent à 1 s. Les quantités des produits pour ce temps de passage élevé sont aussi fonction de la réactivité du mélange à la température considérée. Dans le cas du *n*-heptane par exemple, pour lequel le coefficient négatif de température est bien marqué, la proportion des produits primaires tels que les éthers cycliques (Fig. V-42) atteint un maximum à 750 K, température où la faible réactivité ne permet pas leur dégradation dans le mécanisme secondaire. La concentration des produits de décomposition comme l'éthylène (Fig. V-45) ou le formaldéhyde (Fig. V-47) connaît parallèlement un minimum. Lorsque en revanche la réactivité est forte, la sélectivité de produits ultimes de décomposition augmente, comme par exemple le maximum atteint par CO à 650 K (Table V-1), tandis que les éthers cycliques décroissent vers un minimum local de leur sélectivité (Fig. V-42).

Les hétérocycles oxygénés sont les principaux produits de réaction à basse température, avec un maximum atteint à 700 K pour le *n*-heptane et à 650 K pour l'iso-octane, puis une diminution jusqu'à devenir négligeables vers 950 K. Ils sont formés par décomposition des radicaux $\bullet\text{QOOH}$ en éthers cycliques et $\bullet\text{OH}$. La Figure V-41 montre leur caractère primaire, et la différence de consommation à basse température entre les deux mélanges étudiés : dans le cas du *n*-heptane, la forte réactivité du système à 650 K, riche en radicaux $\bullet\text{OH}$, permet de convertir les éthers cycliques qui restent en faible quantité pour le temps de passage de 1 s. Ils réagissent, pour ceux qui ont un cycle à 4, 5 ou 6 atomes, par un mécanisme de basse température avec des additions d'oxygène semblable à celui des alcanes dans le mécanisme primaire ; ils produisent des molécules porteuses de fonctions hydroperoxy qui accélèrent fortement la réaction globale. Cette production secondaire d'agents de branchement dégénéré permet d'expliquer la valeur de la conversion du *n*-heptane vers 650 K. Les oxiranes, dont le cycle à 3 atomes est très tendu, se décomposent même à basse température pour donner des aldéhydes et de l'éthylène. La transition vers un mécanisme de décomposition des réactifs plutôt que d'addition d'oxygène a lieu à plus basse température pour les éthers cycliques que pour les alcanes à cause de la relative faiblesse de la liaison C—O. Dès 700 K, l'influence auto-accéleratrice due à ces espèces décroît fortement, et accentue le coefficient négatif de température dans le cas du *n*-heptane. Lorsque la température augmente, la quantité d'éthers s'accroît avec la diminution de la réactivité du mélange dans la

région du coefficient négatif de température. Un maximum est atteint à 750 K, puis leur proportion diminue en allant vers un mécanisme de haute température de consommation du *n*-heptane et ils mènent à des produits de décomposition tels que les oxydes de carbone, l'éthylène ou le formaldéhyde comme indiqué par la Table V-1.

Pour l'iso-octane, le mélange peu réactif en dessous de 750 K ne consomme que très faiblement les éthers qui restent les principaux produits de réaction pour un temps de passage de 1 s ; ils produisent ainsi trop peu de peroxydes pour avoir un effet accélérateur notable. Quand la température augmente et que la conversion devient non nulle, les éthers réagissent par décomposition comme pour le *n*-heptane.

Il convient enfin de noter que les oxiranes, hétérocycles à trois atomes, n'ont pas seulement le caractère primaire des autres éthers, comme on le voit sur les Tables V-1 et V-2. Formés difficilement par la décomposition des radicaux $\bullet\text{QOOH}$ à cause de la tension du cycle créé, ils proviennent en majorité, lorsque le temps de passage s'accroît, de l'addition de radicaux $\text{HO}_2\bullet$ sur les alcènes, et leur proportion augmente parmi les éthers cycliques.

Les Figures V-40, V-41 et V-43 illustrent la différence de comportement des deux alcanes étudiés envers la formation des peroxydes en dessous du coefficient négatif de température. Le *n*-heptane produit notablement plus de ces molécules que l'iso-octane, ce qui explique sa réactivité comme nous l'avons montré plus haut. Il faut remarquer que la sélectivité initiale en peroxyde et celle à 1 s sont identiques à 600 K pour les deux réactifs. Cela traduit la décomposition très lente des peroxydes à cette température et, par là même, la faible auto-accélération de la réaction malgré la grande quantité d'agents de branchement formée dans le cas du *n*-heptane. A 650 K au contraire, bien que la sélectivité initiale en peroxydes diminue, leur décomposition plus rapide, illustrée par la différence importante des quantités initiales et à 1 s, augmente fortement la réactivité du mélange, d'autant plus que le mélange à 1 s contient les peroxydes produits secondairement à partir des éthers cycliques. La grande sensibilité de la décomposition des peroxydes envers la température explique ainsi la forte variation de la conversion du *n*-heptane sur le domaine restreint de température de 600 K à 650 K.

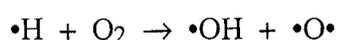
Les alcènes sont repris sur la Figure V-44 à l'exception de l'éthylène qui provient plutôt des décompositions des produits primaires dans le mécanisme secondaire, tout au moins aux basses et moyennes températures, et qui est traité sur la Figure V-45. Les alcènes proviennent soit des réactions d'oxydation, soit des décompositions par β -scission. Les courbes pour les deux réactifs suivent des profils assez semblables, avec une forte augmentation de la sélectivité initiale caractéristique du coefficient négatif de température aux dépens des produits issus de l'addition d'oxygène, puis une stabilisation de la proportion initiale des alcènes lorsqu'est atteint le régime de haute température.

A haute température, la différence des proportions initiales d'alcène entre l'iso-octane et le *n*-heptane vient de ce que ce dernier produit principalement une grande quantité d'éthylène à cause de sa structure linéaire. En prenant en compte l'éthylène dans le cas du *n*-heptane, les proportions initiales d'alcènes deviennent voisines pour les deux réactifs, autour de 60% des produits moléculaires.

La Figure V-46 met en évidence le caractère secondaire de la plus grande partie des aldéhydes et des cétones ; les proportions à 1 s sont bien plus importantes qu'à avancement nul, surtout pour l'iso-octane pour lequel les produits primaires issus de l'addition d'oxygène sont en plus faible quantité. Ces espèces proviennent surtout de la dégradation des alcènes primaires dans le mécanisme secondaire. Particularité du *n*-heptane, la sélectivité initiale prend le dessus à 750 K à cause de la faible réactivité du mélange en ce point qui correspond au minimum de conversion dans le coefficient négatif de température et où les produits primaires sont alors peu dégradés secondairement pour former des dérivés oxygénés.

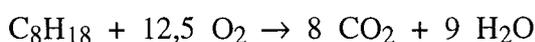
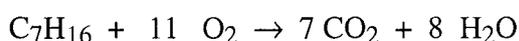
Le caractère secondaire des monoxyde et dioxyde de carbone ressort clairement des Tables V-1 et V-2. Ces produits apparaissent par dégradation des produits primaires et oxydation des petites espèces. Le monoxyde de carbone se forme principalement dans tous les domaines de température étudiés par l'oxydation du formaldéhyde, qui provient lui-même des radicaux méthyles et de l'éthylène. A basse température, le dioxyde de carbone provient davantage de la dégradation des molécules oxygénées que de l'oxydation du monoxyde de carbone. Les éthers cycliques en particulier réagissent par addition d'oxygène en dessous de 700 K, et le site le plus réactif est en α de l'atome d'oxygène du cycle si bien que les molécules porteuses de peroxydes qui en proviennent comportent des carbones liés à deux atomes d'oxygène qui libèrent du CO_2 en se décomposant. Ceci explique la quantité importante de CO_2 par rapport à CO à basse température dans le cas du *n*-heptane. Lorsque celle-ci augmente et que l'addition d'oxygène cesse sur les éthers cycliques, CO_2 est produit seulement par l'oxydation de CO . Le rapport des concentrations du dioxyde sur le monoxyde de carbone diminue donc fortement vers 800 K pour le *n*-heptane avant de remonter à nouveau avec la vitesse de l'oxydation de CO .

L'eau est un produit de réaction important issu des métathèses de $\bullet\text{OH}$ sur les molécules réactives du mélange. Comme l'illustre la Figure V-48, c'est un produit primaire à basse température et principalement secondaire à haute température. En effet, en dessous de 800 K, $\bullet\text{OH}$ est formé à avancement nul par la décomposition des radicaux $\bullet\text{QOOH}$ en éthers cycliques ou en oxo-hydroperoxydes. A haute température, la seule voie primaire de formation est la réaction de branchement :



où le biradical $\bullet\text{O}\bullet$ produit aussi $\bullet\text{OH}$ par métathèse sur des molécules. Pour le temps de passage de 1 s, des voies secondaires apparaissent. A basse température ce sont les décompositions des peroxydes pour le *n*-heptane, tandis que pour l'iso-octane, le faible avancement laisse cette voie négligeable. A haute température, supérieure à 800 K, les radicaux $\bullet\text{OH}$ proviennent pour moitié de la décomposition de H_2O_2 , et sinon des réactions de $\text{HO}_2\bullet$ avec les radicaux méthyles et $\bullet\text{CHO}$ d'origine en majorité secondaire. Ceci explique le peu d'eau formé à avancement nul.

La proportion d'eau est voisine de 40% des produits formés pour les deux réactifs, et varie peu avec la température puisque sa formation correspond à la principale réaction de consommation des alcanes étudiés. A haute température toutefois où les produits secondaires réagissent aussi, l'avancement de la réaction globale de combustion fait croître la quantité d'eau vers la proportion stœchiométrique :



soit 53% et 52% des produits respectivement pour le *n*-heptane et l'iso-octane.

Produit primaire, H_2O_2 est formé à faible avancement par les métathèses de $\text{HO}_2\bullet$ sur les réactifs. Ce radical provient lui-même des réactions d'oxydation des radicaux alkyles avec l'oxygène. A basse température, l'oxydation des radicaux octyles explique la grande quantité de H_2O_2 qui se forme, alors qu'en régime de haute température, les heptyles se décomposent plus rapidement en petits radicaux qui eux seuls s'oxydent, et le *n*-heptane produit donc davantage de H_2O_2 primaire. Pour un temps de passage de 1 s, la voie majoritaire de formation de l'hydroperoxyde est la dismutation de deux radicaux $\text{HO}_2\bullet$. En dessous de 800 K, le produit est stable et sa proportion est importante dans le milieu, mais au delà de cette température, sa décomposition en deux radicaux $\bullet\text{OH}$ s'accélère, si bien que cette espèce atteint un état quasi stationnaire à partir de 900 K. Cette dernière réaction est fortement accélératrice puisqu'elle équivaut finalement à échanger deux radicaux $\text{HO}_2\bullet$ contre deux $\bullet\text{OH}$ beaucoup plus réactifs. Au delà de 1000 K, H_2O_2 se forme en quantités de plus en plus faibles, et pour se décomposer tout aussi rapidement.

V.6. Modélisation de la combustion de mélanges de *n*-heptane et d'iso-octane

La modélisation des mélanges de *n*-heptane et d'iso-octane est importante pour permettre la compréhension des phénomènes chimiques qui commandent l'auto-inflammation des carburants de référence d'indice d'octane correspondant. Les études expérimentales, hors celles menées sur des moteurs, sont plus rares que dans le cas des produits purs. Nous pouvons citer les travaux de

Callahan et al. (1996) qui ont étudié le comportement de mélanges d'indice d'octane élevé en machine à compression rapide et en réacteur continu adiabatique, et ceux de *Dagaut et al.* (1994c) en réacteur parfaitement agité dans des conditions similaires à celles utilisées pour les produits purs (*Dagaut et al.*, 1994b). Les différentes études font bien apparaître la non-linéarité des caractéristiques d'auto-inflammation des carburants par rapport à l'indice d'octane.

V.6.1. Modèles cinétiques

Callahan et al. (1996) ont modélisé leurs résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle élaboré à partir de mécanismes proposés par *Ranzi et al.* pour la combustion du *n*-heptane (1995b) et de l'iso-octane (1997). Il s'agit d'un modèle semi-détaillé obtenu selon les techniques de simplification développées par *Ranzi* (Cf. § II 2.3). Il comprend plus de 150 espèces et 3000 réactions.

647 espèces, dont 485 radicaux, entrent en jeu dans le mécanisme global produit à l'aide d'EXGAS. Ce mécanisme comprend 2386 réactions. Le mécanisme n'est pas la simple juxtaposition des deux mécanismes précédents, mais un nouveau modèle écrit en donnant au système les deux hydrocarbures en entrée. Les interactions, telles que les métathèses des radicaux issus d'une espèce avec l'autre molécule sont ainsi prises en compte.

V.6.2. Comparaison des résultats expérimentaux et simulés

Dagaut et al. (1994c) ont étudié l'oxydation de mélanges de *n*-heptane et d'iso-octane en réacteur agité, pour un temps de passage de 1 s, sous une pression de 10 atm et pour des températures de 550 K à 1150 K. Les mélanges réactionnels étudiés correspondent aux indices d'octane recherche (RON) 10, 50, 70 et 90, soit, respectivement, à des rapports *n*-heptane / iso-octane de 9 / 1, 5 / 5, 3 / 7 et 1 / 9 ; ils sont en proportion stœchiométrique avec l'oxygène et constitués de 0,1 % d'hydrocarbures dilués dans l'azote. Le domaine étudié au cours de ces expériences couvre à la fois les régions de basse et de haute température de l'oxydation des alcanes et comprend le coefficient négatif de température.

La Figure V-50 représente les profils de consommation du *n*-heptane et de l'iso-octane en fonction de la température pour les mélanges qui correspondent aux références d'indice d'octane 10, 50 et 90. Les simulations rendent bien compte de la réactivité des mélanges tant à basse qu'à haute température et dans la région du CNT. La diminution de la conversion à basse température lorsque la proportion d'iso-octane augmente dans le mélange est bien reproduite. C'est visible sur la Figure V-50 pour le *n*-heptane entre les RON 10 et 50, et l'iso-octane entre les RON 50 et 90.

Pour les mélanges de faible indice d'octane, la conversion est un peu sous-estimée à basse température, comme dans le cas du *n*-heptane pur vu au paragraphe précédent ; un faible ajustement des données cinétiques des réactions d'oxydation des radicaux alkyles et des isomérisations des radicaux peroxyalkyles, tout en demeurant dans le domaine d'incertitude de ces valeurs, permettrait de corriger cet écart, mais nous avons préféré ne procéder à **aucune optimisation** par souci de cohérence entre les différentes validations du système EXGAS.

La Figure V-51 reproduit, pour le mélange de RON 50, les fractions molaires des principaux produits de réaction en fonction de la température. La formation de monoxyde et de dioxyde de carbone est bien reproduite sur tout le domaine de température. L'éthylène est surestimé à basse température, tandis que le propène et l'iso-butène sont sous-estimés sur le même domaine ; ces trois alcènes sont en effet des produits des décompositions des molécules primaires dont les réactions de dégradation écrites dans le mécanisme secondaire favorisent la formation de petites espèces comprises dans la base C₀-C₂. A haute température en revanche, les petits alcènes se forment davantage principalement grâce aux réactions de β -scission des radicaux alkyles issus des réactifs, et les profils simulés représentent beaucoup mieux les points expérimentaux, en particulier pour l'iso-butène qui est alors le principal produit primaire de l'oxydation de l'iso-octane. Enfin, les profils expérimentaux du méthane et du formaldéhyde sont bien reproduits par les simulations. Pour tous ces produits, les courbes des fractions molaires présentent des maxima aux alentours de 650 K qui correspondent au maximum de conversion des réactifs à basse température, en dessous de la région du CNT. Après une diminution dans cette dernière zone, les quantités produites augmentent à nouveau à haute température jusqu'à un second maximum au-delà duquel leur propre consommation devient importante. Seule la fraction de CO₂, produit de réaction ultime, continue à croître.

La Figure V-52 présente la comparaison entre résultats expérimentaux et simulés dans le cas des fractions molaires maximales de dioxyde de carbone obtenues dans le domaine de températures inférieures au CNT, et d'éthylène obtenu à haute température, au-delà du CNT, lors de l'oxydation des mélanges de références d'indice d'octane de 0 à 100 (notons qu'ici l'indice d'octane ne sert qu'à caractériser les mélanges). La figure a été complétée par l'ajout des valeurs issues de l'oxydation du *n*-décane d'indice d'octane -41 dans des conditions opératoires identiques (Dagaut *et al.*, 1994d) ; le mécanisme utilisé pour simuler la combustion de cette espèce sera présenté plus loin. Il utilise les mêmes données cinétiques et thermochimiques que celui du mélange *n*-heptane/iso-octane. Le maximum de CO₂ prédit par le modèle cinétique est atteint à basse température à 650 K pour le *n*-heptane et les mélanges de bas indice d'octane, et pour des températures qui décroissent jusqu'à 630 K pour l'iso-octane. Le maximum d'éthylène est atteint dans le domaine de haute température à 850 K. Le dioxyde de carbone et l'éthylène sont

de bons indicateurs de la réactivité globale des hydrocarbures dans les domaines respectivement de basse et haute température.

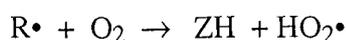
V.6.3. Analyse du modèle

Réactivité des mélanges

Le mécanisme de consommation des espèces est le même que dans le cas des produits purs, qui a été analysé précédemment. La différence de réactivité à basse température entre les deux molécules s'explique principalement par la quantité de peroxydes produits. Dans le cas de l'iso-octane, la structure branchée de la molécule conduit à une augmentation, par rapport au *n*-heptane, du nombre d'atomes d'hydrogène primaires moins réactifs en métathèse et dans les isomérisations internes. Les réactions concurrentes des additions d'oxygène se trouvent favorisées : la formation d'alcènes par oxydation et d'éthers cycliques augmente au détriment de celle des agents de branchement dégénérés. Les oxydations surtout ont un fort effet inhibiteur en produisant le radical HO₂• très peu réactif.

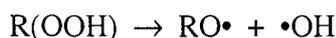
Le cas des mélanges montre une diminution importante de la réactivité en fonction de l'indice d'octane, et particulièrement pour les indices élevés. La Figure V-52 illustre, à basse température, cette variation (indiquée par la fraction maximum de CO₂) avec l'indice d'octane, c'est-à-dire avec la proportion d'iso-octane, tandis qu'à haute température la variation de cette réactivité (indiquée par la fraction maximum de C₂H₄) est moindre. Dans le second cas en effet, les réactions les plus sensibles sont des réactions secondaires, qui ne concernent plus les réactifs, et les différences de réactivité des molécules s'estompent, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent.

A basse température, la diminution de la réactivité ne suit pas linéairement la composition mais devient beaucoup plus importante lorsque l'indice d'octane dépasse 70. La Figure V-53 représente les proportions, parmi les produits carbonés, des agents de branchement dégénéré et des alcènes à très faible avancement à 650 K, en fonction de l'indice d'octane du mélange réactionnel. La diminution de la proportion des hydroperoxydes et l'augmentation de celle des alcènes sont quasi linéaires avec la composition. Au-delà de l'indice d'octane 60, la proportion des alcènes dépasse celle des agents de branchement. Les alcènes sont produits presque uniquement à cette température par les réactions d'oxydation des radicaux alkyles :



Cette réaction transforme un radical alkyle en un radical HO₂•. Or ce dernier, très peu réactif, ne donne que des recombinaisons et des dismutations avec les radicaux ROO•. Les réactions d'oxydation provoquent donc un arrêt de la propagation des chaînes.

Un radical alkyle qui s'additionne successivement à deux molécules d'oxygène pour former un cétohydroperoxyde ou un hydroperoxycycloéther produit, grâce aux branchements dégénérés qui en découlent, trois radicaux, dont deux radicaux •OH porteurs de chaîne :

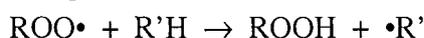


Lorsque les réactions d'oxydation deviennent prépondérantes par rapport à la formation des peroxydes, les radicaux •OH ne sont plus régénérés et la conversion diminue fortement.

La figure V-54 représente les proportions des radicaux •OH et HO₂• parmi les radicaux présents, en fonction de l'indice d'octane du mélange réactif dans les conditions expérimentales décrites plus haut. La proportion de HO₂• augmente fortement au-delà de RON 70, alors que la proportion de •OH diminue très rapidement. Ainsi dans la région des RON de 80 à 100, une petite augmentation de la teneur en *n*-heptane, composé qui favorise l'apparition des agents de branchement, conduit à une importante augmentation de la concentration en radicaux •OH et donc à une relativement forte augmentation de la conversion du combustible.

Interactions des mécanismes

L'analyse du modèle ne permet pas de mettre en évidence une interaction directe entre les réactions du *n*-heptane et de l'iso-octane dans le mécanisme primaire. Les métathèses des radicaux alkyles issus d'un des deux alcanes avec l'autre alcane sont toujours négligeables. A basse température, en dessous de 700 K, les métathèses des radicaux peroxydes ROO• ont une certaine importance, principalement parce qu'elles forment des agents de branchement dégénéré :



Les constantes de vitesses des métathèses des radicaux peroxydes avec l'un ou l'autre des réactifs sont cependant assez proches. Cette réaction, dont la vitesse reste faible, n'a pas d'influence sur la proportion relative des réactifs, et n'introduit donc aucun effet de mélange supplémentaire.

L'interaction entre les deux mécanismes se situe au niveau des produits stables formés, comme nous l'avons vu précédemment, et des petits radicaux qui réagissent dans la base C₀-C₂.

V.7. Modélisation de la combustion du *n*-octane et du *n*-décane

Le *n*-octane et le *n*-décane sont des molécules présentes en faible quantité dans les essences, à cause de leur mauvais indice d'octane qui est négatif. Ils représentent environ 0,5% pour le premier et 0,01% pour le second des constituants en masse des essences commerciales. Le *n*-octane entre plutôt dans les coupes pétrolières correspondant au naphta et au kérosène. Le *n*-décane est un des constituants des gazoles grâce à son bon indice de cétane de 76. La modélisation de leur combustion est l'occasion de modéliser des espèces linéaires de taille supérieure aux précédentes. Les études expérimentales sont peu nombreuses. Nous utiliserons pour le *n*-octane les travaux de *Dryer et Brezinsky* (1986) en réacteur tubulaire adiabatique à 1080 K. Dans le cas du *n*-décane nous nous appuyons sur l'étude en réacteur parfaitement agité à 922 K et 1030 K de *Balès-Guéret et al.* (1992). Nous pouvons citer également les travaux de *Dagaut et al.* (1994d) dans des conditions similaires à celles utilisées pour le *n*-heptane et l'iso-octane.

V.7.1. Modèles cinétiques

Le modèle utilisé pour le ***n*-octane** ne comprend que le mécanisme de haute température, sans prendre en compte l'addition des radicaux alkyle sur l'oxygène. Ceci correspond au modèle 2 du paragraphe IV.3. Le mécanisme comprend, outre la base C₀-C₂, 28 espèces et 99 réactions primaires, et 26 espèces et 182 réactions secondaires. La base de réactions C₃-C₆ des espèces insaturées a été ajoutée dans ce cas afin de représenter la consommation du butadiène et la formation du benzène.

Dans le cas du ***n*-décane**, un mécanisme purement de haute température s'est révélé insuffisant pour rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux utilisés. Le paragraphe IV.3 donne une illustration des différents mécanismes testés dans le cas du *n*-décane afin de déterminer les types de réaction nécessaires. Le mécanisme complet de type 1 a été utilisé pour modéliser les résultats de *Balès-Guéret et al.* à 922 K, reproduits sur la Figure V-57, et ceux de *Dagaut et al.* (1994d) utilisés au paragraphe précédent et sur la Figure V-52. Pour les autres résultats de *Balès-Guéret et al.* (Figures V-58 à V-60), un mécanisme de haute température de type 2 s'est avéré suffisant. Les dimensions des modèles respectifs sont données dans la Table IV-3. Comme pour le *n*-octane, la base C₃-C₆ des espèces insaturées a été en outre ajoutée.

V.7.2. Modélisation du *n*-octane

Dryer et Brezinsky (1986) ont étudié l'oxydation du *n*-octane dans un réacteur tubulaire continu adiabatique, pour une température initiale de 1080 K et sous pression atmosphérique. Le mélange initial azote / oxygène / *n*-octane est dans les proportions 66 / 1,2 / 0,095, ce qui correspond à une richesse de 0,99. Les profils de concentrations sont donnés en fonction du temps de passage par rapport au point d'injection de l'hydrocarbure qui est pris arbitrairement comme point zéro, sans que le point de départ exact de la réaction chimique puisse être défini avec exactitude.

Les Figures V-55 et V-56 représentent la comparaison entre les courbes calculées et les résultats expérimentaux pour la consommation du réactif et la formation des produits principaux. Le réacteur est modélisé comme un réacteur piston. Le « point zéro » des expériences correspond au temps de passage 30,5 ms, afin de tenir compte de la conversion déjà acquise au point d'origine expérimental des temps de passage.

La consommation du *n*-octane est bien reproduite sur la Figure V-55, ainsi que la formation des produits principaux comme les oxydes de carbone, l'éthylène, le méthane, les butènes et l'acétylène. L'éthane et le propène sont sous-estimés d'environ 40%.

Quant aux produits mineurs, sur la Figure V-56, les oléfines — pentènes, hexènes et heptènes — sont fortement surestimés. Les profils de butadiène et de vinylacétylène, qui jouent un rôle important dans la formation des précurseurs des suies, sont correctement reproduits, mais le benzène est sous-estimé d'un facteur 2.

V.7.3. Modélisation du *n*-décane

Balès-Guéret et al. (1992) ont étudié l'oxydation du *n*-décane en réacteur parfaitement agité sous pression atmosphérique aux températures 922 K et 1030 K. Les temps de passage varient de 0,1 s à 0,22 s, la richesse de 0,2 à 1,5. La teneur en hydrocarbure est de 0,1%, dilué dans l'azote.

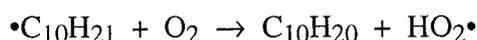
Les Figures V-57 à V-60 représentent la comparaison entre les courbes issues de simulations et les mesures expérimentales de la consommation du *n*-décane et de la formation des produits principaux. La consommation de réactif est bien représentée pour les quatre conditions expérimentales étudiées, ainsi que la formation du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et du butadiène. A 1030 K, la quantité de monoxyde de carbone est bien reproduite pour la richesse 0,2, mais très surestimée pour les richesses supérieures. Les fractions molaires de propène et de butène sont toujours sous-estimées. Celles des alcènes supérieurs — des pentènes aux nonènes —

sont, en revanche, bien reproduites à 922 K où elles ont été mesurées expérimentalement, ce qui n'était pas le cas avec les résultats expérimentaux de Dryer et al. concernant le *n*-octane.

V.7.4. Analyse des modèles

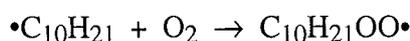
L'analyse des deux modèles montre dans les deux cas que les schémas réactionnels suivis sont similaires et correspondent à un mécanisme de haute température. Les réactifs sont principalement consommés par métathèse, en majorité avec le radical hydroxyle, et forment des radicaux octyles et décyles. Ceux-ci se décomposent par β -scission en alcènes et en radicaux alkyles plus petits.

A 922 K cependant, près de 2% des radicaux décyles réagissent encore par oxydation pour former un décène et un radical hydroperoxyde :

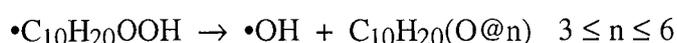
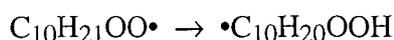


Cette réaction a un effet inhibiteur sur la réaction globale en produisant un radical $\text{HO}_2\bullet$ peu réactif qui réagit principalement par terminaison.

Environ 5 % du flux de radicaux décyles réagissent par addition sur l'oxygène pour former des radicaux peroxydes :



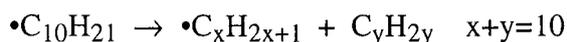
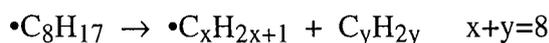
Malgré la faible valeur de ce flux, cette voie réactionnelle conserve une grande influence sur la vitesse de la réaction. Les radicaux peroxydes se transforment en effet, par une isomérisation, en radicaux $\bullet\text{QOOH}$ susceptibles de se décomposer en hydroperoxydes qui sont des agents de branchement dégénéré. Cette voie est en concurrence avec la formation d'éthers cycliques, de cétones et d'aldéhydes :



Alors qu'à basse température, en dessous de 800 K, les radicaux hydroperoxyalkyles réagissent principalement par décomposition en éthers cycliques ou par une seconde addition d'oxygène, la vitesse de décomposition par β -scission n'est plus négligeable à 922 K. La seconde addition d'oxygène n'apparaît plus, tandis que sont formés des peroxydes de squelette carboné plus petit que celui du réactif. L'effet accélérateur de la première addition d'oxygène et le rôle négligeable de

la seconde dans ces simulations servent d'illustration à la définition du modèle de type 3 au paragraphe IV.3.

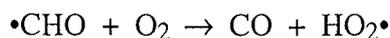
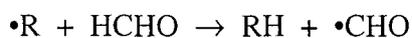
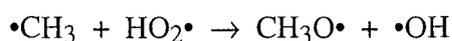
Dans les autres simulations présentées, pour des températures plus élevées, l'addition d'oxygène n'a plus d'effet cinétique. Seules les décompositions par β -scission peuvent être prises en compte :



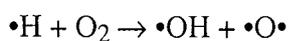
La distribution des alcènes entre eux dans les simulations est bien reproduite par notre modèle dans le cas du *n*-décane, ce qui tend à montrer la validité de celui-ci quant à la distribution des différents isomères des radicaux alkyles produits à partir des réactifs. La mauvaise représentation des alcènes dans le cas du *n*-octane amène à s'interroger sur d'éventuels problèmes expérimentaux, dans la mesure où les proportions d'alcènes calculées étaient également correctes pour les autres alcanes modélisés.

Les oléfines réagissent par une addition sur leur double liaison des radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\bullet\text{H}$ (en milieu riche). Ceci produit des aldéhydes et de l'éthylène. Les alcènes réagissent surtout par métathèses d'un atome d'hydrogène sur le carbone en α de la double liaison. Le radical formé, stabilisé par résonance, se décompose en butadiène.

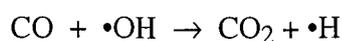
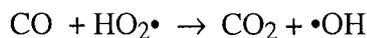
A la différence des mécanismes de basse température, les produits ultimes de l'oxydation apparaissent par réaction des petites espèces, et principalement par l'oxydation du radical méthyle ; le formaldéhyde formé produit ensuite du monoxyde de carbone :



Comme il a été dit dans le cas du *n*-butane, les deux premières réactions qui mènent à la formation du formaldéhyde ont un important effet accélérateur sur la réaction globale. Elles équivalent en effet à transformer deux radicaux peu réactifs en deux autres qui le sont beaucoup plus, et notamment $\bullet\text{H}$ qui intervient dans le branchement vrai :

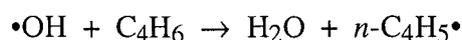
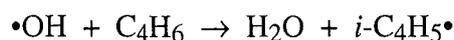


Le dioxyde de carbone n'apparaît plus, à haute température, par la dégradation de produits primaires oxygénés tels que les éthers cycliques ou les aldéhydes, mais par oxydation du monoxyde de carbone :



Lorsque la température augmente au delà de 1100 K, la réactions avec $\text{HO}_2\cdot$ devient négligeable.

Le butadiène est consommé par métathèse avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ ou par addition sur la double liaison selon les réactions suivantes :



Le vinylacétylène provient de la réaction d'oxydation des radicaux $i\text{-C}_4\text{H}_5\cdot$ et $n\text{-C}_4\text{H}_5\cdot$ avec l'oxygène. Ces réactions ne sont pas prises en compte en général dans les modèles élaborés pour modéliser les flammes, mais semblent ici, à plus basse température, nécessaires pour reproduire le profil du vinylacétylène.

Pour les produits mineurs, les radicaux $s\text{-C}_3\text{H}_5\cdot$ et $t\text{-C}_3\text{H}_5\cdot$ sont formés par métathèse sur le propène, et se décomposent pour former l'acétylène et le propyne. L'allène est formé par dismutation des radicaux allyles. Le propane est obtenu par la combinaison des deux radicaux méthyle et éthyle.

Pour la formation du benzène, les réactions usuellement proposées dans la littérature, comme la combinaison des radicaux propargyles, ou les réactions de $n\text{-C}_4\text{H}_5\cdot$ ou $n\text{-C}_4\text{H}_3\cdot$ avec l'acétylène, sont insuffisantes pour justifier les quantités produites à la température étudiée. Dans ces conditions la formation du benzène serait plutôt assurée par la combinaison des radicaux propargyles avec les radicaux allyles, ou par les réactions entre les radicaux vinyles et le vinylacétylène (*Fournet et al.*, 1998).

V.8. Modélisation de la combustion des éthers

L'abandon des additifs plombés pour améliorer l'indice d'octane des essences a conduit à rechercher de nouveaux composés de remplacement. Les éthers fortement branchés, comme le MTBE et l'ETBE, sont des espèces à fort pouvoir antidétonant qui sont largement utilisées dans les essences reformulées. Leurs indices d'octane (RON) en mélange sont en effet respectivement de 118 et 117. Certaines essences américaines contiennent jusqu'à 10% en masse de ces éthers.

A cause de l'intérêt commercial de ces molécules, des études expérimentales assez nombreuses ont été menées sur leur oxydation, ce qui n'est pas le cas des autres éthers. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les travaux suivants :

- oxydations en réacteur fermé du MTBE (*Brocard et al.*, 1983) et de l'ETBE (*El Kadi et al.*, 1995), étudiées en fonction de la pression et de la température,
- combustion du MTBE en réacteur tubulaire adiabatique (*Norton et al.*, 1990),
- mesure de délais d'auto-inflammation de l'ETBE (*Dunphy et al.*, 1989) et du MTBE (*Dunphy et al.*, 1991) en tube à onde de choc,
- oxydation en réacteur parfaitement agité du MTBE et de l'ETBE, de 750 K à 1150 K, pour des temps de passage de 0,5 s, une pression de 10 atm et des richesses de mélange de 0,5 à 2 (*Dagaut*, 1998a).

Certains auteurs se sont également intéressés à des mélanges avec des hydrocarbures :

- mesure de délais d'auto-inflammation du mélange MTBE / propane en tube à onde de choc (*Gray et al.*, 1994),
- oxydation stœchiométrique en réacteur parfaitement agité du MTBE et de l'ETBE en mélange équimolaire avec le *n*-heptane, de 580 K à 1150 K, pour des temps de passage de 0,5 s et une pression de 10 atm (*Dagaut et al.*, 1997).

Nous avons utilisé pour nos validations les données de *Brocard et al.* (1983), de *El Kadi et al.* (1995), de *Norton et al.* (1990) et de *Dagaut*+ (1998a) pour les produits purs, et de *Dagaut et al.* (1997) pour les mélanges avec le *n*-heptane.

V.8.1. Modèles cinétiques

La modélisation de l'oxydation des éthers est récente, et peu de modèles ont été publiés. *Brocard et al.* (1983) proposaient une évaluation des constantes de vitesse des principales réactions du mécanisme, mais sans validation numérique. *Gray et Westbrook* (1994) ont publié un mécanisme réactionnel pour la combustion du MTBE à haute température qui s'inspire de celui de *Brocard et al.*, et reproduit des délais d'auto-inflammation mesurés en tube à onde de choc. Récemment, *Goldaniga et al.* (1998) ont proposé des mécanismes de haute température pour différents éthers, MTBE, ETBE, TAME et DIPE. Le seul exemple de mécanisme de haute et basse température pour l'oxydation d'un éther est celui établi par *Dagaut et al.* (1998b) pour le DME.

Le mécanisme d'oxydation du MTBE écrit à l'aide d'EXGAS comprend 225 espèces, dont 137 radicaux, et 991 réactions, dont 565 hors la base C₀-C₂. Le mécanisme d'oxydation de l'ETBE est quant à lui composé de 274 espèces, dont 182 radicaux, et de 1180 réactions dont 746

sans la base. Tous deux comportent les mécanismes de haute et de basse température. Les règles de génération sont identiques à celles des alcanes, avec la réaction d'élimination moléculaire en supplément (Cf. § I.4.1 et III.4.12).

Afin de modéliser le mélange de chaque éther avec le *n*-heptane, un mécanisme unique a été écrit, avec les trois molécules comme réactifs. Il fait intervenir 620 espèces, dont 467 radicaux, et 1841 réactions sans la base C₀-C₂, soit 2275 réactions au total.

V.8.2. Oxydation du MTBE et de l'ETBE purs

Oxydation en réacteur tubulaire

Norton et Dryer (1990) ont étudié l'oxydation du MTBE en réacteur tubulaire adiabatique, sous pression atmosphérique, à la température initiale de 1024 K, pour une richesse de 0,96. La concentration en éther est de 0,24% dans le mélange initial, dilué dans l'azote.

Le réacteur expérimental est modélisé comme un réacteur piston.

La Figure V-61 représente la comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés. Comme dans le cas de l'oxydation de *n*-octane dans le même type de réacteur (Cf. §V.7.2), la détermination expérimentale du point « zéro » de la réaction est difficile, et le choix de l'origine des temps de passage est arbitraire. Cette origine, sur la Figure V-61, correspond à 5 ms dans les simulations.

La consommation du MTBE est bien reproduite, ainsi que la production de l'isobutène et du monoxyde de carbone. La formation du méthanol est correcte, mais il est consommé un peu rapidement lorsque le temps de passage augmente.

Oxydation en réacteur fermé

A basse température, *Brocard et al.* (1983) et *El Kadi et al.* (1995) ont étudié respectivement l'oxydation du MTBE et de l'ETBE en réacteur fermé en fonction du temps de séjour. Pour le MTBE, Brocard et al. ont traité un mélange équimolaire d'éther et d'oxygène, ce qui représente une richesse de 7,5, sous une pression de 100 Torr, à la température de 726 K. El Kadi et al. ont suivi l'oxydation de l'ETBE pour un mélange équimolaire avec l'oxygène, ce qui représente une richesse de 9, sous une pression de 73 Torr, à la température de 573 K.

Les résultats des simulations de l'oxydation du MTBE sont représentés sur la Figure V-62. Les simulations ont été effectuées pour une température inférieure de 50 K à la température de consigne expérimentale, pour tenir compte de la non homogénéité de la température dans le réacteur fermé. Les courbes sont assez satisfaisantes, bien que la conversion du réactif soit

surestimée pour les temps de séjours supérieurs à 6 s. La production de l'isobutène et du méthanol est bien reproduite ; ce dernier est consommé trop rapidement néanmoins, comme dans la validation précédente. La formation de l'eau et du formaldéhyde est sous-estimée.

La Figure V-63 compare les résultats expérimentaux et simulés de l'oxydation de l'ETBE, qui ne concordent pas. Les résultats expérimentaux montrent une conversion importante de l'éther dès les faibles temps de séjours, tandis que l'oxygène est très peu consommé. Les produits formés sont principalement l'isobutène et l'éthanol, en quantités similaires qui correspondent à la fraction d'ETBE consommée. Le modèle en revanche montre une faible réactivité du système. La consommation de l'oxygène est plus importante que celle de l'éther ; l'eau est formée en quantités importantes, alors que l'isobutène et l'éthanol ne sont quasiment pas produits.

Oxydation en réacteur parfaitement agité

Dagaut (1998a) a étudié l'oxydation du MTBE et de L'ETBE en réacteur parfaitement agité, pour un temps de passage de 0,5 s, sous une pression de 10 atm, et pour des températures de 750 K à 1150 K, et les richesses 0,5, 1 et 2. Les mélanges initiaux contiennent 0,1 % d'éther dilué dans l'azote.

Les Figures V-64 à V-67 reproduisent les résultats expérimentaux et les courbes issues des simulations dans le cas du MTBE. La Figure V-64 correspond au mélange de richesse 0,5, les Figures V-65 et V-66 au mélange stœchiométrique et la Figure V-67 à celui de richesse 2. Dans les trois cas, la conversion des réactifs est bien reproduite, si ce n'est à basse température, en dessous de 800 K, où elle est sous-estimée. L'accord est meilleur pour les mélanges les plus riches. La formation des principaux produits, oxydes de carbone, formaldéhyde, méthane, éthylène, isobutène, est correctement représentée, sauf une fois encore aux basses températures. L'isobutène est également surestimé aux températures les plus élevées du domaine étudié. Dans le cas du mélange de richesse 1, la Figure V-66 présente également les profils de produits mineurs : le propène et l'acétaldéhyde sont assez bien représentés ; le méthanol en revanche est fortement sous-estimé d'un facteur 100 vers 850 K, et 10 vers 1100 K.

Les Figures V-68 à V-71 représentent les mêmes résultats dans le cas de l'oxydation de l'ETBE : la Figure V-68 pour le mélange de richesse 0,5, les Figures V-69 et V-70 pour celui de richesse 1 et la Figure V-71 pour celui de richesse 2. Les résultats sont similaires à ceux obtenus pour le MTBE, tant pour la conversion que pour les produits formés. Dans les trois cas, la conversion des réactifs est convenable au dessus de 800 K, et le mélange le plus pauvre offre la moins bonne adéquation entre expériences et simulations. Les produits majeurs formés sont identiques aux précédents, et les simulations donnent de bons résultats. Dans le cas du mélange de

richesse 1, la Figure V-68 présente les profils des produits mineurs ; l'acétaldéhyde est bien reproduit, le propène légèrement surestimé ; l'éthanol est sous-estimé mais l'écart est moins important que pour le méthanol lors de l'oxydation du MTBE. L'erreur passe d'un facteur environ 50 vers 850 K à 2 vers 1100 K.

V.8.3. Oxydation des mélanges d'éthers et de *n*-heptane

L'oxydation de mélanges équimolaires de MTBE ou d'ETBE avec le *n*-heptane a été étudiée en réacteur parfaitement agité par *Dagaut et al.* (1997). Le temps de passage est fixé à 0,5 s, la pression à 10 atm, et la température varie de 580 K à 1150 K. Les mélanges réactionnels contiennent 0,05% d'hydrocarbure et 0,05% d'éther dilués dans l'azote.

La Figure V-72 représente l'oxydation du *n*-heptane seul, afin de servir de base de comparaison dans l'étude de l'influence des éthers sur la réactivité du mélange. Le temps de passage vaut ici la moitié de celui utilisé dans les expériences reproduites sur les Figures V-14 et V-15, toutes les autres conditions étant identiques. Les résultats du modèle sont légèrement moins bons à basse température que pour le temps de passage de 1 s. La réactivité en dessous du CNT est davantage sous-estimée.

La Figure V-73 reproduit les résultats expérimentaux et simulés de l'oxydation du mélange *n*-heptane/MTBE. Comme dans le cas du produit pur étudié au paragraphe précédent, les résultats sont satisfaisants pour les températures supérieures à environ 800 K, tant pour la conversion des réactifs que pour la formation des oxydes de carbone, de l'éthylène et du formaldéhyde. Seul l'isobutène est surestimé au delà de 900 K. Aux basses températures, la conversion calculée est fortement sous-estimée. Le modèle laisse en outre apparaître un CNT beaucoup plus marqué que dans les résultats expérimentaux, tout en rendant compte de la baisse de la conversion due à l'addition d'éther.

La Figure V-74 montre des résultats similaires obtenus en modélisant le mélange *n*-heptane/ETBE. La conversion des réactifs et la formation des produits sont correctement reproduites à partir de 800 K, alors que le modèle sous-estime fortement la réactivité du mélange en dessous de cette valeur et accentue les variations de la conversion dans le CNT.

V.8.4. Analyse des modèles

Le comportement chimique et les réactions de consommation du MTBE et de l'ETBE sont très voisins. C'est pourquoi l'analyse des voies réactionnelles des deux espèces est menée en parallèle.

Notre modèle rend bien compte des phénomènes expérimentaux pour les températures supérieures à 800 K, mais sous-estime la réactivité des éthers à basse température, et donne parfois une mauvaise distribution des produits. Nous tenterons d'analyser les causes de cette divergence.

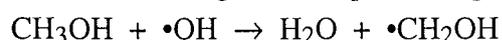
Haute température

Une des particularités des éthers est la réaction moléculaire d'élimination à quatre centres, décrite dans le chapitre I, qui devient la voie de consommation prépondérante à haute température, c'est-à-dire au delà de 1000 K dans les conditions utilisées. Le MTBE se décompose en isobutène et en méthanol, tandis que l'ETBE produit isobutène et éthanol.

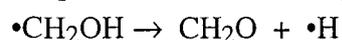
Dans les conditions illustrées par la Figure V-61 (*Norton et al.*, 1991), le MTBE est consommé presque exclusivement par cette voie, et se retrouve entièrement dans les deux produits.

L'isobutène, comme nous l'avons vu lors de l'étude de l'iso-octane, possède un pouvoir inhibiteur important dans les mécanismes radicalaires. Il forme par métathèse un radical stabilisé par résonance, très peu réactif, qui conduit principalement à des réactions de terminaison.

Le méthanol, moins stable que l'isobutène, réagit assez rapidement par métathèse :

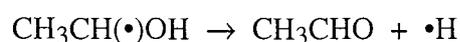
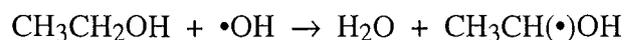


Le radical formé se décompose rapidement en formaldéhyde :



Le formaldéhyde produit ensuite CO comme indiqué au paragraphe V.7.4.

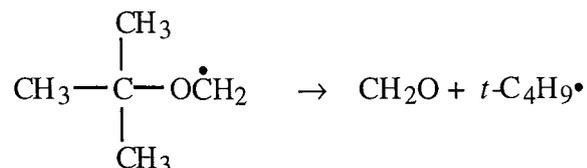
Dans le cas de la réaction de l'ETBE, l'éthanol produit s'oxyde de la même manière en acétaldéhyde:



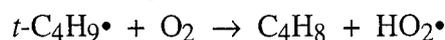
Les éthers réagissent également par des réactions radicalaires. Les processus mis en jeu et les schémas suivis sont assez semblables à ceux des alcanes, à la différence près de l'influence de l'atome d'oxygène. L'apparition de liaisons C—O, plus faibles que celles qui relient deux atomes de carbone, favorise les décompositions aux dépens des autres voies réactionnelles. Concomitamment à la réaction moléculaire, les éthers sont consommés par métathèse. Les radicaux formés réagissent alors comme les radicaux alkyles. A basse température, ils peuvent s'additionner sur l'oxygène pour former des radicaux peroxy $\text{ROO}\cdot$ qui s'isomérisent en hydroperoxyalkyles $\cdot\text{QOOH}$. Comme dans le cas de l'iso-octane, le caractère branché des espèces (Cf. § V.3) défavorise l'addition d'oxygène par rapport aux voies concurrentes de consommation des radicaux issus de l'éther, d'autant plus que tous deux possèdent une liaison C—O en β du centre actif. La

réaction d'oxydation pour former une molécule insaturée est impossible, en l'absence d'hydrogène en β du centre actif. Les réactions de décomposition sont prédominantes pour des températures plus basses que dans le cas des alcanes, et dès 800 K environ, le mécanisme de haute température peut être envisagé seul.

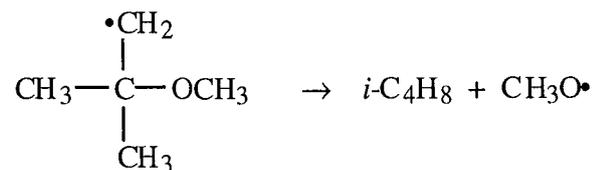
Le radical formé à partir du MTBE, dont le centre actif est en α de l'atome d'oxygène réagit par la réaction :



Le radical *t*-butyle, qui ne peut se décomposer, réagit avec l'oxygène pour former de l'isobutène :



Le second isomère réagit en majorité par rupture de la liaison C—O, réaction dont l'énergie d'activation est de 5 kcal.mol⁻¹ inférieure à la voie concurrente de perte d'un radical méthyle.

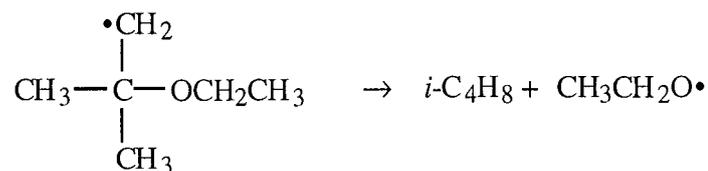
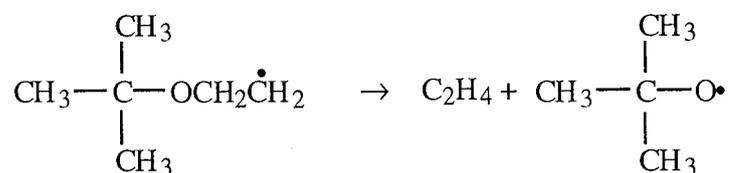


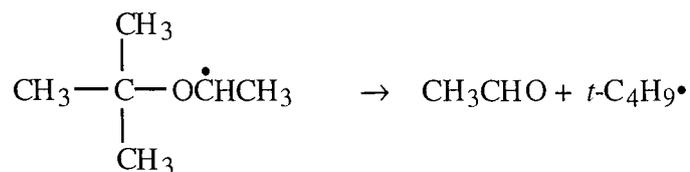
Le radical formé se décompose facilement en formaldéhyde :



La consommation du MTBE dans un mécanisme radicalaire conduit donc à la formation d'isobutène et de formaldéhyde.

L'ETBE produit trois isomères par métathèse, qui se décomposent selon les voies suivantes :



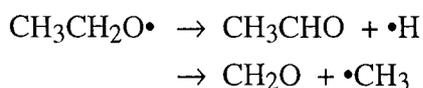


Le premier radical réagit cependant à 80% par isomérisation pour donner le second. Celui-ci s'isomérisé pour plus de 50% de son flux de production pour donner l'isomère dont le centre actif est en α de l'atome d'oxygène.

Le radical $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}\bullet$ se décompose rapidement en acétone et un radical méthyle :

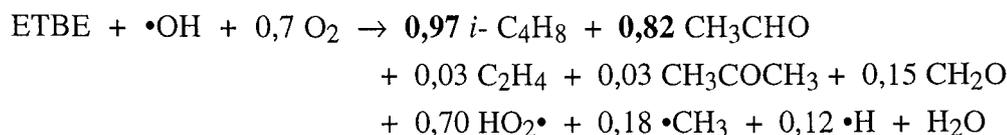


$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$ se décompose en quantités à peu près équivalentes de formaldéhyde et d'acétaldéhyde :



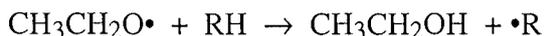
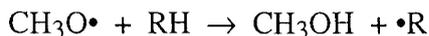
Le radical *t*-butyle s'oxyde en isobutène, comme dans le cas du MTBE.

Une analyse des flux de consommation de l'ETBE à 850 K conduit à l'équation suivante :



La distribution des produits primaires est un peu plus complexe que dans le cas du MTBE, mais peut être globalement assimilée à l'isobutène et à l'acétaldéhyde.

Le modèle rend bien compte de la réactivité des éthers et des produits formés à haute température, comme nous l'avons vu pour les Figures V-62 à V-69. Seuls les alcools, méthanol dans le cas du MTBE, éthanol dans celui de l'ETBE, sont mal reproduits. Dans un mécanisme radicalaire, les seules voies de formation possibles sont des réactions de métathèse entre les radicaux $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$ et des molécules.



Or ces réactions sont en concurrence avec les processus de décomposition déjà cités, qui sont plus faciles, et ceci d'autant plus que les milieux très dilués utilisés ici défavorisent les réactions bimoléculaires. Les constantes de vitesse respectives ne permettent pas de retenir la voie des métathèses comme origine de la production des alcools.

Les réactions d'élimination moléculaire, dont les constantes de vitesse ont été déterminées en pyrolyse dans ce domaine de température, de 800 K à 1000 K (*Benson, 1976, Brocard et al.*,

1983, *El Kadi et al.*, 1995), sont également trop lentes pour justifier les quantités d'alcool mesurées expérimentalement.

Ceci amène à s'intéresser aux plus basses températures, pour lesquelles notre modèle s'applique mal, et où la distribution expérimentale des produits conduit encore plus à s'interroger sur la nature des mécanismes mis en jeu.

Basse température

Le mécanisme d'oxydation à basse température des éthers est similaire à celui des alcanes. Les radicaux s'additionnent sur l'oxygène pour former des radicaux peroxydes ROO•. Ceux-ci s'isomérisent en hydroperoxyalkyles •QOOH. Le caractère branché des espèces rend les isomérisations difficiles car l'état de transition comporte un cycle assez tendu. Les radicaux ne possèdent en outre que des atomes d'hydrogène primaires pour les dérivés du MTBE, et seulement deux hydrogènes secondaires pour les dérivés de l'ETBE (Cf. § V.3). Ceci concourt à la faible réactivité de ces deux éthers aux basses températures.

Le mécanisme basé sur l'addition d'oxygène est d'autant plus défavorisé que la fragilité des liaisons C—O favorise les décompositions. Celles-ci produisent en majorité de l'isobutène au fort pouvoir inhibiteur. Ceci explique que nos modèles ne prédisent qu'une très faible réactivité en dessous de la région de CNT.

Les produits formés, comme pour les alcanes, sont en majorité des éthers cycliques et des agents de branchement dégénéré, ainsi que, en minorité, des produits de décomposition comme l'isobutène dont la proportion augmente avec la température.

Les résultats expérimentaux montrent des conversions importantes, et une distribution des produits différente. De grandes quantités d'isobutène et d'alcool sont mesurés dès les basses températures, tant par *El Kadi et al.* (1995), dans le cas de l'ETBE (Fig. V-63), que par *Dagaut* (1998a) dans le cas du MTBE (Fig. V-66) et de l'ETBE (Fig. V-70). Les quantités formées de ces produits correspondent à peu près à la fraction d'éther consommé.

Comme nous l'avons vu, les réactions moléculaires d'élimination sont trop lentes pour expliquer la conversion observée.

Un mécanisme purement radicalaire est difficile à envisager. Tout d'abord, la formation des alcools ne peut pas s'expliquer par des métathèses des radicaux $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$ qui se décomposent trop rapidement dès les basses températures. *El Kadi et al.* montrent en outre que peu d'eau est formée et que la consommation d'oxygène est faible. Or la consommation du réactif à basse température a lieu principalement par métathèse avec le radical $\cdot\text{OH}$, qui forme de l'eau (Cf. §V-5). D'autre part, une conversion importante à cette température ne peut s'expliquer que par un mécanisme de basse température conduisant à la formation d'agents de branchement

dégénéré, dans lequel les additions d'oxygène provoquent une consommation importante de cette espèce.

Il serait donc nécessaire, pour expliquer les résultats expérimentaux, d'envisager des réactions supplémentaires. Des phénomènes catalytiques aux parois sont possibles. *Brocard et al.* (1987) ont mis en évidence l'importance des effets de paroi lors de la pyrolyse du MTBE en réacteur fermé. Des mécanismes catalytiques ne peuvent qu'être renforcés par la présence d'oxygène.

Mélanges avec le *n*-heptane

En mélange avec le *n*-heptane, les éthers réagissent selon les schémas décrits précédemment. Au dessus de 800 K, le MTBE et l'ETBE sont consommés par métathèse et les radicaux formés se décomposent pour former principalement de l'isobutène.

Comme l'iso-octane dans le cas des mélanges *n*-heptane/iso-octane, le MTBE et l'ETBE sont moins réactifs que l'hydrocarbure en métathèse, car ils possèdent en majorité des atomes d'hydrogène primaires peu réactifs. De 800 K à 1000 K environ, la conversion du *n*-heptane seul est donc plus importante que celle de l'éther. Pour les températures supérieures en revanche, la réaction de décomposition moléculaire devient la voie de consommation majoritaire des éthers dont la conversion dépasse celle de l'hydrocarbure.

A basse température, la réactivité des mélanges prédite par le modèle est très faible, bien inférieure à celle du mélange *n*-heptane/iso-octane de RON 50 (Fig. V-50 et V-51). La réactivité du MTBE et de l'ETBE est en effet inférieure à celle de l'iso-octane. Les cycles des états de transition lors de l'isomérisation des radicaux ROO• en •Q(OOH) sont en effet plus tendus, tandis que les décompositions par rupture d'une liaison C—O sont assez faciles et concurrencent les processus qui mènent à la formation d'agents de branchement dégénéré. Ceci explique la meilleure résistance à l'auto-inflammation de ces éthers par rapport à l'iso-octane, et leur indice d'octane supérieur à 100.

Comme pour les produits purs, les résultats expérimentaux sont mal reproduits en dessous de 800 K. La formation d'isobutène est ici encore importante dès les basses températures. Dans le cas des deux éthers, on observe en outre que leur conversion expérimentale est nettement supérieure à celle du *n*-heptane dans le domaine de température de 750 K à 800 K. Or, d'après les constantes de vitesses respectives, cet hydrocarbure est toujours plus réactif que les éthers par métathèse. On arrive donc à la même conclusion qu'un mécanisme purement radicalaire ne peut pas rendre compte des résultats observés. Il faut encore envisager des réactions catalytiques.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le système EXGAS est à l'heure actuelle en mesure de produire des modèles cinétiques complets de combustion des alcanes, linéaires ou branchés, et des éthers. Les modèles comportent un mécanisme réactionnel, des données cinétiques et thermodynamiques, et sont proposés, entre autres, sous le format nécessaire aux simulations à l'aide de la bibliothèque de programmes CHEMKIN II. Le mécanisme lui-même est composé de trois parties :

- une base de réactions C₀-C₂, pour les réactions des petites espèces, et éventuellement une seconde base C₃-C₆, qui regroupe les réactions des espèces insaturées, pour modéliser la formation des précurseurs des suies,
- un mécanisme primaire détaillé, dans lequel réagissent les réactifs et les radicaux formés à partir de ceux-ci sans passer par une nouvelle molécule,
- un mécanisme secondaire, dans lequel réagissent les molécules formées dans le mécanisme primaire ; les réactions sont ici globalisées pour représenter en une étape unique la dégradation de l'espèce considérée.

Le présent travail a porté dans un premier temps sur l'amélioration et l'extension des capacités du système. Les règles de génération, pour les différents types de réactions chimiques, ont été vérifiées et complétées, afin de reproduire les différents schémas cinétiques possibles des familles d'espèces étudiées. Il a fallu ensuite déterminer les données cinétiques génériques affectées aux réactions. Ces grandeurs sont calculées à partir de méthodes d'estimation ou de corrélations établies d'après les valeurs de la littérature.

La validation du système de génération a été menée en parallèle à son développement. La simulation de résultats expérimentaux à partir des modèles établis à l'aide d'EXGAS a été l'occasion de vérifier la validité des schémas réactionnels retenus et des valeurs numériques utilisées. Dans le cas où les données cinétiques de la littérature sont très incertaines, comme pour les processus d'oxydation, ou inexistantes, comme pour la formation des éthers cycliques dérivés du tétrahydropyrane, les simulations ont permis de choisir les valeurs les plus appropriées pour reproduire les différents résultats expérimentaux. A l'intérieur d'une même classe de réactions, en revanche, aucune valeur particulière n'a été ajustée, et les constantes de vitesses finalement retenues sont identiques dans tous les modèles présentés.

EXGAS, grâce aux choix offerts à l'utilisateur lors de la génération d'un modèle, présente les caractéristiques d'un système-expert. L'utilisateur active ou non chaque réaction générique proposée dans le menu. Des approximations sont possibles, comme les règles $\beta\mu$, qui permettent de réduire a priori les mécanismes selon les objectifs d'utilisation poursuivis. Selon le domaine de température, on peut ainsi définir des mécanismes de taille réduite, qui n'intègrent qu'une partie de l'ensemble des réactions possibles.

Les validations du système quant aux modèles de la combustion des alcanes ont porté sur le *n*-butane, le *n*-heptane et l'iso-octane, purs et en mélange, le *n*-octane et le *n*-décane. Des domaines variés de conditions expérimentales ont été modélisés, allant des basses aux hautes températures, pour des pressions et des richesses de mélange variables. Des réacteurs fermés ont été simulés, ainsi que des réacteurs parfaitement agités et pistons et qu'une machine à compression rapide. Les résultats issus des simulations reproduisent de manière satisfaisante les mesures expérimentales dans presque tous les cas.

L'étude la plus approfondie a porté sur le *n*-heptane et l'iso-octane, qui sont les molécules de référence des essences. Des mécanismes de plus grande taille ont été abordés pour modéliser le *n*-octane et le *n*-décane. L'analyse des modèles a permis d'étudier les voies réactionnelles des différentes espèces en fonction de la température, et les produits qui sont formés selon les conditions expérimentales. Les paramètres les plus sensibles des modèles, et les réactions qui déterminent le comportement global du système chimique étudié, ont pu être déterminés. Enfin, par comparaison entre les espèces étudiées, des explications ont été proposées pour rendre compte des différences de comportement des molécules, notamment face à l'auto-inflammation. La plus ou moins grande facilité de l'isomérisation des radicaux peroxy, et la proportion d'atomes d'hydrogène primaires, moins réactifs en métathèse, semble être à la base de la différence de réactivité entre le *n*-heptane et l'iso-octane dans la région des flammes froides.

La validité des modèles de combustion des éthers a été vérifiée en simulant la combustion du MTBE, de l'ETBE et de leurs mélanges avec le *n*-heptane. La bonne qualité des résultats au-dessus de 800 K contraste avec la difficulté à reproduire certaines expériences menées dans la région du coefficient négatif de température, pour laquelle nos modèles sous-estiment la réactivité des éthers. Les résultats expérimentaux semblent cependant difficiles à expliquer selon un mécanisme radicalaire de basse température. Des phénomènes catalytiques importants seraient à envisager.

Les résultats présentés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications dans des revues internationales et des actes de colloques internationaux. La liste en est donnée à la suite de ce chapitre.

★ ★

★

Un des points les plus discutables du générateur est le mécanisme secondaire qui ne donne qu'une représentation grossière de la consommation des molécules primaires. Pour une espèce donnée, toutes les voies de consommation ne sont pas représentées, mais seulement celles qui semblent les plus probables. Selon la température utilisée, la voie retenue peut ne plus être la plus importante.

Les réactions du mécanisme secondaire sont écrites, pour la plupart, en considérant une dégradation de la molécule jusqu'à donner des petites espèces comprises dans la base C_0 - C_2 . Ce choix est valable seulement à haute température. Pour des températures plus basses, en dessous du CNT par exemple, le squelette carboné des espèces se dégrade difficilement. Ceci provoque une surestimation importante de l'éthylène par l'ensemble de nos modèles en dessous de 750 K, au détriment des alcènes de taille supérieure.

La constante de vitesse d'une réaction secondaire est celle du premier processus élémentaire mis en jeu dans la réaction globalisée ; ceci est en général valable à haute température. Pour les basses températures, les processus suivants peuvent être les étapes limitantes de la réaction. En outre, les constantes de vitesse sont des valeurs moyennes appliquées à l'ensemble des espèces qui réagissent selon une réaction donnée, et ne tiennent pas compte des différences de réactivité dues à la structure et à la taille des molécules.

Les résultats des simulations montrent cependant que le traitement du mécanisme secondaire, s'il n'est pas vraiment satisfaisant d'un strict point de vue cinétique, permet de représenter la consommation des produits primaires de la combustion de manière convenable. En revanche, il est certain que les produits d'ordre supérieur dans le mécanisme sont mal représentés. En outre, le mécanisme secondaire a peu d'effet cinétique au niveau de la réaction de combustion globale. C'est avant tout le mécanisme primaire et la base C_0 - C_2 qui comportent les processus sensibles de la réaction.

Une critique plus générale peut être faite aux modèles produits par EXGAS et à l'ensemble des mécanismes détaillés. L'incertitude importante qui entache tant les grandeurs cinétiques que thermodynamiques nécessaires à de tels modèles permet-elle d'accorder une valeur aux résultats obtenus? Cette question est particulièrement aiguë à basse température, dans la zone des flammes froides, où les systèmes chimiques sont très sensibles. Une incertitude de 1 kcal.mol⁻¹ sur une énergie d'activation représente à 600 K plus d'un facteur deux sur la vitesse du processus. La difficulté devant laquelle nous nous sommes trouvés pour rendre compte des résultats obtenus pour l'oxydation du *n*-butane en machine à compression rapide illustre ces problèmes (Cf. §V.2.4).

Ces limitations ne remettent cependant pas en cause l'intérêt des modèles détaillés. Si les simulations ne donnent pas toujours des résultats quantitativement exacts, les ordres de grandeurs et le comportement qualitatif sont respectés. Le fait qu'aucun paramètre n'ait été l'objet d'ajustement démontre une résistance importante des modèles testés sur de vastes plages de conditions.

Une dernière critique tient à ce qui fait l'intérêt des modèles cinétiques détaillés. La précision de la description mécanistique induit une hypertrophie des modèles qui contiennent des

centaines d'espèces et des milliers de réactions pour certains d'entre eux. Les temps de calcul nécessaires sont importants pour résoudre les systèmes d'équations numériques, et ne permettent de représenter que des réacteurs simples et des résultats expérimentaux de laboratoire. Le couplage avec des codes de dynamique des fluides est impossible, et l'usage de tels modèles reste assez limité sans une réduction ultérieure drastique de la taille des mécanismes.

Malgré les limites évoquées, les modèles détaillés sont indispensables si nous voulons reproduire exactement les processus chimiques des réactions de combustion. Les mécanismes produits par EXGAS ont permis de rechercher des relations entre les caractéristiques chimiques des espèces et leur comportement macroscopique, en particulier pour la résistance à l'auto-inflammation, paramètre déterminant de la qualité des essences et des gazoles.

Grâce à ces modèles, nous sommes en mesure d'évaluer de manière satisfaisante les différents produits de réaction, tant par familles chimiques — alcènes, éthers, aldéhydes par exemple — que pour des molécules particulières. Les polluants spécifiques sont notamment représentés, comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le butadiène et le benzène grâce à la base C₃-C₆.

EXGAS présente, par rapport à des modèles écrits manuellement, l'avantage pratique de fournir des modèles complets, dont l'exhaustivité par rapport aux règles de génération est assurée, et suffisants pour effectuer une simulation. L'utilisateur peut, en outre, obtenir un modèle de combustion pour tout alcane et éther, ou mélange de ces espèces.

Le caractère de système-expert d'EXGAS laisse la maîtrise de la conception du modèle à l'utilisateur, qui choisit ou non d'intégrer certains types de réactions à son modèle selon les hypothèses cinétiques qui lui sont proposées. Les modèles écrits automatiquement sont ainsi « transparents » et permettent des analyses ultérieures plus faciles.

Un dernier point qui avantage EXGAS par rapport à la construction manuelle des mécanismes est de permettre une « maintenance » des modèles. L'amélioration des mécanismes est possible en ajoutant, si cela est jugé nécessaire, de nouvelles réactions génériques au système. De même, les types de réactions existants peuvent être aisément modifiés. Plus encore, la correction et la mise à jour des données cinétiques utilisées peut se faire simplement en remplaçant les données dans quelques fichiers du système et intégrer ainsi les progrès réalisés dans l'estimation des constantes cinétiques.

★ ★

★

L'état d'avancement auquel est parvenu le système EXGAS suggère de nombreux développements. Un premier objectif est la représentation de la combustions des carburants, à partir de leurs différents constituants. Capables de produire des modèles pour simuler les réactions des paraffines, des isoparaffines et des éthers, le système devra pouvoir écrire des mécanismes détaillés de combustion des alcènes, des naphènes et des aromatiques. Ces familles chimiques sont représentées en grandes quantités dans les essences, et également dans les gazoles pour les deux dernières d'entre elles. Les naphènes et les aromatiques polycycliques, ainsi que les naphéno-aromatiques sont également des composés importants des gazoles. L'extension de la base de réaction des espèces insaturées doit permettre, en outre, de modéliser la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

La difficulté de mise au point des modèles sera plus grande que pour les espèces traitées jusqu'ici. Les composés appartenant aux familles citées ci-dessus ont été moins étudiés que les alcanes, tant expérimentalement qu'en modélisation. Le développement des modèles passe donc également par de nouvelles études expérimentales sur le comportement de certaines molécules en combustion comme sur la mesure de constantes de vitesse des processus élémentaires.

Le traitement par des mécanismes détaillés de nouvelles espèces sera enfin un moyen d'améliorer le mécanisme secondaire, en ne recourant plus, pour des molécules comme les alcènes par exemple, à des réactions écrites globalement a priori.

Un développement indispensable à notre système est la mise au point de moyens de réduction des mécanismes. Des travaux sont en cours sur ce thème au laboratoire, sous l'angle de techniques chimiques de simplification et de globalisation des mécanismes, désignées sous le nom de « lumping » (Fournet *et al.*, 1998b). D'une manière voisine de celle utilisée par l'équipe de Milan, une première approche consiste à globaliser les intermédiaires réactionnels du mécanisme primaire, de la même façon que cela est fait pour les molécules. Les radicaux libres isomères et qui possèdent les mêmes fonctions chimiques sont regroupés en une espèce unique (Ranzi *et al.*, 1995b, Bounaceur *et al.*, 1996). Les réactions qui consommaient les différents isomères selon des voies parallèles sont alors identiques, et sont regroupées en une réaction unique. La constante de vitesse est la somme des constantes individuelles pondérées par la fraction de chaque isomère parmi l'ensemble des isomères concernés. La globalisation est effectuée automatiquement à partir du mécanisme détaillé, sans utiliser de résultats de simulation. Afin de déterminer les concentrations relatives des radicaux libres entre eux à une température donnée, un calcul est fait en supposant le système en état quasi-stationnaire. Les concentrations relatives des radicaux sont calculées avec l'hypothèse que tous les radicaux primaires proviennent des radicaux alkyles formés par métathèse. A partir de ces valeurs, les constantes de vitesse pondérées des processus sont calculées. Dans le cas du *n*-heptane, cette méthode permet de réduire le nombre d'espèces du mécanisme primaire d'un facteur 6, et le nombre de réactions d'un facteur 10. Le calcul des

constantes de vitesse pondérées en fonction de la température, et non plus à une température donnée, ainsi que l'extension de la méthode à des mélanges de réactifs, sont en développement.

D'autres méthodes de réduction mathématiques des mécanismes cinétiques sont également envisageables. Diverses méthodes basées sur l'analyse des différences d'échelles de temps des réactions chimiques et l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire permettent de réduire le nombre de variables, et ont été recensées par *Tomlin et al.* (1997). Une autre approche consiste à établir à l'aide de modèles détaillés une cartographie des simulations en fonction des différentes variables des modèles (température, pression, richesse...). Les résultats numériques sont ensuite corrélés à l'aide de relations mathématiques simples qui peuvent être couplées à des modèles de simulation d'écoulement (*Turányi*, 1995).

Les modèles détaillés permettent de relier les caractéristiques chimiques des espèces à leur comportement. Au-delà des analyses qualitatives qui ont été menées ici, il serait intéressant de tenter de mettre au point des corrélations prédictives entre un paramètre chimique et une grandeur macroscopique, comme le RON en particulier. Si diverses tentatives ont déjà été menées, sans véritablement aboutir, pour lier la structure chimique des espèces à leur indice d'octane, les modèles produits par EXGAS peuvent permettre d'utiliser des grandeurs différentes, issues par exemple de résultats de simulation comme des proportions de produits formés sous certaines conditions. De la même manière, des corrélations peuvent peut-être s'établir entre une espèce chimique, ou un mélange d'espèces, des conditions réactionnelles et des quantités de polluants émises.

Publications issues des travaux présentés

CÔME G.M., WARTH V., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI G. (1997)

Computer aided design of gas-phase oxidation mechanism : Application to the modelling of normal-heptane and iso-octane oxidation.

26th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p.755.

GLAUDE P.A., WARTH V., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., CÔME G.M., SCACCHI G. (1997).

Modelling of normal-heptane and iso-octane gas-phase oxidation at low temperature by using computer aided designed mechanisms.

Bull. Soc. Chim. Belg., 106, 343.

WARTH V., STEF N., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI G., CÔME G.M. (1998).

Computed aided design of gas-phase oxidation mechanisms : Application to the modelling of normal-butane oxidation.

Combust. Flame, 114, 81.

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. Kin., 30, 949.

Conférences internationales

FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., GLAUDE P.A., WARTH V., SCACCHI G., CÔME G.M. (1998).

Automatic generation of chemical kinetic schema for the combustion of hydrocarbons in engines.

Communication orale au " *International Conference on Contribution of Cognition to Modelling, CCM'98*", LYON (FRANCE), 6-8 juin 1998, article 9.18 des Actes.

BATTIN-LECLERC F., GLAUDE P.A., WARTH V., FOURNET R., SCACCHI G., CÔME G.M. (1998).

Computer aided tools for modelling the chemical phenomena in engines.

Communication orale au " *13th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA'98*", PRAGUE (REP. TCHEQUE), 23-28 juillet 1998.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFFLECK W.S., FISH A. (1968).
Knock : flame acceleration or spontaneous ignition?
Combust. Flame 12, 243.
- ALLARA L.R., SHAW R. (1980).
A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 9, n°3, 523.
- 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. Kin., 18, 555.
- AXELSON E.I., BREZINSKY K., DRYER F.L., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1986).
Chemical kinetic modeling of the oxidation of large alkane fuels : n-octane and iso-octane.
21st Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 783.
- BALDWIN R.R., BENNET J.P., WALKER R.W. (1980).
Addition of n-pentane to slowly reacting mixtures of hydrogen + oxygen at 480°C.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 76, 1075.
- BALDWIN R.R., WALKER R.W. (1981).
Elementary reactions in the oxidation of alkenes.
18th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 819.
- BALDWIN R.R., HISHAM M.W., WALKER R.W. (1982).
Arrhenius parameters of elementary reactions involved in the oxidation of neopentane.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 78, 1615.
- BALDWIN R.R., KEEN A., WALKER R.W. (1984).
Studies of the decomposition of oxirane and its addition to slowly reacting mixtures of hydrogen and oxygen at 480°C.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 80, 435.
- 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.
- BALÈS-GUÉRET C., CATHONNET M., BOETTNER J.C., GAILLARD F. (1992).
Experimental study and kinetic modelling of higher hydrocarbons oxidation in a jet-stirred flow reactor.
Energie & Fuel 6, 189-194.
- BARBÉ P., BATTIN-LECLERC F., CÔME G.M. (1995).
Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573K.
J. Chim. Phys., 92, 1666.

- BARONNET F., HALSTEAD M.P., PROTHERO A., QUINN C.P. (1972).
Un modèle mathématique de flammes froides de propane.
C. R. Acad. Sc. Paris, 275, C17.
- BATTIN F., SCACCHI G., BARONNET F. (1991).
Gas-phase oxidation of 1,4-dioxane.
Int. J. Chem. Kin., 23, 861.
- BATTIN-LECLERC F. (1991).
Réactions du 1,4-dioxane gazeux en présence d'oxygène ou de chlore.
Thèse de l'INPL, Nancy.
- BAUGÉ J.C. (1998).
Etude de l'oxydation de composés insaturés en réacteurs 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.D., JUST T., KERR J.A., MURRELS T.P., PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W., WARNATZ J. (1994).
Summary table of evaluated kinetic data for combustion modelling : Supplement 1.
Combust. Flame, 98, 59.
- BECHTEL J.H., BLINT R.J., DASCH C.J., WEINBERGER D.A. (1981).
Atmospheric pressure premixed hydrocarbon-air flames : theory and experiment.
Combust. Flame, 42, 197.
- BENSON S.W. (1976).
Thermochemical kinetics, 2nd ed., John Wiley, New-York.
- BENSON S.W., NANGIA P.S. (1979).
Some unresolved problems in oxidation and combustion.
Accounts of Chemical Research, 12 (7), 223.
- BENSON S.W. (1986).
Combustion, a chemical and kinetic view.
21st Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 703.
- BLOCH-MICHEL V. (1995).
Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.
- BLUROCK E.S. (1995).
Reaction : system for modeling chemical reactions.
J. Chem. Inf. Comput. Sci., 35, 607.

- BORISOV A.A., DRAGALOVA E.V., ZAMANSKII V.M., LISYANSKII V.V., SKACHKOV G.I. (1982).
Kinetics and mechanism of methane self-ignition.
Khim. Fizika, 4, 536.
- BOUNACEUR R., WARTH V., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI G., CÔME G.M., FARAVELLI T., RANZI E. (1996).
Chemical lumping of mechanisms generated by computer. Application to the modelling of normal butane oxidation.
J. Chem. Phys., 93, 1472.
- BOWMAN C.T. (1970).
An experimental and analytical investigation of the high-temperature oxidation mechanisms of hydrocarbon fuels.
Comb. Sci. Tech., 2, 161.
- BOWMAN C.T., HANSON R.K., DAVIDSON D.F., GARDINER W.C., LISSIANSKI V., SMITH G.P., GOLDEN D.M., FRENKLACH M., GOLDENBERG M. (1998).
GRI-Mech 2.11
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- BRADLEY D., KALGHATGI G.T., MORLEY C., SNOWDON P., YEO J. (1994).
CARS temperature measurements and the cyclic dispersion of knock in spark ignition engines.
25th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 125.
- BRADLEY D., MORLEY C. (1997).
Autoignition in spark-ignited engines in « Comprehensive chemical kinetics », vol.35, low-temperature combustion and auto-ignition, p.661 (M.J. Pilling ed.), Elsevier, Amsterdam.
- BROADBELT L.J., STARK S.M., KLEIN M.T. (1994a).
Computer generated pyrolysis modeling : on-the-fly generation of species, reactions, and rates.
Ind. Eng. Chem. Res., 33, 790.
- BROADBELT L.J., STARK S.M., KLEIN M.T. (1994b).
Computer generated reaction network : on-the-fly generation of species properties using computational quantum chemistry.
Chem. Eng. Sci., 49, 4991.
- BROADBELT L.J., STARK S.M., KLEIN M.T. (1995).
Termination of computer-generated reaction mechanisms : species rank-based convergence criterion.
Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2566.

- BROADBELT L.J., STARK S.M., KLEIN M.T. (1996).
Computer generated reaction modeling : decomposition and encoding algorithms for determining species uniqueness.
Comput. Chem. Eng., 20, 113.
- BROCARD J.C., BARONNET F., O'NEAL H.E. (1983).
Chemical kinetics of the oxidation of MTBE.
Combust. Flame, 52, 25.
- BROCARD J.C., BARONNET F. (1987).
Effets de parois dans la pyrolyse du MTBE.
J. Chim. Phys., 84, 19.
- CALLAHAN C.V., HELD T.J., DRYER F.L., MINETTI R., RIBAUCCOUR M., SOCHET L.R., FARAVELLI T., GAFFURI P., RANZI E. (1996).
Experimental data and kinetic modeling of primary reference fuel mixtures.
26th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 739.
- CATHONNET M., BOETTNER J.C., JAMES H. (1981).
Experimental study and numerical modeling of high temperature oxidation of propane and n-butane.
18th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 903.
- CAVANAGH J., COX R.A. (1990).
Computer modeling of cool flames and ignition of acetaldehyde.
Combust. Flame, 82, 15.
- CHAKIR A., CATHONNET M., BOETTNER J.C., GAILLARD F. (1988).
Kinetic study of 1-butene oxidation in a jet-stirred reactor.
22^d Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 873.
- CHAKIR A., CATHONNET M., BOETTNER J.C., GAILLARD F. (1989).
Kinetic study of n-butane oxidation.
Comb. Sci. Tech., 45, 207.
- CHAKIR A., BELLIMAM M., BOETTNER J.C., CATHONNET M. (1991).
Kinetic study of n-pentane oxidation.
Comb. Sci. Tech., 77, 239.
- CHAKIR A., BELLIMAM M., BOETTNER J.C., CATHONNET M. (1992).
Kinetic study of n-heptane oxidation.
Int. J. Chem. Kin., 24, 285.

- CHEVALIER C., WARNATZ J., MELENK H. (1990).
Automatic generation of reaction mechanisms for the description of the oxidation of higher hydrocarbons.
Bes. Buns. Phys. Chem., 94, 1362.
- CHEVALIER C., PITZ W.J., WARNATZ J., WESTBROOK C.K., MELENK H. (1992).
Hydrocarbon ignition : automatic generation of reaction mechanisms and applications to modeling of engine knock.
24th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 93.
- CHINNICK S.J. (1987).
Computer based elucidation of reaction mechanisms.
Thèse de l'Université de Leeds.
- CHOO K.Y., BENSON S.W. (1981).
Arrhenius parameters for the alkoxy radical decomposition reactions.
Int. J. Chem. Kin., 13, 833.
- CIESKI H.K., ADOMEIT G. (1993).
Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions.
Combust. Flame, 93, 421.
- CLYMANS P.J., FROMENT G.F. (1984).
Computer-generation of reaction paths and rate equations in the thermal cracking of normal and branched paraffins.
Comp. Chem. Eng., 8, 137.
- COATS C.M., WILLIAMS A. (1979).
Investigation of the ignition and combustion of n-heptane-oxygen mixtures.
17th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 611.
- COHEN N. (1991).
Are reaction rate coefficients additive? Revised transition state theory calculations for OH + alkanes reactions.
Int. J. Chem. Kin., 23, 397.
- CÔME G.M., MULLER C., CUNIN P.Y., GRIFFITHS M. (1984).
A linear chemical notation.
Comp. Chem., 8, 233.
- COHEN N., WESTBERG K.R. (1991).
Chemical kinetic data sheets for high-temperature reactions. Part II.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, n°6, 1211.

- CORRE C., DRYER F.L., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1992).
Two-stage n-butane flame : a comparison between experimental measurements and modeling results.
24th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 843.
- COOKE D.F., WILLIAMS A. (1971).
Shock-tube studies of the ignition and combustion of ethane and slightly rich methane mixtures with oxygen.
13th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 757.
- COX R.A., COLE J.A. (1985).
Chemical aspects of autoignition of hydrocarbon-air mixtures.
Combust. Flame, 60, 109.
- COX R.A. (1989).
Energy, kinetics and mechanisms of elementary chemical process of importance in combustion.
Rapport final, contrat européen N° EN3E-0096(2).UK(H).
- CURRAN H.J., DUNPHY M.P., SIMMIE J.M., WESTBROOK C.K., PITZ W.J. (1992).
Shock-tube ignition of ethanol, isobutene and MTBE : experience and modelling.
24th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 769.
- CURRAN H.J., GAFFURI P., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1998).
A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation.
Combust. Flame, 114, 149.
- CVETAVONIC R.J. (1987).
Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen O(³P) with unsaturated hydrocarbons.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 16, 261.
- D'ANNA A., MERCOGLIANO R., BARBELLA R., CIAROLO A. (1992).
Low temperature oxidation chemistry of iso-octane under high pressure conditions.
Comb. Sci. Tech., 83, 217.
- DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1988a).
Kinetic modeling of ethylene oxidation.
Combust. Flame, 71, 295.
- DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1988b).
Experimental study and kinetic modeling of propene oxidation in a jet-stirred flow reactor.
J. Chim. Phys., 92, 661.
- DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1991).
Kinetics of ethane oxidation.
Int. J. Chem. Kin., 23, 437.

- DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1992).
Kinetic modelling of propane oxidation and pyrolysis.
Int. J. Chem. Kin., 24, 813.
- DAGAUT P., TAN Y., REVEL J., BOETTNER J.C., CATHONNET M. (1992b).
Kinetics of premixed laminar one-dimensional freely propagating flames.
J. Chim. Phys., 89, 1373.
- DAGAUT P., REUILLON M., BOETTNER J.C., CATHONNET M. (1994a).
Kerosene combustion at pressure up to 40 atm : experimental study and detailed chemical kinetic modeling.
25th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 919.
- DAGAUT P., REUILLON M., CATHONNET M. (1994b).
High pressure oxidation of liquid fuel from low to high temperature. 1. n-heptane and isooctane.
Comb. Sci. Tech., 95, 233.
- DAGAUT P., REUILLON M., CATHONNET M. (1994c).
High pressure oxidation of liquid fuel from low to high temperature. 2. Mixtures of n-heptane and isooctane.
Comb. Sci. Tech., 103, 315.
- DAGAUT P., REUILLON M., CATHONNET M. (1994d).
High pressure oxidation of liquid fuel from low to high temperature. 3. n-decane.
Comb. Sci. Tech., 103, 349.
- DAGAUT P., REUILLON M., CATHONNET M. (1995).
Experimental study of the oxidation of n-heptane in a jet stirred reactor from low to high temperature and pressure up to 40 atm.
Combust. Flame, 101, 132.
- DAGAUT P., KOCH R., CATHONNET M. (1997).
The oxidation of n-heptane in the presence of oxygenated octane improvers : MTBE and ETBE.
Comb. Sci. Tech. 122, 345.
- DAGAUT P. (1998a).
Etude expérimentale de l'oxydation du MTBE et de l'ETBE.
Communication personnelle.
- DAGAUT P., DALY M., SIMMIE J.M., CATHONNET M. (1998b).
The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (550-1600K) : Experiments and kinetic modeling.
27th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, à paraître.

- DEAN A. M., WESTMORELAND P. R. (1987).
Bimolecular QRRK analyses of methyl radical reactions.
Int. J. Chem. Kinet., 19, 207.
- DENTE M., RANZI E. (1983).
Mathematical modeling of hydrocarbon pyrolysis reactions in « *Pyrolysis : theory and industrial practice* », p. 133, édité par L.F. Albright, B.L. Crynes et W.H. Corcoran, Academic Press, New York.
- DI MAIO F.P., LIGNOLA P.G. (1992).
KING, A Kinetic Network Generator.
Chem. Eng. Sci., 47, 2713.
- DOUTÉ C. (1995).
Cinétique de combustion d'hydrocarbures lourds. Etude expérimentale et modélisation de la structure de flamme du n-heptane et de l'iso-octane.
Thèse de l'université d'Orléans.
- DRYER F.L., BREZINSKY K. (1986).
A flow reactor study of the oxydation of n-octane and iso-octane.
Comb. Sci. Tech., 45, 199.
- DUNPHY M.P., SIMMIE J.M. (1989).
High-temperature oxidation of methyl ter-butyl ether.
Comb. Sci. Tech., 66, 157.
- DUNPHY M.P., SIMMIE J.M. (1991).
Combustion of methyl tert-butyl ether. Part I : Ignition in shock waves.
Combust. Flame, 85, 489.
- DURAN R. P., AMOREBIETA V. T., COLUSSI A. J. (1989).
Lack of kinetic hydrogen isotope effect in acetylene pyrolysis.
Int. J. Chem. Kinet., 21, 847.
- EDELMAN R.B, FORTUNE O.F. (1969).
A quasi-global chemical kinetic model for the finite rate combustion of hydrocarbone fuels with application to turbulent burning and mixing in hypersonic engines and nozzles.
AIAA 7th Aerosp. Sci. Meeting, AIAA paper n°69-86.
- EL KADI B., BARONNET F. (1995).
Study of the oxidation of unsymmetrical ethers (ETBE, TAME) and tentative interpretation of their high octane numbers.
J. Chim. Phys., 92, 706.

- EMANUEL N.M., GÁL D. (1986).
Modelling of oxidation process
Akadémiai Kiadó, Budapest.
- FAHR A., STEIN S. E. (1988).
Reaction of vinyl and phenyl radicals with ethyne, ethene and benzene.
22^d Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 1023.
- FALCONER W.E., SUNDER W.A. (1971).
Orientation of addition of hydrogen atoms to propylene, butene-1 and isobutene.
Int. J. Chem. Kinet., 3, 395.
- FISH A. (1968a).
The cool flames of hydrocarbons.
Angew. Chem. Internat. Edit., 7, n°1,45.
- FISH A. (1968b).
Oxydation of organic compounds, vol. 2, Advances in Chemistry Series, 76, 69.
- FRANK P. (1986).
Kinetics of the oxidation of methanol by ground-state atomic oxygen.
Proc. Int. Symp. Rarefield Gas Dyn., 2, 422.
- FRENKLACH M., WANG H., GOLDENBERG M., SMITH G.P., GOLDEN D.M.,
BOWMAN C.T., HANSON R.K., GARDINER W.C., LISSIANSKI V. (1995).
GRI-Mech - An optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion.
Report No. GRI-95/0058.
- FRENKLACH M., WANG H., YU C.-L., GOLDENBERG M., BOWMAN C.T.,
HANSON R.K., DAVIDSON D.F., CHANG E.J., SMITH G.P., GOLDEN D.M.,
GARDINER W.C., LISSIANSKI V. (1998)
GRI-Mech 1.2
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- FOURNET R., BAUGÉ J.C., BATTIN-LECLERC F. (1998a)
Experimental and modelling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene.
Soumis à Int. J. Chem. Kinet.
- FOURNET R., WARTH V. (1998b).
Réduction des mécanismes détaillés d'oxydation par regroupement d'espèces.
Communication personnelle.
- GARDINER W.C. (1995).
Combustion Chemistry, Springer-Verlag, New-York.

- GILL R.J., JOHNSON W.D., ATKINSON G.H. (1981).
The formation and decay mechanisms of HCO in the photodissociation of gas phase acetaldehyde.
Chem. Phys., 58, 29.
- GOLDANIGA A., FARAVELLI T., RANZI E., DAGAUT P., CATHONNET M. (1998).
The oxidation of oxygenated octane improvers : MTBE, ETBE, DIPE and TAME.
27th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, à paraître.
- GOLDFINGER P., LETORT M., NICLAUSE M. (1948).
Volume Commémoratif Victor Henri : Contribution à l'Etude de la Structure Moléculaire,
Desoer, p. 283.
- GRAY B.F., YANG C.H. (1965).
On the unification of the thermal and chain theories of explosion limits.
J. Phys. Chem., 1139, 2747.
- GRAY J.A., WESTBROOK C.K. (1994).
High-temperature ignition of propane with MTBE as an additive : shock-tube experiments and modeling.
Int. J. Chem. Kin., 26, 757.
- GRIFFITHS J.F., JIAO Q., SCHEIBER M., MEYER J., KNOCHÉ F. (1992).
Development of thermokinetic models for autoignition in a CFD code : experimental validation and application of the results to rapid compression studies.
23th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 1809.
- GRIFFITHS J.F. (1993).
Kinetic fundamentals of alkane autoignition at low temperature.
Combust. Flame, 93, 202.
- GRIFFITHS J.F., HUGHES K.J., SCHEIBER M., POPPE C. (1994).
A unified approach to the reduced kinetic modeling of alkane combustion.
Combust. Flame, 99, 533.
- GRIFFITHS J.F. (1995).
Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems.
Prog. Energy Combust. Sci., 21, 25.
- GRIFFITHS J.F., MOHAMED C. (1997).
Experimental and numerical studies of oxidation chemistry and spontaneous ignition phenomena in Comprehensive chemical kinetics, vol.35, low-temperature combustion and auto-ignition, p.545 (M.J. Pilling ed.), Elsevier, Amsterdam.

- GUÉRET C., CATHONNET M., BOETTNER J.C., GAILLARD F. (1990).
Experimental study and modeling of kerosene oxidation in a jet stirred flow reactor.
23rd Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 211.
- GUIBET J.-C. (1997).
Carburants et moteurs, TECHNIP, Paris.
- GULATI S.K., WALKER R.W. (1988).
Arrhenius parameters for the reaction $i\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2$.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 84(4), 401.
- HALSTEADT M.P., KIRSCH L.J., PROTHERO A., QUINN C.P. (1975).
A mathematical model for hydrocarbon autoignition at high pressure.
Proc. R. Soc. Lond., A. 346, 515.
- HAUTMAN D.J., DRYER F.L., SCHUG K.P., GLASSMAN I. (1981).
A multiple-step overall kinetic mechanism for the oxidation of hydrocarbon.
Comb. Sci. Tech., 25, 219.
- HAUX L., CUNIN P.Y., GRIFFITHS M., CÔME G.M. (1985).
Construction automatique d'un mécanisme de réaction radicalaire. I - Principe.
J. Chim. Phys, 82, 1027.
- HAUX L., CUNIN P.Y., GRIFFITHS M., CÔME G.M. (1988).
Construction automatique d'un mécanisme de réaction radicalaire. II - Algorithme général.
J. Chim. Phys, 85, 737.
- HIDAKA Y., NAKAMURA T., MIYAUCHI A., SHIRAITSI T., KAWANO H. (1996).
Shock tube and modeling study of 1,3-butadiene pyrolysis.
Int. J. Chem. Kinet., 28, 137.
- HILLEWAERT L.P., DIERRICKX J.L., FROMENT G.F. (1988).
Computer generation of reaction schemes and rate equations for thermal cracking.
AIChE J., 34, 17.
- HOHLEIN G., FREEMAN G.R. (1970).
Radiation-sensitized pyrolysis of diethyl ether. Free radical rate parameters.
J. Am. Chem. Soc., 92, 6118.
- HOWARD J.A., INGOLD K.U. (1969).
Absolute rate constants for hydrocarbon oxidation. XVII. The oxidation of some cyclic ethers.
Can. J. Chem., 47, 3809.
- HU H., KECK J.C. (1987).
Autoignition of adiabatically compressed combustible gas mixtures.
SAE Technical Paper 872210, SAE Trans. 96.

JANAF Thermochemical Tables. US National Bureau of Standards publications NRSDDS-NBS, 37 and supplements (D.R. Stull and H. Prophet Eds).

JONES W.P., LINDSTEDT R.P. (1988).
Global reaction schemes for hydrocarbon combustion.
Combust. Flame, 73, 233.

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.

KIEFER J.H., SHAW J.N. (1987).
Unimolecular dissociation of cyclohexane at extremely high temperatures : behavior of the energy-transfer collision efficiency.
J. Phys. Chem., 91, 3024.

KNOLL H., RICHTER G., SCHLIEBS R. (1980).
On the gas-phase free radical displacement reaction $CH_3 + CD_3COCD_3 \rightarrow CD_3 + CH_3COCD_3$.
Int. J. Chem. Kinet., 12, 623.

KNOX J.H. (1967).
in *Photochemistry and reaction kinetics*, p. 250 (Ashmore P.G., Sugden T.M. et Dainton F.S. ed.), Cambridge University Press, Cambridge.

KLEMM R.B., SUTHERLAND J.W., WICKRAMAARATCHI M.A., YARWOOD G. (1990)
Flash photolysis-shock tube kinetic study of the reaction of $O(^3P)$ with ethylene : $1052 K \leq T \leq 2284 K$.
J. Phys.Chem., 94, 3354.

KOERT D., PITZ W.J., BOZZELLI J.W., CERNANSKY N.P. (1996).
Chemical kinetic modeling of high pressure propane oxidation and comparison with experimental results.
26th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 633.

KOJIMA S. (1994).
Detailed modeling of n-butane autoignition chemistry.
Combust. Flame, 99, 87.

KONNOV A. (1997).
Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.3.
<http://homepage.vub.ac.be/~akonnov/>

LAILDLER K.J. (1987).
Chemical kinetics, 3rd ed., Harper & Row, New York, p. 311.

- LEE L.R., MORLEY C. (1994).
Chemical modelling of hydrocarbon exhaust emissions.
SAE Paper No. 941958.
- LEUNG K.M., LINDSTEDT R.P. (1994).
Detailed kinetic modeling of C₁-C₃ alkane diffusion flames.
Combust. Flame, 102, 129.
- LIGHTFOOT P.D. (1992).
Organic peroxy radicals : kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry.
Atmospheric chemistry, 26A, n°10, 1805.
- LIGNOLA P.G., DI MAIO F.P., MARZOCHELLA A., MERCOGLIANO R., REVERCHON E. (1988).
JSFR combustion process of n-heptane and isooctane.
22nd Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 1625.
- LINSTEDT R.P., SKEVIS G. (1994).
Detailed kinetic modelling of premixed benzene flame.
Combust. Flame, 99, 551.
- LINSTEDT R.P., MAURICE L.Q. (1995).
Detailed kinetic modelling of n-heptane combustion.
Comb. Sci. Tech., 107, 317.
- LINSTEDT R.P., SKEVIS G. (1996).
Benzene formation chemistry in premixed 1,3-butadiene flames.
26th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 703.
- MILLER J.A., KEE R.J., WESTBROOK C.K. (1990).
Chemical kinetics and combustion modeling.
Annu. Rev. Phys. Chem., 41, 345.
- MILLER J.A., MELIUS C.F. (1992).
Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels.
Combust. Flame, 91, 21.
- MINETTI R., RIBAUOUR R., CARLIER M., FITTSCHEN C., SOCHET L.R. (1994).
Experimental and modeling study of oxidation and autoignition of butane at high pressure.
Combust. Flame, 96, 201.
- MINETTI R., CARLIER M., RIBAUOUR R., THERSSEN E., SOCHET L.R. (1995).
A rapid compression machine investigation of oxidation and auto-ignition of n-heptane: measurements and modeling.
Combust. Flame, 102, 298.

- MINETTI R., CARLIER M., RIBAUCCOUR R., THERSSEN E., SOCHET L.R. (1996a).
Comparison of oxidation and autoignition of the two primary reference fuels by rapid compression.
26th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 747.
- MINETTI R., RIBAUCCOUR R., CARLIER M., SOCHET L.R. (1996b).
Auto-ignition delays of a series of linear and branched chain alkanes in the intermediaire range of temperature.
Comb. Sci. Tech., 113, 179.
- MORLEY C. (1993)
Automatic analysis of the mechanism for the auto-ignition of alkanes and ethers; correlation with octane number.
Poster présenté à l'Anglo-German Combusion Symposium, Queen's College, Cambridge, p. 548 des Actes.
- MULLER C., MICHEL V., SCACCHI G., CÔME G.M. (1995).
THERGAS : a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase.
J. Chim. Phys., 92, 1154.
- MÜLLER U.C., PETERS N., LIÑAN A. (1992).
Global kinetics for n-heptane ignition at high pressure.
24th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 777.
- NEHSE M., WARNATZ J., CHEVALIER C. (1996).
Kinetic modeling of the oxidation of large aliphatic hydrocarbons.
26th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 773.
- NEMES I., VIDÓCZY T., BOTAR L., GÀL D. (1977a).
A possible construction of a complex chemical reaction network. I. Definition and procedure for construction.
Theoret. Chim. Acta, 45, 215.
- NEMES I., VIDÓCZY T., BOTAR L., GÀL D. (1977b).
A possible construction of a complex chemical reaction network. II. Application.
Theoret. Chim. Acta, 45, 225.
- NEMES I., VIDÓCZY T., GÀL D. (1977c).
A possible construction of a complex chemical reaction network. III. The systemization of the elementary process.
Theoret. Chim. Acta, 45, 243.
- NEWITT D.M., THORNES L.S. (1937).
J. Chem. Soc., 1649-1653.

- NIST (National Institute of Standard and Technology) Chemical Kinetic Database.
NSRDS-NBS 73, 1, 2, edité par WESTLEY F., HERRON J.T., CVETANOVIC R.J.,
HAMPSON R.F., GALLARD W.G. (1993).
- NORTON T., DRYER F.L. (1990).
The flow reactor oxidation of C₁-C₄ alcohols and MTBE.
23rd Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 179.
- PILLING M.J. (1994).
Elementary radical reactions and autoignition.
Polanyi lecture, 13th International Symposium on Gas Kinetics, Dublin.
- PILLING M.J., TURÁNYI T., HUGHES K.J., CLAGUE A.R. (1996).
The Leeds methane oxidation mechanism, version 1.3,
<http://chem.leeds.ac.uk/Combustion/metan13.dat>.
- PITZ W., WESTBROOK C.K., PROCIA W.M., DRYER F.L. (1984).
A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of n-butane.
20th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 831.
- PITZ W., WILK R.D., WESTBROOK C.K., CERNANSKY N.P. (1988).
The oxidation of n-butane at low and intermediate temperatures : an experimental and modelling study.
Paper n° WSSCI 88-51, Western States Sections /The combustion Institute Spring Meeting.
- POLLARD R.T. (1977).
Hydrocarbons in Comprehensive chemical kinetics, vol.17, gas-phase combustion p.249
(C.H. Bamford et C.F.H. Tippers Eds), Elsevier, New-York.
- RANZI E., SOGARO A., GAFFURI P., PENNATI G., FARAVELLI T. (1994a).
A wide-range modeling study of methane oxidation.
Comb. Sci. Tech., 96, 279.
- RANZI E., SOGARO A., GAFFURI P., PENNATI G., WESTBROOK C.K.,
PITZ W.J. (1994b).
A new comprehensive reaction mechanism for combustion of hydrocarbon fuels.
Combust. Flame, 99, 201.
- RANZI E., FARAVELLI T., GAFFURI P., PENNATI G., SOGARO A. (1994c).
A wide range modeling study of propane and n-butane oxidation.
Comb. Sci. Tech., 100, 299.
- RANZI E., DENTE M., FARAVELLI T., PENNATI G. (1994d).
Prediction of kinetic parameters for hydrogen abstraction reactions.
Comb. Sci. Tech., 95, 1.

- RANZI E., FARAVELLI T., GAFFURI P., SOGARO A. (1995a).
Low-temperature combustion : automatic generation of primary oxydation reaction and lumping procedures.
Combust. Flame, 102, 179.
- RANZI E., GAFFURI P., FARAVELLI T., DAGAUT P. (1995b).
A wide-range modeling study of n-heptane oxidation.
Combust. Flame, 103, 61.
- RANZI E., FARAVELLI T., GAFFURI P., SOGARO A., D'ANNA A., CIAJOLO A. (1997).
A wide-range modeling study of iso-octane oxidation.
Combust. Flame, 108, 24.
- RAY D.J.M., WADDINGTON D.J. (1973).
Gas phase oxidation of alkenes - Part II. the oxidation of 2-methylbutene-2 and 2,3-dimethylbutene-2.
Combust. Flame, 21, 327.
- RIBAUCCOUR R., MINETTI R., SOCHET L.R. (1998).
Autoignition of n-pentane and 1-pentene: experimental data and kinetic modeling.
27th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, sous presse.
- RICARDO H.R. (1923).
The high speed internal combustion engine, Blackie and son, Londres et Glasgow.
- ROWLEY D., STEINER H. (1951).
Kinetics of diene reactions at high temperature.
Disc. Faraday Soc., 10, 198.
- SANOOGO O. (1993).
Etude expérimentale et modélisation de la structure de flamme - application à la recherche de substituts aux halons.
Thèse de l'Université d'Orléans.
- SCHREIBER M., SADAT SAKAK A., LINGENS A., GRIFFITHS J.F. (1994).
A reduced thermokinetic model for the autoignition of fuels with variable octane rating.
25th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 933.
- SCHWEITZER J.M. (1998).
Modélisation cinétique des réactions catalytiques d'hydrocraquage par la théorie des événements constitutifs.
Thèse de l'Université de Lyon.
- SIMON Y., SCACCHI G., BARONNET F. (1996).
Etude des réactions d'oxydation du n-heptane et de l'iso-octane.
Can. J. Chem., 74, 1391.

- SLAGLE I.R., PARK J.Y., GUTMAN D. (1984).
Experimental investigation of the kinetics and mechanism of the reaction of n-propyl radicals with molecular oxygen from 297 to 635 K.
25th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 733.
- STOCKER D.W., PILLING M.J. (1996).
Estimating the kinetics and thermodynamics for the oxidation of alkyl radicals.
14th International Symposium on Gas Kinetics, Leeds.
- SUSNOW R.G., DEAN A.M., GREEN W.H., PECZAK P., BROADBELT L.J. (1997).
Rate-based construction of kinetic models for complex systems.
J. Phys. Chem., 101, 3731.
- TAN Y, DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C., BACHMAN J.S.,
CARLIER P. (1994a).
Natural gas and blend oxidation and ignition : experiments and modeling.
25th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 1563.
- TAN Y, DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1994b).
Oxidation and ignition of methane-propane and methane-ethane-propane mixtures : experiments and modeling.
Comb. Sci. Tech., 103, 133.
- TAN Y, DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1994c).
Acetylene oxidation in a JSR from 1 to 10 atm and comprehensive kinetic modeling.
Combust. Flame, 102, 21.
- TAN Y, DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1995).
Pyrolysis, oxidation and ignition of C₁ and C₂ hydrocarbons : experiments and modeling.
J. Chim. Phys., 92, 726.
- TOMLIN A.S., TURÁNYI T., PILLING M.J. (1997).
Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms in Comprehensive chemical kinetics, vol.35, low-temperature combustion and auto-ignition, p.293 (M.J. Pilling ed.), Elsevier, Amsterdam.
- TROE J. (1974).
Fall-off curves of unimolecular reaction.
Ber. Buns. Phys. Chem., 78, 478.
- TSANG W., HAMPTON R.F. (1986).
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 1 : methane and related compounds.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 15, n°3, 1087.

TSANG W. (1987).

Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 2 : methanol.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 16, n°3, 471.

TSANG W. (1988).

Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 3 : propane.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, n°2, 887.

TSANG W. (1990).

Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 4 : isobutane.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 19, n°1, 1.

TSANG W. (1991).

Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 5 : propene.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, n°2, 221.

TURÁNYI T. (1998).

Application of repro-modeling for the reduction of combustion mechanisms.
25th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 949.

TURBIEZ A., DESGROUX P., PAUWELS J.P., SOCHET L.R., POITOU S.,
PERRIN M. (1998).

GDF-KIN : a detailed kinetic mechanism for natural gaz combustion modelling.
W-I-P poster, présenté au 27th Symposium (Int.) on Combustion, Boulder.

VIDÓCZY T., HAJDU I.P., NEMES I., GÁL D. (1983).

A possible construction of a complex chemical reaction network. IV. Compilation of the possible mechanism by combinatorial method and its reduction by thermochemical kinetic treatment.
Ox. Comm., 4, 203.

VOISIN D. (1997).

Cinétique chimique d'oxydation d'hydrocarbures et obtention d'un modèle pour la combustion du kérosène.
Thèse de l'Université d'Orléans.

WALLINGTON T.J., KURYLO M.J. (1987).

Flash photolysis resonance fluorescence investigation of the gas-phase reactions of OH radicals with a series of aliphatic ketones over the temperature range 240-440 K.
J. Phys. Chem., 91, 5050.

WALKER R.W. (1975).

in Reaction Kinetics vol.1, p.161 (Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London).

- WALKER R.W., MORLEY C. (1997).
Basic chemistry of combustion in Comprehensive chemical kinetics, vol.35, low-temperature combustion and auto-ignition, p.1 (M.J. Pilling ed.), Elsevier, Amsterdam.
- WANG H., FRENKLACH M. (1997).
A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar and premixed acetylene and ethylene flames.
Combust. Flame, 110, 173.
- WANG X.J., MOU C.Y. (1985).
A thermokinetic model of complex oscillations in gaseous hydrocarbon oxidation.
J. Chem. Phys., 83, 4554.
- WARNATZ J. (1983).
Hydrocarbon oxidation at high temperature.
Ber. Bunsenges. Phys. Chemie., 87, 1008.
- WARNATZ J. (1984).
Rate coefficient in the C/H/O system.
in *Combustion Chemistry*, Gardiner W.C. ed., Springer-Verlag, p. 197.
- WARNATZ J. (1992).
Resolution of gas-phase and surface combustion chemistry into elementary reactions.
24th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 553.
- WARTH V. (1998).
Conception et développement d'un logiciel de génération de mécanismes réactionnels d'oxydation et de combustion de substances organiques..
Thèse de l'INPL, en préparation.
- WESTBROOK C.K., DRYER F.L. (1981).
Simplified reaction mechanisms for the oxydation of hydrocarbon fuels in flames.
Comb. Sci. Tech., 27, 31.
- WESTBROOK C.K., DRYER F.L. (1984).
Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion.
Prog. Energy Combust. Sci., 10,1.
- WESTBROOK C.K., PITZ W.J. (1987).
Proceeding of the 2nd workshop on modelling of Chemical reaction systems, p. 39 (Warnatz J. et Jager W. ed.), Springer-Verlag, Heidelberg.
- WESTBROOK C.K., WARNATZ J., PITZ W.J. (1988a).
A detailed chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of iso-octane and n-heptane over an extended temperature range and its application to analysis of engine knock.
22^d Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 893.

WESTBROOK C.K., PITZ W.J., THORNTON M.M., MALTE P.C. (1988b).

A kinetic modeling study of n-pentane oxydation in a well-stirred reactor.

Combust. Flame, 72, 45.

WESTMORELAND P.R., DEAN A.M., HOWARD J.B., LONGWELL J.P. (1989).

Forming benzene in flames by chemically activated isomerization.

J. Phys. Chim, 93, 9171.

WILK R.D., CERNANSKY N.P., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1989).

Propene oxidation at low and intermediate temperatures : a detailed chemical kinetic study

Combust. Flame, 77, 145.

WILK R.D., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., ADDAGARLA S., MILLER D.L., CERNANSKY N.P., GREEN R.M. (1990).

Combustion of n-butane and isobutane in an internal combustion engine : a comparison of experimental and modeling results.

23rd Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 1047.

YONEDA Y. (1979a).

A computer program package for the analysis, creation, and estimation of generalized reactions - GRACE. I. Generation of elementary reaction network in radical reactions - A/GRACE(I).

Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 8.

YONEDA Y. (1979b).

An estimation of the thermodynamic properties of organic compounds in the ideal gas state.

I. Acyclic compounds and cyclic compounds with a ring of cyclopentane, cyclohexane, benzene and naphtalene.

Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 1297.

ANNEXES

ANNEXE A

BASE DE REACTIONS C₀-C₂

Les références bibliographiques auxquelles renvoient les noms en italique sont données à la suite du tableau des réactions. L'indication *Nist* indique que la valeur provient de la base de données du même nom. Les constantes de vitesse $k=A.T^b.\exp(-E_a/RT)$ sont exprimées dans le système d'unités cm³, mol, s, cal.

Réactions	A	b	E _a	n°	références
Réaction des espèces non oxygénées					
Réactions de H₂					
H ₂ +M↔H+H+M	2.2E14	0.	95.7E3	(1,-1)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de C					
C+H ₂ ↔CH+H	4.0E14	0.	23.3E3	(2,-2)	<i>Dean 91 Nist</i>
Réactions de :CH₂(S)					
CH ₂ (S)+M↔CH ₂ +M	6.0E12	0.	0.	(3,-3)	<i>Baulch 94</i>
CH ₂ (S)+H↔CH+H ₂	3.0E13	0.	0.	(4,-4)	<i>Tsang 86</i>
Réactions de :CH₂					
CH ₂ +H↔CH+H ₂	6.0E12	0.	-1.8E3	(5,-5)	<i>Baulch 94</i>
CH ₂ +C↔C ₂ H+H	5.0E13	0.	0.	(6,-6)	<i>Ranzi 94</i>
CH ₂ +CH ₂ →C ₂ H ₂ +H+H	1.2E14	0.	0.8E3	(7)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de •CH₃					
CH ₃ +M↔CH ₂ +H+M	1.0E16	0.	90.4E3	(8,-8)	<i>Baulch 94</i>
CH ₃ +H↔CH ₂ (S)+H ₂	6.0E13	0.	15.0E3	(9,-9)	<i>Baulch 94</i>
CH ₃ +CH↔C ₂ H ₃ +H	3.0E13	0.	0.	(10,-10)	<i>Dagaut 91</i>
CH ₃ +CH ₂ (S)↔C ₂ H ₄ +H	1.8E13	0.	0.	(11,-11)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ +CH ₂ ↔C ₂ H ₄ +H	4.2E13	0.	0.	(12,-12)	<i>Baulch 94</i>
CH ₃ +C↔C ₂ H ₂ +H	5.0E13	0.	0.	(13,-13)	<i>Ranzi 94</i>
CH ₃ +CH ₃ (+M)↔C ₂ H ₆ (+M)	k _∞ k ₀	0.	0.	(14,-14)	<i>Baulch 94</i>
	1.3E41	-7.	3.0E3		
coefficients de Troe:	0.62	73	1180.		
CH ₃ +CH ₃ ↔C ₂ H ₅ +H	3.0E13	0.	13.5E3	(15,-15)	<i>Baulch 94</i>
CH ₃ +CH ₃ ↔C ₂ H ₄ +H ₂	2.1E14	0.	19.3E3	(16,-16)	<i>Frank 86 Nist</i>
Réactions de CH₄					
CH ₄ (+M)↔CH ₃ +H(+M)	k _∞ k ₀	0.	104.5E3	(17,-17)	<i>Baulch 94</i>
	4.5E17	0.	90.5E3		
coefficients de Troe:	1.	1350.	7830		
CH ₄ +H↔CH ₃ +H ₂	1.3E4	3.	8.0E3	(18,-18)	<i>Baulch 94</i>
CH ₄ +CH↔C ₂ H ₄ +H	3.0E13	0.	-0.4E3	(19,-19)	<i>Dagaut 91</i> <i>Baulch 94</i>
CH ₄ +CH ₂ (S)↔CH ₃ +CH ₃	4.2E13	0.	0.	(20,-20)	<i>Tsang 86</i>
Réactions de •C₂H					
C ₂ H+CH ₂ (S)↔C ₂ H ₂ +CH	1.8E13	0.	0.	(21,-21)	<i>Tsang 86</i>
C ₂ H+CH ₂ ↔C ₂ H ₂ +CH	1.8E13	0.	0.	(22,-22)	<i>Tsang 86</i>
C ₂ H+CH ₄ ↔C ₂ H ₂ +CH ₃	1.2E12	0.	0.	(23,-23)	<i>Baulch 94</i>
C ₂ H+C ₂ H→C ₄ H ₂	1.8E13	0.	0.	(24)	<i>Tsang 86</i>

Réactions de C₂H₂

C ₂ H ₂ ↔C ₂ H+H	2.6E15	0.	123.9E3	(25,-25)	Tsang 86
C ₂ H ₂ +H↔C ₂ H+H ₂	6.6E13	0.	27.7E3	(26,-26)	Baulch 94
C ₂ H ₂ +CH ₂ (S) →C ₃ H ₄	1.7E14	0.	0.	(27)	Baulch 94
C ₂ H ₂ +CH ₂ →C ₃ H ₄	3.5E12	0.	0.	(28)	Tsang 86
C ₂ H ₂ +CH ₃ →C ₃ H ₄ +H	6.7E19	-2.08	31.6E3	(29)	Dean 87 Nist
C ₂ H ₂ +C ₂ H→C ₄ H ₂ +H	9.0E13	0.	0.	(30)	Baulch 94
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₂ →C ₄ H ₄	5.5E12	0.	37.0E3	(31)	Duran 89 Nist

Réactions de •C₂H₃

C ₂ H ₃ (+M)↔C ₂ H ₂ +H(+M)	k _∞	2.0E14	0.	40.0E3	(32,-32)	Baulch 94
	k ₀	4.1E41	-7.5	45.3E3		
	coefficients de Troe:	0.35	1.	1.E8		
C ₂ H ₃ +H↔C ₂ H ₂ +H ₂	1.2E13	0.	0.	(33,-33)	Baulch 94	
C ₂ H ₃ +CH ₂ (S)↔C ₂ H ₂ +CH ₃	1.8E13	0.	0.	(34,-34)	Tsang 86	
C ₂ H ₃ +CH ₂ ↔C ₂ H ₂ +CH ₃	1.8E13	0.	0.	(35,-35)	Tsang 86	
C ₂ H ₃ +CH ₃ ↔CH ₄ +C ₂ H ₂	3.9E11	0.	0.	(36,-36)	Tsang 86	
C ₂ H ₃ +CH ₃ →C ₃ H ₆	2.5E13	0.	0.	(37)	Tsang 86	
C ₂ H ₃ +C ₂ H→C ₄ H ₄	1.8E13	0.	0.	(38)	Tsang 86	
C ₂ H ₃ +C ₂ H↔2C ₂ H ₂	9.6E11	0.	0.	(39,-39)	Tsang 86	
C ₂ H ₃ +C ₂ H ₂ →C ₄ H ₄ +H	2.0E12	0.	5.0E3	(40)	Fahr 89 Nist	
C ₂ H ₃ +C ₂ H ₃ →C ₄ H ₆	9.6E12	0.	0.	(41)	Tsang 86	
C ₂ H ₃ +C ₂ H ₃ ↔C ₂ H ₄ +C ₂ H ₂	9.6E11	0.	0.	(42,-42)	Tsang 86	

Réactions de C₂H₄

C ₂ H ₄ +M↔C ₂ H ₂ +H ₂ +M	3.5E16	0.	71.3E3	(43,-43)	Baulch 94
C ₂ H ₄ +M↔C ₂ H ₃ +H+M	2.6E17	0.	96.2E3	(44,-44)	Baulch 94
C ₂ H ₄ +H↔C ₂ H ₃ +H ₂	5.4E14	0.	14.8E3	(45,-45)	Baulch 94
C ₂ H ₄ +CH→C ₃ H ₄ +H	1.3E14	0.	-0.3E3	(46)	Baulch 94
C ₂ H ₄ +CH ₂ (S)→C ₃ H ₆	9.6E13	0.	0.	(47)	Baulch 94
C ₂ H ₄ +CH ₂ →C ₃ H ₆	3.2E12	0.	5.1E3	(48)	Baulch 94
C ₂ H ₄ +CH ₃ →C ₃ H ₆ +H	3.6E11	0.	15.9E3	(49)	Tsang 86
C ₂ H ₄ +CH ₃ ↔CH ₄ +C ₂ H ₃	4.1E12	0.	11.1E3	(50,-50)	Baulch 94
C ₂ H ₄ +CH ₃ →C ₃ H ₇	2.1E11	0.	7.35E3	(51)	Baulch 94
C ₂ H ₄ +C ₂ H→C ₄ H ₄ +H	1.2E13	0.	0.	(52)	Tsang 86
C ₂ H ₄ +C ₂ H ₃ →C ₄ H ₆ +H	5.0E11	0.	7.3E3	(53)	Tsang 86
C ₂ H ₄ +C ₂ H ₅ →C ₄ H ₉	1.1E11	0.	7.3E3	(54)	Baulch 94

Réactions de •C₂H₅

C ₂ H ₅ (+M)↔C ₂ H ₄ +H(+M)	k _∞	8.2E13	0.	40.0E3	(55,-55)	Baulch 94
	k ₀	1.0E18	0.	33.3E3		
	coefficients de Troe:	0.75	97	1379		
C ₂ H ₅ +H↔C ₂ H ₄ +H ₂	1.8E12	0.	0.	(56,-56)	Tsang 86	
C ₂ H ₅ +H↔C ₂ H ₆	3.6E13	0.	0.	(57,-57)	Tsang 86	
C ₂ H ₅ +CH ₂ (S)↔C ₂ H ₄ +CH ₃	9.0E12	0.	0.	(58,-58)	Tsang 86	
C ₂ H ₅ +CH ₂ (S) →C ₃ H ₆ +H	9.0E12	0.	0.	(59)	Tsang 86	
C ₂ H ₅ +CH ₂ ↔C ₂ H ₄ +CH ₃	1.8E13	0.	0.	(60,-60)	Tsang 86	
C ₂ H ₅ +CH ₃ ↔C ₂ H ₄ +CH ₄	1.1E12	0.	0.	(61,-61)	Baulch 94	
C ₂ H ₅ +CH ₃ →C ₃ H ₈	3.4E13	0.	0.	(62,)	Baulch 94	
C ₂ H ₅ +C ₂ H↔C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	1.8E12	0.	0.	(63,-63)	Tsang 86	
C ₂ H ₅ +C ₂ H ₃ →1-C ₄ H ₈	1.5E13	0.	0.	(64)	Tsang 86	
C ₂ H ₅ +C ₂ H ₃ ↔2C ₂ H ₄	4.8E11	0.	0.	(65,-65)	Tsang 86	
C ₂ H ₅ +C ₂ H ₃ ↔C ₂ H ₂ +C ₂ H ₆	4.8E11	0.	0.	(66,-66)	Tsang 86	
C ₂ H ₅ +C ₂ H ₅ ↔C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆	1.4E12	0.	0.	(67,-67)	Baulch 94	
C ₂ H ₅ +C ₂ H ₅ →NC ₄ H ₁₀	1.1E13	0.	0.	(68)	Baulch 94	

Réactions de C₂H₆

C ₂ H ₆ +M↔C ₂ H ₄ +H ₂ +M	2.3E17	0.	67.4E3	(69,-69)	Schultz 85 Nist
C ₂ H ₆ +H↔C ₂ H ₅ +H ₂	1.4E9	1.5	7.4E3	(70,-70)	Baulch 94

$C_2H_6+CH \leftrightarrow C_3H_6+H$	1.1E14	0.	-0.3E3	(71,-71)	<i>Baulch 94</i>
$C_2H_6+CH_2(S) \leftrightarrow CH_3+C_2H_5$	1.1E14	0.	0.	(72,-72)	<i>Tsang 86</i>
$C_2H_6+CH_3 \leftrightarrow C_2H_5+CH_4$	1.5E-7	6.0	5.8E3	(73,-73)	<i>Baulch 94</i>
$C_2H_6+C_2H \leftrightarrow C_2H_2+C_2H_5$	3.6E12	0.	0.	(74,-74)	<i>Tsang 86</i>
$C_2H_6+C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_5+C_2H_4$	6.0E2	3.3	10.5E3	(75,-75)	<i>Tsang 86</i>

Réactions des espèces oxygénées

Réactions de $\bullet O$

$O+H_2 \leftrightarrow OH+H$	5.1E4	2.67	6.2E3	(76,-76)	<i>Baulch 94</i>
$O+CH \leftrightarrow CO+H$	3.9E13	0.	0.	(77,-77)	<i>Baulch 94</i>
$O+CH \leftrightarrow C+OH$	1.5E13	0.	4.7E3	(78,-78)	<i>Murrell 86 Nist</i>
$O+CH_2(S) \rightarrow CO+2H$	1.5E13	0.	0.	(79)	<i>Tsang 86</i>
$O+CH_2(S) \leftrightarrow CO+H_2$	1.5E13	0.	0.	(80,-80)	<i>Tsang 86</i>
$O+CH_2 \rightarrow CO+2H$	7.2E13	0.	0.	(81)	<i>Baulch 94</i>
$O+CH_2 \leftrightarrow CO+H_2$	4.8E13	0.	0.	(82,-82)	<i>Baulch 94</i>
$O+CH_3 \leftrightarrow CH_2O+H$	8.4E13	0.	0.	(83,-83)	<i>Baulch 94</i>
$O+CH_3 \leftrightarrow CH_3O$	8.0E15	-2.12	0.6E3	(84,-84)	<i>Dean 87 Nist</i>
$O+CH_4 \leftrightarrow CH_3+OH$	7.2E8	1.56	8.4E3	(85,-85)	<i>Baulch 94</i>
$O+C_2H \leftrightarrow CH+CO$	1.0E13	0.	0.	(86,-86)	<i>Dagaut 91</i>
$O+C_2H_2 \leftrightarrow HCCO+H$	6.5E3	2.8	0.5E3	(87,-87)	<i>Dagaut 91</i>
$O+C_2H_2 \leftrightarrow CH_2+CO$	1.5E4	2.8	0.5E3	(88,-88)	<i>Dagaut 91</i>
$O+C_2H_3 \leftrightarrow CH_3+CO$	3.0E13	0.	0.	(89,-89)	<i>Dagaut 91</i>
$O+C_2H_3 \leftrightarrow CH_2CO+H$	9.6E13	0.	0.	(90,-90)	<i>Tsang 86</i>
$O+C_2H_4 \leftrightarrow CH_3+HCO$	8.1E6	1.88	0.2E3	(91,-91)	<i>Baulch 94</i>
$O+C_2H_4 \leftrightarrow CH_2O+CH_2$	4.0E5	1.88	0.2E3	(92,-92)	<i>Baulch 94</i>
$O+C_2H_4 \leftrightarrow CH_2CO+H_2$	6.6E5	1.88	0.2E3	(93,-93)	<i>Baulch 94</i>
$O+C_2H_4 \leftrightarrow CH_2CHO+H$	4.7E6	1.88	0.2E3	(94,-94)	<i>Baulch 94</i>
$O+C_2H_4 \leftrightarrow OH+C_2H_3$	1.5E7	1.91	3.7E3	(95,-95)	<i>Mahmud 87 Nist</i>
$O+C_2H_5 \leftrightarrow CH_2O+CH_3$	1.1E13	0.	0.	(96,-96)	<i>Baulch 94</i>
$O+C_2H_5 \leftrightarrow CH_3CHO+H$	5.5E13	0.	0.	(97,-97)	<i>Baulch 94</i>
$O+C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4+OH$	3.0E13	0.	0.	(98,-98)	<i>Dagaut 91</i>
$O+C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_5+OH$	1.0E9	1.5	5.8E3	(99,-99)	<i>Baulch 94</i>

Réactions de $\bullet OH$

$OH+M \leftrightarrow O+H+M$	2.4E15	0.	99.0E3	(100,-100)	<i>Tsang 86</i>
$OH+H+M \leftrightarrow H_2O+M$	2.4E22	-2.0	0.	(101,-101)	<i>Baulch 94</i>
$OH+H_2 \leftrightarrow H+H_2O$	1.0E8	1.6	3.3E3	(102,-102)	<i>Baulch 94</i>
$OH+C \leftrightarrow CO+H$	5.0E13	0.	0.	(103,-103)	<i>Ranzi 94</i>
$OH+CH \leftrightarrow HCO+H$	3.0E13	0.	0.	(104,-104)	<i>Dagaut 91</i>
$OH+CH_2(S) \leftrightarrow CH_2O+H$	3.0E13	0.	0.	(105,-105)	<i>Tsang 86</i>
$OH+CH_2 \leftrightarrow CH_2O+H$	1.8E13	0.	0.	(106,-106)	<i>Tsang 86</i>
$OH+CH_3 \leftrightarrow CH_2(S)+H_2O$	7.2E13	0.	2.7E3	(107,-107)	<i>Baulch 94</i>
$OH+CH_3(+M) \leftrightarrow CH_3OH(+M)$	k_{∞}	6.0E13	0.	(108,-108)	<i>Baulch 94</i>
	k_0	1.6E44	-8.2	0.	
coefficients de Troe:	0.82	200	1	438	
$OH+CH_3 \leftrightarrow CH_2O+H_2$	3.2E12	-0.53	10.8E3	(109,-109)	<i>Dagaut 91</i>
$OH+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+H$	5.7E12	-0.23	13.9E3	(110,-110)	<i>Dagaut 91</i>
$OH+CH_4 \leftrightarrow CH_3+H_2O$	1.6E7	1.83	2.7E3	(111,-111)	<i>Baulch 94</i>
$OH+C_2H \leftrightarrow C_2H_2+O$	1.8E13	0.	0.	(112,-112)	<i>Tsang 86</i>
$OH+C_2H \leftrightarrow CH_2+CO$	1.8E13	0.	0.	(113,-113)	<i>Tsang 86</i>
$OH+C_2H \leftrightarrow HCCO+H$	2.0E13	0.	0.	(114,-114)	<i>Dagaut 91</i>
$OH+C_2H_2 \leftrightarrow C_2H+H_2O$	1.4E4	2.68	12.0E3	(115,-115)	<i>Tsang 86</i>
$OH+C_2H_2 \leftrightarrow CH_2CO+H$	2.2E-4	4.5	-1.0E3	(116,-116)	<i>Dagaut 91</i>
$OH+C_2H_2 \leftrightarrow CH_3+CO$	4.8E-4	4.	-2.0E3	(117,-117)	<i>Dagaut 91</i>
$OH+C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_2+H_2O$	3.0E13	0.	0.	(118,-118)	<i>Tsang 86</i>
$OH+C_2H_3 \leftrightarrow CH_3CHO$	3.0E13	0.	0.	(119,-119)	<i>Tsang 86</i>
$OH+C_2H_4 \leftrightarrow C_2H_3+H_2O$	2.0E13	0.	5.9E3	(120,-120)	<i>Baulch 94</i>

OH+C ₂ H ₄ ↔CH ₃ +CH ₂ O	2.0E12	0.	0.9E3	(121,-121)	<i>Glarborg 86 Nist</i>
OH+C ₂ H ₅ ↔C ₂ H ₄ +H ₂ O	2.4E13	0.	0.	(122,-122)	<i>Tsang 86</i>
OH+C ₂ H ₅ →CH ₃ +H+CH ₂ O	2.4E13	0.	0.	(123)	<i>Tsang 86</i>
OH+C ₂ H ₆ ↔C ₂ H ₅ +H ₂ O	7.2E6	2.	0.9E3	(124,-124)	<i>Baulch 94</i>
OH+OH↔H ₂ O+O	1.5E9	1.14	0.1E3	(125,-125)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de H₂O					
H ₂ O+CH↔CH ₂ OH	5.7E12	0.	-0.8E3	(126,-126)	<i>Baulch 94</i>
H ₂ O+CH ₂ (S)↔CH ₃ OH	1.8E13	0.	0.	(127,-127)	<i>Tsang 86</i>
Réactions de CO					
CO+CH ₃ (+M)↔CH ₃ CO(+M)	k _∞	5.0E11	0.	6.9E3	(128,-128) <i>Baulch 94</i>
	k ₀	1.1E14	0.	3.8E3	
	coefficients de Troe:	0.5	1.	1.0E8	
CO+O+M↔CO ₂ +M	6.2E14	0.	3.0E3	(129,-129)	<i>Tsang 86</i>
CO+OH↔CO ₂ +H	6.3E6	1.5	-0.5E3	(130,-130)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de HC(•)O					
HCO+M↔H+CO+M	1.6E14	0.	15.7E3	(131,-131)	<i>Baulch 94</i>
HCO+H↔H ₂ +CO	9.0E13	0.	0.	(132,-132)	<i>Baulch 94</i>
HCO+H↔O+CH ₂	4.0E13	0.	102.5E3	(133,-133)	<i>Tsuboi 81 Nist</i>
HCO+CH ₂ (S)↔CH ₃ +CO	1.8E13	0.	0.	(134,-134)	<i>Tsang 86</i>
HCO+CH ₂ ↔CH ₃ +CO	1.8E13	0.	0.	(135,-135)	<i>Tsang 86</i>
HCO+CH ₃ ↔CH ₄ +CO	1.2E14	0.	0.	(136,-136)	<i>Tsang 86</i>
HCO+CH ₃ ↔CH ₃ CHO	1.8E13	0.	0.	(137,-137)	<i>Tsang 86</i>
HCO+CH ₄ ↔CH ₃ +CH ₂ O	7.3E3	2.85	22.4E3	(138,-138)	<i>Tsang 86</i>
HCO+C ₂ H↔C ₂ H ₂ +CO	6.0E13	0.	0.	(139,-139)	<i>Tsang 86</i>
HCO+C ₂ H ₃ ↔C ₂ H ₄ +CO	9.0E13	0.	0.	(140,-140)	<i>Tsang 86</i>
HCO+C ₂ H ₃ →C ₂ H ₃ CHO	1.8E13	0.	0.	(141)	<i>Tsang 86</i>
HCO+C ₂ H ₄ ↔C ₂ H ₃ +CH ₂ O	9.0E10	0.	5.4E3	(142,-142)	<i>Lesclaux 86 Nist</i>
HCO+C ₂ H ₅ ↔C ₂ H ₆ +CO	1.2E14	0.	0.	(143,-143)	<i>Tsang 86</i>
HCO+C ₂ H ₅ ↔C ₂ H ₅ CHO	1.8E13	0.	0.	(144,-144)	<i>Tsang 86</i>
HCO+C ₂ H ₆ ↔C ₂ H ₅ +CH ₂ O	4.7E4	2.72	18.2E3	(145,-145)	<i>Tsang 86</i>
HCO+O↔H+CO ₂	3.0E13	0.	0.	(146,-146)	<i>Baulch 94</i>
HCO+O↔OH+CO	3.0E13	0.	0.	(147,-147)	<i>Baulch 94</i>
HCO+OH↔H ₂ O+CO	1.1E14	0.	0.	(148,-148)	<i>Baulch 94</i>
HCO+HCO↔CH ₂ O+CO	3.0E13	0.	0.	(149,-149)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de CH₂O					
CH ₂ O+M↔HCO+H+M	4.9E35	-5.54	96.3E3	(150,-150)	<i>Baulch 94</i>
CH ₂ O+M↔CO+H ₂ +M	1.1E36	-5.54	96.3E3	(151,-151)	<i>Baulch 94</i>
CH ₂ O+H↔HCO+H ₂	1.3E8	1.62	2.1E3	(152,-152)	<i>Baulch 94</i>
CH ₂ O+CH↔CH ₂ CHO	9.6E13	0.	-0.5E3	(153,-153)	<i>Baulch 94(a)</i>
CH ₂ O+CH ₂ (S)↔CH ₃ +HCO	1.2E12	0.	0.	(154,-154)	<i>Tsang 86</i>
CH ₂ O+O↔HCO+OH	4.1E11	0.57	2.7E3	(155,-155)	<i>Baulch 94</i>
CH ₂ O+OH↔HCO+H ₂ O	3.4E9	1.18	-0.4E3	(156,-156)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de CH₃O•					
CH ₃ O+M↔CH ₂ O+H+M	5.4E13	0.	13.4E3	(157,-157)	<i>Baulch 94</i>
CH ₃ O+H↔CH ₂ O+H ₂	1.8E13	0.	0.	(158,-158)	<i>Baulch 94</i>
CH ₃ O+CH ₂ (S)↔CH ₃ +CH ₂ O	1.8E13	0.	0.	(159,-159)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+CH ₂ ↔CH ₃ +CH ₂ O	1.8E13	0.	0.	(160,-160)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+CH ₃ ↔CH ₂ O+CH ₄	2.4E13	0.	0.	(161,-161)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+CH ₃ →CH ₃ OCH ₃	1.2E13	0.	0.	(162)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+CH ₄ ↔CH ₃ +CH ₃ OH	1.6E11	0.	8.8E3	(163,-163)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+C ₂ H↔CH ₂ O+C ₂ H ₂	2.4E13	0.	0.	(164,-164)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+C ₂ H ₃ ↔CH ₂ O+C ₂ H ₄	2.4E13	0.	0.	(165,-165)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+C ₂ H ₄ ↔CH ₂ O+C ₂ H ₅	1.2E11	0.	6.7E3	(166,-166)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+C ₂ H ₅ ↔CH ₂ O+C ₂ H ₆	2.4E13	0.	0.	(167,-167)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+C ₂ H ₆ ↔C ₂ H ₅ +CH ₃ OH	2.4E11	0.	7.0E3	(168,-168)	<i>Tsang 86</i>

$\text{CH}_3\text{O}+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}$	1.8E12	0.	0.	(169,-169)	<i>Baulch 94</i>
$\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	1.8E13	0.	0.	(170,-170)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}+\text{CO}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CO}_2$	1.6E13	0.	11.7E3	(171,-171)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}+\text{HCO}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}$	9.1E13	0.	0.	(172,-172)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_2\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCO}$	1.0E11	0.	3.0E3	(173,-173)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_3\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$	6.0E13	0.	0.	(174,-174)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_3\text{O}\rightarrow\text{CH}_3\text{OOCCH}_3$	1.8E12	0.	0.	(175)	<i>Tsang 86</i>
Réactions de $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$					
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{M}\leftrightarrow\text{H}+\text{CH}_2\text{O}+\text{M}$	4.5E25	-2.5	34.2E3	(176,-176)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{OH}$	9.6E13	0.	0.	(177,-177)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$	6.0E12	0.	0.	(178,-178)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}$	6.7E5	2.	13.4E3	(179,-179)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2(\text{S})\leftrightarrow\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}$	1.8E13	0.	0.	(180,-180)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}$	2.4E13	0.	0.	(181,-181)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{O}$	1.2E12	0.	0.	(182,-182)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{CH}_4+\text{CH}_2\text{O}$	1.4E13	0.	0.	(183,-183)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.2E13	0.	0.	(184,-181)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_4\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_3$	21.7	3.1	16.2E3	(185,-185)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_2\text{O}$	4.8E13	0.	0.	(186,-186)	<i>Tsang 87(a)</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{CH}_2\text{O}$	7.2E11	0.	9.0E3	(187,-187)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_3\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_2\text{O}$	4.2E13	0.	0.	(188,-188)	<i>Tsang 87(a)</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3\text{OH}$	2.4E12	0.	0	(189,-189)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_6+\text{CH}_2\text{O}$	2.4E12	0.	0.	(190,-190)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5\rightarrow\text{NC}_3\text{H}_7\text{OH}$	1.2E13	0.	0.	(191)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_6\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5$	199.	3.	14.0E3	(192,-192)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}$	4.2E13	0.	0.	(193,-193)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{OH}\leftrightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{O}$	2.4E13	0.	0.	(194,-194)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{OH}$	1.6E14	0.	26.3E3	(195,-195)	<i>Tsuboi 81 Nist</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{HCO}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}$	1.2E14	0.	0.	(196,-196)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{HCO}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{O}$	1.8E14	0.	0.	(197,-197)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCO}$	5.5E3	2.8	5.9E3	(198,-198)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_3\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$	2.4E13	0.	0.	(199,-199)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$	4.8E12	0.	0.	(200,-200)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2\text{OH}\rightarrow\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	9.6E12	0.	0.	(201)	<i>Tsang 87</i>
Réactions de CH_3OH					
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	2.0E14	0.	5.3E3	(202,-202)	<i>Hidaka 89 Nist</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{O}+\text{H}_2$	4.2E6	2.1	4.9E3	(203,-203)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2(\text{S})\leftrightarrow\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_3$	1.5E12	0.	0.	(204,-204)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{OH}$	31.9	3.2	7.2E3	(205,-205)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{O}$	14.4	3.1	6.9E3	(206,-206)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_2\text{OH}$	6.0E12	0.	0.	(207,-207)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_3\text{O}$	1.2E12	0.	0.	(208,-208)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_3\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_2\text{OH}$	31.9	3.2	7.2E3	(209,-209)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_3\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3\text{O}$	14.4	3.1	6.9E3	(210,-210)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{OH}+\text{OH}$	3.4E13	0.	5.5E3	(211,-211)	<i>Grotheer 81 Nist</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$	1.0E13	0.	4.7E3	(212,-212)	<i>Warnatz 84</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	1.0E13	0.	1.7E3	(213,-213)	<i>Warnatz 84</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_3\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{OH}$	3.0E11	0.	4.1E3	(214,-214)	<i>Tsang 87</i>
Réactions de HCCO					
$\text{HCCO}+\text{M}\leftrightarrow\text{CH}+\text{CO}+\text{M}$	6.0E15	0.	58.8E3	(215,-215)	<i>Dagaut 91</i>
$\text{HCCO}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_2+\text{CO}$	1.5E14	0.	0.	(216,-216)	<i>Baulch 94</i>
$\text{HCCO}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$	1.0E13	0.	2.0E3	(217,-217)	<i>Dagaut 91</i>
$\text{HCCO}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{CO}$	3.0E13	0.	0.	(218,-218)	<i>Dagaut 91</i>
$\text{HCCO}+\text{O}\rightarrow\text{CO}+\text{CO}+\text{H}$	9.6E13	0.	0.	(219)	<i>Baulch 94</i>
$\text{HCCO}+\text{OH}\rightarrow\text{HCO}+\text{CO}+\text{H}$	1.0E13	0.	0.	(220)	<i>Dagaut 91</i>

Réactions de •CH₂CO

CH ₂ CO+M↔CH ₂ (S)+CO+M	4.1E15	0.	59.3E3	(221,-221)	Dagaut 91
CH ₂ CO+M↔HCCO+H+M	2.7E17	0.	87E3.	(222,-222)	Frank 86 Nist
CH ₂ CO+H↔CH ₃ +CO	1.8E13	0.	3.4E3	(223,-223)	Baulch 94
CH ₂ CO+H↔HCCO+H ₂	5.0E13	0.	8.0E3	(224,-224)	Dagaut 91
CH ₂ CO+CH ₂ ↔C ₂ H ₄ +CO	1.3E14	0.	0.	(225,-225)	Canosa-Mas 84
CH ₂ CO+O↔CH ₂ +CO ₂	1.8E12	0.	1.3E3	(226,-226)	Dagaut 91
CH ₂ CO+O↔HCCO+OH	1.0E13	0.	8.0E3	(227,-227)	Dagaut 91
CH ₂ CO+OH↔HCCO+H ₂ O	7.5E12	0.	2.0E3	(228,-228)	Dagaut 91
CH ₂ CO+OH↔HCO+CH ₂ O	2.8E13	0.	0.	(229,-229)	Vandooren 77

Réactions de CH₃C(•)O

CH ₃ CO+H↔CH ₃ +HCO	9.6E13	0.	0.	(230,-230)	Tsang 86
CH ₃ CO+CH ₂ (S)↔CH ₃ +CH ₂ CO	1.8E13	0.	0.	(231,-231)	Tsang 86
CH ₃ CO+CH ₂ ↔CH ₃ +CH ₂ CO	1.8E13	0.	0.	(232,-232)	Tsang 86
CH ₃ CO+CH ₃ →C ₂ H ₆ CO	4.0E15	-0.8	0.	(233)	Tsang 86
CH ₃ CO+C ₂ H ₅ →C ₃ H ₈ CO	3.1E14	-0.5	0.	(234)	Tsang 86
CH ₃ CO+O↔CH ₃ +CO ₂	9.6E12	0.	0.	(235,-235)	Tsang 86
CH ₃ CO+OH↔CH ₂ CO+H ₂ O	1.2E13	0.	0.	(236,-236)	Tsang 86
CH ₃ CO+OH→CH ₃ +CO+OH	3.0E13	0.	0.	(237)	Tsang 86
CH ₃ CO+HCO↔CH ₃ CHO+CO	9.0E12	0.	0.	(238,-238)	Tsang 86
CH ₃ CO+HCO→CH ₃ COCHO	1.8E13	0.	0.	(239)	Tsang 86
CH ₃ CO+CH ₂ O↔CH ₃ CHO+HCO	1.8E11	0.	12.9E3	(240,-240)	Tsang 86
CH ₃ CO+CH ₃ O↔CH ₃ OH+CH ₂ CO	6.0E12	0.	0.	(241,-241)	Tsang 86
CH ₃ CO+CH ₃ O↔CH ₂ O+CH ₃ CHO	6.0E12	0.	0.	(242,-242)	Tsang 86
CH ₃ CO+CH ₂ OH→CH ₃ COCH ₂ OH	1.2E13	0.	0.	(243)	Tsang 87
CH ₃ CO+CH ₃ OH↔CH ₃ CHO+CH ₂ OH	4.85E3	3.	12.3E3	(244,-244)	Tsang 87
CH ₃ CO+CH ₃ CO→CH ₃ COCOCH ₃	1.2E13	0.	12.3E3	(245)	Tsang 86
CH ₃ CO+CH ₃ CO↔CH ₃ CHO+CH ₂ CO	1.2E13	0.	0.	(246,-246)	Tsang 86

Réactions de •CH₂CHO

CH ₂ CHO↔CH ₃ CO	1.0E13	0.	47.0E3	(247,-247)	Colket 75 Nist
CH ₂ CHO↔H+CH ₂ CO	1.6E13	0.	35.0E3	(248,-248)	Colket 75 Nist

Réactions de CH₃CHO

CH ₃ CHO+H↔H ₂ +CH ₃ CO	4.0E13	0.	4.2E3	(249,-249)	Warnatz 84
Si T<1000 K					
CH ₃ CHO+CH ₃ ↔CH ₃ CO+CH ₄	2.0E-6	5.6	2.5E3	(249,-249)	Cavanagh 90
Si T>1000 K					
CH ₃ CHO+CH ₃ ↔CH ₃ CO+CH ₄	1.2E11	0.	2.5E3	(250,-250)	Cavanagh 90 (b)
CH ₃ CHO+C ₂ H ₃ ↔C ₂ H ₄ +CH ₃ CO	8.1E10	0.	3.7E3	(251,-251)	Scherzer 87 Nist
CH ₃ CHO+C ₂ H ₅ ↔C ₂ H ₆ +CH ₃ CO	1.3E12	0.	8.5E3	(252,-252)	Hohlein 70 Nist
CH ₃ CHO+O↔CH ₃ CO+OH	1.4E13	0.	2.3E3	(253,-253)	Cavanagh 90
CH ₃ CHO+OH↔CH ₃ CO+H ₂ O	4.2E12	0.	0.5E3	(254,-254)	Cavanagh 90
CH ₃ CHO+CH ₃ O↔CH ₃ CO+CH ₃ OH	2.4E11	0.	1.8E3	(255,-255)	Cavanagh 90
CH ₃ CHO+CH ₃ CO→C ₂ H ₆ CO+HCO	1.7E11	0.	0.	(256)	Gill 81 Nist
CH ₃ CHO+CH ₂ CHO↔CH ₃ CHO+CH ₃ CO	2.5E7	0.	0.	(257,-257)	Schuchmann 70

Réactions de C₂H₄O

C ₂ H ₄ O↔CH ₄ +CO	1.2E13	0.	57.2E3	(258,-258)	Lifshitz 83 Nist
C ₂ H ₄ O↔CH ₃ CHO	7.3E13	0.	57.2E3	(259,-259)	Lifshitz 83 Nist
C ₂ H ₄ O↔CH ₃ +HCO	3.6E13	0.	57.2E3	(260,-260)	Lifshitz 83 Nist
C ₂ H ₄ O+H↔H ₂ +CH ₂ CHO	2.0E13	0.	8.3E3	(261,-261)	Lifshitz 83 Nist
C ₂ H ₄ O+H↔H ₂ O+C ₂ H ₃	5.0E9	0.	5.0E3	(262,-262)	Lifshitz 83 Nist
C ₂ H ₄ O+H↔C ₂ H ₄ +OH	9.5E10	0.	5.0E3	(263,-263)	Lifshitz 83 Nist
C ₂ H ₄ O+CH ₃ ↔CH ₄ +CH ₂ CHO	1.1E12	0.	11.8E3	(264,-264)	Baldwin 84
C ₂ H ₄ O+CH ₃ ↔C ₂ H ₅ +CH ₂ O	1.4E11	0.	7.6E3	(265,-265)	Ranzi 94
C ₂ H ₄ O+CH ₃ ↔C ₂ H ₄ +CH ₃ O	1.5E10	0.	7.6E3	(266,-266)	Ranzi 94

$C_2H_4O + C_2H \leftrightarrow C_2H_2 + CH_2CHO$	1.2E12	0.	9.8E3	(267,-267)	Ranzi 94
$C_2H_4O + C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_4 + CH_2CHO$	2.0E12	0.	9.3E3	(268,-268)	Ranzi 94
$C_2H_4O + C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_6 + CH_2CHO$	6.8E11	0.	11.4E3	(269,-269)	Ranzi 94
$C_2H_4O + O \leftrightarrow OH + CH_2CHO$	1.9E12	0.	5.2E3	(270,-270)	Bogan 78 Nist
$C_2H_4O + OH \leftrightarrow H_2O + CH_2CHO$	1.8E13	0.	3.6E3	(271,-271)	Baldwin 84 Nist
$C_2H_4O + HCO \leftrightarrow CH_2O + CH_2CHO$	3.7E12	0.	15.8E3	(272,-272)	Ranzi 94
$C_2H_4O + CH_3O \leftrightarrow CH_3OH + CH_2CHO$	1.3E12	0.	5.8E3	(273,-273)	Ranzi 94
$C_2H_4O + CH_2OH \leftrightarrow CH_3OH + CH_2CHO$	8.4E11	0.	13.4E3	(274,-274)	Ranzi 94
$C_2H_4O + CH_3CO \leftrightarrow CH_3CHO + CH_2CHO$	4.0E12	0.	17.5E3	(275,-275)	Ranzi 94
$C_2H_4O + CH_2CHO \leftrightarrow CH_3CHO + CH_2CHO$	6.8E11	0.	15.4E3	(276,-276)	Ranzi 94
Réactions de C₂H₅O•					
$C_2H_5O \leftrightarrow CH_2O + CH_3$	8.0E13	0.	21.5E3	(277,-277)	Baulch 94
$C_2H_5O \leftrightarrow CH_3CHO + H$	2.0E14	0.	23.3E3	(278,-278)	Heicklen 88 Nist
Réactions de C₂H₅OH (d)					
$C_2H_5OH + H \rightarrow H_2 + H + CH_3CHO$	4.4E12	0.	4.6E3	(279,-279)	Aders 87 Nist
$C_2H_5OH + H \rightarrow H_2 + OH + C_2H_4$	1.4E09	1.5	7.4E3	(280,-280)	Grotheer 81 Nist
$C_2H_5OH + O \rightarrow OH + H + CH_3CHO$	3.4E13	0.	5.5E3	(281,-281)	Atkinson 86
$C_2H_5OH + O \rightarrow OH + OH + C_2H_4$	1.1E09	1.5	5.8E3	(282,-282)	Gray 68 Nist
$C_2H_5OH + OH \rightarrow H_2O + H + CH_3CHO$	2.6E06	2.	-1.4E3	(283,-283)	Baulch 94 (e)
$C_2H_5OH + OH \rightarrow H_2O + OH + C_2H_4$	2.7E06	2.	4.5E2	(284,-284)	Baulch 94 (e)
$C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow CH_4 + H + CH_3CHO$	4.0E11	0.	9.7E3	(285,-285)	Atkinson 86
$C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow CH_4 + OH + C_2H_4$	1.5E-07	6.0	5.8E3	(286,-286)	Baulch 94 (e)
Réactions de O₂					
$O_2 + M \leftrightarrow O + O + M$	1.8E18	-1.	118.1E3	(287,-287)	Tsang 86
$O_2 + H \leftrightarrow OH + O$	9.8E13	0.	14.8E3	(288,-288)	Baulch 94
$O_2 + H + M \leftrightarrow HO_2 + M$	6.2E17	-0.8	0.	(289,-289)	Baulch 94
$O_2 + C \leftrightarrow CO + O$	1.2E14	0.	0.	(290,-290)	Ranzi 94
$O_2 + CH \leftrightarrow HCO + O$	3.3E13	0.	0.	(291,-291)	Dagaut 91
$O_2 + CH \leftrightarrow CO + OH$	2.0E13	0.	0.	(292,-292)	Dagaut 91
$O_2 + CH_2(S) \rightarrow CO + OH + H$	3.1E12	0.	0.	(293)	Baulch 94
$O_2 + CH_2 \leftrightarrow HCO + OH$	4.3E10	0.	-0.5E3	(294,-294)	Dagaut 91
$O_2 + CH_2 \leftrightarrow CO_2 + H_2$	6.9E11	0.	0.5E3	(295,-295)	Dagaut 91
$O_2 + CH_2 \rightarrow CO_2 + H + H$	1.6E12	0.	1.0E3	(296)	Dagaut 91
$O_2 + CH_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	1.9E10	0.	-1.0E3	(297,-297)	Dagaut 91
$O_2 + CH_2 \rightarrow CO + OH + H$	8.6E10	0.	-0.5E3	(298)	Dagaut 91
$O_2 + CH_2 \leftrightarrow CH_2O + O$	1.0E14	0.	4.5E3	(299,-299)	Dagaut 91
$O_2 + CH_3(+M) \leftrightarrow CH_3O_2(+M)$	k_{∞}	7.8E8	1.2	0.	(300,-300) Baulch 94
	k_0	5.6E25	-3.3	0.	
Coefficients de Troe:					
$O_2 + CH_3 \leftrightarrow CH_3O + O$	0.36	1	1.0E8		
$O_2 + CH_3 \leftrightarrow CH_2O + OH$	1.3E14	0.	31.3E3	(301,-301)	Baulch 94
$O_2 + CH_3 \leftrightarrow CH_2O + H$	3.0E30	-4.69	36.6E3	(302,-302)	Dagaut 91
$O_2 + CH_4 \leftrightarrow CH_3 + HO_2$	4.0E13	0.	56.7E3	(303,-303)	Baulch 94
$O_2 + C_2H \leftrightarrow CO + HCO$	2.4E12	0.	0.	(304,-304)	Tsang 86
$O_2 + C_2H \leftrightarrow HCCO + O$	6.0E11	0.	0.	(305,-305)	Tsang 86
$O_2 + C_2H_2 \leftrightarrow C_2H + HO_2$	1.2E13	0.	74.5E3	(306,-306)	Tsang 86
$O_2 + C_2H_2 \leftrightarrow HCCO + OH$	2.0E8	1.5	30.1E3	(307,-307)	Dagaut 91
$O_2 + C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_2 + HO_2$	1.2E11	0.	0.	(308,-308)	Tsang 86
$O_2 + C_2H_3 \leftrightarrow CH_2O + HCO$	3.0E12	0.	-0.3E3	(309,-309)	Dagaut 91
$O_2 + C_2H_4 \leftrightarrow C_2H_3 + HO_2$	4.2E13	0.	57.4E3	(310,-310)	Tsang 86
$O_2 + C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_5O_2$	2.2E10	0.77	-0.6E3	(311,-311)	Wagner 90 Nist
$O_2 + C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4 + HO_2$	8.4E11	0.	3.9E3	(312,-312)	Tsang 86
$O_2 + C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_5O + O$	1.2E13	-0.2	27.9E3	(313,-313)	Bozzelli 90 Nist
$O_2 + C_2H_5 \leftrightarrow CH_3CHO + OH$	6.0E10	0.	6.9E3	(314,-314)	Tsang 86
$O_2 + C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_5 + HO_2$	6.0E13	0.	51.7E3	(315,-315)	Baulch 94
$O_2 + OH \leftrightarrow HO_2 + O$	2.2E13	0.	52.5E3	(316,-316)	Tsang 86

O ₂ +CO↔CO ₂ +O	2.5E12	0.	47.7E3	(317,-317)	Tsang 86
O ₂ +HCO↔CO+HO ₂	5.1E13	0.	1.7E3	(318,-318)	Tsang 86
O ₂ +CH ₂ O↔HCO+HO ₂	2.0E13	0.	38.8E3	(319,-319)	Tsang 86
O ₂ +CH ₃ O↔CH ₂ O+HO ₂	2.2E10	0.	1.7E3	(320,-320)	Baulch 94
O ₂ +CH ₂ OH↔CH ₂ O+HO ₂	1.2E12	0.	0.	(321,-321)	Tsang 87
O ₂ +CH ₃ OH↔CH ₂ OH+HO ₂	2.0E13	0.	44.9E3	(322,-322)	Tsang 87
O ₂ +HCCO→CO+CO+OH	1.5E12	0.	2.5E3	(323)	Dagaut 91
O ₂ +CH ₂ CO↔CH ₂ O+CO ₂	1.0E8	0.	0.	(324,-324)	Dagaut 91
O ₂ +CH ₃ CO↔CH ₃ CO ₃	2.4E12	0.	0.	(325,-325)	Cavanagh 90
O ₂ +CH ₂ CHO→CH ₂ O+OH+CO	5.9E9	0.	-1.4E3	(326)	Cavanagh 90
O ₂ +CH ₂ CHO↔CH ₂ CO+HO ₂	1.0E10	0.	-1.4E3	(327,-327)	Cavanagh 90
O ₂ +CH ₃ CHO↔CH ₃ CO+HO ₂	5.0E13	0.	36.4E3	(328,-328)	Cavanagh 90
O ₂ +CH ₃ CHO↔CH ₂ CHO+HO ₂	1.0E13	0.5	46.0E3	(329,-329)	Ranzi 94
O ₂ +C ₂ H ₄ O↔HO ₂ +CH ₂ CHO	5.0E13	0.	48.0E3	(330,-330)	Ranzi 94
O ₂ +C ₂ H ₅ O↔CH ₃ CHO+HO ₂	6.0E10	0.	1.7E3	(331,-331)	Baulch 94

Réactions de HO₂

HO ₂ +H↔H ₂ +O ₂	4.3E13	0.	1.4E3	(332,-332)	Baulch 94
HO ₂ +H↔2OH	1.7E14	0.	0.9E3	(333,-333)	Baulch 94
HO ₂ +H↔H ₂ O+O	3.0E13	0.	1.7E3	(334,-334)	Baulch 94
HO ₂ +CH ₂ (S)↔CH ₂ O+OH	3.0E13	0.	0.	(335,-335)	Tsang 86
HO ₂ +CH ₂ ↔CH ₂ O+OH	1.8E13	0.	0.	(336,-336)	Tsang 86
HO ₂ +CH ₃ ↔CH ₃ O+OH	1.8E13	0.	0.	(337,-337)	Baulch 94
HO ₂ +CH ₄ ↔CH ₃ +H ₂ O ₂	9.0E12	0.	24.6E3	(338,-338)	Baulch 94
HO ₂ +C ₂ H↔HCCO+OH	1.8E13	0.	0.	(339,-339)	Tsang 86
HO ₂ +C ₂ H ₂ ↔CH ₂ CO+OH	6.0E9	0.	8.0E3	(340,-340)	Tsang 86
HO ₂ +C ₂ H ₃ →OH+CH ₃ +CO	3.0E13	0.	0.	(341)	Tsang 86
HO ₂ +C ₂ H ₄ ↔CH ₃ CHO+OH	6.0E9	0.	7.9E3	(342,-342)	Tsang 86
HO ₂ +C ₂ H ₄ ↔C ₂ H ₄ O+OH	2.2E12	0.	17.2E3	(343,-343)	Baulch 94
HO ₂ +C ₂ H ₅ →CH ₃ +CH ₂ O+OH	2.4E13	0.	0.	(344)	Tsang 86
HO ₂ +C ₂ H ₅ ↔C ₂ H ₄ +H ₂ O ₂	3.0E11	0.	0.	(345,-345)	Tsang 86
HO ₂ +C ₂ H ₆ ↔C ₂ H ₅ +H ₂ O ₂	1.3E13	0.	20.4E3	(346,-346)	Baulch 94
HO ₂ +OH↔H ₂ O+O ₂	2.9E13	0.	-0.5E3	(347,-347)	Baulch 94
HO ₂ +CO↔CO ₂ +OH	1.5E14	0.	23.6E3	(348,-348)	Tsang 86
HO ₂ +HCO→OH+H+CO ₂	3.0E13	0.	0.	(349)	Tsang 86
HO ₂ +CH ₂ O↔HCO+H ₂ O ₂	3.0E12	0.	13.0E3	(350,-350)	Baulch 94
HO ₂ +CH ₃ O↔CH ₂ O+H ₂ O ₂	3.0E11	0.	0.	(351,-351)	Tsang 86
HO ₂ +CH ₂ OH↔CH ₂ O+H ₂ O ₂	1.2E13	0.	0.	(352,-352)	Tsang 87
HO ₂ +CH ₃ OH↔CH ₂ OH+H ₂ O ₂	9.6E10	0.	12.6E3	(353,-353)	Tsang 87
HO ₂ +CH ₃ CO→CH ₃ +CO ₂ +OH	3.0E13	0.	0.	(354)	Tsang 86
HO ₂ +CH ₃ CHO↔CH ₃ CO+H ₂ O ₂	1.0E12	0.	10.0E3	(355,-355)	Cavanagh 90
HO ₂ +C ₂ H ₄ O↔H ₂ O ₂ +CH ₂ CHO	1.6E12	0.	15.0E3	(356,-356)	Ranzi 94
HO ₂ +HO ₂ ↔H ₂ O ₂ +O ₂	4.2E14	0.	11.98E3	(357,-357)	Baulch 94
La constante est la somme des deux expressions	1.3E11	0.	-1.6E3		

Réactions de H₂O₂

H ₂ O ₂ (+M)↔OH+OH(+M)	k _∞	3.0E14	0.	48.3E3	(358,-358)	Baulch 94
	k ₀	1.2E17	0.	45.3E3		
H ₂ O ₂ +H↔H ₂ +HO ₂		1.7E12	0.	3.7E3	(359,-359)	Baulch 94
H ₂ O ₂ +H↔H ₂ O+OH		1.0E13	0.	3.6E3	(360,-360)	Baulch 94
H ₂ O ₂ +CH ₂ (S)↔CH ₃ O+OH		3.0E13	0.	0.	(361,-361)	Tsang 86
H ₂ O ₂ +C ₂ H ₃ ↔C ₂ H ₄ +HO ₂		1.2E10	0.	-0.6E3	(362,-362)	Tsang 86
H ₂ O ₂ +O↔OH+HO ₂		6.6E11	0.	4.0E3	(363,-363)	Baulch 94
H ₂ O ₂ +OH↔H ₂ O+HO ₂		7.8E12	0.	1.3E3	(364,-364)	Baulch 94

Réactions de CO₂

CO ₂ +CH ₂ ↔CH ₂ O+CO		2.3E10	0.	0.	(365,-365)	Tsang 86
--	--	--------	----	----	------------	----------

Réactions de CH₃O₂•

CH ₃ O ₂ ↔CH ₂ O+OH	1.5E13	0.	47.0E3	(366,-366)	Ranzi 94
CH ₃ O ₂ +H↔CH ₃ O+OH	9.6E13	0.	0.	(367,-367)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +H ₂ ↔CH ₃ O ₂ H+H	3.0E13	0.	26.0E3	(368,-368)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +CH ₂ (S)↔CH ₂ O+CH ₃ O	1.8E13	0.	0.	(369,-369)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +CH ₂ ↔CH ₂ O+CH ₃ O	1.8E13	0.	0.	(370,-370)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +CH ₃ ↔CH ₃ O+CH ₃ O	5.0E12	0.	-1.4E3	(371,-371)	Cavanagh 90
CH ₃ O ₂ +CH ₄ ↔CH ₃ O ₂ H+CH ₃	1.8E11	0.	18.5E3	(372,-372)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +C ₂ H↔CH ₃ O+HCCO	2.4E13	0.	0.	(373,-373)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +C ₂ H ₂ ↔CH ₃ O ₂ H+C ₂ H	5.6E11	0.	24.5E3	(374,-374)	Ranzi 94
CH ₃ O ₂ +C ₂ H ₃ ↔CH ₃ O+CH ₂ CHO	2.4E13	0.	0.	(375,-375)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +C ₂ H ₄ ↔CH ₃ O+C ₂ H ₄ O	1.1E15	0.	20.0E3	(376,-376)	Nikisha 81/ Moshkina 80 Nist
CH ₃ O ₂ +C ₂ H ₄ ↔CH ₃ O ₂ H+C ₂ H ₃	3.9E12	0.	24.5E3	(377,-377)	Ranzi 94
CH ₃ O ₂ +C ₂ H ₅ ↔CH ₃ O+C ₂ H ₅ O	2.4E13	0.	0.	(378,-378)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +C ₂ H ₆ ↔CH ₃ O ₂ H+C ₂ H ₅	2.9E11	0.	14.9E3	(379,-379)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +O↔CH ₃ O+O ₂	3.6E13	0.	0.	(380,-380)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +OH↔CH ₃ OH+O ₂	6.0E13	0.	0.	(381,-381)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +OH↔CH ₃ O+HO ₂	3.0E12	0.	0.	(382,-382)	Ranzi 94
CH ₃ O ₂ +CO↔CH ₃ O+CO ₂	1.0E14	0.	24.0E3	(383,-383)	Ranzi 94
CH ₃ O ₂ +HCO→CH ₃ O+H+CO ₂	3.0E13	0.	0.	(384)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +CH ₂ O↔CH ₃ O ₂ H+HCO	1.0E12	0.	12.1E3	(385,-385)	Cavanagh 90
CH ₃ O ₂ +CH ₃ O↔CH ₂ O+CH ₃ O ₂ H	3.0E11	0.	0.	(386,-386)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +CH ₂ OH→CH ₃ O+OH+CH ₂ O	1.2E13	0.	0.	(387)	Tsang 87
CH ₃ O ₂ +CH ₃ OH↔CH ₃ O ₂ H+CH ₂ OH	1.8E12	0.	13.7E3	(388,-388)	Tsang 87
CH ₃ O ₂ +CH ₃ OH↔CH ₃ O ₂ H+CH ₃ O	2.8E11	0.	18.8E3	(389,-389)	Ranzi 94
CH ₃ O ₂ +CH ₂ CO↔CH ₃ O ₂ H+HCCO	1.7E12	0.	27.0E3	(390,-390)	Ranzi 94
CH ₃ O ₂ +CH ₃ CO→CH ₃ +CO ₂ +CH ₃ O	2.4E13	0.	0.	(391)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +CH ₃ CHO↔CH ₃ O ₂ H+CH ₃ CO	1.0E12	0.	12.1E3	(392,-392)	Cavanagh 90
CH ₃ O ₂ +CH ₃ CHO↔CH ₃ O ₂ H+CH ₂ CHO	1.7E12	0.	19.2E3	(393,-393)	Ranzi 94
CH ₃ O ₂ +C ₂ H ₄ O↔CH ₃ O ₂ H+CH ₂ CHO	2.2E12	0.	16.0E3	(394,-394)	Ranzi 94
CH ₃ O ₂ +HO ₂ ↔CH ₃ O ₂ H+O ₂	2.5E11	0.	-1.6E3	(395,-395)	Baulch 94
CH ₃ O ₂ +HO ₂ →O ₂ +CH ₂ O+H ₂ O	5.0E10	0.	0.	(396)	Ranzi 94
CH ₃ O ₂ +H ₂ O ₂ ↔CH ₃ O ₂ H+HO ₂	2.4E12	0.	9.9E3	(397,-397)	Tsang 86
CH ₃ O ₂ +CH ₃ O ₂ →CH ₃ OH+CH ₂ O+O ₂	2.5E10	0.	-0.8E3	(398)	Baulch 94(c)
CH ₃ O ₂ +CH ₃ O ₂ →CH ₃ O+CH ₃ O+O ₂	2.5E10	0.	-0.8E3	(399)	Baulch 94(c)

Réactions de CH₃O₂H

CH ₃ O ₂ H↔CH ₃ O+OH	6.0E14	0.	42.3E3	(400,-400)	Baulch 94
CH ₃ O ₂ H+O↔CH ₃ O ₂ +OH	2.0E13	0.	4.8E3	(401,-401)	Baulch 94(a)
CH ₃ O ₂ H+OH↔H ₂ O+CH ₃ O ₂	1.8E12	0.	-0.37E3	(402,-402)	Baulch 94(a)
CH ₃ O ₂ H+CH ₃ O→CH ₃ OH+OH+CH ₂ O	1.5E11	0.	6.5E3	(403)	Ranzi 94

Réactions de C₂H₅O₂•

C ₂ H ₅ O ₂ ↔C ₂ H ₄ O ₂ H	4.2E12	0.	36.9E3	(404,-404)	Hughes 93
C ₂ H ₅ O ₂ +H ₂ ↔C ₂ H ₅ O ₂ H+H	7.9E12	0.	21.0E3	(405,-405)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +CH ₃ ↔C ₂ H ₅ O+CH ₃ O	2.0E12	0.	-1.2E3	(406,-406)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +CH ₄ ↔C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₃	3.9E12	0.	24.0E3	(407,-407)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +C ₂ H ₂ ↔C ₂ H ₅ O ₂ H+C ₂ H	5.6E11	0.	24.4E3	(408,-408)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +C ₂ H ₄ ↔C ₂ H ₅ O ₂ H+C ₂ H ₃	3.9E12	0.	24.4E3	(409,-409)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +C ₂ H ₄ ↔C ₂ H ₅ O+C ₂ H ₄ O	2.3E16	0.	21.9E3	(410,-410)	Moshkina 80 Nist
C ₂ H ₅ O ₂ +C ₂ H ₆ ↔C ₂ H ₅ O ₂ H+C ₂ H ₅	5.1E12	0.	19.5E3	(411,-411)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +H ₂ O↔C ₂ H ₅ O ₂ H+OH	5.6E12	0.	30.6E3	(412,-412)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +CO↔CO ₂ +C ₂ H ₅ O	1.0E14	0.	24.0E3	(413,-413)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +CH ₂ O↔C ₂ H ₅ O ₂ H+HCO	4.5E12	0.	14.4E3	(414,-414)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +CH ₃ OH↔C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₃ O	2.8E11	0.	18.4E3	(415,-415)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +CH ₃ OH↔C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₂ OH	2.8E12	0.	19.5E3	(416,-416)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +CH ₂ CO↔C ₂ H ₅ O ₂ H+HCCO	1.7E12	0.	24.4E3	(417,-417)	Ranzi 94

C ₂ H ₅ O ₂ +CH ₃ CHO↔C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₃ CO	3.9E12	0.	14.4E3	(418,-418)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +CH ₃ CHO↔C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₂ CHO	1.7E12	0.	19.5E3	(419,-419)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +C ₂ H ₄ O↔C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₂ CHO	2.2E12	0.	16.3E3	(420,-420)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +HO ₂ ↔O ₂ +C ₂ H ₅ O ₂ H	3.9E11	0.	-1.3E3	(421,-421)	Baulch 89
C ₂ H ₅ O ₂ +H ₂ O ₂ ↔C ₂ H ₅ O ₂ H+HO ₂	4.5E11	0.	10.8E3	(422,-422)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +CH ₃ O ₂ →C ₂ H ₅ O+CH ₃ O+O ₂	2.0E11	0.	0.	(423)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +CH ₃ O ₂ H↔C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₃ O ₂	1.1E12	0.	16.3E3	(424,-424)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ +C ₂ H ₅ O ₂ →2C ₂ H ₅ O+O ₂	4.1E10	0.	0.2E3	(425)	Lightfoot 92 (c)
C ₂ H ₅ O ₂ +C ₂ H ₅ O ₂ →C ₂ H ₅ OH+CH ₃ CHO+O ₂	1.8E10	0.	0.2E3	(426)	Lightfoot 92 (c)

Réactions de •C₂H₄O₂H

C ₂ H ₄ O ₂ H↔C ₂ H ₄ O+OH	1.5E11	0.	20.0E3	(427,-427)	Ranzi 94
C ₂ H ₄ O ₂ H↔CH ₂ OH+CH ₂ O	2.5E13	0.	27.5E3	(428,-428)	Ranzi 94
C ₂ H ₄ O ₂ H↔C ₂ H ₄ +HO ₂	2.0E13	0.	23.5E3	(429,-429)	Ranzi 94

Réactions de C₂H₅O₂H

C ₂ H ₅ O ₂ H↔C ₂ H ₅ O+OH	4.0E15	0.	42.9E3	(430,-430)	Baulch 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+H→CH ₃ CHO+OH+H ₂	3.2E13	0.	7.7E3	(431)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₃ →CH ₃ CHO+OH+CH ₄	5.7E11	0.	8.7E3	(432)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+C ₂ H→CH ₃ CHO+OH+C ₂ H ₂	6.0E11	0.	9.2E3	(433)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+C ₂ H ₃ →CH ₃ CHO+OH+C ₂ H ₄	1.0E12	0.	8.7E3	(434)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+C ₂ H ₅ →CH ₃ CHO+OH+C ₂ H ₆	3.4E11	0.	11.4E3	(435)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+OH→CH ₃ CHO+OH+H ₂ O	5.9E12	0.	0.9E3	(436)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+HCO→CH ₃ CHO+OH+CH ₂ O	1.8E12	0.	16.7E3	(437)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₃ O→CH ₃ CHO+OH+CH ₃ OH	6.3E11	0.	5.5E3	(438)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₂ OH→CH ₃ CHO+OH+CH ₃ OH	4.2E11	0.	13.6E3	(439)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₃ CO→2CH ₃ CHO+OH	2.0E12	0.	18.5E3	(440)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₂ CHO→2CH ₃ CHO+OH	3.4E11	0.	15.7E3	(441)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+HO ₂ →CH ₃ CHO+OH+H ₂ O ₂	8.0E11	0.	16.2E3	(442)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+CH ₃ O ₂ →CH ₃ CHO+OH+CH ₃ O ₂ H	1.1E12	0.	16.7E3	(443)	Ranzi 94
C ₂ H ₅ O ₂ H+C ₂ H ₅ O ₂ →CH ₃ CHO+OH+C ₂ H ₅ O ₂ H	1.1E12	0.	16.7E3	(444)	Ranzi 94

Réactions de CH₃CO₃•

CH ₃ CO ₃ +C ₂ H ₄ O↔CH ₃ CO ₃ H+CH ₂ CHO	1.0E12	0.	9.3E3	(445,-445)	Ranzi 94
CH ₃ CO ₃ +HO ₂ ↔CH ₃ CO ₃ H+O ₂	5.5E10	0.	-2.6E3	(446,-446)	Cavanagh 90
CH ₃ CO ₃ +C ₂ H ₅ O ₂ H↔CH ₃ CO ₃ H+C ₂ H ₅ O ₂	5.0E11	0.	9.2E3	(447,-447)	Ranzi 94
CH ₃ CO ₃ +C ₂ H ₅ O ₂ H→CH ₃ CHO+OH+CH ₃ CO ₃ H	5.0E11	0.	9.2E3	(448)	Ranzi 94
CH ₃ CO ₃ +CH ₃ CO ₃ →2CH ₃ +O ₂ +2CO ₂	1.7E12	0.	-1.0E3	(448)	Cavanagh 90

Réaction de CH₃CO₃H

CH ₃ CO ₃ H→CH ₃ +CO ₂ +OH	1.0E16	0.	40.0E3	(449)	Cavanagh 90
--	--------	----	--------	-------	-------------

(a) Les produits formés sont supposés être ceux qui sont proposés.

(d) A haute température, on préfère n = 0.

(c) On considère le rapport moyen entre les différentes voies.

(d) On suppose que les radicaux •CH₂CH₂OH et CH₃CH(•)OH se décomposent rapidement, respectivement en C₂H₄ + OH et en CH₃CHO + H.

(e) La vitesse de la réaction de métathèse formant •CH₂CH₂OH est assimilée à celle formant •C₂H₅ à partir de l'éthane.

Références bibliographiques :

Aders W.K., Wagner H.G. - Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 77, 712 (1973).

Atkinson R. - Int. J. Chem. Kinet., 18, 555 (1986).

Baldwin R.R., Keen A., Walker R.W. - J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 80, 435 (1984).

Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. - J. Phys. Chem. Ref. Data, 21, 411 (1992).

- Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Franck P., Hayman G.D., Just Th., Kerr J.A., Murrells T.P., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. - *Combust. Flame*, 98, 59 (1994).
- Bogan D.J., Hand C.W. - *J. Phys. Chem.*, 82, 2067 (1978).
- Bozzelli J.W., Dean A.M. - *J. Phys. Chem.*, 94, 3313 (1990).
- Canosa-Mas C.E., Frey H.M., Walsh R. - *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, 80, 561 (1984).
- Cavanagh J., Cox R.A., Olson G. - *Combust. Flame*, 82, 15 (1990).
- Colket M.B., Naegeli D.W., Glassman I. - *Int. J. Chem. Kinet.*, 7, 223 (1975).
- Dagaut P., Boettner J.C., Cathonnet M. - *Comb. Sci., Tech.*, 77, 127 (1991).
- Dean A.J., Davidson D.F., Hanson R.K. - *J. Phys. Chem.*, 95, 183 (1991).
- Dean A.M., Westmoreland P.R. - *Int. J. Chem. Kinet.*, 19, 207 (1987).
- Duran R.P., Amorebieta V.T., Colussi A.J. - *Int. J. Chem. Kinet.*, 21, 847 (1989).
- Fahr A., Stein S.E. - 22nd Symp. (Int.) Combust., p 1023 (1988).
- Frank P., Bhaskaren K.A., Just Th. - *J. Phys. Chem.*, 90, 2226 (1986).
- Gill R.J., Johnson W.D., Atkinson G.H. - *Chem. Phys.*, 58, 29 (1981).
- Glarborg P., Kee R. J., Miller J. A. - *Combust. Flame*, 65, 177 (1986).
- Gray P., Herod A.A. - *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 64, 1568 (1968).
- Grotheer H.H., Just Th. - *Chem. Phys. Lett.*, 78, 71 (1981).
- Heicklen J. - *Advances in photochem.*, 14, 177 (1988).
- Hidaka Y., Oki T., Kawano H. - *J. Phys. Chem.*, 93, 7134 (1989).
- Hohlein G., Freeman G.R. - *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6118 (1970).
- Hughes K.J., Pereira A.R., Pilling M.J. - Final report of the CEC contract CHEMCOM-JOUE-0036 C (1993).
- Lesclaux R., Roussel P., Veyret B., Pouchan C. - *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3872 (1986).
- Lightfoot P.D., Cox R.A., Crowley J.N., Destriau M., Hayman G.D., Jenkin M.E., Moortgat G.K., Zabel F. - *Atmos. Environ.*, 26A, 10, 1805 (1992).
- Lifshitz A., Ben-Hamou H. - *J. Phys. Chem.*, 87, 1782 (1986).
- Mahmud K., Marshall P., Fontijn A. - *J. Phys. Chem.*, 91, 1568 (1987).
- Moshkina R.I., Polyak S.S., Sokolova N.A., Masterovoi I.F., Nalbandyan A.B. - *Int. J. Chem. Kinet.*, 12, 315 (1980).
- Murrell J.N., Rodriguez J.A. - *J. Molec. Struct. (Theochem.)*, 139, 267(1986).
- Nikisha L.V., Moshkina R.I., Polyak S.S., Vedeneev V.I. - *Kinet. Cata.*, 22, 1104 (1981).
- NIST Standard Reference Database 17, NIST Chemical Kinetics, version 5 (1993).
- Ranzi E., Sogaro A., Gaffuri P., Pennati G., Faravelli T. - *Comb. Sci. Tech.*, 96, 279 (1994).
- Scherzer K., Loser U., Stiller W. - *Z. Chem.*, 27, 300 (1987).
- Schuchmann H.-P., Laidler K.J. - *Can. J. Chem.*, 48, 2315 (1970).
- Schulz G., Klotz H.-D., Spangenberg H.-J. - *Z. Chem.*, 25, 88 (1985).
- Tsang W., R.F. Hampson - *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15, n°3 (1986).
- Tsang W. - *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, n°3 (1987).
- Tsuboi T., Hashimoto K. - *Combust. Flame*, 42, 61 (1981).
- Vandooren J., Van Tiggelen P.J. - 22th Symp. (Int.) Combust., p 1133 (1976).
- Wagner A.F., Slagle I.R., Sarzynski D., Gutman D. - *J. Phys. Chem.*, 94, 1853 (1990).
- Warnatz J. - *Combustion Chemistry*, Chap. 5, (Gardiner W.C. Ed.), Springer Verlag, New York (1984).

ANNEXE B

BASE DE REACTIONS C₃-C₆ DES ESPECES INSATUREES

Les références bibliographiques auxquelles renvoient les noms en italique sont données à la suite du tableau des réactions. Les réactions signalées par (*) sont celles dont les paramètres cinétiques ont été estimés par analogie avec des valeurs de la littérature. Les constantes de vitesse $k=A.T^b.exp(-E_a/RT)$ sont exprimées dans le système d'unités cm³, mol, s, cal.

Réactions	A	b	E _a	n°	références
-----------	---	---	----------------	----	------------

REACTIONS DES ESPECES NON OXYGENEES EN C3

Réactions de C₃H₂ (CH≡CCH••)

CH+C ₂ H ₂ ↔ C ₃ H ₂ +H	2.1E14	0.0	-0.5E3	(1)	<i>Miller 92,</i>
C ₃ H ₂ +O ↔ C ₂ H+H+CO	3.0E13	0.0	0.0	(2)	<i>Peeters 96</i>
C ₃ H ₂ +OH ↔ C ₂ H ₂ +CHO	5.0E13	0.0	0.0	(3)	<i>Miller 92</i>
C ₃ H ₂ +O ₂ ↔ CHCO+CO+H	5.0E13	0.0	0.0	(4)	<i>Miller 92</i>

Réactions de C₃H₃ (CH≡CCH₂•, propargyle stabilisé par résonance)

¹ CH ₂ +C ₂ H ₂ ↔ C ₃ H ₃ +H	1.8E14	0.0	0.0	(5)	<i>Miller 87, Baulch 94</i>
C ₃ H ₃ +H ↔ C ₃ H ₂ +H ₂	2.0E13	0.0	0.0	(6)	<i>Miller 92, Braun 89</i>
C ₃ H ₃ +O ↔ C ₂ H+HCHO	1.4E14	0.0	0.0	(7)	<i>Miller 92, Slagle 91</i>
C ₃ H ₃ +OH ↔ C ₃ H ₂ +H ₂ O	2.0E13	0.0	0.0	(8)	<i>Miller 92,</i>
C ₃ H ₃ +OH ↔ C ₂ H ₃ +CHO	4.0E13	0.0	0.0	(9)	<i>Wang 97</i>
C ₂ H ₂ +CHCO ↔ C ₃ H ₃ +CO	1.0E11	0.0	3.0E3	(10)	<i>Miller 92</i>
C ₃ H ₃ +O ₂ ↔ CH ₂ CO+CHO	3.0E10	0.0	2.9E3	(11)	<i>Miller 92,</i> <i>Slagle 88</i>

Réactions de pC₃H₄ (CH≡CCH₃, propyne)

pC ₃ H ₄ → aC ₃ H ₄	2.1E12	0.0	60.0E3	(12)	<i>Hidaka 89</i>
pC ₃ H ₄ +M ↔ C ₃ H ₃ +H+M	4.7E18	0.0	80.0E3	(13)	<i>Hidaka 89</i>
C ₂ H ₂ + ³ CH ₂ ↔ pC ₃ H ₄	3.5E12	0.0	0.0	(14)	<i>Tsang 86</i>
pC ₃ H ₄ ↔ C ₂ H+CH ₃	4.2E16	0.0	100.0E3	(15)	<i>Wu 87</i>
C ₂ H ₂ +CH ₃ ↔ pC ₃ H ₄ +H	6.7E19	-2.08	31.6E3	(16)	<i>Dean 87</i>
pC ₃ H ₄ +H ↔ tC ₃ H ₅	6.5E12	0.0	1.7E3	(17)	<i>Wagner 72</i>
pC ₃ H ₄ +H ↔ sC ₃ H ₅	5.8E12	0.0	3.1E3	(18)	<i>Wagner 72</i>
pC ₃ H ₄ +H ↔ C ₃ H ₃ +H ₂	1.7E5	2.5	2.5E3	(19)	<i>Tsang 91 (*)</i>
pC ₃ H ₄ +CH ₃ ↔ C ₃ H ₃ +CH ₄	2.2E0	3.5	5.7E3	(20)	<i>Tsang 91 (*)</i>
pC ₃ H ₄ +C ₂ H ↔ C ₃ H ₃ +C ₂ H ₂	3.6E12	0.0	0.0	(21)	<i>Tsang 91 (*)</i>
pC ₃ H ₄ +C ₂ H ₃ ↔ C ₃ H ₃ +C ₂ H ₄	2.2E0	3.5	4.7E3	(22)	<i>Tsang 91 (*)</i>
pC ₃ H ₄ +C ₂ H ₅ ↔ C ₃ H ₃ +C ₂ H ₆	2.2E0	3.5	6.6E3	(23)	<i>Tsang 91 (*)</i>
pC ₃ H ₄ +O ↔ CHCO+CH ₃	1.5E13	0.0	2.1E3	(24)	<i>Warnatz 84</i>
pC ₃ H ₄ +O ↔ OH+C ₃ H ₃	6.0E10	0.7	7.6E3	(25)	<i>Tsang 91 (*)</i>
pC ₃ H ₄ +OH ↔ CH ₂ CO+CH ₃	4.3E11	0.0	-0.8E3	(26)	<i>Boodaghians 87</i>
pC ₃ H ₄ +OH ↔ C ₃ H ₃ +H ₂ O	3.1E6	2.0	-0.3E3	(27)	<i>Tsang 91 (*)</i>
pC ₃ H ₄ +O ₂ ↔ C ₃ H ₃ +HO ₂	5.0E12	0.0	51.0E3	(28)	<i>Dagaut 90</i>
pC ₃ H ₄ +HO ₂ ↔ C ₂ H ₄ +CO+OH	6.0E9	0.0	8.0E3	(29)	<i>Tsang 86 (*)</i>
pC ₃ H ₄ +HO ₂ ↔ C ₃ H ₃ +H ₂ O ₂	9.6E3	2.6	13.9E3	(30)	<i>Tsang 91 (*)</i>

Réactions de aC₃H₄ (CH₂=C=CH₂, allène)

aC ₃ H ₄ → pC ₃ H ₄	2.5E12	0.0	59.0E3	(31)	<i>Hidaka 89</i>
---	--------	-----	--------	------	------------------

aC3H4+M ↔ C3H3+H+M	2.0E18	0.0	80.0E3	(32)	Hidaka 89
C2H4+CH ↔ aC3H4+H	1.3E14	0.0	-0.3E3	(33)	Baulch 94
C2H3+ ³ CH2 ↔ aC3H4+H	3.0E13	0.0	0.0	(34)	Miller 92
aC3H4+H ↔ aC3H5	4.0E12	0.0	2.7E3	(35)	Wagner 72
aC3H4+H ↔ tC3H5	8.5E13	0.0	2.0E3	(36)	Wagner 72
iC4H3+ ³ CH2 ↔ aC3H4+C2H	2.0E13	0.0	0.0	(37)	Miller 92
aC3H4+O ↔ C2H4+CO	7.8E12	0.0	1.6E3	(38)	Herbrechtmeier 72
aC3H4+OH ↔ CH2CO+CH3	2.0E12	0.0	-0.2E3	(39)	Liu 88
aC3H4+OH ↔ HCHO+C2H3	2.0E12	0.0	-0.2E3	(40)	Liu 88
aC3H4+O2 ↔ C3H3+HO2	4.0E13	0.0	61.5E3	(41)	Dagaut 90

Réactions de aC3H5 (CH₂=CHCH₂•, allyle stabilisé par résonance)

aC3H5+H ↔ C3H6	2.0E13	0.0	0.0	(42)	Tsang 91
aC3H5+CH3 ↔ aC3H4+CH4	3.0E12	-0.32	-0.1E3	(43)	Tsang 91
aC3H5+CH3 ↔ C4H8	1.0E14	-0.32	-0.1E3	(44)	Tsang 91
aC3H5+C2H3 ↔ aC3H4+C2H4	2.4E12	0.0	0.0	(45)	Tsang 91
aC3H5+C2H5 ↔ aC3H4+C2H6	2.0E13	0.0	-0.1E3	(46)	Tsang 91
aC3H5+O ↔ C2H3+HCHO	1.8E14	0.0	0.0	(47)	Slagle 90, Leung 95
aC3H5+OH ↔ HCHO+C2H4	1.5E13	0.0	0.0	(48)	Tsang 91
aC3H5+HO2 ↔ OH+CHO+C2H4	5.0E12	0.0	0.0	(49)	exgas (*)
aC3H5+C3H3 ↔ C6H6#+2H	5.6E20	-2.54	1.7E3	(50)	Marinov 96
aC3H5+aC3H5 ↔ aC3H4+C3H6	8.4E10	0.0	-0.3E3	(51)	Tsang 91
aC3H5+aC3H5 ↔ C6H10	1.2E13	0.0	0.0	(52)	Baulch 94

Réactions de sC3H5 (•CH=CHCH₃, 2-méthyl vinyle)

sC3H5 ↔ aC3H5	5.0E13	0.0	37.0E3	(53)	Weissman 89
CH ₃ +C2H2 ↔ sC3H5	6.0E11	0.0	7.7E3	(54)	Baulch 94

Réactions de tC3H5 (•C(CH₃)↔CH₂, 1-méthyl vinyle)

tC3H5+H ↔ aC3H4+H2	3.3E12	0.0	0.0	(55)	Dagaut 90
tC3H5+CH3 ↔ aC3H4+CH4	1.0E11	0.0	0.0	(56)	Dagaut 90
tC3H5+C2H3 ↔ aC3H4+C2H4	1.0E12	0.0	0.0	(57)	Leung 95
tC3H5+C2H5 ↔ aC3H4+C2H6	1.0E12	0.0	0.0	(58)	Leung 95
tC3H5+O ↔ CH2CO+CH3	1.8E14	0.0	0.0	(59)	Leung 95
tC3H5+O2 ↔ CH3+CO+HCHO	4.3E12	0.0	0.0	(60)	Dagaut 90

Réactions de C3H6 (CH₂=CHCH₃, propène)

C2H4+ ¹ CH2 ↔ C3H6	9.6E13	0.0	0.0	(61)	Baulch 94
C2H4+ ³ CH2 ↔ C3H6	3.2E12	0.0	5.1E3	(62)	Baulch 94
C2H3+CH3 ↔ C3H6	2.5E13	0.0	0.0	(63)	Tsang 86
C2H4+CH3 ↔ C3H6+H	6.6E11	0.0	15.9E3	(64)	Tsang 86
C2H5+ ¹ CH2 ↔ C3H6+H	9.0E12	0.0	0.0	(65)	Tsang 86
C2H6+CH ↔ C3H6+H	1.1E14	0.0	-0.3E3	(66)	Baulch 94
C3H6+H ↔ sC3H5+H2	4.6E5	2.5	9.8E3	(67)	Tsang 91
C3H6+H ↔ tC3H5+H2	8.0E5	2.5	12.3E3	(68)	Tsang 91
C3H6+H ↔ aC3H5+H2	1.7E5	2.5	2.5E3	(69)	Tsang 91
C3H6+CH3 ↔ aC3H5+CH4	2.2E0	3.5	5.7E3	(70)	Tsang 91
C3H6+CH3 ↔ sC3H5+CH4	8.4E-1	3.5	11.7E3	(71)	Tsang 91
C3H6+CH3 ↔ tC3H5+CH4	1.3E0	3.5	12.9E3	(72)	Tsang 91
C3H6+C2H5 ↔ aC3H5+C2H6	2.2E0	3.5	6.6E3	(73)	Tsang 91
C3H6+O ↔ H+CH3+CH2CO	3.6E6	2.15	-0.8E3	(74)	Tsang 91
C3H6+O ↔ aC3H5+OH	1.7E11	0.7	5.9E3	(75)	Tsang 91
C3H6+OH ↔ HCHO+C2H5	2.9E12	0.0	-0.9E3	(76)	Tsang 91
C3H6+OH ↔ aC3H5+H2O	3.1E6	2.0	-0.3E3	(77)	Tsang 91
C3H6+OH ↔ sC3H5+H2O	1.1E6	2.0	1.45E3	(78)	Tsang 91
C3H6+OH ↔ tC3H5+H2O	2.1E6	2.0	2.8E3	(79)	Tsang 91
C3H6+O2 ↔ aC3H5+HO2	1.9E12	0.0	39.0E3	(80)	Walker 93
C3H6+HO2 ↔ aC3H5+H2O2	9.6E3	2.6	13.9E3	(81)	Tsang 91

REACTIONS DES ESPECES NON OXYGENEES EN C4

Réactions de C4H2 (CH≡CC≡CH, diacétylène)

C2H+C2H ↔ C4H2	1.8E13	0.0	0.0	(82)	Tsang 86
2 C2H2 ↔ C4H2+H2	1.5E13	0.0	42.7E3	(83)	Leung 95
C2H2+C2H → C4H2+R1H	9.0E13	0.0	0.0	(84)	Baulch 94
C4H2+H → C2H2+C2H	6.0E14	0.0	15.4E3	(85)	Colket 86
C4H2+O ↔ C3H2+CO	2.7E13	0.0	1.72E3	(86)	Warnatz 84
C4H2+OH ↔ CHO+C3H2	6.7E12	0.0	-0.4E3	(87)	Leeds (web)

Réactions de nC4H3 (CH≡CCH↔CH•)

nC4H3 (+M) ↔ C4H2+H (+M)	k [∞]	1.0E14	0.0	36.0E3	(88)	Miller 92
	ko	1.0E14	0.0	30E3		
	Coefficients de Troe		1.0	1.0	1.0E8	
C3H3+CH ↔ nC4H3+H	7.0E13	0.0	0.0	(89)	Miller 92	
nC4H3+H ↔ iC4H3+H	1.0E14	0.0	0.0	(90)	Miller 92	
nC4H3+H ↔ C4H2+H2	5.0E13	0.0	0.0	(91)	Miller 92 (*)	
2C2H2 ↔ nC4H3+H	1.0E12	0.0	64.1E3	(92)	Leung 95	
C2H+C2H3 ↔ nC4H3+H	1.8E13	0.0	0.0	(93)	Tsang 86	
nC4H3+OH ↔ C4H2+H2O	3.0E13	0.0	0.0	(94)	Miller 92 (*)	

Réactions de iC4H3 (CH≡C•C=CH2)

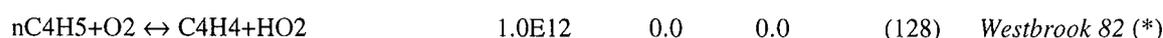
iC4H3 ↔ nC4H3	1.5E13	0.0	67.8E3	(95)	Leung 95	
iC4H3 (+M) ↔ C4H2+H (+M)	k [∞]	1.0E14	0.0	55.0E3	(96)	Miller 92
	ko	2.0E15	0.0	48E3		
	Coefficients de Troe		1.0	1.0	1.0E8	
C3H2+ ³ CH2 ↔ iC4H3+H	1.2E14	0.0	0.8E3	(97)	Baulch 94 (*)	
2C2H2 ↔ iC4H3+H	2.0E12	0.0	66.1E3	(98)	Leung 95	
C3H3+CH ↔ iC4H3+H	7.0E13	0.0	0.0	(99)	Miller 92	
iC4H3+H ↔ C4H2+H2	5.0E13	0.0	0.0	(100)	Miller 92	
iC4H3+O ↔ CH2CO+C2H	2.0E13	0.0	0.0	(101)	Miller 92	
iC4H3+OH ↔ C4H2+H2O	3.0E13	0.0	0.0	(102)	Miller 92	
iC4H3+O2 ↔ CH2CO+CHCO	1.0E12	0.0	0.0	(103)	Miller 92	

Réactions de C4H4 (CH≡CCH=CH2, vinylacétylène)

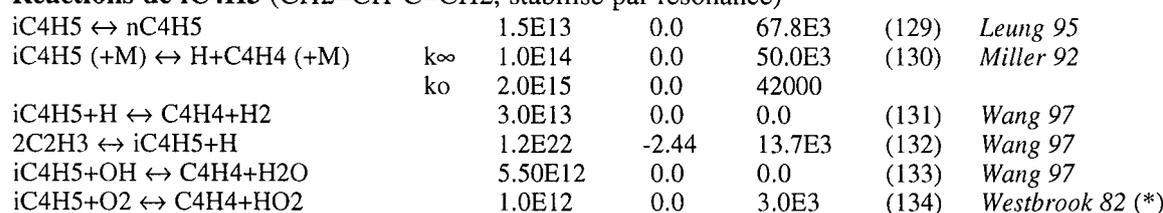
C3H3+ ³ CH2 ↔ C4H4+H	4.0E13	0.0	0.0	(104)	Miller 92
C2H3+C2H2 → C4H4+H	2.0E13	0.0	25.1E3	(105)	Douté 95
C4H4+H → C2H3+C2H2	2.0E13	0.0	12.4E3	(106)	Douté 95
C2H4+C2H → C4H4+H	1.2E13	0.0	0.0	(107)	Tsang 86
C4H4+H → iC4H3+H2	3.1E14	0.0	14.5E3	(108)	Colket 86
iC4H3+H2 → C4H4+H	4.2E12	0.0	21.9E3	(109)	Colket 86
C4H4+H → nC4H3+H2	8.0E13	0.0	14.5E3	(110)	Colket 86
nC4H3+H2 → C4H4+H	2.8E12	0.0	11.2E3	(111)	Colket 86
C2H+C4H4 → C2H2+iC4H3	4.0E13	0.0	0.0	(112)	Colket 86
C2H2+iC4H3 → C2H+C4H4	3.0E13	0.0	27.9E3	(113)	Colket 86
C2H3+C4H4 → C2H4+nC4H3	5.0E11	0.0	16.3E3	(114)	Colket 86
nC4H3+C2H4 → C2H3+C4H4	3.5E11	0.0	13.4E3	(115)	Colket 86
C2H3+C4H4 → C2H4+iC4H3	5.0E11	0.0	16.3E3	(116)	Colket 86
iC4H3+C2H4 → C2H3+C4H4	1.3E11	0.0	24.1E3	(117)	Colket 86
aC3H4+aC3H4 ↔ C2H4+C4H4	1.0E15	0.0	48.0E3	(118)	Hidaka 89
C4H4+O ↔ aC3H4+CO	3.0E13	0.0	1.8E3	(119)	Leung 95
C4H4+OH ↔ nC4H3+H2O	7.5E6	2.0	5.0E3	(120)	Miller 92
C4H4+OH ↔ iC4H3+H2O	1.0E7	2.0	2.0E3	(121)	Miller 92

Réactions de nC4H5 (CH2=CHCH=CH•)

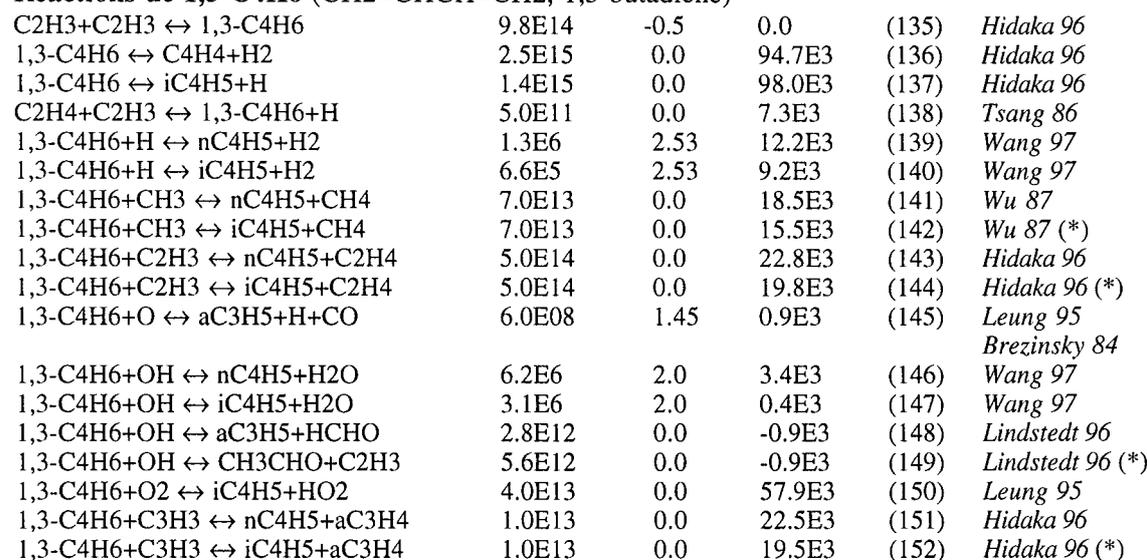
nC4H5 (+M) ↔ H+C4H4 (+M)	k [∞]	1.0E14	0.0	37.0E3	(122)	Miller 92
	ko	1.0E14	0.0	30000		
nC4H5+H ↔ C4H4+H2	1.5E13	0.0	0.0	(123)	Wang 97	
nC4H5+H ↔ iC4H5+H	1.0E14	0.0	0.0	(124)	Miller 92	
nC4H5 ↔ C2H2+C2H3	1.0E14	0.0	43.9E3	(125)	Hidaka 96	
nC4H5+OH ↔ C4H4+H2O	2.5E12	0.0	0.0	(126)	Wang 97	
nC4H5+O2 ↔ C2H4+CO+CHO	4.2E10	0.0	2.5E3	(127)	Wang 97	



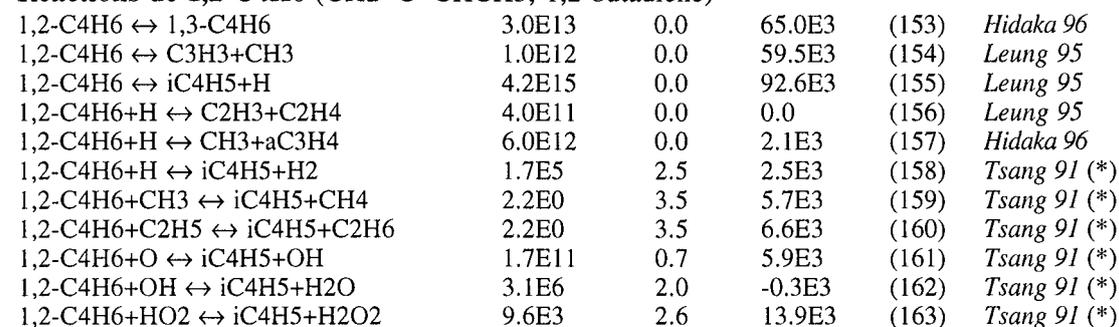
Réactions de iC₄H₅ (CH₂=CH•C=CH₂, stabilisé par résonance)



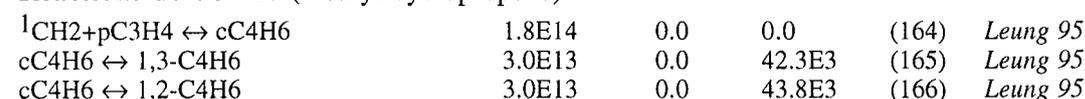
Réactions de 1,3-C₄H₆ (CH₂=CHCH=CH₂, 1,3-butadiène)



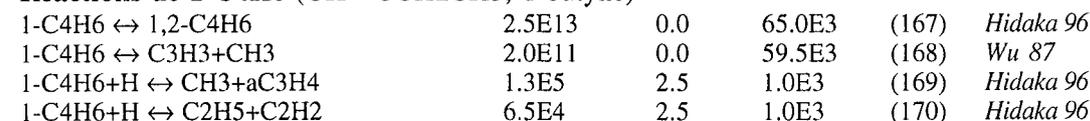
Réactions de 1,2-C₄H₆ (CH₂=C=CHCH₃, 1,2-butadiène)



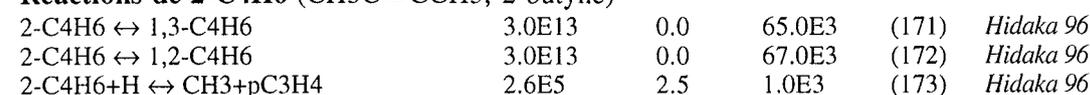
Réactions de cC₄H₆ (méthyl-cyclopropène)



Réactions de 1-C₄H₆ (CH≡CCH₂CH₃, 1-butyne)



Réactions de 2-C₄H₆ (CH₃C≡CCH₃, 2-butyne)



Réactions des espèces en C₆

Les composés aromatiques et linéaires sont respectivement signalés par les symboles # et l

C3H3+C3H3 ↔ C6H6#	1.0E12	0.0	0.0	(174)	Stein 90
aC3H4+C3H3 ↔ C6H6#+H	1.4E12	0.0	10.0E3	(175)	Hidaka 89
C4H2+C2H → C6H2+H	4.0E13	0.0	0.0	(176)	Colket 86
C6H2+H → C4H2+C2H	9.3E14	0.0	15.1E3	(177)	Colket 86
nC4H3+C2H2 ↔ C6H4#+H	3.0E-11	6.48	6.6E3	(178)	Westmoreland 89
nC4H3+C2H2 ↔ IC6H4+H	2.77E-7	5.59	6.0E3	(179)	Westmoreland 89
nC4H3+C2H2 ↔ IC6H5	6.17E15	-1.51	4.8E3	(180)	Westmoreland 89
C4H4+C2H3 ↔ C6H6#+H	1.9E12	0.0	2.5E3	(181)	Lindstedt 96
nC4H3+C2H2 ↔ C6H5#	7.0E14	-0.86	6.4E3	(182)	Westmoreland 89
nC4H5+C2H2 ↔ IC6H6+H	3.47E-15	7.73	2.5E3	(183)	Westmoreland 89
nC4H5+C2H2 ↔ C6H6#+H	2.38E8	1.18	3.7E3	(184)	Westmoreland 89
nC4H5+C2H2 ↔ IC6H7	7.24E14	-1.38	4.0E3	(185)	Westmoreland 89
nC4H5+C2H2 ↔ C6H7#	7.12E21	-3.64	6.3E3	(186)	Westmoreland 89
C2H3+nC4H5 ↔ IC6H7+H	3.55E-43	16.16	-0.2E3	(187)	Westmoreland 89
C2H3+nC4H5 ↔ IC6H8	1.50E13	-0.075	0.1E3	(188)	Westmoreland 89
C2H3+nC4H5 ↔ C6H8#	8.53E13	-1.11	0.8E3	(189)	Westmoreland 89
C2H3+nC4H5 ↔ C6H6#+H2	1.84E-13	7.07	-3.6E3	(190)	Westmoreland 89
C2H3+1,3-C4H6 ↔ C6H8#+H	4.15E-11	6.39	2.4E3	(191)	Westmoreland 89
C2H3+1,3-C4H6 ↔ IC6H8+H	5.48E-15	8.20	6.3E3	(192)	Westmoreland 89
1,3-C4H6+C2H2 ↔ C6H8#	2.3E12	0.0	35.0E3	(193)	Westmoreland 89
C2H3+1,3-C4H6 ↔ IC6H9	1.48E12	-0.17	3.2E3	(194)	Westmoreland 89
C2H3+1,3-C4H6 ↔ C6H9#	7.06E13	-1.35	4.0E3	(195)	Westmoreland 89
1,3-C4H6+C2H4 ↔ C6H10#	2.3E10	0.0	27.0E3	(196)	Westmoreland 89
C6H5# → IC6H5	3.5E13	0.0	65.0E3	(197)	Colket 86
IC6H5 → C6H5#	1.7E10	0.0	1.4E3	(198)	Colket 86
C6H6#+H ↔ C6H5#+H2	3.0E7	2.0	5.0E3	(199)	Miller 92
C6H6#+H ↔ C6H7#	4.0E13	0.0	4.3E3	(200)	Colket 86
C6H6#+CH3 → C6H5#+CH4	2.0E12	0.0	15.0E3	(201)	Zhang 89
C6H6#+OH ↔ C6H5#+H2O	7.5E6	2.0	5.0E3	(202)	Miller 92
C6H7# → IC6H7	3.0E14	0.0	50.0E3	(203)	Colket 86
IC6H7 → C6H7#	2.3E11	0.0	0.4E3	(204)	Colket 86
C6H8# ↔ C6H7#+H	5.0E15	0.0	72.33E3	(205)	Dean 85
C6H10# ↔ C6H9#+H	5.0E15	0.0	81.4E3	(206)	Dean 85

Références bibliographiques :

- Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Franck P., Hayman G.D., Just Th., Kerr J.A., Murrells T.P., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. - *Combust. Flame*, 98, 59 (1994).
- Boodaghians R.B., Hall I.W., Toby F.S., R.P. Wayne - *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 83, 2073 (1987).
- Braun-Unkoff M., Franck P., Just T. - 22nd Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, 1053 (1989).
- Brezinsky K., Burke E.J., Glassman I. - 20th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 613 (1984).
- Colket M.B. - 21st Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 851 (1986).
- Dagaut P., Cathonnet M., Aboussi B., Boettner J.C. - *J. Chim. Phys.*, 87, 1159 (1990).
- Dean A.M. - *J. Phys. Chem.*, 89, 4600 (1985).
- Dean A.D., Westmoreland P.R. - *Int. J. Chem. Kinet.*, 19, 207 (1987).
- Douté C. - Thèse de l'Université d'Orléans (1995).
- Von Herbrechtsmeier P., H.G. Wagner - *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76, 517 (1972).
- Hidaka Y., Nakamura T., Miyauchi A., Shiraiishi T., Kawano H. - *Int. J. Chem. Kinet.*, 21, p. 643 (1989).
- Hidaka Y., Higashihara T., Ninomiya N., Masaoka H., Nakamura T., Kawano H. - *Int. J. Chem. Kinet.*, 28, 137 (1996).

- Leeds (web) <http://chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>.
- Leung K.M., Linstedt R.P. - *Combust. Flame*, 102, 129 (1995).
- Linstedt R.P., Skevis G. - 26th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 703 (1996).
- Liu A., Mulac W.A., Jonah C.P. - *J. Phys. Chem.*, 92, 131 (1988).
- Marinov N., Pitz W.J., Westbrook C.K., Castaldi M.J., Senkan S.M. - *Comb. Sci. Tech.* 116-117, 211 (1996).
- Miller J.A., Melius C.F. - *Combust. Flame*, 91, p. 21 (1992).
- Peeters J., Devriendt C.K. - 26th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 1001 (1996).
- Slagle I.R., Gutman D. - *Symp. Int. Combust. Proc.*, 21, 875 (1988).
- Slagle I.R., Bernhardt J.R., Gutman D., Hanning-Lee M.A., Pilling M.J. - *J. Phys. Chem.*, 94, 3652 (1990).
- Slagle I.R., Gmureczyk G.W., Batt L., Gutman D. - *Symp. Int. Combust. Proc.*, 23, 115 (1991).
- Stein S.E., Walker J.A., Suryan M.M., Fahr A. - 23rd Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 85 (1990).
- Tsang W., Hampson R.F. - *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 15, n°3, 1087 (1986).
- R.F. Tsang R.F. - *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 20, n°2, 221 (1991).
- Wagner H.G., Zellner R. - *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76, 518 (1972).
- Walker R.W. - *Chemical Kinetics for Combustion (CHEMCOM)*, p. 61 (1993).
- H. Wang, M. Frenklach - *Combust. Flame*, 110, 173 (1997).
- Warnatz J. - Springer-Verlag, N.Y., 197 (1984).
- Weissman M., Benson S.W. - *Prog. Energy Combust. Sci.*, 15, 273 (1989).
- Westbrook C.K., Dryer F.L., Schug K.P. - 19th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, p. 153 (1982).
- Westmoreland P.R., Dean A.M., Howard J.B., Longwell J.P. - *J. Phys. Chem.*, 93, 8171 (1989).
- Wu C.H., Kern R.D. - *J. Phys. Chem.*, 91, 6291 (1987).
- Zhang H.X., Ahonkhai S.I., Back M.H. - *Can. J. Chem.*, 67, 1541 (1989).

ANNEXE C

MECANISME DE L'OXYDATION DU N-BUTANE

Notation des espèces chimiques

La saisie des réactifs donnés en entrée au système EXGAS utilise une notation linéaire 1D non-canonique et non-ambigüe développée par *Côme et al.* (1984). Elle est proche de la représentation semi-développée des espèces chimiques. Les liaisons covalentes sont notées par le symbole / pour une simple liaison, // pour une double et /// pour une triple. Les substituants sont écrits entre parenthèses, et les sites radicalaires reconnus en accolant (.) à l'atome concerné. Les espèces chimiques sont représentées par leur symbole en lettre minuscule, c pour le carbone, h pour l'hydrogène, o pour l'oxygène. La valence des atomes est vérifiée, en tenant compte des liaisons implicites, comme entre carbone et hydrogène. Ainsi /(ch2/ch3)2 représente-il le *n*-butane, (.)ch2/ch3 le radical éthyle, o//o la molécule d'oxygène.

Afin de coder linéairement des molécules cycliques, la notion d'étiquette a été introduite : un atome du cycle est numéroté (#1, #2,...) et les atomes suivants sont notés comme une chaîne linéaire jusqu'au retour à l'atome initial désigné par son numéro. Le tétrahydrofurane s'écrit ainsi par exemple c(#1)h2/ch2/ch2/ch2/o/1.

Le mécanisme primaire produit par le système utilise cette notation détaillée. La nécessité de regrouper les molécules primaires pour écrire leurs réactions de consommation dans le mécanisme secondaire amène à utiliser une notation plus globale pour l'écriture de ce mécanisme. Les espèces globalisées par isomères possédant les mêmes fonctions sont représentées par une formule brute qui distingue seulement les groupes fonctionnels notés entre parenthèses. Les différents groupes utilisés sont :

- cxhy pour un hydrocarbure globalisé ou une fraction d'une molécule globalisée qui comporte x atomes de carbone et y d'hydrogène,
- .cxhy pour un radical libre globalisé,
- (co) pour une fonction cétone,
- .(co) pour un radical cétonique,
- (ooh) pour un hydroperoxyde,
- .oo pour un radical peroxy,
- (cho) pour un aldéhyde,
- (oh) pour un alcool,
- (o@n) pour un éther cyclique où n est la taille du cycle.

Les cétohydroperoxyheptanes écrits dans le mécanisme d'oxydation du *n*-heptane sont, par exemple, désignés par c6h13(co)(ooh).

EXGAS produit également un mécanisme écrit selon les formats utilisés par CHEMKIN II et qui est directement utilisable pour les simulations. Les molécules sont décrites par leur formule brute et leurs fonctions, comme décrit ci-dessus. Les radicaux libres sont représentés par la même notation, mais sont numérotés selon leur ordre d'apparition dans le mécanisme afin de différencier les isomères.

Les constantes de vitesse sont de la forme: $k = A T^b \exp(-E/RT)$, en cm^3 , mol, s, kcal.

Les paramètres cinétiques ont été estimés à 700 K.

(n°)	Reactions	logA	b	E
MECANISME PRIMAIRE				
Le mécanisme primaire est écrit selon la notation 1D utilisée par EXGAS				
Amorçages unimoléculaires				
(1)	$/(ch2/ch3)2 \rightarrow 2.ch2/ch3$	16,34	0,00	85,7
(2)	$/(ch2/ch3)2 \rightarrow .ch3 + .ch2/ch2/ch3$	16,98	0,00	88,2
Amorçages bimoléculaires				
(3)	$/(ch2/ch3)2 + //(o)2 \rightarrow .o/oh + .ch(/ch3)/ch2/ch3$	12,60	0,00	48,0
(4)	$/(ch2/ch3)2 + //(o)2 \rightarrow .o/oh + .ch2/ch2/ch2/ch3$	13,40	0,00	40,0
Additions des radicaux libres sur l'oxygène				
(5)	$ch(/ch3)/ch2/ch3 + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch(/ch3)/ch2/ch3$	19,34	-2,50	0,0
(6)	$ch2/ch2/ch3 + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch2/ch2/ch3$	19,34	-2,50	0,0
(7)	$ch2/ch2/ch2/ch3 + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch2/ch2/ch2/ch3$	19,34	-2,50	0,0
(8)	$ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3 + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3$	19,34	-2,50	0,0
(9)	$.ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3 + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3$	19,34	-2,50	0,0
(10)	$.ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3 + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3$	19,34	-2,50	0,0
(11)	$.ch(/ch3)/ch2/o/oh + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch(/ch3)/ch2/o/oh$	19,34	-2,50	0,0
(12)	$.ch2/ch2/ch2/o/oh + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch2/ch2/ch2/o/oh$	19,34	-2,50	0,0
(13)	$.ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3 + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3$	19,34	-2,50	0,0
(14)	$.ch(/ch3)/ch2/ch2/o/oh + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/o/oh$	19,34	-2,50	0,0
(15)	$.ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh$	19,34	-2,50	0,0
(16)	$.ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3 + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3$	19,34	-2,50	0,0
(17)	$.ch2/ch(/o/oh)/ch3 + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch3$	19,34	-2,50	0,0
(18)	$.ch(/ch3)2 + //(o)2 \leftrightarrow .o/o/ch(/ch3)2$	19,34	-2,50	0,0
Isomérisations des radicaux libres				
(19)	$.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch3 \leftrightarrow .ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3$	12,60	0,00	35,5
(20)	$.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch3 \leftrightarrow .ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3$	12,43	0,00	32,5
(21)	$.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch3 \leftrightarrow .ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3$	11,84	0,00	28,5
(22)	$.o/o/ch2/ch2/ch3 \leftrightarrow .ch(/ch3)/ch2/o/oh$	12,43	0,00	32,5
(23)	$.o/o/ch2/ch2/ch3 \leftrightarrow .ch2/ch2/ch2/o/oh$	11,84	0,00	28,5
(24)	$.o/o/ch2/ch2/ch2/ch3 \leftrightarrow .ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3$	12,43	0,00	32,5
(25)	$.o/o/ch2/ch2/ch2/ch3 \leftrightarrow .ch(/ch3)/ch2/ch2/o/oh$	11,66	0,00	25,5
(26)	$.o/o/ch2/ch2/ch2/ch3 \leftrightarrow .ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh$	11,07	0,00	25,0
(27)	$.ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3 \leftrightarrow .ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3$	11,84	0,00	19,8
(28)	$.ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh \leftrightarrow .ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3$	11,66	0,00	17,3
(29)	$.o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3 \leftrightarrow .c(/o/oh)/(/ch2/o/oh)/ch2/ch3$	12,13	0,00	29,5
(30)	$.o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3 \leftrightarrow .o/o/ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3$	10,60	0,00	25,0
(31)	$.o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3 \leftrightarrow .ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/o/oh$	11,66	0,00	25,5

(32)	.o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3 ↔ .ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/o/oh	11,07	0,00	25,0
(33)	.o/o/ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3 ↔ .ch2/ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3	11,84	0,00	28,5
(34)	.o/o/ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3 ↔ .c(/o/oh)(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3	12,13	0,00	29,5
(35)	.o/o/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3 ↔ .ch(/ch2/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3	12,43	0,00	32,5
(36)	.o/o/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3 ↔ .c(/o/oh)(/ch3)/ch2/ch2/o/oh	11,36	0,00	22,5
(37)	.o/o/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3 ↔ .o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/o/oh	9,83	0,00	22,0
(38)	.o/o/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3 ↔ .ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/o/oh	11,07	0,00	25,0
(39)	.o/o/ch(/ch3)/ch2/o/oh ↔ .ch2/ch(/o/oh)/ch2/o/oh	12,60	0,00	35,5
(40)	.o/o/ch(/ch3)/ch2/o/oh ↔ .ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3	12,43	0,00	32,5
(41)	.o/o/ch(/ch3)/ch2/o/oh ↔ .o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch3	10,60	0,00	25,0
(42)	.o/o/ch2/ch2/ch2/o/oh ↔ .ch(/ch2/o/oh)2	12,43	0,00	32,5
(43)	.o/o/ch2/ch2/ch2/o/oh ↔ .ch(/o/oh)/ch2/ch2/o/oh	11,66	0,00	25,5
(44)	.o/o/ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3 ↔ .ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch2/ch3	12,43	0,00	32,5
(45)	.o/o/ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3 ↔ .ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/o/oh	12,43	0,00	32,5
(46)	.o/o/ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3 ↔ .ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/o/oh	11,84	0,00	28,5
(47)	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/o/oh ↔ .ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/o/oh	12,60	0,00	35,5
(48)	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/o/oh ↔ .ch(/ch2/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3	12,43	0,00	32,5
(49)	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/o/oh ↔ .ch(/o/oh)/ch2/ch(/o/oh)/ch3	11,66	0,00	35,5
(50)	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh ↔ .ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch2/o/oh	11,66	0,00	25,5
(51)	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh ↔ .ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/o/oh	10,90	0,00	22,0
(52)	.ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/o/oh ↔ .ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch2/ch3	11,66	0,00	17,3
(53)	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/o/oh ↔ .ch(/o/oh)/ch2/ch(/o/oh)/ch3	11,66	0,00	17,3
(54)	.o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch3 ↔ .ch2/ch(/o/oh)/ch2/o/oh	11,84	0,00	28,5
(55)	.o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch3 ↔ .c(/o/oh)(/ch3)/ch2/o/oh	12,13	0,00	39,5
(56)	.o/o/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3 ↔ .ch(/ch(/o/oh)2)/ch2/ch3	12,43	0,00	32,5
(57)	.o/o/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3 ↔ .ch(/ch3)/ch2/ch(/o/oh)2	11,66	0,00	25,5
(58)	.o/o/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3 ↔ .ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)2	11,07	0,00	25,0
(59)	.o/o/ch(/ch3)2 ↔ .ch2/ch(/o/oh)/ch3	12,90	0,00	35,5
(60)	.ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)2 ↔ .c(/o/oh)2/ch2/ch2/ch3	11,36	0,00	15,3

Décompositions unimoléculaires des radicaux libres par β -scission

(61)	.ch(/ch3)/ch2/ch3 → .ch3 + ch3/ch//ch2	13,30	0,00	31,0
(62)	.ch2/ch2/ch3 → .ch3 + //(ch2)2	13,30	0,00	31,0
(63)	.ch2/ch2/ch2/ch3 → .ch2/ch3 + //(ch2)2	13,30	0,00	28,7
(64)	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3 → .o/oh + ch3/ch2/ch//ch2	12,90	0,00	26,1
(65)	.ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3 → .o/oh + //(ch/ch3)2	12,90	0,00	26,1
(66)	.ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3 → .ch3 + ch(/o/oh)//ch/ch3	13,30	0,00	31,0
(67)	.ch(/ch3)/ch2/o/oh → .o/oh + ch3/ch//ch2	12,90	0,00	26,1
(68)	.ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3 → .o/oh + ch3/ch2/ch//ch2	12,90	0,00	26,1
(69)	.ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3 → .ch3 + ch2(/o/oh)/ch//ch2	13,30	0,00	31,0
(70)	.ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh → .ch2/ch2/o/oh + //(ch2)2	13,30	0,00	28,7
(71)	.ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3 → .oh + ch(/o)/ch2/ch2/ch3	9,00	0,00	7,5
(72)	.c(/o/oh)(/ch2/o/oh)/ch2/ch3 → .oh + ch2(/o/oh)/c(/o)/ch2/ch3	9,00	0,00	7,5
(73)	.c(/o/oh)(/ch2/o/oh)/ch2/ch3 → .o/oh + ch3/ch2/c(/o/oh)//ch2	12,90	0,00	26,1
(74)	.c(/o/oh)(/ch2/o/oh)/ch2/ch3 → .ch3 + ch2(/o/oh)/c(/o/oh)//ch2	13,30	0,00	31,0
(75)	.ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/o/oh → .o/oh + ch2(/o/oh)/ch//ch3	12,90	0,00	26,1
(76)	.ch2/ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3 → .o/oh + ch3/ch(/o/oh)/ch//ch2	12,90	0,00	26,1
(77)	.c(/o/oh)(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3 → .oh + ch3/ch(/o/oh)/c(/o)/ch3	9,00	0,00	7,5
(78)	.c(/o/oh)(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3 → .o/oh + ch3/c(/o/oh)//ch/ch3	12,90	0,00	26,1
(79)	.c(/o/oh)(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3 → .ch3 + ch(/o/oh)//c(/o/oh)/ch3	13,30	0,00	31,0
(80)	.ch(/ch2/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3 → .o/oh + ch3/ch(/o/oh)/ch//ch2	12,90	0,00	26,1
(81)	.ch(/ch2/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3 → .o/oh + ch2(/o/oh)/ch//ch3	12,90	0,00	26,1
(82)	.ch(/ch2/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3 → .ch3 + ch2(/o/oh)/ch//ch/o/oh	13,30	0,00	31,0
(83)	.c(/o/oh)(/ch3)/ch2/ch2/o/oh → .oh + ch2(/o/oh)/ch2/c(/o)/ch3	9,00	0,00	7,5
(84)	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/o/oh → .o/oh + ch2(/o/oh)/ch2/ch//ch2	12,90	0,00	26,1
(85)	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/o/oh → .o/oh + ch2(/o/oh)/ch//ch2	12,90	0,00	26,1
(86)	.ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3 → .o/oh + ch(/o/oh)//ch/ch3	12,90	0,00	26,1
(87)	.ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3 → .oh + ch(/o)/ch(/o/oh)/ch3	9,00	0,00	7,5
(88)	.ch(/ch2/o/oh)2 → .o/oh + ch2(/o/oh)/ch//ch2	12,90	0,00	26,1
(89)	.ch(/o/oh)/ch2/ch2/o/oh → .oh + ch2(/o/oh)/ch2/ch//o	9,00	0,00	7,5
(90)	.ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch2/ch3 → .o/oh + ch(/o/oh)//ch/ch2/ch3	12,90	0,00	26,1

(91)	.ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch2/ch3 → .oh + ch(/o)/ch(/o/oh)/ch2/ch3	9,00	0,00	7,5
(92)	.ch(/o/oh)/ch2/ch(/o/oh)/ch3 → .oh + ch(/o)/ch2/ch(/o/oh)/ch3	9,00	0,00	7,5
(93)	.ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch2/o/oh → .o/oh + ch2(/o/oh)/ch2/ch//ch2	12,90	0,00	26,1
(94)	.ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/o/oh → .oh + ch2(/o/oh)/ch2/ch2/ch//o	9,00	0,00	7,5
(95)	.c(/o/oh)(/ch3)/ch2/o/oh → .o/oh + ch3/c(/o/oh)//ch2	12,90	0,00	26,1
(96)	.c(/o/oh)(/ch3)/ch2/o/oh → .oh + ch2(/o/oh)/c(/o)/ch3	9,00	0,00	7,5
(97)	.ch2/ch(/o/oh)/ch3 → .o/oh + ch3/ch//ch2	12,90	0,00	26,1
(98)	.ch(/ch(/o/oh)2)/ch2/ch3 → .o/oh + ch(/o/oh)//ch2/ch2/ch3	12,90	0,00	26,1
(99)	.ch(/ch(/o/oh)2)/ch2/ch3 → .ch3 + ch(/o/oh)2/ch//ch2	13,30	0,00	31,0
(100)	.c(/o/oh)2/ch2/ch2/ch3 → .oh + c(/o)(/o/oh)/ch2/ch2/ch3	9,00	0,00	7,5

Décompositions unimoléculaires des radicaux libres en éthers cycliques

(101)	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3 → c(#1)h(/ch2/ch3)/ch2/o/1 + .oh	11,30	0,00	17,7
(102)	.ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3 → c(#1)h(/ch3)/ch(/ch3)/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(103)	.ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3 → c(#1)h(/ch3)/o/ch2/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(104)	.ch(/ch3)/ch2/o/oh → c(#1)h(/ch3)/ch2/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(105)	.ch2/ch2/ch2/o/oh → o(#1)/ch2/ch2/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(106)	.ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3 → c(#1)h(/ch2/ch3)/ch2/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,8
(107)	.ch(/ch3)/ch2/ch2/o/oh → c(#1)h(/ch3)/o/ch2/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(108)	.ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh → c(#1)h2/ch2/ch2/ch2/o/1 + .oh	11,30	0,00	5,8
(109)	.c(/o/oh)(/ch2/o/oh)/ch2/ch3 → c(#1)(/o/oh)(/ch2/ch3)/ch2/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(110)	.ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/o/oh → c(#1)h(/ch2/o/oh)/ch(/ch3)/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(111)	.ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/o/oh → c(#1)h(/o/oh)/ch(/ch3)/o/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(112)	.ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/o/oh → c(#1)h(/ch2/o/oh)/o/ch2/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(113)	.ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/o/oh → c(#1)h(/o/oh)/ch2/ch2/o/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	5,8
(114)	.ch2/ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3 → c(#1)h(/ch(/ch3)/o/oh)/ch2/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(115)	.ch2/ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3 → c(#1)h(/o/oh)/ch(/ch3)/o/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(116)	.c(/o/oh)(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3 → c(#1)(/ch3)(/o/oh)/ch(/ch3)/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(117)	.ch(/ch2/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3 → c(#1)h(/ch(/ch3)/o/oh)/ch2/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(118)	.ch(/ch2/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3 → c(#1)h(/ch2/o/oh)/ch(/ch3)/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(119)	.c(/o/oh)(/ch3)/ch2/ch2/o/oh → c(#1)(/ch3)(/o/oh)/o/ch2/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(120)	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/o/oh → c(#1)h(/ch2/ch2/o/oh)/o/ch2/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(121)	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/o/oh → c(#1)h(/o/oh)/ch2/ch2/o/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	5,8
(122)	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/o/oh → c(#1)h(/ch2/o/oh)/o/ch2/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(123)	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/o/oh → c(#1)h(/o/oh)/ch2/o/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(124)	.ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch3 → c(#1)h(/ch3)/ch(/o/oh)/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(125)	.ch(/ch2/o/oh)2 → c(#1)h(/ch2/o/oh)/o/ch2/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(126)	.ch(/o/oh)/ch2/ch2/o/oh → o(#1)/ch(/o/oh)/ch2/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(127)	.ch(/o/oh)/ch(/o/oh)/ch2/ch3 → c(#1)h(/ch2/ch3)/ch(/o/oh)/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(128)	.ch(/o/oh)/ch2/ch(/o/oh)/ch3 → c(#1)h(/o/oh)/o/ch(/ch3)/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(129)	.ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch2/o/oh → c(#1)h(/ch2/ch2/o/oh)/o/ch2/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(130)	.ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch2/o/oh → c(#1)h(/ch2/o/oh)/o/ch2/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(131)	.ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/o/oh → c(#1)h(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/o/1 + .oh	11,30	0,00	5,8
(132)	.c(/o/oh)(/ch3)/ch2/o/oh → c(#1)(/ch3)(/o/oh)/ch2/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(133)	.ch2/ch(/o/oh)/ch3 → c(#1)h(/ch3)/ch2/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(134)	.ch(/ch(/o/oh)2)/ch2/ch3 → c(#1)h(/ch2/ch3)/ch(/o/oh)/o/1 + .oh	12,00	0,00	16,5
(135)	.ch(/ch3)/ch2/ch(/o/oh)2 → c(#1)h(/o/oh)/o/ch(/ch3)/ch2/1 + .oh	11,30	0,00	15,6
(136)	.ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)2 → c(#1)h(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/o/1 + .oh	11,30	0,00	5,8

Oxidations des radicaux libres (pour les radicaux alkyles βμ et ceux obtenus directement à partir du n-butane)

(137)	.ch(/ch3)/ch2/ch3 + //o2 → ch3/ch2/ch//ch2 + .o/oh	11,85	0,00	5,0
(138)	.ch(/ch3)/ch2/ch3 + //o2 → //(ch/ch3)2 + .o/oh	12,20	0,00	5,0
(139)	.ch2/ch2/ch2/ch3 + //o2 → ch3/ch2/ch//ch2 + .o/oh	12,20	0,00	5,0
(140)	.ch(/ch3)2 + //o2 → ch3/ch//ch2 + .o/oh	12,13	0,00	5,0

Réactions de métathèses (par les radicaux β et βμ et les radicaux peroxyalkyles obtenus directement à partir du n-butane)

(141)	:o + /(ch2/ch3)2 → .oh + .ch(/ch3)/ch2/ch3	13,72	0,00	5,2
(142)	:o + /(ch2/ch3)2 → .oh + .ch2/ch2/ch2/ch3	14,01	0,00	7,8

(143)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .h \rightarrow /(h)_2 + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	7,26	2,00	5,0
(144)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .h \rightarrow /(h)_2 + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	7,75	2,00	7,7
(145)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .oh \rightarrow oh_2 + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	6,71	2,00	-0,8
(146)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .oh \rightarrow oh_2 + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	6,73	2,00	0,4
(147)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .o/oh \rightarrow /(oh)_2 + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	11,90	0,00	15,5
(148)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .o/oh \rightarrow /(oh)_2 + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	12,08	0,00	17,0
(149)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .ch_3 \rightarrow ch_4 + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	11,60	0,00	9,5
(150)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .ch_3 \rightarrow ch_4 + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	-0,22	4,00	8,2
(151)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .ch//o \rightarrow ch_2//o + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	7,33	1,90	17,0
(152)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .ch//o \rightarrow ch_2//o + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	5,31	2,50	18,5
(153)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .ch_2/oh \rightarrow ch_3/oh + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	2,08	2,95	12,0
(154)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .ch_2/oh \rightarrow ch_3/oh + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	2,30	2,95	14,0
(155)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .o/ch_3 \rightarrow ch_3/oh + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	11,46	0,00	4,5
(156)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .o/ch_3 \rightarrow ch_3/oh + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	11,51	0,00	7,3
(157)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .o/o/ch_3 \rightarrow ch_3/o/oh + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	12,78	0,00	17,5
(158)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .o/o/ch_3 \rightarrow ch_3/o/oh + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	13,08	0,00	20,0
(159)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .ch_2/ch_3 \rightarrow /(ch_3)_2 + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	11,60	0,00	11,0
(160)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .ch_2/ch_3 \rightarrow /(ch_3)_2 + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	11,78	0,00	13,5
(161)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .ch/(ch_3)_2 \rightarrow ch_2/(ch_3)_2 + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	-2,25	4,20	8,0
(162)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .ch/(ch_3)_2 \rightarrow ch_2/(ch_3)_2 + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	-2,08	4,20	8,7
(163)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .o/o/ch_2/ch_2/ch_2/ch_3 \rightarrow ch_3/ch_2/ch_2/ch_2/o/oh + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	12,78	0,00	17,5
(164)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .o/o/ch_2/ch_2/ch_2/ch_3 \rightarrow ch_3/ch_2/ch_2/ch_2/o/oh + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	13,08	0,00	20,0
(165)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .o/o/ch/(ch_3)/ch_2/ch_3 \rightarrow ch_3/ch(o/oh)/ch_2/ch_3 + .ch/(ch_3)/ch_2/ch_3$	12,78	0,00	17,5
(166)	$/(ch_2/ch_3)_2 + .o/o/ch/(ch_3)/ch_2/ch_3 \rightarrow ch_3/ch(o/oh)/ch_2/ch_3 + .ch_2/ch_2/ch_2/ch_3$	13,08	0,00	20,0

Combinaisons des radicaux libres (pour les radicaux β et $\beta\mu$)

(167)	$.h + .ch/(ch_3)_2 \rightarrow ch_2/(ch_3)_2$	12,92	0,00	0,0
(168)	$.oh + .ch/(ch_3)_2 \rightarrow ch(oh)/(ch_3)_2$	12,77	0,00	0,0
(169)	$.o/oh + .ch/(ch_3)_2 \rightarrow ch(o/oh)/(ch_3)_2$	12,68	0,00	0,0
(170)	$.ch_3 + .ch/(ch_3)_2 \rightarrow ch/(ch_3)_3$	13,19	0,00	0,0
(171)	$.ch//o + .ch/(ch_3)_2 \rightarrow ch/(ch_3)_2/ch//o$	12,71	0,00	0,0
(172)	$.ch_2/oh + .ch/(ch_3)_2 \rightarrow ch/(ch_3)_2/ch_2/oh$	12,71	0,00	0,0
(173)	$.o/ch_3 + .ch/(ch_3)_2 \rightarrow ch/(ch_3)_2/o/ch_3$	12,69	0,00	0,0
(174)	$.ch_2/ch_3 + .ch/(ch_3)_2 \rightarrow ch/(ch_3)_2/ch_2/ch_3$	12,71	0,00	0,0
(175)	$2.ch/(ch_3)_2 \rightarrow /(ch/(ch_3)_2)_2$	12,37	0,00	0,0

Dismutations des radicaux peroxyalkyles

(176)	$.o/o/ch/(ch_3)_2 + .ooh \rightarrow ch_3/ch(o/oh)/ch_3 + //(o)_2$	11,30	0,00	-1,3
(177)	$.o/o/ch/(ch_3)/ch_2/ch_3 + .ooh \rightarrow ch_3/ch(o/oh)/ch_2/ch_3 + //(o)_2$	11,30	0,00	-1,3
(178)	$.o/o/ch_2/ch_2/ch_2/ch_3 + .ooh \rightarrow ch_3/ch_2/ch_2/ch_2/o/oh + //(o)_2$	11,30	0,00	-1,3
(179)	$.o/o/ch_2/ch_2/ch_3 + .ooh \rightarrow ch_3/ch_2/ch_2/o/oh + //(o)_2$	11,30	0,00	-1,3

MECANISME SECONDAIRE

Réactions de branchement dégénéré

(180)	$c_3h_7(ooh) \rightarrow .oh + h(cho) + .c_2h_5$	14,85	0,00	42,0
(181)	$c_4h_9(ooh) \rightarrow .oh + ch_3(cho) + .c_2h_5$	14,85	0,00	42,0
(182)	$c_3h_5(ooh) \rightarrow .oh + h(cho) + .c_2h_3$	14,85	0,00	42,0
(183)	$c_4h_7(ooh) \rightarrow .oh + ch_3(cho) + .c_2h_3$	14,85	0,00	42,0
(184)	$c_3h_4(ooh)_2 \rightarrow .oh + .oh + ch_2(co) + h(cho)$	14,85	0,00	42,0
(185)	$c_3h_4(ooh)_2 \rightarrow .oh + .ooh + h(cho) + c_2h_2$	14,85	0,00	42,0
(186)	$c_3h_7(co)(ooh) \rightarrow .oh + h(cho) + co + .c_2h_5$	14,85	0,00	42,0
(187)	$c_2h_5(co)(ooh) \rightarrow .oh + h(cho) + co + .ch_3$	14,85	0,00	42,0
(188)	$c_2h_4(cho)(ooh) \rightarrow .oh + ch_3(cho) + .(cho)$	14,85	0,00	42,0

(189)	$\text{c3h6(cho)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{ch3(cho)} + \text{.ch2(cho)}$	14,85	0,00	42,0
(190)	$\text{c4h7(o@3)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{h(cho)} + \text{.(cho)} + \text{c2h4}$	14,85	0,00	42,0
(191)	$\text{c4h7(o@4)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{h(cho)} + \text{.(cho)} + \text{c2h4}$	14,85	0,00	42,0
(192)	$\text{c4h7(o@5)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{h(cho)} + \text{.(cho)} + \text{c2h4}$	14,85	0,00	42,0
(193)	$\text{c3h5(o@3)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{h(cho)} + \text{.ch2(cho)}$	14,85	0,00	42,0
(194)	$\text{c3h5(o@4)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{h(cho)} + \text{.ch2(cho)}$	14,85	0,00	42,0

Réactions des alcanes

(195)	$\text{c3h8} + \text{.h} \rightarrow \text{h2} + \text{.ch3} + \text{c2h4}$	7,43	2,00	5,0
(196)	$\text{c3h8} + \text{.oh} \rightarrow \text{h2o} + \text{.ch3} + \text{c2h4}$	6,88	2,00	-0,67
(197)	$\text{c3h8} + \text{.ooh} \rightarrow \text{h2o2} + \text{.ch3} + \text{c2h4}$	12,08	0,00	15,5
(198)	$\text{c3h8} + \text{.ch3} \rightarrow \text{ch4} + \text{.ch3} + \text{c2h4}$	11,78	0,00	9,6
(199)	$\text{c3h8} + \text{.c2h5} \rightarrow \text{c2h6} + \text{.ch3} + \text{c2h4}$	11,78	0,00	11,0
(200)	$\text{c5h12} + \text{.h} \rightarrow \text{h2} + \text{.ch3} + \text{2c2h4}$	7,43	2,00	5,0
(201)	$\text{c5h12} + \text{.oh} \rightarrow \text{h2o} + \text{.ch3} + \text{2c2h4}$	6,88	2,00	-0,67
(202)	$\text{c5h12} + \text{.ooh} \rightarrow \text{h2o2} + \text{.ch3} + \text{2c2h4}$	12,08	0,00	15,5
(203)	$\text{c5h12} + \text{.ch3} \rightarrow \text{ch4} + \text{.ch3} + \text{2c2h4}$	11,78	0,00	9,6
(204)	$\text{c5h12} + \text{.c2h5} \rightarrow \text{c2h6} + \text{.ch3} + \text{2c2h4}$	11,78	0,00	11,0
(205)	$\text{c6h14} + \text{.h} \rightarrow \text{h2} + \text{.c2h5} + \text{2c2h4}$	7,43	2,00	5,0
(206)	$\text{c6h14} + \text{.oh} \rightarrow \text{h2o} + \text{.c2h5} + \text{2c2h4}$	6,88	2,00	-0,67
(207)	$\text{c6h14} + \text{.ooh} \rightarrow \text{h2o2} + \text{.c2h5} + \text{2c2h4}$	12,08	0,00	15,5
(208)	$\text{c6h14} + \text{.ch3} \rightarrow \text{ch4} + \text{.c2h5} + \text{2c2h4}$	11,78	0,00	9,6
(209)	$\text{c6h14} + \text{.c2h5} \rightarrow \text{c2h6} + \text{.c2h5} + \text{2c2h4}$	11,78	0,00	11,0

Réactions des alcènes

(210)	$\text{c3h6} + \text{.h} \rightarrow \text{c2h4} + \text{.ch3}$	0,85	4,00	1,3
(211)	$\text{c3h6} + \text{.ch3} \rightarrow \text{c2h4} + \text{.c2h5}$	10,98	0,00	8,0
(212)	$\text{c4h8} + \text{.h} \rightarrow \text{c2h4} + \text{.c2h5}$	0,85	4,00	1,3
(213)	$\text{c4h8} + \text{.ch3} \rightarrow \text{2c2h4} + \text{.ch3}$	10,98	0,00	8,0
(214)	$\text{c3h6} + \text{.oh} \rightarrow \text{.ch3} + \text{ch3(cho)}$	0,60	4,00	-1,0
(215)	$\text{c4h8} + \text{.oh} \rightarrow \text{.ch3} + \text{c2h5(cho)}$	0,30	4,00	-1,0
(216)	$\text{c4h8} + \text{.oh} \rightarrow \text{.ch3} + \text{c3h5(oh)}$	0,30	4,00	-1,0
(217)	$\text{c3h6} + \text{.ooh} \rightarrow \text{.oh} + \text{c3h6(o@3)}$	12,00	0,00	14,4
(218)	$\text{c4h8} + \text{.ooh} \rightarrow \text{.oh} + \text{c4h8(o@3)}$	12,00	0,00	14,4

Formation des radicaux allyliques

(219)	$\text{c3h6} + \text{.h} \rightarrow \text{.c3h5} + \text{h2}$	5,24	2,50	2,5
(220)	$\text{c3h6} + \text{.oh} \rightarrow \text{.c3h5} + \text{h2o}$	6,49	2,00	-0,3
(221)	$\text{c3h6} + \text{.ooh} \rightarrow \text{.c3h5} + \text{h2o2}$	3,98	2,60	13,9
(222)	$\text{c3h6} + \text{.ch3} \rightarrow \text{.c3h5} + \text{ch4}$	0,35	3,50	5,7
(223)	$\text{c3h6} + \text{.c2h5} \rightarrow \text{.c3h5} + \text{c2h6}$	0,35	3,50	6,8
(224)	$\text{c4h8} + \text{.h} \rightarrow \text{.c4h7} + \text{h2}$	5,24	2,50	2,5
(225)	$\text{c4h8} + \text{.oh} \rightarrow \text{.c4h7} + \text{h2o}$	6,49	2,00	-0,3
(226)	$\text{c4h8} + \text{.ooh} \rightarrow \text{.c4h7} + \text{h2o2}$	3,98	2,60	13,9
(227)	$\text{c4h8} + \text{.ch3} \rightarrow \text{.c4h7} + \text{ch4}$	0,35	3,50	5,7
(228)	$\text{c4h8} + \text{.c2h5} \rightarrow \text{.c4h7} + \text{c2h6}$	0,35	3,50	6,8

Réactions des radicaux allyliques et des alcènes

(229)	$\text{.c3h5} + \text{c4h8} \rightarrow \text{.ch3} + \text{c2h2} + \text{2c2h4}$	9,78	0,00	11,4
(230)	$\text{.c3h5} + \text{c3h6} \rightarrow \text{.c2h3} + \text{2c2h4}$	9,78	0,00	11,4
(231)	$\text{.c4h7} + \text{c4h8} \rightarrow \text{.c2h3} + \text{3c2h4}$	9,78	0,00	11,4
(232)	$\text{.c4h7} + \text{c3h6} \rightarrow \text{.ch3} + \text{c2h2} + \text{2c2h4}$	9,78	0,00	11,4

Réactions des alcools

(233)	$\text{c3h7(oh)} + \text{.h} \rightarrow \text{h2} + \text{.oh} + \text{c3h6}$	6,95	2,00	5,0
(234)	$\text{c3h7(oh)} + \text{.h} \rightarrow \text{h2} + \text{.ch3} + \text{ch3(cho)}$	6,62	2,00	2,4
(235)	$\text{c3h7(oh)} + \text{.oh} \rightarrow \text{h2o} + \text{.oh} + \text{c3h6}$	9,11	1,25	0,7
(236)	$\text{c3h7(oh)} + \text{.oh} \rightarrow \text{h2o} + \text{.ch3} + \text{ch3(cho)}$	12,60	0,00	0,45
(237)	$\text{c3h7(oh)} + \text{.ooh} \rightarrow \text{h2o2} + \text{.oh} + \text{c3h6}$	11,60	0,00	15,5
(238)	$\text{c3h7(oh)} + \text{.ooh} \rightarrow \text{h2o2} + \text{.ch3} + \text{ch3(cho)}$	12,00	0,00	14,0
(239)	$\text{c3h7(oh)} + \text{.ch3} \rightarrow \text{ch4} + \text{.oh} + \text{c3h6}$	11,30	0,00	9,6
(240)	$\text{c3h7(oh)} + \text{.ch3} \rightarrow \text{ch4} + \text{.ch3} + \text{ch3(cho)}$	11,00	0,00	7,6
(241)	$\text{c3h7(oh)} + \text{.c2h5} \rightarrow \text{c2h6} + \text{.oh} + \text{c3h6}$	11,30	0,00	11,0

(242)	c3h7(oh) + .c2h5 → c2h6 + .ch3 + ch3(cho)	11,00	0,00	9,2
(243)	c4h9(oh) + .h → h2 + .oh + c4h8	6,95	2,00	5,0
(244)	c4h9(oh) + .h → h2 + .ch3 + c2h5(cho)	6,62	2,00	2,4
(245)	c4h9(oh) + .h → h2 + .ch3 + c2h6(co)	6,62	2,00	2,4
(246)	c4h9(oh) + .oh → h2o + .oh + c4h8	9,11	1,25	0,7
(247)	c4h9(oh) + .oh → h2o + .ch3 + c2h5(cho)	12,60	0,00	0,45
(248)	c4h9(oh) + .oh → h2o + .ch3 + c2h6(co)	12,60	0,00	0,45
(249)	c4h9(oh) + .ooh → h2o2 + .oh + c4h8	11,60	0,00	15,5
(250)	c4h9(oh) + .ooh → h2o2 + .ch3 + c2h5(cho)	12,00	0,00	14,0
(251)	c4h9(oh) + .ooh → h2o2 + .ch3 + c2h6(co)	12,00	0,00	14,0
(252)	c4h9(oh) + .ch3 → ch4 + .oh + c4h8	11,30	0,00	9,6
(253)	c4h9(oh) + .ch3 → ch4 + .ch3 + c2h5(cho)	11,00	0,00	7,6
(254)	c4h9(oh) + .ch3 → ch4 + .ch3 + c2h6(co)	11,00	0,00	7,6
(255)	c4h9(oh) + .c2h5 → c2h6 + .oh + c4h8	11,30	0,00	11,0
(256)	c4h9(oh) + .c2h5 → c2h6 + .ch3 + c2h5(cho)	11,00	0,00	9,2
(257)	c4h9(oh) + .c2h5 → c2h6 + .ch3 + c2h6(co)	11,00	0,00	9,2

Réactions des aldéhydes

(258)	c3h7(cho) + .h → h2 + .(co)c3h7	13,60	0,00	4,2
(259)	c3h7(cho) + .oh → h2o + .(co)c3h7	12,62	0,00	0,5
(260)	c3h7(cho) + .ch3 → ch4 + .(co)c3h7	-5,70	5,60	2,5
(261)	c3h7(cho) + .c2h5 → c2h6 + .(co)c3h7	12,11	0,00	8,5
(262)	c2h5(cho) + .h → h2 + .(co)c2h5	13,60	0,00	4,2
(263)	c2h5(cho) + .oh → h2o + .(co)c2h5	12,62	0,00	0,5
(264)	c2h5(cho) + .ch3 → ch4 + .(co)c2h5	-5,70	5,60	2,5
(265)	c2h5(cho) + .c2h5 → c2h6 + .(co)c2h5	12,11	0,00	8,5
(266)	.(co)c3h7 → co + .ch3 + c2h4	13,30	0,00	28,7
(267)	.(co)c2h5 → co + .c2h5	13,30	0,00	28,7
(268)	.(co)c3h7 + o2 → .(oo)(co)c3h7	12,38	0,00	0,0
(269)	.(co)c2h5 + o2 → .(oo)(co)c2h5	12,38	0,00	0,0
(270)	.(oo)(co)c3h7 + c4h10 → .c4h9 + .oh + co2 + .ch3 + c2h4	12,95	0,00	17,5
(271)	.(oo)(co)c2h5 + c4h10 → .c4h9 + .oh + co2 + .c2h5	12,95	0,00	17,5
(272)	.(oo)(co)c3h7 → c3h6 + .oh + co2	11,65	0,00	25,0
(273)	.(oo)(co)c2h5 → c2h4 + .oh + co2	11,65	0,00	25,0

Réactions des éthers cycliques

Métathèses et décompositions des époxides

(274)	c4h8(o@3) + .h → h2 + ch2(co) + .c2h5	7,43	2,00	5,0
(275)	c4h8(o@3) + .oh → h2o + ch2(co) + .c2h5	6,88	2,00	-0,67
(276)	c4h8(o@3) + .ooh → h2o2 + ch2(co) + .c2h5	12,08	0,00	15,5
(277)	c4h8(o@3) + .ch3 → ch4 + ch2(co) + .c2h5	11,78	0,00	9,6
(278)	c4h8(o@3) + .c2h5 → c2h6 + ch2(co) + .c2h5	11,78	0,00	11,0
(279)	c3h6(o@3) + .h → h2 + ch2(co) + .ch3	7,43	2,00	5,0
(280)	c3h6(o@3) + .oh → h2o + ch2(co) + .ch3	6,88	2,00	-0,67
(281)	c3h6(o@3) + .ooh → h2o2 + ch2(co) + .ch3	12,08	0,00	15,5
(282)	c3h6(o@3) + .ch3 → ch4 + ch2(co) + .ch3	11,78	0,00	9,6
(283)	c3h6(o@3) + .c2h5 → c2h6 + ch2(co) + .ch3	11,78	0,00	11,0

Métathèses des oxiranes et des furanes

(284)	c4h8(o@4) + .h → h2 + .c4h7(o@4)	7,43	2,00	5,0
(285)	c4h8(o@4) + .oh → h2o + .c4h7(o@4)	6,87	2,00	-0,6
(286)	c4h8(o@4) + .ooh → h2o2 + .c4h7(o@4)	12,08	0,00	15,5
(287)	c4h8(o@4) + .ch3 → ch4 + .c4h7(o@4)	11,78	0,00	9,6
(288)	c4h8(o@4) + .c2h5 → c2h6 + .c4h7(o@4)	11,78	0,00	11,0
(289)	c3h6(o@4) + .h → h2 + .c3h5(o@4)	7,43	2,00	5,0
(290)	c3h6(o@4) + .oh → h2o + .c3h5(o@4)	7,00	2,00	-0,6
(291)	c3h6(o@4) + .ooh → h2o2 + .c3h5(o@4)	12,08	0,00	15,5
(292)	c3h6(o@4) + .ch3 → ch4 + .c3h5(o@4)	11,78	0,00	9,6
(293)	c3h6(o@4) + .c2h5 → c2h6 + .c3h5(o@4)	11,78	0,00	11,0
(294)	c4h8(o@5) + .h → h2 + .c4h7(o@5)	7,43	2,00	5,0
(295)	c4h8(o@5) + .oh → h2o + .c4h7(o@5)	6,95	2,00	-1,37
(296)	c4h8(o@5) + .ooh → h2o2 + .c4h7(o@5)	12,08	0,00	15,5

(297)	$\text{c4h8(o@5)} + \text{.ch3} \rightarrow \text{ch4} + \text{.c4h7(o@5)}$	11,78	0,00	9,6
(298)	$\text{c4h8(o@5)} + \text{.c2h5} \rightarrow \text{c2h6} + \text{.c4h7(o@5)}$	11,78	0,00	11,0
<i>Décompositions des radicaux cycloéthers</i>				
(299)	$\text{.c3h5(o@4)} \rightarrow \text{.(cho)} + \text{c2h4}$	13,30	0,00	28,7
(300)	$\text{.c4h7(o@4)} \rightarrow \text{.ch2(cho)} + \text{c2h4}$	13,30	0,00	28,7
(301)	$\text{.c4h7(o@5)} \rightarrow \text{.ch2(cho)} + \text{c2h4}$	13,30	0,00	28,7
<i>Additions des radicaux peroxy cycloéthers sur l'oxygène et réactions inverses</i>				
(302)	$\text{.c3h5(o@4)} + \text{o2} \rightarrow \text{.(oo)c3h5(o@4)}$	19,34	-2,5	0,0
(303)	$\text{.c4h7(o@4)} + \text{o2} \rightarrow \text{.(oo)c4h7(o@4)}$	19,34	-2,5	0,0
(304)	$\text{.c4h7(o@5)} + \text{o2} \rightarrow \text{.(oo)c4h7(o@5)}$	19,34	-2,5	0,0
(305)	$\text{.(oo)c3h5(o@4)} \rightarrow \text{.c3h5(o@4)} + \text{o2}$	22,70	-2,5	35,9
(306)	$\text{.(oo)c4h7(o@4)} \rightarrow \text{.c4h7(o@4)} + \text{o2}$	22,70	-2,5	35,9
(307)	$\text{.(oo)c4h7(o@5)} \rightarrow \text{.c4h7(o@5)} + \text{o2}$	22,70	-2,5	35,9
<i>Isomérisation des radicaux peroxy cycloéthers</i>				
(308)	$\text{.(oo)c3h5(o@4)} \rightarrow \text{.c3h4(o@4)(ooh)}$	13,90	0,00	25,5
(309)	$\text{.(oo)c4h7(o@4)} \rightarrow \text{.c4h6(o@4)(ooh)}$	13,90	0,00	25,5
(310)	$\text{.(oo)c4h7(o@5)} \rightarrow \text{.c4h6(o@5)(ooh)}$	13,90	0,00	25,5
(311)	$\text{.c3h4(o@4)(ooh)} \rightarrow \text{.(oo)c3h5(o@4)}$	12,64	0,00	19,0
(312)	$\text{.c4h6(o@4)(ooh)} \rightarrow \text{.(oo)c4h7(o@4)}$	12,64	0,00	19,0
(313)	$\text{.c4h6(o@5)(ooh)} \rightarrow \text{.(oo)c4h7(o@5)}$	12,69	0,00	19,4
<i>Additions des radicaux peroxyhydroperoxycycloéthers sur l'oxygène et réactions inverses</i>				
(314)	$\text{.c3h4(o@4)(ooh)} + \text{o2} \rightarrow \text{.(oo)c3h4(o@4)(ooh)}$	19,34	-2,5	0,0
(315)	$\text{.c4h6(o@4)(ooh)} + \text{o2} \rightarrow \text{.(oo)c4h6(o@4)(ooh)}$	19,34	-2,5	0,0
(316)	$\text{.c4h6(o@5)(ooh)} + \text{o2} \rightarrow \text{.(oo)c4h6(o@5)(ooh)}$	19,34	-2,5	0,0
(317)	$\text{.(oo)c3h4(o@4)(ooh)} \rightarrow \text{.c3h4(o@4)(ooh)} + \text{o2}$	22,70	-2,5	35,9
(318)	$\text{.(oo)c4h6(o@4)(ooh)} \rightarrow \text{.c4h6(o@4)(ooh)} + \text{o2}$	22,70	-2,5	35,9
(319)	$\text{.(oo)c4h6(o@5)(ooh)} \rightarrow \text{.c4h6(o@5)(ooh)} + \text{o2}$	22,70	-2,5	35,9
<i>Formations des cétohydroperoxydes</i>				
(320)	$\text{.(oo)c3h4(o@4)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{c2h3(o@4)(co)(ooh)}$	9,00	0,00	7,5
(321)	$\text{.(oo)c4h6(o@4)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{c3h5(o@4)(co)(ooh)}$	9,00	0,00	7,5
(322)	$\text{.(oo)c4h6(o@5)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{c3h5(o@5)(co)(ooh)}$	9,00	0,00	7,5
<i>Décompositions des cétohydroperoxydes</i>				
(323)	$\text{c2h3(o@4)(co)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{co2} + \text{.ch2(cho)}$	14,85	0,00	42,0
(324)	$\text{c3h5(o@4)(co)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{co2} + \text{.(cho)} + \text{c2h4}$	14,85	0,00	42,0
(325)	$\text{c3h5(o@5)(co)(ooh)} \rightarrow \text{.oh} + \text{co2} + \text{.(cho)} + \text{c2h4}$	14,85	0,00	42,0

Réactions de terminaison des radicaux allyliques

(326)	$\text{.c3h5} + \text{.h} \rightarrow \text{c3h6}$	13,00	0,00	0,0
(327)	$\text{.c3h5} + \text{.oh} \rightarrow \text{c3h5(oh)}$	13,00	0,00	0,0
(328)	$\text{.c3h5} + \text{.ooh} \rightarrow \text{c3h5(ooh)}$	12,70	0,00	0,0
(329)	$\text{.c3h5} + \text{.ch3} \rightarrow \text{c4h8}$	13,00	0,00	0,0
(330)	$\text{.c3h5} + \text{.(cho)} \rightarrow \text{c3h5(cho)}$	13,00	0,00	0,0
(331)	$\text{.c3h5} + \text{.ch2(oh)} \rightarrow \text{c4h7(oh)}$	13,00	0,00	0,0
(332)	$\text{.c3h5} + \text{.c2h5} \rightarrow \text{c5h10}$	13,00	0,00	0,0
(333)	$\text{.c4h7} + \text{.h} \rightarrow \text{c4h8}$	13,00	0,00	0,0
(334)	$\text{.c4h7} + \text{.oh} \rightarrow \text{c4h7(oh)}$	13,00	0,00	0,0
(335)	$\text{.c4h7} + \text{.ooh} \rightarrow \text{c4h7(ooh)}$	12,70	0,00	0,0
(336)	$\text{.c4h7} + \text{.ch3} \rightarrow \text{c5h10}$	13,00	0,00	0,0
(337)	$\text{.c4h7} + \text{.(cho)} \rightarrow \text{c4h7(cho)}$	13,00	0,00	0,0
(338)	$\text{.c4h7} + \text{.ch2(oh)} \rightarrow \text{c5h9(oh)}$	13,00	0,00	0,0
(339)	$\text{.c4h7} + \text{.c2h5} \rightarrow \text{c6h12}$	13,00	0,00	0,0
(340)	$\text{.c3h5} + \text{.c3h5} \rightarrow \text{c6h10}$	13,00	0,00	0,0
(341)	$\text{.c3h5} + \text{.c4h7} \rightarrow \text{c7h12}$	13,00	0,00	0,0
(342)	$\text{.c4h7} + \text{.c4h7} \rightarrow \text{c8h14}$	13,00	0,00	0,0

ANNEXE D

MODIFICATIONS DU PROGRAMME PSR DE CHEMKIN

La résolution du système d'équations algébriques caractéristique d'un réacteur parfaitement agité est menée à bien dans le programme PSR grâce à l'algorithme de Newton. Cette méthode détermine par itérations successives une solution qui approche la solution réelle. En notant Y_i la concentration massique de chacune des K espèces présentes et T la température, le vecteur φ représente cette solution :

$$\varphi = (T, Y_1, \dots, Y_i, \dots, Y_K)^T$$

La conservation de chaque espèce dans le réacteur agité continu est donnée par l'équation :

$$\rho(Y_i - Y_i^\circ) - \tau r_i M_i = 0 \quad (1)$$

où ρ est la masse volumique du mélange réactionnel,
 Y_i° est la fraction massique de l'espèce i en entrée du réacteur et Y_i est sortie,
 τ est le temps de passage dans le réacteur,
 r_i est la vitesse nette de production de l'espèce i en mole par unité de temps et de volume,
 M_i est la masse molaire de l'espèce i .

La conservation de l'énergie s'écrit :

$$m^\circ \sum_{i=1}^K (Y_i H_i - Y_i^\circ H_i^\circ) + Q = 0 \quad (2)$$

où H_i° est l'enthalpie de formation de l'espèce i en entrée du réacteur,
 m° est le flux massique en entrée du réacteur,
 Q est la perte thermique aux parois.

Cet ensemble de $K+1$ équations définit une fonction d'erreur F telle que, pour la solution φ ,

$$F(\varphi) = 0 \quad (1)$$

A partir d'une estimation initiale de la solution $\varphi^{(0)}$, la méthode de Newton produit des solutions successives $\varphi^{(n)}$ qui convergent vers la solution définie par $F(\varphi) = 0$. Chaque solution est déduite de la précédente par la relation :

$$\varphi^{(n+1)} = \varphi^{(n)} - \left(\frac{\partial F}{\partial \varphi} \right)_{\varphi^{(n)}}^{-1} F(\varphi^{(n)})$$

L'itération continue jusqu'à ce que la différence entre deux solutions $\Delta\varphi$ soit inférieure à une tolérance spécifiée :

$$|\Delta\varphi| \leq \max(A, R \times |\varphi|)$$

A et R sont respectivement les critères de convergence absolue et relative. On peut dire que le critère R fixe le nombre de chiffres significatifs des variables, tandis que le critère absolu permet d'exclure de la condition de convergence les espèces dont la fraction massique est inférieure à A, pour lesquelles elle est obligatoirement vérifiée. Le critère de convergence absolue A doit donc être fixé inférieur aux fractions massiques des espèces qui intéressent l'utilisateur.

Il arrive cependant fréquemment que l'algorithme de Newton ne converge pas. Le programme PSR utilise alors une procédure d'intégration par rapport au temps de passage, sur un nombre déterminé de pas de temps. Ceci a pour but de se rapprocher de la solution réelle afin de reprendre la méthode de Newton. Cette procédure a cependant l'inconvénient d'allonger très notablement le temps de calcul; il arrive de plus que les intégrations s'enchaînent indéfiniment sans parvenir à trouver un vecteur qui permette à l'algorithme de Newton de converger.

Une première modification a consisté à supprimer le recours à la procédure d'intégration en faisant varier progressivement le temps de passage jusqu'à la valeur voulue. Une modification automatique du critère de convergence absolue a été également ajoutée afin d'optimiser le temps de calcul.

Variation automatique du temps de passage

Lors d'une réaction en réacteur parfaitement agité, la variation de la conversion en fonction du temps du passage suit une courbe en « S ». La conversion augmente peu au début, jusqu'à atteindre une concentration critique en espèces actives, les radicaux libres, pour laquelle une faible variation du temps de passage entraîne une forte augmentation de la consommation du réactif et des concentrations des produits. Celles-ci varient alors très rapidement de plusieurs puissances de 10. Les problèmes de convergence apparaissent en général au niveau de ce temps de passage critique, à cause principalement des différences d'échelles de temps très importantes d'un type de réaction à l'autre.

Pour obtenir un résultat à une valeur donnée de τ , pour laquelle la conversion est non nulle, il faut obligatoirement calculer la solution pour des valeurs intermédiaires, sans quoi le système ne saurait converger, même en recourant à des intégrations numériques intermédiaires. Plutôt que de fixer arbitrairement quelques temps de calcul intermédiaires, une procédure de variation automatique du temps de passage a été introduite par R. Fournet dans le programme. Elle permet en outre de n'utiliser que la seule méthode de Newton sans recourir aux intégrations numériques longues et parfois sans effet.

A partir d'un premier calcul qui permet d'obtenir une solution pour un temps de passage faible où la conversion est quasi nulle — typiquement 1 ms —, le système incrémente le temps de passage. Si le calcul converge par la méthode de Newton un nouvel incrément est ajouté, sinon, l'incrément est diminué, et ceci jusqu'à ce que le système trouve un nouveau temps de passage pour lequel le calcul converge.

Le premier incrément est fixé par la différence entre le premier temps de passage et le suivant demandés dans le fichier de données. Lorsque le calcul réussit, l'incrément ajouté est le double du précédent; lorsqu'il ne converge pas, l'incrément qui a été ajouté est divisé par 5.

Cette méthode permet dans la majorité des cas de « passer » le cap du temps de passage critique, en utilisant parfois des incréments qui descendent jusqu'à 10^{-5} s. Les simulations à basse température — autour de 650 K — de mécanismes d'oxydation tels que ceux du *n*-heptane, de l'iso-octane ou du *n*-décane ont pu être menées à bien grâce cette méthode.

Variation automatique du critère de convergence absolue

Le critère de convergence absolue A détermine les espèces qui vont être prises en compte dans la condition de convergence : seules les fractions massiques supérieures à A peuvent empêcher la condition de convergence absolue d'être vérifiée :

$$|\Delta\phi| \leq A$$

Pour les premiers temps de passage d'un calcul, il faut fixer pour A une valeur suffisamment faible pour que les fractions massiques de certaines espèces soient supérieures à A . Dans le cas contraire, la condition de convergence étant automatiquement vérifiée, la solution proposée ne correspond qu'à une itération du calcul de la méthode de Newton. Les valeurs sont typiquement de l'ordre de 10^{-12} pour A , afin d'obtenir des solutions valables dans la région du temps de passage critique.

Au-delà du temps de passage critique, lorsque la conversion devient assez importante, les fractions massiques de très nombreuses espèces deviennent supérieures à A , et le critère de convergence est alors très strict. Le système n'arrive à converger qu'avec des incréments de temps de passage très faibles, alors que les fractions des produits majoritaires ne varient que très peu. Augmenter la valeur de A permet alors de gagner un temps de calcul appréciable sans fausser la solution. Une façon simple de fixer A est de lui donner la valeur de la fraction massique d'une espèce présente en quantité moyenne par rapport aux autres, qui permettra de ne conserver pour la condition de convergence que les espèces importantes. Une valeur maximum reste néanmoins fixée pour éviter que trop peu d'espèces ne soient prises en compte.

Afin d'automatiser la procédure, deux nouveaux mots-clefs ont été ajoutés pour le fichier de données du programme PSR :

- OPTI x où x est le numéro de l'espèce qui servira de référence dans le fichier de liens de CHEMKIN,
- MATO y où y est la valeur maximale que peut prendre le critère de convergence absolu.

Dans les simulations, l'espèce de référence choisie a été en général CO. Ce choix d'une espèce assez importante parmi les produits permet de ne prendre en compte pour le critère de convergence qu'un nombre réduit d'espèces lorsque la conversion est faible et la convergence difficile. La valeur maximum de A (MATO), fixée à 10^{-8} , amène de nombreux produits à être considérés lorsque la conversion devient plus importante, et la valeur de la solution est ainsi assurée.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur CATHONNET Michel, Directeur de Recherches CNRS, ICSR-CNRS Orléans,
Monsieur PAUWELS Jean-François, Professeur, Université de Lille 1.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur GLAUDE Pierre-Alexandre

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE, une thèse intitulée :

**"Construction automatique et validation de modèles cinétiques de
combustion d'alcanes et d'éthers."**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GÉNIE DES PROCÉDÉS"**

Fait à Vandoeuvre le, **23 Décembre 1998**

Le Président de l'INPL


J. HARDY



Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDOEUVRE CEDEX

