



HAL
open science

Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences :

Sylvain Touchard

► **To cite this version:**

Sylvain Touchard. Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences :. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL069N . tel-01752537

HAL Id: tel-01752537

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752537v1>

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>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

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

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

Ecole Doctorale RP2E

Science et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

présentée par

Sylvain TOUCHARD

Sujet :

CONSTRUCTION ET VALIDATION DE MODELES CINETIQUES DETAILLES POUR LA COMBUSTION DE MELANGES MODELES DES ESSENCES

Tome I

Soutenue le 12 octobre 2005 devant la Commission d'Examen composée de :

<i>Président-rapporteur:</i>	M. R. MINETTI	Université d'Artois
<i>Rapporteurs :</i>	M. P. DAGAUT	LCSR, Orléans
<i>Examineurs :</i>	Mme F. BATTIN-LECLERC	DCPR, Nancy
	M. T. FARAVELLI	Politecnico di Milano, Italie
	M. R. FOURNET	DCPR, Nancy
	M. P.A. GLAUDE	DCPR, Nancy
<i>Invités :</i>	Mme G. PENGLOAN	PSA PEUGEOT CITROEN
	M. J. DARTOY	TOTAL

à ma femme, ma fille

à mes parents.

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au Département de Chimie Physique des Réactions (UMR 7630) sous la direction de Madame F. BATTIN-LECLERC, Chargée de Recherche au CNRS et de Messieurs R. FOURNET, Maître de Conférences à l'ENSIC et P.A. GLAUDE, Chargé 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.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mme M.L. VIRIOT, M. G. SCACCHI et M. G. WILD, pour l'accueil qu'ils m'ont réservé en tant que directeurs successifs du laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur R. MINETTI, Professeur à l'Université d'Artois, qui a bien voulu me faire l'honneur d'être rapporteur de cette thèse et d'en présider le jury.

Je remercie également Monsieur P. DAGAUT, Directeur de Recherche au CNRS, Directeur adjoint du Laboratoire de Combustion et des Systèmes Réactifs, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'en être le deuxième rapporteur.

Mes remerciements vont également à Monsieur T. FARAVELLI Professeur au Politecnico di Milano, qui malgré la distance 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 PEUGEOT-CITROËN ET L'ADEME pour leur soutien financier. Je remercie également l'ENSIC et l'INPL pour les facilités accordées par les divers services administratifs et techniques.

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 MATIERES

TOME 1

NOMENCLATURE CHIMIQUE	XI
INTRODUCTION	1
1. REGLEMENTATION ANTI-POLLUTION	5
1.1. Nature et condition de formation des polluants automobiles	6
1.1.1. <i>Monoxyde de carbone</i>	6
1.1.2. <i>Oxydes d'azote (NO_x)</i>	6
1.1.3. <i>Hydrocarbures (HC)</i>	7
1.1.4. <i>Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)</i>	8
1.1.5. <i>Anhydrides sulfureux et sulfurique</i>	9
1.1.6. <i>Particules</i>	9
1.2. Réglementation européenne antipollution	10
1.2.1. <i>Cycle ECE + EUDC</i>	11
1.2.2. <i>Niveaux d'émission</i>	11
2. NOUVELLES VOIES ENVISAGEES POUR LA REDUCTION DE LA CONSOMMATION DES CARBURANTS ET DES EMISSIONS DE POLLUANTS	12
2.1. Amélioration de la combustion dans les moteurs	12
2.1.1. <i>Le downsizing</i>	13
2.1.2. <i>Le système d'injection</i>	13
2.1.3. <i>Les nouveaux modes de combustion</i>	14
2.2. Les systèmes de post-traitement	14
2.2.1. <i>La catalyse trois voies</i>	14
2.2.2. <i>La réduction catalytique sélective (SCR) et piège à NO_x</i>	15
2.2.3. <i>Filtre à particules</i>	16
2.3. Reformulation des carburants	17
2.3.1. <i>Paramètres modifiés pour la reformulation des essences</i>	18
2.3.2. <i>Paramètres modifiés pour la reformulation des gazoles</i>	19
2.3.3. <i>Perspectives de recherche sur la formulation des carburants</i>	19
3. OBJECTIFS DE LA THESE	20

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR L'OXYDATION DES HYDROCARBURES ET DE LEURS MELANGES **23**

1. PHYSICO-CHIMIE DE LA COMBUSTION DES MOLECULES MODELES D'HYDROCARBURES **25**

1.1. Phénomènes d'oxydation des composés organiques.....	25
1.2. Mécanisme d'oxydation des hydrocarbures.....	29
1.2.1. Mécanisme d'oxydation des alcanes	29
1.2.1.1 Mécanisme de basse température	29
1.2.1.2 Mécanisme de haute température	31
1.2.2. Mécanisme d'oxydation des alcènes.....	33

2. BIBLIOGRAPHIE DES MECANISMES DETAILLES D'OXYDATION DES OLEFINES ET DES MELANGES D'HYDROCARBURES **34**

2.1. Mécanismes détaillés d'oxydation des alcènes	34
2.1.1. Ethylène.....	34
2.1.1.1 Etudes sur l'oxydation de l'éthylène à haute température.....	35
2.1.1.2 Modèle d'oxydation de l'éthylène à basse température.....	36
2.1.2. Propène	36
2.1.2.1 Modélisation de l'oxydation du propène à haute température	36
2.1.2.2 Modélisation de l'oxydation du propène à basse température	37
2.1.3. Oléfines en C4.....	38
2.1.3.1 Iso-butène	39
2.1.3.2 1-Butène	40
2.1.4. 1-Pentène	40
2.2. Mécanismes d'oxydation de mélanges d'hydrocarbures.....	41
2.2.1. Modélisation de l'oxydation de mélanges n-heptane/iso-octane	41
2.2.2. Les mélanges binaires d'alcanes avec d'autres types d'hydrocarbures.....	43
2.2.2.1 Mélanges binaires alcane/éthers	43
2.2.2.2 Mélanges binaires alcane/aromatique.....	45
2.2.3. Modélisation de mélanges commerciaux.....	45
2.2.3.1 Modélisation de la combustion du gaz naturel.....	46
2.2.3.2 Modélisation de la combustion des carburants liquides	46

3.	GENERATION AUTOMATIQUE DE MECANISMES REACTIONNELS	48
3.1.	Caractéristiques générales de la génération automatique de mécanisme	48
3.2.	Systèmes de génération automatique existants.....	50
3.2.1.	<i>Système de Budapest</i>	50
3.2.2.	<i>Système de Milan</i>	51
3.2.3.	<i>Système de Gand</i>	52
3.2.4.	<i>Système de Leeds</i>	53
3.2.5.	<i>Système de Stuttgart</i>	55
3.2.6.	<i>Système SHELL</i>	56
3.2.7.	<i>Système Netgen</i>	56
3.2.8.	<i>Système de Linz / Lund</i>	58
3.2.9.	<i>Système EXGAS</i>	59
3.2.10.	<i>Système GasEl</i>	60
4.	CONCLUSION SUR LA REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	61
<u>CHAPITRE II</u> : NOUVELLES REGLES DE GENERATION AUTOMATIQUE DU SYSTEME EXGAS		63
1.	DESCRIPTION GENERALE DU SYSTEME EXGAS	65
1.1.	Architecture du système	65
1.2.	Structure du mécanisme primaire	67
1.3.	Description détaillée de la base C ₀ -C ₆	70
1.3.1.	<i>Base C₀-C₂</i>	70
1.3.2.	<i>Base C₃-C₆</i>	71
2.	CALCUL DES DONNEES THERMODYNAMIQUES DES ESPECES	72
2.1.	Mise à jour des groupes de BENSON	73
2.2.	Modification des énergies de liaison	77
2.2.1.	<i>Modification des tables d'énergies de liaison</i>	77
2.2.2.	<i>Cas particulier des énergies de liaison des C-H allyliques</i>	80

3. DESCRIPTION DES CHANGEMENTS APPORTES A LA GENERATION DES REACTIONS	82
3.1. Mécanisme primaire	82
3.1.1. <i>Amorçages bimoléculaires</i>	82
3.1.2. <i>Addition des radicaux sur l'oxygène moléculaire</i>	83
3.1.3. <i>Isomérisations</i>	85
3.1.4. <i>Cyclisation par addition intramoléculaire</i>	88
3.1.5. <i>Oxydation des radicaux</i>	89
3.1.5.1. Réévaluations des données cinétiques	90
3.1.5.1.1. Oxydation par arrachage d'un atome d'hydrogène allylique en β d'un point radicalaire non vinylique.	90
3.1.5.1.2. Oxydation par arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique en β d'un point radicalaire allylique.	91
3.1.5.2. Ajout de nouvelles réactions d'oxydation	92
3.1.5.2.1. Réaction d'oxydation par arrachage d'un atome d'hydrogène hydroxylique produisant un aldéhyde ou une cétone.	92
3.1.5.2.2. Réactions d'oxydation des radicaux \bullet QOH produisant un alcool insaturé.	93
3.1.6. <i>Décomposition des radicaux \bulletQOOH en éther cyclique</i>	93
3.1.7. <i>Bêta-scission</i>	96
3.1.8. <i>Recombinaisons</i>	97
3.2. Mécanisme secondaire	97
3.2.1. <i>Décomposition des hydroperoxydes</i>	97
3.2.2. <i>Décomposition des éthers cycliques insaturés</i>	98
3.3. Base C0-C6	100

CHAPITRE III : VALIDATION ET ANALYSE DES MODELES CINETIQUES **105**

1. PROCEDURE DE GENERATION DES MODELES CINETIQUES A L'AIDE DU LOGICIEL EXGAS	108
1.1. Ecriture des réactifs	108
1.2. Génération du mécanisme primaire	108
2. METHODES DE CALCUL UTILISEES POUR LES SIMULATIONS	115
2.1. Méthodes de simulation des réacteurs étudiés	115

2.1.1	<i>Réacteur fermé</i>	116
2.1.2	<i>Réacteur piston</i>	117
2.1.3	<i>Tube à onde de choc</i>	117
2.1.4	<i>Analyse de sensibilité</i>	118
2.1.5	<i>Analyse des flux</i>	118
2.2.	Calcul des délais d'auto-inflammation et des profils de produit.....	119
2.2.1	<i>Simulation des résultats obtenus en machine à compression rapide</i>	119
2.2.1.1	Délais de flamme froide et d'auto-inflammation	119
2.2.1.2	Analyse des produits de combustion	120
2.2.2	<i>Simulation des résultats obtenus en tube à onde de choc</i>	121
3.	MODELISATION DE LA COMBUSTION DES ALCENES A BASSE TEMPERATURE	122
3.1.	Modélisation de la combustion du propène	122
3.1.1	<i>Conversion du propène en réacteur fermé</i>	123
3.1.2	<i>Influence des changements apportés aux règles de génération</i>	123
3.2.	Modélisation de la combustion du 1-pentène	124
3.2.1	<i>Oxydation du 1-pentène en machine à compression rapide</i>	124
3.2.1.1	Délais d'auto-inflammation et de flamme froide	125
3.2.1.2	Principaux processus influençant le délai d'auto-inflammation	125
3.2.1.3	Distribution des produits de combustion.....	126
3.2.1.4	Analyse des voies réactionnelles	128
3.2.1.4.1	Métathèses par arrachage des H allyliques du 1-pentène.....	128
3.2.1.4.2	L'addition des radicaux •OH sur la double liaison	129
3.2.1.4.3	Métathèses par arrachage des atomes d'hydrogène alkyliques du 1-pentène	130
3.2.1.4.4	Voies minoritaires de consommation du 1-pentène	130
3.2.2	<i>Oxydation en réacteur piston</i>	130
3.2.2.1	Description des conditions d'étude	131
3.2.2.2	Résultat des simulations	131
3.3.	Modélisation de la combustion du 1-hexène	132
3.3.1	<i>Simulation du délai d'auto-inflammation et de flamme froide</i>	132
3.3.2	<i>Distribution des produits de combustion du 1-hexène</i>	133
3.3.3	<i>Analyse des voies réactionnelles du 1-hexène</i>	135
3.3.4	<i>Sensibilité des constantes de vitesse des principaux processus élémentaires</i>	137
3.4.	Conclusion sur l'oxydation des alcènes à basse température.....	139

4. MODELISATION DE LA COMBUSTION DES ALCENES A HAUTE TEMPERATURE	141
4.1. Oxydation du 1-butène en réacteur parfaitement agité.....	141
4.2. Oxydation du 1-pentène en tube à onde de choc	141
4.3. Oxydation du 1-hexène en tube à onde de choc	142
4.3.1 <i>Simulation du délai d'auto-inflammation</i>	142
4.3.1.1 Validation du mécanisme sur les données à basse pression	142
4.3.1.2 Validation du mécanisme sur les données à haute pression	143
4.3.2 <i>Analyse des voies de consommation du 1-hexène</i>	143
4.3.3 <i>Analyse de la sensibilité des principales voies de consommation</i>	145
4.4. Analyse comparative de la réactivité du 1-butène, du 1-pentène et du 1-hexène	146
5. MODELISATION DE LA COMBUSTION DES MELANGES	147
5.1. Rappel sur l'oxydation de l'iso-octane et du toluène	147
5.1.1 <i>Oxydation de l'iso-octane à basse température</i>	147
5.1.2 <i>Oxydation de l'iso-octane à haute température</i>	148
5.1.2.1 Simulation du délai d'auto-inflammation	148
5.1.2.2 Analyse des voies de consommation de l'iso-octane.....	148
5.1.2.3 Profils de concentration des produits de consommation de l'iso-octane	149
5.1.3 <i>Oxydation du toluène à haute température</i>	150
5.2. Combustion du mélange en machine à compression rapide.....	151
5.2.1 <i>Modélisation de la combustion du mélange 1-hexène/iso-octane</i>	151
5.2.1.1 Description du mécanisme	151
5.2.1.2 Délais d'auto-inflammation du mélange.....	152
5.2.1.3 Distribution des produits de décomposition.....	153
5.2.1.4 Analyse de sensibilité.....	154
5.2.1.5 Analyse des voies de consommation de l'iso-octane et du 1-hexène	155
5.2.2 <i>Combustion du mélange 1-hexène/iso-octane en tube à onde de choc</i>	157
5.2.2.1 Modélisation du délai d'auto-inflammation.....	157
5.2.2.2 Analyse des voies de consommation des réactifs du mélange	158
5.2.2.3 Profils de concentration des produits de combustion du mélange 50/50.....	158

5.3. Oxydation de mélanges binaires et ternaires contenant le 1-hexène, l'iso-octane et le toluène.....	159
5.3.1 Description de la structure du mécanisme.....	159
5.3.2 Oxydation du mélange binaire iso-octane/toluène	160
5.3.2.1 Délais d'auto-inflammation du mélange iso-octane/toluène.....	160
5.3.2.2 Profils des produits d'oxydation du mélange iso-octane/toluène	160
5.3.3 Oxydation du mélange binaire 1-hexène/toluène.....	161
5.3.3.1 Délais d'auto-inflammation du mélange 1-hexène/toluène	161
5.3.3.2 Profils des produits d'oxydation du mélange 1-hexène/toluène	162
5.3.4 Oxydation du mélange ternaire iso-octane/toluène/1-hexène	162
5.3.4.1 Délai d'auto-inflammation du mélange ternaire	162
5.3.4.2 Profils et voies de consommation des réactifs.....	163
5.4. Conclusion sur l'oxydation des mélanges.....	165

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 167

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL DE THESE 173

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 177

TOME 2

ANNEXE I : REACTIONS ET PARAMETRES CINETIQUES GENERIQUES	1
ANNEXE II : BASES ET MECANISMES	25
ANNEXE III : TABLES ET FIGURES	61

INTRODUCTION

Entre 1938 et 2003, c'est-à-dire en un peu plus de 65 ans, le parc automobile mondial est passé de 43 millions à plus de 835 millions (*source : comité français des constructeurs d'automobiles*) ; le cap du milliard sera vraisemblablement dépassé avant les années 2010. Les engins à 2 roues motorisés représentent aussi une part non négligeable du parc mondial de véhicules. Ils sont, en effet, près de 100 millions en circulation dans le monde dont environ 18 millions au Japon qui se place en tête dans ce domaine, devant l'Italie et les Etats-Unis. Il faut aussi souligner que le transport aérien, encore coûteux sur le plan énergétique, s'est également beaucoup développé ces dernières années en dépit des événements politiques internationaux (attentats du 11 septembre 2001).

Aujourd'hui le pétrole constitue encore la source d'énergie quasi exclusive pour le secteur des transports, contribuant pour moitié à la consommation des ressources pétrolières mondiales (figure 1). Or si un certain nombre de pays ont édité des réglementations imposant une part de plus en plus importante de carburant alternatifs (norme européenne : 2% en 2005, 23% en 2020), il faut néanmoins anticiper voire retarder la diminution à plus ou moins court terme des réserves mondiales en pétrole, le maximum de la production étant situé selon les experts entre 2010 et 2030 (2020 selon l'IFP). Il y a donc nécessité de trouver des technologies permettant de réduire au maximum la quantité de carburant consommée par kilomètre parcouru.

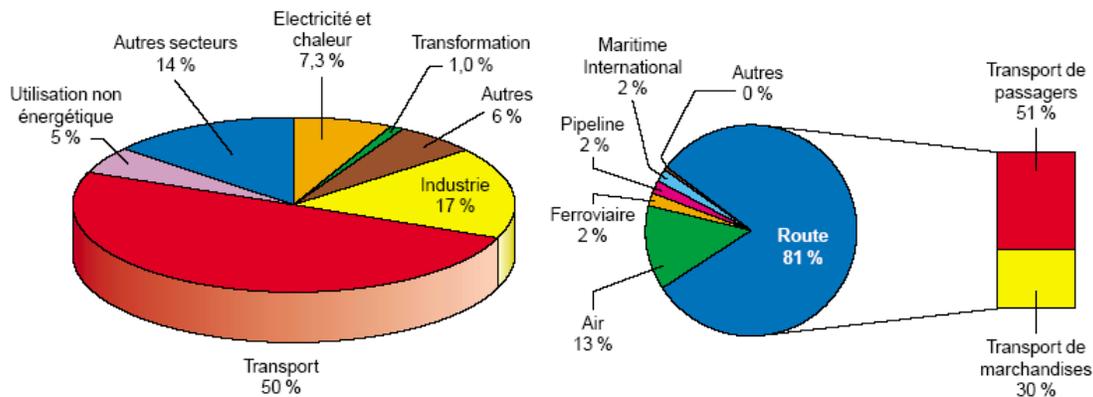


Figure 1 : Consommation des produits pétroliers dans le monde en 2002 (total : 3,5 Gtep) et répartition de la consommation d'énergie dans le secteur du transport en 2001 (*source : panorama 2005 de l'IFP*).

Jusqu'en 1970, les critères les plus recherchés pour les carburants étaient ceux permettant d'obtenir les meilleures performances du véhicule en matière de mise en action, de faculté d'accélération et de vitesse maximale. On cherchait alors à ajuster les caractéristiques physiques

des essences (volatilité, pression de vapeur) et à accroître leur indice d'octane, par tous les moyens possibles, notamment par l'adjonction de quantités importantes d'alkyles de plomb (jusqu'à 0,8 g Pb/L). La crise énergétique de 1973 a été le point de départ d'un très gros effort de recherche et de développement des constructeurs automobiles (principalement européens) afin de réduire la consommation spécifique des véhicules. Des gains de 20 à 30 % ont été ainsi enregistrés en une trentaine d'années. Parallèlement, à la fin des années 1970, est apparue la nécessité de réduire très fortement la pollution atmosphérique d'origine automobile. Ce fut l'époque de la suppression du plomb dans les essences aux Etats-Unis et au Japon, afin de permettre l'usage des pots d'échappement catalytiques. Cette situation s'est ensuite étendue à l'Europe qui a édicté des réglementations anti-pollution de plus en plus sévères au cours des années 1980-90.

Depuis la fin des années 1990 un nouvel effort de recherche a donc été consenti par les motoristes et les pétroliers pour améliorer encore plus la performance des moteurs essence et Diesel. L'objectif est de maintenir leur puissance actuelle tout en se conformant, d'une part, à la réglementation anti-pollution et, d'autre part, à l'objectif de diminution des émissions de CO₂ corrélée à une diminution de la consommation en carburant ; l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) s'est ainsi engagée à réduire les quantités de CO₂ émises par les nouveaux véhicules à 140 g/km (correspondant à une consommation moyenne 5,6 l/100km) à l'horizon 2008, soit une réduction de 25 % des émissions de CO₂ par rapport à l'année 1995 (figure 2).

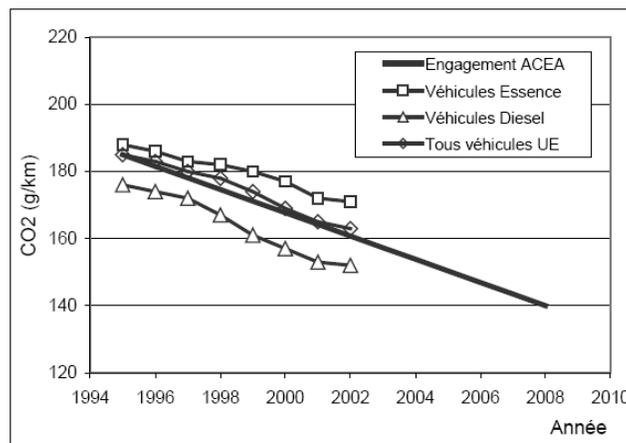


Figure 2 : Evolution de l'émission de CO₂ par kilomètre parcouru des véhicules européens (Pinchon, 2003)

1. Réglementation anti-pollution

Depuis les années 70, les normes anti-pollution pour l'automobile en Europe (figure 3) et aux Etats-Unis sont devenues de plus en plus sévères. Sous l'impulsion des pouvoirs publics les limites d'émission ont été réduites d'un facteur 10 à 100 en quelques décennies. Il est frappant de constater que ces objectifs ambitieux ont été effectivement atteints et ce résultat doit être essentiellement mis au crédit des progrès remarquables réalisés dans le domaine de la technologie des moteurs.

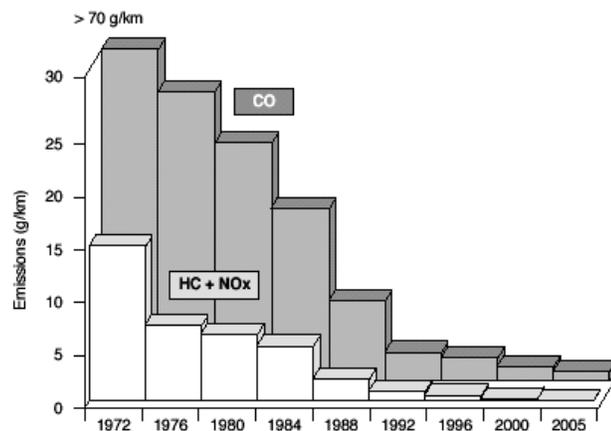


Figure 3 : Evolution des normes anti-pollution européenne pour les voitures particulières depuis 1970 (Pinchon, 2003)

Force est de reconnaître que cette politique basée sur le double volet réglementaire et le progrès technologique a porté ses fruits. On a effectivement assisté à une diminution des rejets de polluants atmosphériques liés à l'automobile au cours de la dernière décennie et les projections effectuées dans le cadre du programme européen Auto-Oil indiquent que les émissions globales de polluants toxiques vont continuer à baisser en Europe (figure 4).

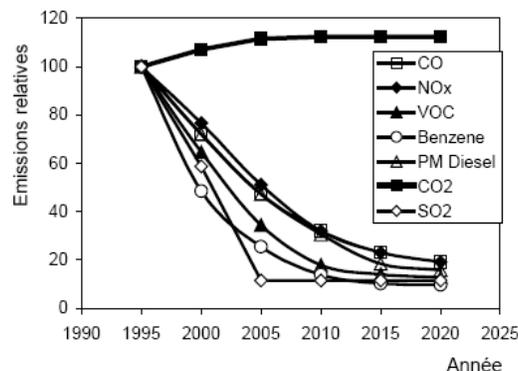
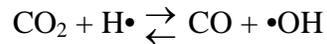


Figure 4 : Perspectives d'évolution des émissions globales des polluants automobile en Europe (Pinchon, 2003)

1.1. Nature et condition de formation des polluants automobiles

1.1.1. Monoxyde de carbone

La présence de monoxyde de carbone dans les gaz d'échappement est due essentiellement à une combustion se déroulant globalement ou localement en mélange riche. L'émission de CO provient de la réaction :

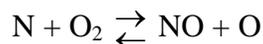
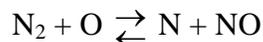


à une température de l'ordre de 1700 K. En principe, l'émission de CO devrait être rigoureusement nulle dans toutes les conditions de combustion en mélange pauvre. On relève, cependant, dans cette zone, des teneurs faibles de l'ordre de 1000 à 3000 ppm, dues à des hétérogénéités de richesse dans ou entre les cylindres et à une oxydation partielle des hydrocarbures dans la tubulure d'échappement.

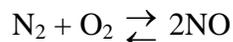
1.1.2. Oxydes d'azote (NO_x)

Le seul oxyde d'azote susceptible de se former aux températures de combustion rencontrées dans les moteurs est le monoxyde d'azote NO. Celui-ci peut s'oxyder en NO₂ pendant la phase d'échappement et dans l'atmosphère, jusqu'à ce que la réaction atteigne son équilibre, c'est-à-dire que le rapport des concentrations $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$ soit de l'ordre de 0,1 à 0,2. Par ailleurs le protoxyde d'azote N₂O peut se former en faibles quantités lors du traitement catalytique des gaz d'échappement.

Le processus principal de formation de NO fait intervenir l'azote et l'oxygène de l'air, réagissant l'un et l'autre sous forme atomique et moléculaire, dans la zone des gaz brûlés, en aval du front de flamme. Le mécanisme de Zeldovitch fait intervenir les étapes suivantes :



La réaction globale s'écrit :



La vitesse de formation de NO augmentera de façon exponentielle avec la température de combustion et dépendra également de la concentration en oxygène, atomique et moléculaire. Ceci explique que les émissions de NO passent toujours par un maximum en mélange légèrement pauvre ($\varphi \approx 0,90-0,95$) et varient beaucoup en fonction des paramètres agissant sur les températures locales (charge du moteur, dilution, avance à l'allumage ou à l'injection...). Dans la chambre de combustion, les concentrations de NO_x sont du même ordre de grandeur (entre 800 et 5 000 ppm) pour les moteurs essence ou Diesel. Cependant, dans les gaz d'échappement, la réduction catalytique de NO en N_2 est désormais réalisée de façon très efficace sur les véhicules à essence, alors qu'elle reste plus difficile sur les véhicules Diesel ; ces derniers sont donc de plus forts émetteurs de NO_x .

1.1.3. Hydrocarbures (HC)

Ces polluants sont le plus souvent désignés par l'expression "hydrocarbures imbrûlés". Il s'agit de l'ensemble des produits hydrocarbonés retrouvés dans les gaz d'échappement et constitués à la fois des composants du carburant lui-même, non transformés lors du processus de combustion, et de produits obtenus par diverses réactions complexes entre hydrocarbures (craquage, cyclisations, hydrogénations, déshydrogénations...).

Il existe plusieurs sources de rejets d'hydrocarbures par un moteur :

- le "coincement" de la flamme au voisinage des parois (quenching) ; ce phénomène intervient assez peu dans les moteurs modernes,
- le piégeage par les dépôts dans la chambre de combustion,
- les phénomènes d'adsorption / désorption des hydrocarbures dans le film d'huile ; ceux-ci sont adsorbés pendant les phases d'admission et de compression, puis désorbés au cours des phases de détente et d'échappement,
- la pénétration du mélange carburé dans les divers interstices et volumes morts, au voisinage du piston (segmentation) et de la culasse (joints, bougies...),
- la transformation chimique du carburant qui a échappé à la combustion et se trouve mélangé aux gaz brûlés. Cette réaction se produit à la fois à l'intérieur du cylindre et dans la tubulure d'échappement.

Le niveau d'émission de HC augmentant avec la richesse, le moteur Diesel sera généralement un faible émetteur de HC par rapport au moteur essence. Cependant, il est important de noter que le déroulement de la combustion, les paramètres d'ordre géométrique, aérodynamique et thermique, exercent également une influence notable sur l'émission de HC.

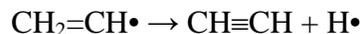
Parmi les produits organiques (aldéhydes, cétones, phénols, alcools, acides...) susceptibles d'accompagner les HC dans les gaz d'échappement des moteurs, les aldéhydes et le 1,3-butadiène sont les plus abondants et probablement les plus gênants. Aux Etats-Unis, il a été décidé, à partir de 1992, de regrouper sous l'appellation TAP (*Toxic Air Pollutants*), cinq polluants spécifiques, considérés comme nocifs et justifiant, à ce titre, une vigilance particulière. Ce sont le benzène, le 1,3-butadiène, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et les HAP. Les TAP ne représentent qu'une faible fraction (environ 8 %) de la totalité des HC gazeux.

1.1.4. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

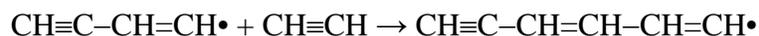
Les HAP sont des composés aromatiques comportant deux à six noyaux aromatiques condensés, on les retrouve à très faibles doses dans les gaz d'échappement des moteurs à essence et Diesel. Les plus légers d'entre eux (2 à 3 noyaux) sont présents dans les effluents gazeux, tandis que les plus lourds (4 noyaux et plus) se trouvent dans la partie soluble des particules ou bien agglomérés aux suies.

Deux voies de formation des HAP dans les moteurs peuvent être envisagées (*Heyberger, 2002*) :

- les radicaux vinyles $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$ se transforment, par déshydrogénation, en acétylène.

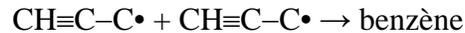


Des réactions d'addition se produisent ensuite entre l'acétylène et le radical éthyne $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot$:



Enfin, apparaît, par cyclisation, un radical phényle qui serait le point de départ de structures polycondensées. Il est logique de penser que la présence de constituants aromatiques ou polyaromatiques dans le gazole constitue un élément favorable à la formation des HAP.

- Une autre voie, appelée voie allylique, repose sur l'hypothèse de la recombinaison des radicaux allyliques fortement insaturés comme le radical propargyle pour former du benzène :



Il est important de noter que les quantités de HAP émises par les moteurs à essence ou Diesel sont sensiblement égales, les premiers tendant à produire des composés moins lourds (moins de 4 noyaux aromatiques). Dans tous les cas, les niveaux d'émission sont très faibles, de l'ordre de quelques microgrammes par kilomètre parcouru. La présence simultanée de HAP et d'oxydes d'azote dans les effluents de combustion est susceptible d'entraîner la formation de composés nitrés appelés nitro-HAP. Les plus fréquents seraient les dérivés nitrés du naphthalène, de l'anthracène et du pyrène dont les quantités sont extrêmement faibles mais dont la toxicité est très élevée.

1.1.5. Anhydrides sulfureux et sulfurique

La totalité du soufre présent dans les carburants (essence et gazole) est intégralement transformée en SO_2 au cours de la combustion (à haute température). Ensuite, l'oxydation en SO_3 , puis éventuellement en acide sulfurique, intervient au cours des phases d'échappement, de passage éventuel sur un catalyseur d'oxydation ou de séjour dans l'atmosphère. Le niveau de pollution "sulfurique" attribuable aux moteurs est donc directement proportionnel à la teneur en soufre du carburant. C'est pourquoi les nouvelles normes européennes ont imposé des teneurs de 50 ppm à partir de 2005 et de 10 ppm à l'horizon 2009.

1.1.6. Particules

Le terme de particules désigne l'ensemble des produits collectés par filtration des effluents des moteurs à 325 K. Dans cet ensemble se trouvent des grains de suie de très faible diamètre (0,1 à 0,3 μm pour la majorité) dont l'inhalation peut se révéler dangereuse pour les voies respiratoires. Les particules Diesel ne constituent qu'une fraction de l'ensemble des poussières présentes, mais les problèmes de toxicité qu'elles génèrent justifient l'intérêt particulier porté au comportement de ce type de moteur dans ce domaine.

La formation de suies en quantité notable implique un déficit local en oxygène au cours de la combustion. Ces processus complexes et encore mal connus font intervenir des étapes :

- de pyrolyse avec formation de précurseurs de polyaromatiques (HAP) ;
- de déshydrogénation conduisant à la formation de lamelles de graphite ;
- de coagulation et d'agglomération pour former des entités chimiques renfermant de 2 à 5×10^8 atomes de carbone avec un rapport C/H de l'ordre de 8 à 10.

Les particules formées assez tôt dans le cycle de combustion subissent ensuite une oxydation partielle où interviennent plusieurs réactifs et notamment des radicaux $\bullet\text{OH}$. Cette phase d'oxydation détermine, pour une large part, la concentration finale en particules. Les particules sont constituées de suie sur laquelle sont adsorbés et condensés, entre autres, des hydrocarbures provenant du carburant et du lubrifiant (hydrocarbures imbrûlés, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), acide sulfurique...). Quelles que soient les conditions de fonctionnement du moteur, la masse totale de particules émises ne représente qu'une fraction minimale de la quantité de carburant consommée (de l'ordre du milligramme de particules par gramme de carburant). Malgré ces faibles quantités, il est nécessaire de réduire les émissions de particules, dont le caractère polluant est indubitable.

1.2. Réglementation européenne antipollution

Les niveaux de polluants donnés par les réglementations sont exprimés :

- soit en masse par unité de distance parcourue (g/km) pour les véhicules légers,
- soit en masse par unité d'énergie recueillie (g/kWh) pour les véhicules utilitaires.

Les conditions de fonctionnement des véhicules choisies pour la mesure des émissions, les procédures d'analyse retenues et les niveaux requis diffèrent grandement selon les pays. Toutefois, un certain nombre de points communs demeurent : les véhicules légers sont ainsi testés sur un banc à rouleaux selon un cycle de conduite imposé et en utilisant la méthode dite CVS (*Constant Volume Sampler*). Celle-ci permet de globaliser les émissions correspondant à l'ensemble du cycle et consiste à réaliser une dilution variable des gaz d'échappement avec de l'air ambiant filtré, pour maintenir un débit total (échappement + air) constant, dans toutes les conditions. Pour les véhicules industriels (poids lourds), les mesures normalisées de polluants

sont effectuées le plus souvent sur des moteurs installés au banc d'essai. Les niveaux de polluants sont mesurés soit séparément pour chaque condition de fonctionnement (régime-charge), soit sur l'ensemble d'un cycle.

1.2.1. Cycle ECE + EUDC

Ce cycle est constitué de deux parties :

- Un parcours dit urbain ou ECE 15 (Economic Commission for Europe), de longueur 4,052 km. Il comporte 4 séquences de 1,013 km chacune, répétées successivement et parcourues en 195 secondes. Les vitesses moyenne et maximale atteignent respectivement 18,7 et 50 km/h.
- Un parcours appelé peri-urbain ou EUDC (Extra-Urban Driving Cycle). Il se déroule sur une distance de 6,995 km, à une vitesse moyenne de 62,6 km/h et dure donc 400 s ; la vitesse maximale atteinte est de 120 km/h.

L'ensemble des deux cycles ECE + EUDC, appelé aussi MVEG (*Motor Vehicles Emissions Group*), correspond à un parcours de 11,007 km, réalisé à une vitesse moyenne de 32,5 km/h. L'analyse de gaz d'échappement commence dès la mise en marche du moteur le cycle débutant par une période de ralenti de 11 s.

1.2.2. Niveaux d'émission

Des valeurs limites d'émission à l'échappement ont été fixées pour les voitures particulières (tableau 1), les véhicules utilitaires, les poids lourds et les autobus (tableau 2).

Tableau 1 : Réglementations anti-pollution européennes pour les véhicules légers (moins de 3,5 tonnes)

Textes de référence (Directives UE)	Date de mise en application	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)	HC + NOx (g/km)	Particules (g/km)
Voiture essence						
98/69/CE	2001	1,77	0,15	0,11	-	
98/69/CE	2005	0,77	0,07	0,06	--	
Voiture Diesel						
98/69/CE	2001	0,49	-	0,38	0,43	0,04
98/69/CE	2005	0,38	-	0,19	0,23	0,02

Source : <http://www.transports.equipement.gouv.fr>

Tableau 2 : Réglementations anti-pollution européennes pour les véhicules de Poids Total Autorisé en Charge (PTAC) supérieur à 3,5 tonnes

Norme	Textes de référence (Directive UE)	Date de mise en application (tous types)	NOx (g/kWh)	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	Particules (g/kWh)
EURO III	99/96/CE (A)	01/01/01	5	2,1	0,66	0,1
EURO IV	99/96/CE (B1)	01/01/06	3,5	1,5	0,46	0,02
EURO V	99/96/CE (B2)	01/01/09	2	1,5	0,25	0,02
E.E.V.	99/96/CE (C)	01/01/09	2	1,5	0,25	0,02

Source : <http://www.transports.equipement.gouv.fr>

2. Nouvelles voies envisagées pour la réduction de la consommation des carburants et des émissions de polluants

Entre 1985 et 2004, la consommation de carburant par an dans l'Union Européenne a augmenté de 50 % (source : IFP, panorama 2005). Les efforts pour diminuer la consommation spécifique des véhicules et la quantité de polluants qu'ils émettent s'orientent aujourd'hui dans trois directions principales :

- l'amélioration de la combustion proprement dite par la conception de nouveaux moteurs plus performant, en utilisant les méthodes CFD (computational fluid dynamics) combinés à des essais expérimentaux et des modèles de cinétique chimique ;
- l'amélioration des techniques de post-traitements des gaz émis à la sortie du moteur : pot catalytique, filtres à particules ;
- la reformulation des carburants en essayant par des programmes expérimentaux (Auto-oil, EPEFE (European Programme on Emissions, Fuels and Engines technologies)) d'établir des corrélations empiriques entre la composition chimiques du carburant et les émissions.

2.1. Amélioration de la combustion dans les moteurs

L'effort de recherche des motoristes pour l'amélioration de la combustion dans les moteurs a principalement porté sur trois axes :

- La réduction de la cylindrée (downsizing)
- Le système d'injection
- Le mode de combustion utilisé

2.1.1. Le downsizing

Le downsizing repose sur le principe de réduction de la consommation en carburant par diminution de la taille du moteur avec suralimentation en carburant pour une performance équivalente. Il apparaît en effet, qu'à vitesse constante, un moteur de 1 litre suralimenté en carburant consommera 25 % de carburant en moins qu'un moteur de 2 litres sans suralimentation. Ceci est dû à une baisse des frottements internes au moteur et notamment à des pertes de charge lors du passage du carburant dans les injecteurs. Cette méthode concerne essentiellement les moteurs à essence.

2.1.2. Le système d'injection

Le mode d'injection des carburants dans la chambre de combustion a fait l'objet de nombreux changements au cours de la dernière décennie. Ainsi pour les nouveaux moteurs Diesel, on a depuis le début des années 2000 une généralisation de l'injection du carburant sous-pression avec alimentation des injecteurs au travers d'une rampe commune à tous les cylindres (système common-rail). Ce système permet une pression d'injection identique dans tous les cylindres et donc un meilleur contrôle de l'alimentation et de la dispersion du carburant.

Pour les moteurs à essence, dont le fonctionnement avec des mélanges stœchiométriques implique une surconsommation en carburant de 20% par rapport au moteur Diesel, on observe également une évolution vers l'injection du carburant directement dans la chambre de combustion. C'est notamment le cas des moteurs à combustion stratifiée encore en développement actuellement et pour lesquels l'injection est dirigée près de la bougie d'allumage, créant une zone riche en carburant. Ces conditions d'injection permettent l'auto-inflammation de mélange ayant une richesse proche de 0,3 alors que dans les conditions classiques de fonctionnement du moteur à essence le mélange ne peut s'enflammer que pour des richesses comprises entre 0,7 et 1,2. D'où à performance équivalente un gain de consommation en carburant de 10 à 20 %.

2.1.3. Les nouveaux modes de combustion

A l'image des nouveaux modes d'injection décrits au paragraphe précédents, la tendance actuelle du développement des moteurs est à la combustion en mélange pauvre homogène, que le carburant d'alimentation soit de l'essence ou du gazole. Ainsi une alternative prometteuse à la combustion en moteur Diesel est le moteur à allumage par compression de charge (HCCI) appelé également moteur CAI pour les applications développé à partir des moteurs essence. Cette technologie s'appuie sur le mode de fonctionnement d'un moteur Diesel mais pour lequel la charge avant auto-inflammation serait totalement homogène permettant un contrôle chimique de l'auto-inflammation, la température à l'intérieur du cylindre étant contrôlée par recirculation des gaz d'échappement. Ce mode de combustion utilisant des mélanges pauvres a pour avantage de diminuer la consommation en carburant des moteurs essence et, grâce à l'homogénéité chimique et thermique de la charge, de limiter les émissions de NO_x et de particules des moteurs Diesel.

On peut envisager à moyen terme la création d'un seul moteur fonctionnant à l'essence et au gazole, voire avec d'autres carburants alternatifs comme le gaz naturel. Néanmoins la mise sur le marché de cette technologie n'est pas envisagée avant 2010, car il demeure plusieurs problèmes liés à la complexité et au coût des systèmes d'injection permettant l'homogénéisation de la charge ; un autre problème majeur est le contrôle de l'auto-inflammation elle-même et de l'énergie émise par celle-ci. C'est pourquoi aujourd'hui les motoristes se tournent de plus en plus vers des modèles cinétiques détaillés, seuls capables d'expliquer les phénomènes chimiques liés à la combustion des mélanges.

2.2. Les systèmes de post-traitement

Après avoir réussi à limiter les émissions polluantes des moteurs essence grâce à la catalyse trois voies, les motoristes se tournent aujourd'hui vers des systèmes de post-traitement des gaz d'échappement ayant pour but d'éliminer les NO_x et les particules de suies émis dans les moteurs Diesel.

2.2.1. La catalyse trois voies

Ce mode de post-traitement des gaz d'échappement est utilisé sur les nouveaux modèles de moteurs à essence depuis une dizaine d'années. Il consiste en l'élimination simultanée des NO_x ,

du CO et des HAP. Il permet une élimination quasi-totale de ces polluants (99%) lorsque le catalyseur est chaud. Inconvénient majeur, le fonctionnement de ce système de post-traitement n'est optimum qu'avec la combustion d'un mélange air-carburant stœchiométrique (figure 5). Il devient donc beaucoup moins efficace pour les nouveaux modes combustion en mélange pauvre.

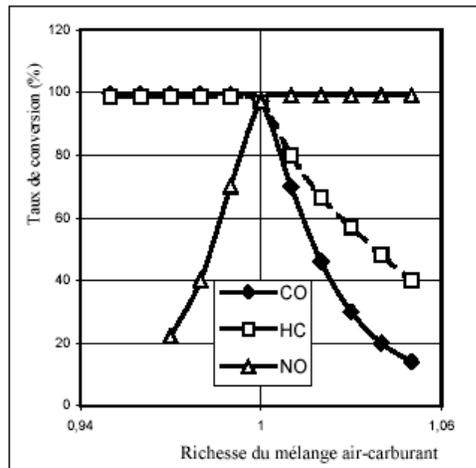


Figure 5 : Evolution des taux de conversion de CO, HC et NO par catalyse 3 voies en fonction de la richesse du mélange initial air-carburant.

2.2.2. La réduction catalytique sélective (SCR) et piège à NO_x

Pour la réduction des émissions de NO_x deux technologies sont envisagées : la réduction catalytique sélective et le piège à NO_x. La catalyse SCR est surtout envisagée pour les poids lourds. Elle consiste en l'injection d'un agent réducteur, généralement de l'urée, dans la ligne d'échappement en amont du catalyseur qui libère par hydrolyse de l'ammoniaque en proportion stœchiométrique pour éliminer tous les NO_x, l'ammoniaque excédentaire étant finalement dégradé en azote (clean-up). Cette technologie qui nécessite l'ajout d'un réservoir d'urée et la présence d'un capteur à NO_x pour doser la quantité d'urée libérée (figure 6), permet d'éliminer 90 % des NO_x dans les conditions optimales d'utilisation (200°C à 550°C). Un avantage important de ce dispositif est que son efficacité est indépendante du système de combustion.

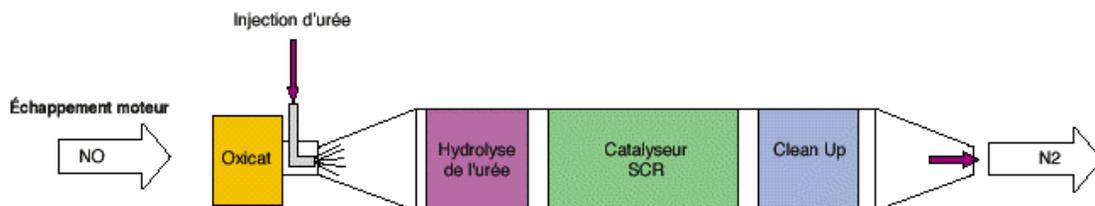


Figure 6 : Schéma d'un système SCR (source : panorama IFP 2005)

L'autre technologie envisagée est le piège à NO_x qui consiste en une alternance entre des périodes de stockage du polluant et celle d'élimination par catalyse trois voies. Cette période de régénération du piège dépend du mode de fonctionnement du moteur et de la température de la voie d'échappement. Il doit donc s'effectuer par contrôle électronique en fonction des paramètres de combustion du moteur (richesse de l'alimentation, température...).

2.2.3. Filtre à particules

Le filtre à particules suscite l'intérêt des constructeurs automobiles et des laboratoires de recherche depuis plus de vingt ans. Déjà utilisé sur des installations industrielles fixes et sur certains véhicules utilitaires lourds, son application sur des véhicules particuliers se heurtait jusqu'à présent au problème de la régénération du filtre.

Le système Filtre à Particules (FAP, figure 7), développé par PSA Peugeot Citroën, permet de résoudre ce problème : quelles que soient les conditions de fonctionnement du véhicule, un support filtrant en carbure de silicium (7) retient les particules émises par le moteur ; le logiciel de commande du moteur (3) lié à un capteur de pression (2) suit l'état de colmatage du filtre et déclenche dès que nécessaire (en moyenne tout les 400 à 500 km) une opération de régénération durant deux à trois minutes.

Celle-ci s'effectue par élimination des particules suivant un cycle de post-combustion permettant d'élever la température des gaz d'échappement de 150 à 450°C et d'abaisser la température de combustion des particules de 550 à 450°C. L'élévation de la température à l'échappement est assurée, d'une part, par la post-injection de carburant dans le cylindre (5) lors de la détente du piston qui permet d'atteindre par post-combustion des températures de 200 à 250 °C et, d'autre part, par une post-combustion complémentaire induite par un catalyseur d'oxydation (6) des hydrocarbures imbrûlés issus de la post-injection permettant d'atteindre des températures de 450 à 500°C. L'abaissement de la température de combustion des particules est quant à elle réalisée par ajout à chaque plein d'un additif à base de cérine (fer + cérium) dans le réservoir de carburant (4).

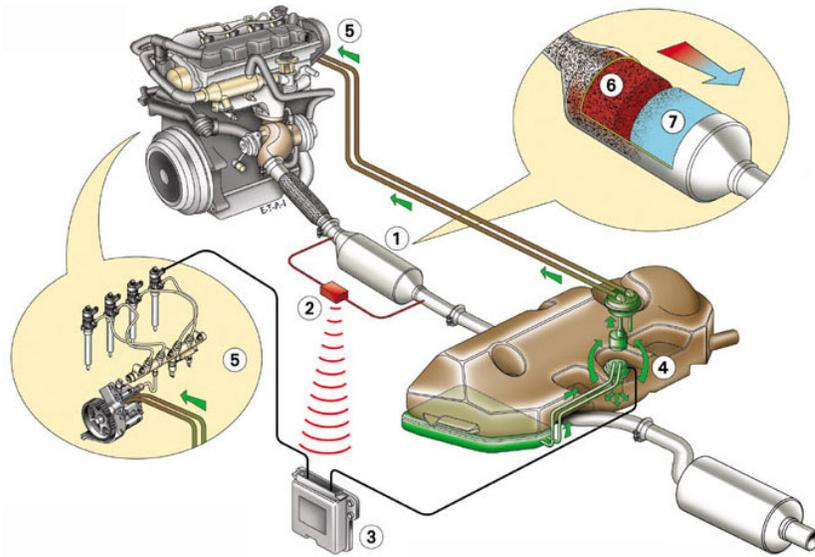


Figure 7 : Schéma de fonctionnement de la partie post-traitement des effluents avec filtre à particules d'un moteur HDI (source : www.citroen.com)

Ce filtre reste efficace pendant toute la durée de vie du véhicule. Il est actif quelles que soient les conditions d'utilisation du véhicule. Le système FAP permet d'envisager des progrès futurs grâce à des systèmes complémentaires de post-traitement catalytiques. Si ces systèmes peuvent réduire encore le niveau des émissions gazeuses, ils nécessitent de faire progresser la qualité du gazole et d'abaisser notamment sa teneur en soufre à moins de 30 ppm conformément à la future norme EURO V.

2.3. Reformulation des carburants

Le concept de carburant propre, c'est-à-dire contribuant à une meilleure protection de l'environnement, s'est développé depuis le début des années 1980, tout d'abord aux États-Unis, puis dans le monde entier. En Europe, les conclusions du programme EPEFE (European Programme on Emissions Fuels and Engine Technologies) ont abouti à une législation sur la spécification des carburants (tableau 3) et qui concerne les paramètres influençant les rejets de polluants (§ 2.3.1 et 2.3.2). Si une nouvelle formulation d'une essence ne permet pas comme les pots catalytiques une réduction de 90 % des émissions, on peut cependant espérer des améliorations plus modestes (de 10 à 30 %) applicables rapidement à une large population de véhicules.

Tableau 3 : Evolution des spécifications du gazole et de l'essence dans l'union européenne (à partir de Decroocq, 2003)

Essence	1996	2005	2010
<i>Soufre (mg.kg⁻¹)</i>	500	50	10
<i>RON</i>	-	95	-
<i>Benzène (%vol)</i>	5	1	<1
<i>Aromatiques (%vol)</i>	-	35	<35
<i>Oléfines(%vol)</i>	-	18 maximum	<18
Gas-oil	1996	2005	2010
<i>Soufre (mg.kg⁻¹)</i>	500	50	10
<i>Cétane</i>	49	51 minimum	51-55 maximum
<i>Polyaromatiques (HAP) (%vol)</i>	-	11 maximum	2 à 6
<i>Densité (kg.m⁻³)</i>	860	845 à 820	<840
<i>Température de distillation à 95 % (°C)</i>	370	360 maximum	<340

2.3.1. Paramètres modifiés pour la reformulation des essences

Les modifications apportées par les pétroliers en concertation avec les constructeurs automobile à la composition des essences concernent les paramètres suivant :

- réduction de pression de vapeur du carburant (jusqu'à 500 mbar) pour réduire la perte par évaporation,
- contrôle de la teneur en benzène (1 %) et en aromatiques totaux (25 %) pour éviter leur diffusion dans l'atmosphère avant et après consommation du carburant,
- diminution de teneur en soufre (moins de 200 p.p.m.), pour améliorer la performance des pots catalytique,
- présence de constituants oxygénés comme les éthers (MTBE, ETBE) pour réduire l'émission de CO, même si certains comme le MTBE posent des problèmes de stockage,
- encadrement strict de la courbe de distillation pour diminuer les émissions d'hydrocarbures et de polluants spécifiques, particulièrement toxiques (benzène, 1-3 butadiène, formaldéhyde, acétaldéhyde).

2.3.2. Paramètres modifiés pour la reformulation des gazoles

La vulnérabilité des moteurs Diesel en matière d'environnement concerne surtout les émissions d'oxydes d'azote et de particules. C'est pourquoi les gazoles sont modifiés par ajustement des paramètres suivant :

- la réduction de masse volumique qui permet une réduction notable (15 à 20 %) des rejets de CO, HC et de particules sur les voitures particulières et une légère diminution des émissions de NO_x sur les véhicules utilitaires ;
- l'accroissement de l'indice de cétane qui agit favorablement, et dans tous les cas, sur les émissions de CO et HC, mais peut provoquer un accroissement des émissions de particules sur les véhicules légers ;
- la baisse de la teneur en polyaromatiques qui entraîne une diminution de tous les polluants, sauf CO et HC rejetés par les véhicules légers ;
- la réduction du point final de distillation qui exerce des effets disparates, tantôt positifs, tantôt négatifs, selon le type de véhicule et de polluant considéré. Cependant, en ce qui concerne les particules, on observe un impact au mieux favorable (véhicule léger) et au pire nul (poids lourd).

On peut ajouter que la baisse de la teneur en soufre est également primordiale pour diminuer les rejets de SO₂. On peut également signaler que la reformulation du gazole constitue un outil efficace d'optimisation du compromis NO_x/particules lorsque des moyens technologiques comme le recyclage des gaz d'échappement sont utilisés.

2.3.3. Perspectives de recherche sur la formulation des carburants

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1, la recherche sur l'amélioration des moteurs essence et Diesel tend vers des modes de combustion de charges homogènes avec une auto-inflammation contrôlée essentiellement par la chimie d'oxydation du carburant. L'amélioration de la formulation des carburants rend essentiel le développement de modèles chimiques de combustion des carburants usuels. Cependant en raison de la complexité de la composition de ces carburants il est quasiment impossible de disposer de modèles contenant toutes les espèces. De nombreuses équipes de chercheurs ont donc tenté de développer des mélanges représentatifs des carburants contenant au plus une dizaine d'espèce appartenant aux grandes familles de molécules présentes dans les carburants (alcanes, cyclanes, aromatiques...). Les critères guidant le choix de

ces espèces ont été notamment décrits par *Violi et al.* (2002) et sont présentés au paragraphe 2.2.3. du premier chapitre de ce document.

3. Objectifs de la thèse

Dans le cadre des études sur la reformulation des carburants, le CNRS, l'ADEME, PSA Peugeot-Citroën et Total ont financé une action de recherche (2001-2004) intitulée : “reformulation des essences en vue de la réduction des émissions de polluants à la sortie des moteurs à allumage commandé”. Cette action, dont fait partie ce travail de thèse, a été réalisée par trois laboratoires, le LC3 (UMR-CNRS 8522 - Villeneuve d'Ascq), le LCSR (UPR-CNRS 4211 – Orléans) et le DCPR (UMR-CNRS 7630 - Nancy). Elle constitue la poursuite d'une Action de Recherche Coordonnée (ARC 1, 1998-2001) associant les mêmes partenaires et intitulée : “Réactions de formation des polluants lors de la combustion des carburants automobiles”.

Si l'objectif visé par les actions décrites ci-dessus est clairement le même que celui des programmes EPEFE (European Programme on Emissions Fuels and Engine Technologies) et Auto-Oil (Europe, USA), la méthodologie en est radicalement différente. Celle-ci est en effet fondée sur une approche cinétique fondamentale, à la fois expérimentale et théorique, visant à l'élucidation du mécanisme des réactions et à la construction de modèles cinétiques prédictifs permettant de quantifier la formation de polluants lors du processus de combustion.

L'écriture de tels mécanismes se heurte cependant rapidement à des problèmes de données et de dimension. 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 faciliter l'écriture des mécanismes cinétiques complexes nécessaires à la modélisation des espèces de grande taille.

A cette fin, différents outils ont été développés au D.C.P.R. depuis près de vingt ans. Une première étude a porté sur la génération automatique de mécanismes de pyrolyse d'hydrocarbures (*Haux et al.*, 1982, 1985, 1988). Une seconde étude menée au laboratoire par *V. Warth* (1999) a permis d'étendre ces travaux à la conception d'un logiciel de génération automatique de mécanismes d'oxydation des hydrocarbures : EXGAS. Parallèlement, un logiciel d'estimation des grandeurs thermodynamiques des espèces chimiques (THERGAS) a été développé (*Muller et al.*, 1995), ainsi qu'un programme d'évaluation des constantes de vitesse de certains processus élémentaires intervenant en combustion (KINGAS) (*Bloch-Michel*, 1995).

Deux travaux de thèse ont été effectués par *P.A. Glaude* (1999) et *B. Heyberger* (2002). Ils ont permis d'améliorer et de valider EXGAS du point de vue chimique. 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. Lors de la première étude, *P.A. Glaude* (1999) a généré et validé des modèles d'oxydation pour les alcanes (paraffines et isoparaffines) et les éthers, seuls et en mélange. Au cours de l'étude suivante, *B. Heyberger* (2002) a défini dans EXGAS les lois de génération spécifiques aux cyclanes et aux alcènes contenant jusqu'à quatre atomes de carbone, ce qui lui a permis, notamment, de générer un modèle complet d'oxydation du propène. La présente étude constitue la suite logique de ces deux travaux : elle permet de compléter les précédentes recherches menées sur la modélisation de l'oxydation des alcènes par celles des oléfines en C₅ et C₆ présentes dans les essences : le 1-pentène et le 1-hexène. Le logiciel EXGAS permettant de générer des mécanismes d'oxydation pour des molécules appartenant à plusieurs familles d'hydrocarbures (sauf pour les aromatiques), nous avons étudié l'oxydation de mélanges modèles en générant des mécanismes réactionnels d'oxydation de ces mélanges et en les validant à partir des données de la littérature.

Dans la première partie de ce mémoire, nous rappellerons les connaissances actuelles sur la combustion des alcanes, des alcènes et des principaux intermédiaires qui apparaissent au cours de leurs réactions. Nous présenterons ensuite une revue bibliographique des différents modèles d'oxydation des alcènes et des mélanges d'hydrocarbures. Nous nous intéresserons pour finir aux autres méthodes de construction de mécanisme proposées dans la littérature.

Dans la seconde partie, nous donnerons une présentation détaillée du générateur de mécanismes (EXGAS). Nous aborderons ensuite les modifications apportées aux tables de données permettant le calcul des paramètres thermodynamiques des espèces radicalaires, puis nous décrirons les améliorations apportées aux règles de génération et à l'estimation des constantes cinétiques des mécanismes réactionnels suite à notre étude sur l'oxydation des alcènes en C₅ et C₆.

La dernière partie sera consacrée à la présentation de modèles générés à l'aide du logiciel EXGAS et à leurs validations à partir de données expérimentales de la littérature. Nous tenterons également d'analyser les mécanismes utilisés, afin de mettre en évidence les voies réactionnelles des différentes espèces selon les conditions opératoires et de déterminer leur importance dans la réactivité global du système. En ce qui concerne les alcènes, les simulations portent non seulement sur les modèles d'oxydation à haute et basse température du *1-pentène* et du *1-hexène*, mais également sur ceux du *propène* et du *1-butène*, pour lesquels nous avons mesurés les effets liés aux changements des méthodes d'estimation des constantes cinétiques. Nous présenterons en outre les travaux de modélisation que nous avons effectués pour l'oxydation de mélange binaires et ternaires contenant du *1-hexène*, de *l'iso-octane* et du *toluène*, le mélange ternaire pouvant être considéré comme une première approche d'un mélange modèle d'une essence.

Afin de ne pas surcharger le texte, les figures du chapitre III qui représentent les résultats issus des simulations sont regroupées dans le Tome II de ce mémoire.

INTRODUCTION

Entre 1938 et 2003, c'est-à-dire en un peu plus de 65 ans, le parc automobile mondial est passé de 43 millions à plus de 835 millions (*source : comité français des constructeurs d'automobiles*) ; le cap du milliard sera vraisemblablement dépassé avant les années 2010. Les engins à 2 roues motorisés représentent aussi une part non négligeable du parc mondial de véhicules. Ils sont, en effet, près de 100 millions en circulation dans le monde dont environ 18 millions au Japon qui se place en tête dans ce domaine, devant l'Italie et les Etats-Unis. Il faut aussi souligner que le transport aérien, encore coûteux sur le plan énergétique, s'est également beaucoup développé ces dernières années en dépit des événements politiques internationaux (attentats du 11 septembre 2001).

Aujourd'hui le pétrole constitue encore la source d'énergie quasi exclusive pour le secteur des transports, contribuant pour moitié à la consommation des ressources pétrolières mondiales (figure 1). Or si un certain nombre de pays ont édité des réglementations imposant une part de plus en plus importante de carburant alternatifs (norme européenne : 2% en 2005, 23% en 2020), il faut néanmoins anticiper voire retarder la diminution à plus ou moins court terme des réserves mondiales en pétrole, le maximum de la production étant situé selon les experts entre 2010 et 2030 (2020 selon l'IFP). Il y a donc nécessité de trouver des technologies permettant de réduire au maximum la quantité de carburant consommée par kilomètre parcouru.

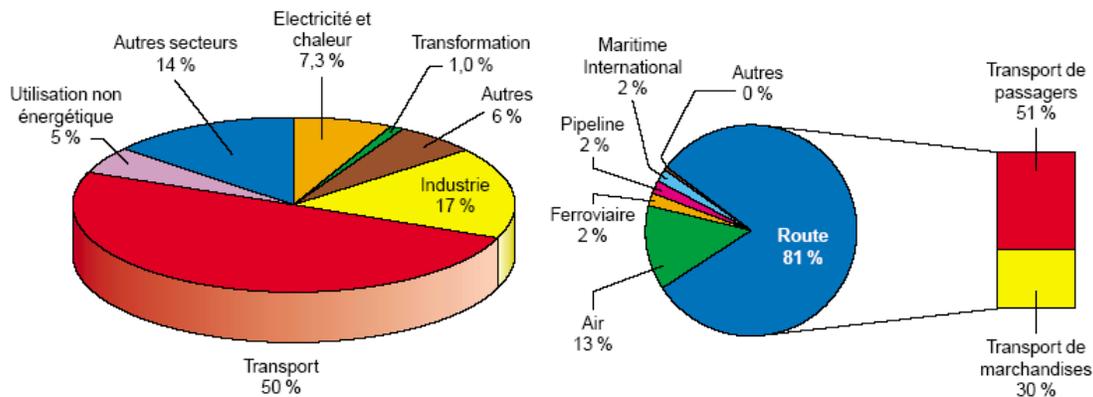


Figure 1 : Consommation des produits pétroliers dans le monde en 2002 (total : 3,5 Gtep) et répartition de la consommation d'énergie dans le secteur du transport en 2001 (*source : panorama 2005 de l'IFP*).

Jusqu'en 1970, les critères les plus recherchés pour les carburants étaient ceux permettant d'obtenir les meilleures performances du véhicule en matière de mise en action, de faculté d'accélération et de vitesse maximale. On cherchait alors à ajuster les caractéristiques physiques

des essences (volatilité, pression de vapeur) et à accroître leur indice d'octane, par tous les moyens possibles, notamment par l'adjonction de quantités importantes d'alkyles de plomb (jusqu'à 0,8 g Pb/L). La crise énergétique de 1973 a été le point de départ d'un très gros effort de recherche et de développement des constructeurs automobiles (principalement européens) afin de réduire la consommation spécifique des véhicules. Des gains de 20 à 30 % ont été ainsi enregistrés en une trentaine d'années. Parallèlement, à la fin des années 1970, est apparue la nécessité de réduire très fortement la pollution atmosphérique d'origine automobile. Ce fut l'époque de la suppression du plomb dans les essences aux Etats-Unis et au Japon, afin de permettre l'usage des pots d'échappement catalytiques. Cette situation s'est ensuite étendue à l'Europe qui a édicté des réglementations anti-pollution de plus en plus sévères au cours des années 1980-90.

Depuis la fin des années 1990 un nouvel effort de recherche a donc été consenti par les motoristes et les pétroliers pour améliorer encore plus la performance des moteurs essence et Diesel. L'objectif est de maintenir leur puissance actuelle tout en se conformant, d'une part, à la réglementation anti-pollution et, d'autre part, à l'objectif de diminution des émissions de CO₂ corrélée à une diminution de la consommation en carburant ; l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) s'est ainsi engagée à réduire les quantités de CO₂ émises par les nouveaux véhicules à 140 g/km (correspondant à une consommation moyenne 5,6 l/100km) à l'horizon 2008, soit une réduction de 25 % des émissions de CO₂ par rapport à l'année 1995 (figure 2).

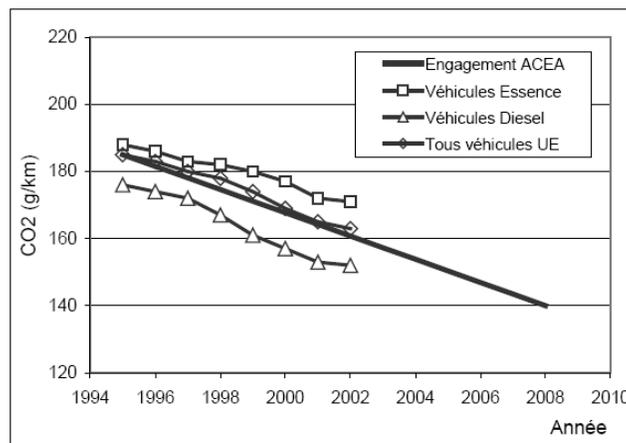


Figure 2 : Evolution de l'émission de CO₂ par kilomètre parcouru des véhicules européens (Pinchon, 2003)

1. Réglementation anti-pollution

Depuis les années 70, les normes anti-pollution pour l'automobile en Europe (figure 3) et aux Etats-Unis sont devenues de plus en plus sévères. Sous l'impulsion des pouvoirs publics les limites d'émission ont été réduites d'un facteur 10 à 100 en quelques décennies. Il est frappant de constater que ces objectifs ambitieux ont été effectivement atteints et ce résultat doit être essentiellement mis au crédit des progrès remarquables réalisés dans le domaine de la technologie des moteurs.

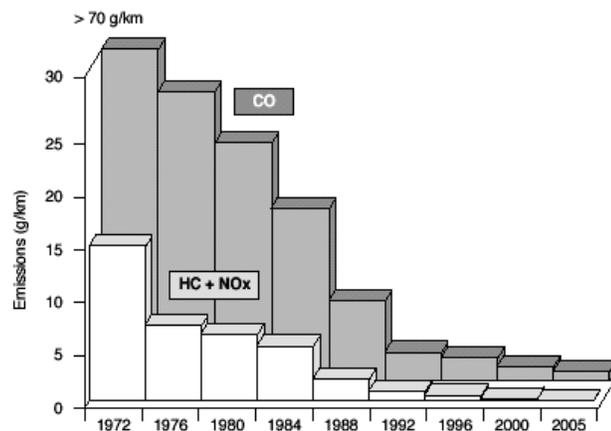


Figure 3 : Evolution des normes anti-pollution européenne pour les voitures particulières depuis 1970 (Pinchon, 2003)

Force est de reconnaître que cette politique basée sur le double volet réglementaire et le progrès technologique a porté ses fruits. On a effectivement assisté à une diminution des rejets de polluants atmosphériques liés à l'automobile au cours de la dernière décennie et les projections effectuées dans le cadre du programme européen Auto-Oil indiquent que les émissions globales de polluants toxiques vont continuer à baisser en Europe (figure 4).

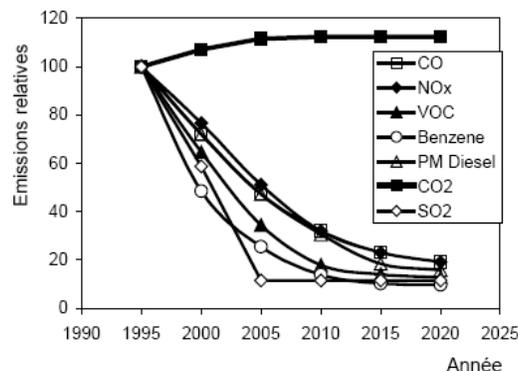
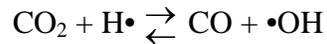


Figure 4 : Perspectives d'évolution des émissions globales des polluants automobile en Europe (Pinchon, 2003)

1.1. Nature et condition de formation des polluants automobiles

1.1.1. Monoxyde de carbone

La présence de monoxyde de carbone dans les gaz d'échappement est due essentiellement à une combustion se déroulant globalement ou localement en mélange riche. L'émission de CO provient de la réaction :

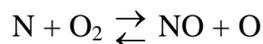
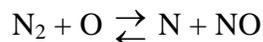


à une température de l'ordre de 1700 K. En principe, l'émission de CO devrait être rigoureusement nulle dans toutes les conditions de combustion en mélange pauvre. On relève, cependant, dans cette zone, des teneurs faibles de l'ordre de 1000 à 3000 ppm, dues à des hétérogénéités de richesse dans ou entre les cylindres et à une oxydation partielle des hydrocarbures dans la tubulure d'échappement.

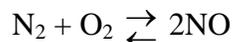
1.1.2. Oxydes d'azote (NO_x)

Le seul oxyde d'azote susceptible de se former aux températures de combustion rencontrées dans les moteurs est le monoxyde d'azote NO. Celui-ci peut s'oxyder en NO_2 pendant la phase d'échappement et dans l'atmosphère, jusqu'à ce que la réaction atteigne son équilibre, c'est-à-dire que le rapport des concentrations $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$ soit de l'ordre de 0,1 à 0,2. Par ailleurs le protoxyde d'azote N_2O peut se former en faibles quantités lors du traitement catalytique des gaz d'échappement.

Le processus principal de formation de NO fait intervenir l'azote et l'oxygène de l'air, réagissant l'un et l'autre sous forme atomique et moléculaire, dans la zone des gaz brûlés, en aval du front de flamme. Le mécanisme de Zeldovitch fait intervenir les étapes suivantes :



La réaction globale s'écrit :



La vitesse de formation de NO augmentera de façon exponentielle avec la température de combustion et dépendra également de la concentration en oxygène, atomique et moléculaire. Ceci explique que les émissions de NO passent toujours par un maximum en mélange légèrement pauvre ($\varphi \approx 0,90-0,95$) et varient beaucoup en fonction des paramètres agissant sur les températures locales (charge du moteur, dilution, avance à l'allumage ou à l'injection...). Dans la chambre de combustion, les concentrations de NO_x sont du même ordre de grandeur (entre 800 et 5 000 ppm) pour les moteurs essence ou Diesel. Cependant, dans les gaz d'échappement, la réduction catalytique de NO en N_2 est désormais réalisée de façon très efficace sur les véhicules à essence, alors qu'elle reste plus difficile sur les véhicules Diesel ; ces derniers sont donc de plus forts émetteurs de NO_x .

1.1.3. Hydrocarbures (HC)

Ces polluants sont le plus souvent désignés par l'expression "hydrocarbures imbrûlés". Il s'agit de l'ensemble des produits hydrocarbonés retrouvés dans les gaz d'échappement et constitués à la fois des composants du carburant lui-même, non transformés lors du processus de combustion, et de produits obtenus par diverses réactions complexes entre hydrocarbures (craquage, cyclisations, hydrogénations, déshydrogénations...).

Il existe plusieurs sources de rejets d'hydrocarbures par un moteur :

- le "coincement" de la flamme au voisinage des parois (quenching) ; ce phénomène intervient assez peu dans les moteurs modernes,
- le piégeage par les dépôts dans la chambre de combustion,
- les phénomènes d'adsorption / désorption des hydrocarbures dans le film d'huile ; ceux-ci sont adsorbés pendant les phases d'admission et de compression, puis désorbés au cours des phases de détente et d'échappement,
- la pénétration du mélange carburé dans les divers interstices et volumes morts, au voisinage du piston (segmentation) et de la culasse (joints, bougies...),
- la transformation chimique du carburant qui a échappé à la combustion et se trouve mélangé aux gaz brûlés. Cette réaction se produit à la fois à l'intérieur du cylindre et dans la tubulure d'échappement.

Le niveau d'émission de HC augmentant avec la richesse, le moteur Diesel sera généralement un faible émetteur de HC par rapport au moteur essence. Cependant, il est important de noter que le déroulement de la combustion, les paramètres d'ordre géométrique, aérodynamique et thermique, exercent également une influence notable sur l'émission de HC.

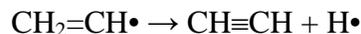
Parmi les produits organiques (aldéhydes, cétones, phénols, alcools, acides...) susceptibles d'accompagner les HC dans les gaz d'échappement des moteurs, les aldéhydes et le 1,3-butadiène sont les plus abondants et probablement les plus gênants. Aux Etats-Unis, il a été décidé, à partir de 1992, de regrouper sous l'appellation TAP (*Toxic Air Pollutants*), cinq polluants spécifiques, considérés comme nocifs et justifiant, à ce titre, une vigilance particulière. Ce sont le benzène, le 1,3-butadiène, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et les HAP. Les TAP ne représentent qu'une faible fraction (environ 8 %) de la totalité des HC gazeux.

1.1.4. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

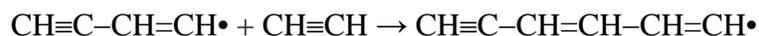
Les HAP sont des composés aromatiques comportant deux à six noyaux aromatiques condensés, on les retrouve à très faibles doses dans les gaz d'échappement des moteurs à essence et Diesel. Les plus légers d'entre eux (2 à 3 noyaux) sont présents dans les effluents gazeux, tandis que les plus lourds (4 noyaux et plus) se trouvent dans la partie soluble des particules ou bien agglomérés aux suies.

Deux voies de formation des HAP dans les moteurs peuvent être envisagées (*Heyberger, 2002*) :

- les radicaux vinyles $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$ se transforment, par déshydrogénation, en acétylène.

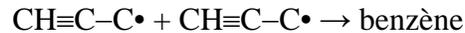


Des réactions d'addition se produisent ensuite entre l'acétylène et le radical éthyne $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot$:



Enfin, apparaît, par cyclisation, un radical phényle qui serait le point de départ de structures polycondensées. Il est logique de penser que la présence de constituants aromatiques ou polyaromatiques dans le gazole constitue un élément favorable à la formation des HAP.

- Une autre voie, appelée voie allylique, repose sur l'hypothèse de la recombinaison des radicaux allyliques fortement insaturés comme le radical propargyle pour former du benzène :



Il est important de noter que les quantités de HAP émises par les moteurs à essence ou Diesel sont sensiblement égales, les premiers tendant à produire des composés moins lourds (moins de 4 noyaux aromatiques). Dans tous les cas, les niveaux d'émission sont très faibles, de l'ordre de quelques microgrammes par kilomètre parcouru. La présence simultanée de HAP et d'oxydes d'azote dans les effluents de combustion est susceptible d'entraîner la formation de composés nitrés appelés nitro-HAP. Les plus fréquents seraient les dérivés nitrés du naphthalène, de l'anthracène et du pyrène dont les quantités sont extrêmement faibles mais dont la toxicité est très élevée.

1.1.5. Anhydrides sulfureux et sulfurique

La totalité du soufre présent dans les carburants (essence et gazole) est intégralement transformée en SO_2 au cours de la combustion (à haute température). Ensuite, l'oxydation en SO_3 , puis éventuellement en acide sulfurique, intervient au cours des phases d'échappement, de passage éventuel sur un catalyseur d'oxydation ou de séjour dans l'atmosphère. Le niveau de pollution "sulfurique" attribuable aux moteurs est donc directement proportionnel à la teneur en soufre du carburant. C'est pourquoi les nouvelles normes européennes ont imposé des teneurs de 50 ppm à partir de 2005 et de 10 ppm à l'horizon 2009.

1.1.6. Particules

Le terme de particules désigne l'ensemble des produits collectés par filtration des effluents des moteurs à 325 K. Dans cet ensemble se trouvent des grains de suie de très faible diamètre (0,1 à 0,3 μm pour la majorité) dont l'inhalation peut se révéler dangereuse pour les voies respiratoires. Les particules Diesel ne constituent qu'une fraction de l'ensemble des poussières présentes, mais les problèmes de toxicité qu'elles génèrent justifient l'intérêt particulier porté au comportement de ce type de moteur dans ce domaine.

La formation de suies en quantité notable implique un déficit local en oxygène au cours de la combustion. Ces processus complexes et encore mal connus font intervenir des étapes :

- de pyrolyse avec formation de précurseurs de polyaromatiques (HAP) ;
- de déshydrogénation conduisant à la formation de lamelles de graphite ;
- de coagulation et d'agglomération pour former des entités chimiques renfermant de 2 à 5×10^8 atomes de carbone avec un rapport C/H de l'ordre de 8 à 10.

Les particules formées assez tôt dans le cycle de combustion subissent ensuite une oxydation partielle où interviennent plusieurs réactifs et notamment des radicaux $\bullet\text{OH}$. Cette phase d'oxydation détermine, pour une large part, la concentration finale en particules. Les particules sont constituées de suie sur laquelle sont adsorbés et condensés, entre autres, des hydrocarbures provenant du carburant et du lubrifiant (hydrocarbures imbrûlés, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), acide sulfurique...). Quelles que soient les conditions de fonctionnement du moteur, la masse totale de particules émises ne représente qu'une fraction minimale de la quantité de carburant consommée (de l'ordre du milligramme de particules par gramme de carburant). Malgré ces faibles quantités, il est nécessaire de réduire les émissions de particules, dont le caractère polluant est indubitable.

1.2. Réglementation européenne antipollution

Les niveaux de polluants donnés par les réglementations sont exprimés :

- soit en masse par unité de distance parcourue (g/km) pour les véhicules légers,
- soit en masse par unité d'énergie recueillie (g/kWh) pour les véhicules utilitaires.

Les conditions de fonctionnement des véhicules choisies pour la mesure des émissions, les procédures d'analyse retenues et les niveaux requis diffèrent grandement selon les pays. Toutefois, un certain nombre de points communs demeurent : les véhicules légers sont ainsi testés sur un banc à rouleaux selon un cycle de conduite imposé et en utilisant la méthode dite CVS (*Constant Volume Sampler*). Celle-ci permet de globaliser les émissions correspondant à l'ensemble du cycle et consiste à réaliser une dilution variable des gaz d'échappement avec de l'air ambiant filtré, pour maintenir un débit total (échappement + air) constant, dans toutes les conditions. Pour les véhicules industriels (poids lourds), les mesures normalisées de polluants

sont effectuées le plus souvent sur des moteurs installés au banc d'essai. Les niveaux de polluants sont mesurés soit séparément pour chaque condition de fonctionnement (régime-charge), soit sur l'ensemble d'un cycle.

1.2.1. Cycle ECE + EUDC

Ce cycle est constitué de deux parties :

- Un parcours dit urbain ou ECE 15 (Economic Commission for Europe), de longueur 4,052 km. Il comporte 4 séquences de 1,013 km chacune, répétées successivement et parcourues en 195 secondes. Les vitesses moyenne et maximale atteignent respectivement 18,7 et 50 km/h.
- Un parcours appelé peri-urbain ou EUDC (Extra-Urban Driving Cycle). Il se déroule sur une distance de 6,995 km, à une vitesse moyenne de 62,6 km/h et dure donc 400 s ; la vitesse maximale atteinte est de 120 km/h.

L'ensemble des deux cycles ECE + EUDC, appelé aussi MVEG (*Motor Vehicles Emissions Group*), correspond à un parcours de 11,007 km, réalisé à une vitesse moyenne de 32,5 km/h. L'analyse de gaz d'échappement commence dès la mise en marche du moteur le cycle débutant par une période de ralenti de 11 s.

1.2.2. Niveaux d'émission

Des valeurs limites d'émission à l'échappement ont été fixées pour les voitures particulières (tableau 1), les véhicules utilitaires, les poids lourds et les autobus (tableau 2).

Tableau 1 : Réglementations anti-pollution européennes pour les véhicules légers (moins de 3,5 tonnes)

Textes de référence (Directives UE)	Date de mise en application	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)	HC + NOx (g/km)	Particules (g/km)
Voiture essence						
98/69/CE	2001	1,77	0,15	0,11	-	
98/69/CE	2005	0,77	0,07	0,06	--	
Voiture Diesel						
98/69/CE	2001	0,49	-	0,38	0,43	0,04
98/69/CE	2005	0,38	-	0,19	0,23	0,02

Source : <http://www.transports.equipement.gouv.fr>

Tableau 2 : Réglementations anti-pollution européennes pour les véhicules de Poids Total Autorisé en Charge (PTAC) supérieur à 3,5 tonnes

Norme	Textes de référence (Directive UE)	Date de mise en application (tous types)	NOx (g/kWh)	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	Particules (g/kWh)
EURO III	99/96/CE (A)	01/01/01	5	2,1	0,66	0,1
EURO IV	99/96/CE (B1)	01/01/06	3,5	1,5	0,46	0,02
EURO V	99/96/CE (B2)	01/01/09	2	1,5	0,25	0,02
E.E.V.	99/96/CE (C)	01/01/09	2	1,5	0,25	0,02

Source : <http://www.transports.equipement.gouv.fr>

2. Nouvelles voies envisagées pour la réduction de la consommation des carburants et des émissions de polluants

Entre 1985 et 2004, la consommation de carburant par an dans l'Union Européenne a augmenté de 50 % (source : IFP, panorama 2005). Les efforts pour diminuer la consommation spécifique des véhicules et la quantité de polluants qu'ils émettent s'orientent aujourd'hui dans trois directions principales :

- l'amélioration de la combustion proprement dite par la conception de nouveaux moteurs plus performant, en utilisant les méthodes CFD (computational fluid dynamics) combinés à des essais expérimentaux et des modèles de cinétique chimique ;
- l'amélioration des techniques de post-traitements des gaz émis à la sortie du moteur : pot catalytique, filtres à particules ;
- la reformulation des carburants en essayant par des programmes expérimentaux (Auto-oil, EPEFE (European Programme on Emissions, Fuels and Engines technologies)) d'établir des corrélations empiriques entre la composition chimiques du carburant et les émissions.

2.1. Amélioration de la combustion dans les moteurs

L'effort de recherche des motoristes pour l'amélioration de la combustion dans les moteurs a principalement porté sur trois axes :

- La réduction de la cylindrée (downsizing)
- Le système d'injection
- Le mode de combustion utilisé

2.1.1. Le downsizing

Le downsizing repose sur le principe de réduction de la consommation en carburant par diminution de la taille du moteur avec suralimentation en carburant pour une performance équivalente. Il apparaît en effet, qu'à vitesse constante, un moteur de 1 litre suralimenté en carburant consommera 25 % de carburant en moins qu'un moteur de 2 litres sans suralimentation. Ceci est dû à une baisse des frottements internes au moteur et notamment à des pertes de charge lors du passage du carburant dans les injecteurs. Cette méthode concerne essentiellement les moteurs à essence.

2.1.2. Le système d'injection

Le mode d'injection des carburants dans la chambre de combustion a fait l'objet de nombreux changements au cours de la dernière décennie. Ainsi pour les nouveaux moteurs Diesel, on a depuis le début des années 2000 une généralisation de l'injection du carburant sous-pression avec alimentation des injecteurs au travers d'une rampe commune à tous les cylindres (système common-rail). Ce système permet une pression d'injection identique dans tous les cylindres et donc un meilleur contrôle de l'alimentation et de la dispersion du carburant.

Pour les moteurs à essence, dont le fonctionnement avec des mélanges stœchiométriques implique une surconsommation en carburant de 20% par rapport au moteur Diesel, on observe également une évolution vers l'injection du carburant directement dans la chambre de combustion. C'est notamment le cas des moteurs à combustion stratifiée encore en développement actuellement et pour lesquels l'injection est dirigée près de la bougie d'allumage, créant une zone riche en carburant. Ces conditions d'injection permettent l'auto-inflammation de mélange ayant une richesse proche de 0,3 alors que dans les conditions classiques de fonctionnement du moteur à essence le mélange ne peut s'enflammer que pour des richesses comprises entre 0,7 et 1,2. D'où à performance équivalente un gain de consommation en carburant de 10 à 20 %.

2.1.3. Les nouveaux modes de combustion

A l'image des nouveaux modes d'injection décrits au paragraphe précédents, la tendance actuelle du développement des moteurs est à la combustion en mélange pauvre homogène, que le carburant d'alimentation soit de l'essence ou du gazole. Ainsi une alternative prometteuse à la combustion en moteur Diesel est le moteur à allumage par compression de charge (HCCI) appelé également moteur CAI pour les applications développé à partir des moteurs essence. Cette technologie s'appuie sur le mode de fonctionnement d'un moteur Diesel mais pour lequel la charge avant auto-inflammation serait totalement homogène permettant un contrôle chimique de l'auto-inflammation, la température à l'intérieur du cylindre étant contrôlée par recirculation des gaz d'échappement. Ce mode de combustion utilisant des mélanges pauvres a pour avantage de diminuer la consommation en carburant des moteurs essence et, grâce à l'homogénéité chimique et thermique de la charge, de limiter les émissions de NO_x et de particules des moteurs Diesel.

On peut envisager à moyen terme la création d'un seul moteur fonctionnant à l'essence et au gazole, voire avec d'autres carburants alternatifs comme le gaz naturel. Néanmoins la mise sur le marché de cette technologie n'est pas envisagée avant 2010, car il demeure plusieurs problèmes liés à la complexité et au coût des systèmes d'injection permettant l'homogénéisation de la charge ; un autre problème majeur est le contrôle de l'auto-inflammation elle-même et de l'énergie émise par celle-ci. C'est pourquoi aujourd'hui les motoristes se tournent de plus en plus vers des modèles cinétiques détaillés, seuls capables d'expliquer les phénomènes chimiques liés à la combustion des mélanges.

2.2. Les systèmes de post-traitement

Après avoir réussi à limiter les émissions polluantes des moteurs essence grâce à la catalyse trois voies, les motoristes se tournent aujourd'hui vers des systèmes de post-traitement des gaz d'échappement ayant pour but d'éliminer les NO_x et les particules de suies émis dans les moteurs Diesel.

2.2.1. La catalyse trois voies

Ce mode de post-traitement des gaz d'échappement est utilisé sur les nouveaux modèles de moteurs à essence depuis une dizaine d'années. Il consiste en l'élimination simultanée des NO_x ,

du CO et des HAP. Il permet une élimination quasi-totale de ces polluants (99%) lorsque le catalyseur est chaud. Inconvénient majeur, le fonctionnement de ce système de post-traitement n'est optimum qu'avec la combustion d'un mélange air-carburant stœchiométrique (figure 5). Il devient donc beaucoup moins efficace pour les nouveaux modes combustion en mélange pauvre.

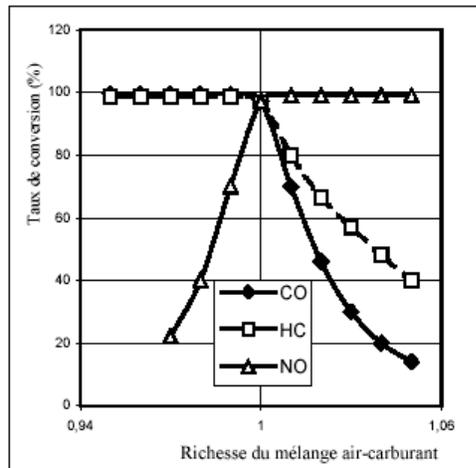


Figure 5 : Evolution des taux de conversion de CO, HC et NO par catalyse 3 voies en fonction de la richesse du mélange initial air-carburant.

2.2.2. La réduction catalytique sélective (SCR) et piège à NO_x

Pour la réduction des émissions de NO_x deux technologies sont envisagées : la réduction catalytique sélective et le piège à NO_x. La catalyse SCR est surtout envisagée pour les poids lourds. Elle consiste en l'injection d'un agent réducteur, généralement de l'urée, dans la ligne d'échappement en amont du catalyseur qui libère par hydrolyse de l'ammoniaque en proportion stœchiométrique pour éliminer tous les NO_x, l'ammoniaque excédentaire étant finalement dégradé en azote (clean-up). Cette technologie qui nécessite l'ajout d'un réservoir d'urée et la présence d'un capteur à NO_x pour doser la quantité d'urée libérée (figure 6), permet d'éliminer 90 % des NO_x dans les conditions optimales d'utilisation (200°C à 550°C). Un avantage important de ce dispositif est que son efficacité est indépendante du système de combustion.

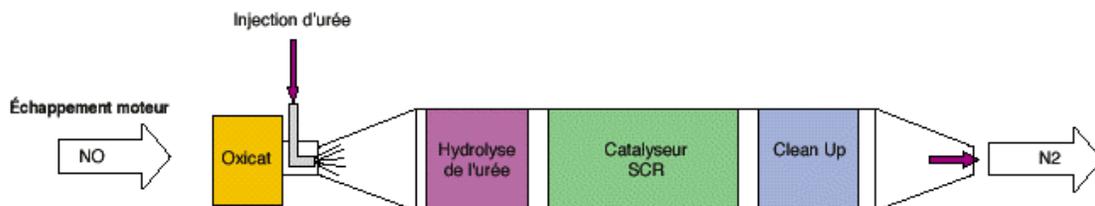


Figure 6 : Schéma d'un système SCR (source : panorama IFP 2005)

L'autre technologie envisagée est le piège à NO_x qui consiste en une alternance entre des périodes de stockage du polluant et celle d'élimination par catalyse trois voies. Cette période de régénération du piège dépend du mode de fonctionnement du moteur et de la température de la voie d'échappement. Il doit donc s'effectuer par contrôle électronique en fonction des paramètres de combustion du moteur (richesse de l'alimentation, température...).

2.2.3. Filtre à particules

Le filtre à particules suscite l'intérêt des constructeurs automobiles et des laboratoires de recherche depuis plus de vingt ans. Déjà utilisé sur des installations industrielles fixes et sur certains véhicules utilitaires lourds, son application sur des véhicules particuliers se heurtait jusqu'à présent au problème de la régénération du filtre.

Le système Filtre à Particules (FAP, figure 7), développé par PSA Peugeot Citroën, permet de résoudre ce problème : quelles que soient les conditions de fonctionnement du véhicule, un support filtrant en carbure de silicium (7) retient les particules émises par le moteur ; le logiciel de commande du moteur (3) lié à un capteur de pression (2) suit l'état de colmatage du filtre et déclenche dès que nécessaire (en moyenne tout les 400 à 500 km) une opération de régénération durant deux à trois minutes.

Celle-ci s'effectue par élimination des particules suivant un cycle de post-combustion permettant d'élever la température des gaz d'échappement de 150 à 450°C et d'abaisser la température de combustion des particules de 550 à 450°C. L'élévation de la température à l'échappement est assurée, d'une part, par la post-injection de carburant dans le cylindre (5) lors de la détente du piston qui permet d'atteindre par post-combustion des températures de 200 à 250 °C et, d'autre part, par une post-combustion complémentaire induite par un catalyseur d'oxydation (6) des hydrocarbures imbrûlés issus de la post-injection permettant d'atteindre des températures de 450 à 500°C. L'abaissement de la température de combustion des particules est quant à elle réalisée par ajout à chaque plein d'un additif à base de cérine (fer + cérium) dans le réservoir de carburant (4).

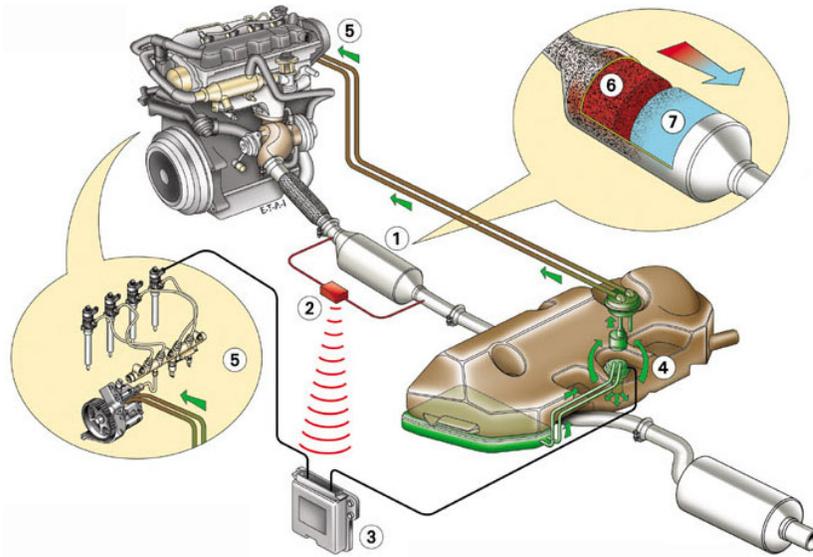


Figure 7 : Schéma de fonctionnement de la partie post-traitement des effluents avec filtre à particules d'un moteur HDI (source : www.citroen.com)

Ce filtre reste efficace pendant toute la durée de vie du véhicule. Il est actif quelles que soient les conditions d'utilisation du véhicule. Le système FAP permet d'envisager des progrès futurs grâce à des systèmes complémentaires de post-traitement catalytiques. Si ces systèmes peuvent réduire encore le niveau des émissions gazeuses, ils nécessitent de faire progresser la qualité du gazole et d'abaisser notamment sa teneur en soufre à moins de 30 ppm conformément à la future norme EURO V.

2.3. Reformulation des carburants

Le concept de carburant propre, c'est-à-dire contribuant à une meilleure protection de l'environnement, s'est développé depuis le début des années 1980, tout d'abord aux États-Unis, puis dans le monde entier. En Europe, les conclusions du programme EPEFE (European Programme on Emissions Fuels and Engine Technologies) ont abouti à une législation sur la spécification des carburants (tableau 3) et qui concerne les paramètres influençant les rejets de polluants (§ 2.3.1 et 2.3.2). Si une nouvelle formulation d'une essence ne permet pas comme les pots catalytiques une réduction de 90 % des émissions, on peut cependant espérer des améliorations plus modestes (de 10 à 30 %) applicables rapidement à une large population de véhicules.

Tableau 3 : Evolution des spécifications du gazole et de l'essence dans l'union européenne (à partir de Decroocq, 2003)

Essence	1996	2005	2010
<i>Soufre (mg.kg⁻¹)</i>	500	50	10
<i>RON</i>	-	95	-
<i>Benzène (%vol)</i>	5	1	<1
<i>Aromatiques (%vol)</i>	-	35	<35
<i>Oléfines(%vol)</i>	-	18 maximum	<18
Gas-oil	1996	2005	2010
<i>Soufre (mg.kg⁻¹)</i>	500	50	10
<i>Cétane</i>	49	51 minimum	51-55 maximum
<i>Polyaromatiques (HAP) (%vol)</i>	-	11 maximum	2 à 6
<i>Densité (kg.m⁻³)</i>	860	845 à 820	<840
<i>Température de distillation à 95 % (°C)</i>	370	360 maximum	<340

2.3.1. Paramètres modifiés pour la reformulation des essences

Les modifications apportées par les pétroliers en concertation avec les constructeurs automobile à la composition des essences concernent les paramètres suivant :

- réduction de pression de vapeur du carburant (jusqu'à 500 mbar) pour réduire la perte par évaporation,
- contrôle de la teneur en benzène (1 %) et en aromatiques totaux (25 %) pour éviter leur diffusion dans l'atmosphère avant et après consommation du carburant,
- diminution de teneur en soufre (moins de 200 p.p.m.), pour améliorer la performance des pots catalytique,
- présence de constituants oxygénés comme les éthers (MTBE, ETBE) pour réduire l'émission de CO, même si certains comme le MTBE posent des problèmes de stockage,
- encadrement strict de la courbe de distillation pour diminuer les émissions d'hydrocarbures et de polluants spécifiques, particulièrement toxiques (benzène, 1-3 butadiène, formaldéhyde, acétaldéhyde).

2.3.2. Paramètres modifiés pour la reformulation des gazoles

La vulnérabilité des moteurs Diesel en matière d'environnement concerne surtout les émissions d'oxydes d'azote et de particules. C'est pourquoi les gazoles sont modifiés par ajustement des paramètres suivant :

- la réduction de masse volumique qui permet une réduction notable (15 à 20 %) des rejets de CO, HC et de particules sur les voitures particulières et une légère diminution des émissions de NO_x sur les véhicules utilitaires ;
- l'accroissement de l'indice de cétane qui agit favorablement, et dans tous les cas, sur les émissions de CO et HC, mais peut provoquer un accroissement des émissions de particules sur les véhicules légers ;
- la baisse de la teneur en polyaromatiques qui entraîne une diminution de tous les polluants, sauf CO et HC rejetés par les véhicules légers ;
- la réduction du point final de distillation qui exerce des effets disparates, tantôt positifs, tantôt négatifs, selon le type de véhicule et de polluant considéré. Cependant, en ce qui concerne les particules, on observe un impact au mieux favorable (véhicule léger) et au pire nul (poids lourd).

On peut ajouter que la baisse de la teneur en soufre est également primordiale pour diminuer les rejets de SO₂. On peut également signaler que la reformulation du gazole constitue un outil efficace d'optimisation du compromis NO_x/particules lorsque des moyens technologiques comme le recyclage des gaz d'échappement sont utilisés.

2.3.3. Perspectives de recherche sur la formulation des carburants

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1, la recherche sur l'amélioration des moteurs essence et Diesel tend vers des modes de combustion de charges homogènes avec une auto-inflammation contrôlée essentiellement par la chimie d'oxydation du carburant. L'amélioration de la formulation des carburants rend essentiel le développement de modèles chimiques de combustion des carburants usuels. Cependant en raison de la complexité de la composition de ces carburants il est quasiment impossible de disposer de modèles contenant toutes les espèces. De nombreuses équipes de chercheurs ont donc tenté de développer des mélanges représentatifs des carburants contenant au plus une dizaine d'espèce appartenant aux grandes familles de molécules présentes dans les carburants (alcanes, cyclanes, aromatiques...). Les critères guidant le choix de

ces espèces ont été notamment décrits par *Violi et al.* (2002) et sont présentés au paragraphe 2.2.3. du premier chapitre de ce document.

3. Objectifs de la thèse

Dans le cadre des études sur la reformulation des carburants, le CNRS, l'ADEME, PSA Peugeot-Citroën et Total ont financé une action de recherche (2001-2004) intitulée : “reformulation des essences en vue de la réduction des émissions de polluants à la sortie des moteurs à allumage commandé”. Cette action, dont fait partie ce travail de thèse, a été réalisée par trois laboratoires, le LC3 (UMR-CNRS 8522 - Villeneuve d'Ascq), le LCSR (UPR-CNRS 4211 – Orléans) et le DCPR (UMR-CNRS 7630 - Nancy). Elle constitue la poursuite d'une Action de Recherche Coordonnée (ARC 1, 1998-2001) associant les mêmes partenaires et intitulée : “Réactions de formation des polluants lors de la combustion des carburants automobiles”.

Si l'objectif visé par les actions décrites ci-dessus est clairement le même que celui des programmes EPEFE (European Programme on Emissions Fuels and Engine Technologies) et Auto-Oil (Europe, USA), la méthodologie en est radicalement différente. Celle-ci est en effet fondée sur une approche cinétique fondamentale, à la fois expérimentale et théorique, visant à l'élucidation du mécanisme des réactions et à la construction de modèles cinétiques prédictifs permettant de quantifier la formation de polluants lors du processus de combustion.

L'écriture de tels mécanismes se heurte cependant rapidement à des problèmes de données et de dimension. 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 faciliter l'écriture des mécanismes cinétiques complexes nécessaires à la modélisation des espèces de grande taille.

A cette fin, différents outils ont été développés au D.C.P.R. depuis près de vingt ans. Une première étude a porté sur la génération automatique de mécanismes de pyrolyse d'hydrocarbures (*Haux et al.*, 1982, 1985, 1988). Une seconde étude menée au laboratoire par *V. Warth* (1999) a permis d'étendre ces travaux à la conception d'un logiciel de génération automatique de mécanismes d'oxydation des hydrocarbures : EXGAS. Parallèlement, un logiciel d'estimation des grandeurs thermodynamiques des espèces chimiques (THERGAS) a été développé (*Muller et al.*, 1995), ainsi qu'un programme d'évaluation des constantes de vitesse de certains processus élémentaires intervenant en combustion (KINGAS) (*Bloch-Michel*, 1995).

Deux travaux de thèse ont été effectués par *P.A. Glaude* (1999) et *B. Heyberger* (2002). Ils ont permis d'améliorer et de valider EXGAS du point de vue chimique. 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. Lors de la première étude, *P.A. Glaude* (1999) a généré et validé des modèles d'oxydation pour les alcanes (paraffines et isoparaffines) et les éthers, seuls et en mélange. Au cours de l'étude suivante, *B. Heyberger* (2002) a défini dans EXGAS les lois de génération spécifiques aux cyclanes et aux alcènes contenant jusqu'à quatre atomes de carbone, ce qui lui a permis, notamment, de générer un modèle complet d'oxydation du propène. La présente étude constitue la suite logique de ces deux travaux : elle permet de compléter les précédentes recherches menées sur la modélisation de l'oxydation des alcènes par celles des oléfines en C₅ et C₆ présentes dans les essences : le 1-pentène et le 1-hexène. Le logiciel EXGAS permettant de générer des mécanismes d'oxydation pour des molécules appartenant à plusieurs familles d'hydrocarbures (sauf pour les aromatiques), nous avons étudié l'oxydation de mélanges modèles en générant des mécanismes réactionnels d'oxydation de ces mélanges et en les validant à partir des données de la littérature.

Dans la première partie de ce mémoire, nous rappellerons les connaissances actuelles sur la combustion des alcanes, des alcènes et des principaux intermédiaires qui apparaissent au cours de leurs réactions. Nous présenterons ensuite une revue bibliographique des différents modèles d'oxydation des alcènes et des mélanges d'hydrocarbures. Nous nous intéresserons pour finir aux autres méthodes de construction de mécanisme proposées dans la littérature.

Dans la seconde partie, nous donnerons une présentation détaillée du générateur de mécanismes (EXGAS). Nous aborderons ensuite les modifications apportées aux tables de données permettant le calcul des paramètres thermodynamiques des espèces radicalaires, puis nous décrirons les améliorations apportées aux règles de génération et à l'estimation des constantes cinétiques des mécanismes réactionnels suite à notre étude sur l'oxydation des alcènes en C₅ et C₆.

La dernière partie sera consacrée à la présentation de modèles générés à l'aide du logiciel EXGAS et à leurs validations à partir de données expérimentales de la littérature. Nous tenterons également d'analyser les mécanismes utilisés, afin de mettre en évidence les voies réactionnelles des différentes espèces selon les conditions opératoires et de déterminer leur importance dans la réactivité global du système. En ce qui concerne les alcènes, les simulations portent non seulement sur les modèles d'oxydation à haute et basse température du *1-pentène* et du *1-hexène*, mais également sur ceux du *propène* et du *1-butène*, pour lesquels nous avons mesurés les effets liés aux changements des méthodes d'estimation des constantes cinétiques. Nous présenterons en outre les travaux de modélisation que nous avons effectués pour l'oxydation de mélange binaires et ternaires contenant du *1-hexène*, de *l'iso-octane* et du *toluène*, le mélange ternaire pouvant être considéré comme une première approche d'un mélange modèle d'une essence.

Afin de ne pas surcharger le texte, les figures du chapitre III qui représentent les résultats issus des simulations sont regroupées dans le Tome II de ce mémoire.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART SUR L'OXYDATION DES HYDROCARBURES ET DE LEURS MELANGES

Notre revue bibliographique a porté sur trois points, correspondant aux trois questions suivantes :

- Quelles sont les caractéristiques générales de l'oxydation des hydrocarbures ?
- Quels sont les modèles détaillés d'oxydation d'oléfines et de mélanges disponibles dans la littérature ?
- Quels sont les outils d'écriture automatique de mécanisme existants ?

1. Physico-chimie de la combustion des molécules modèles d'hydrocarbures

Un mélange de carburant et d'air peut entrer en réaction soit par oxydation lente, soit par combustion vive. Dans le premier cas, il suffit d'une faible augmentation de température pour observer l'apparition progressive de produits intermédiaires d'oxydation (aldéhydes, monoxyde de carbone...). La vitesse de transformation reste à tout moment limitée et, après être passée par un maximum, elle diminue en relation avec l'épuisement progressif des réactifs.

La combustion vive se distingue très nettement de l'oxydation lente par la présence, dans la zone de réaction, de certaines espèces transitoires (radicaux). Ces espèces émettent de la lumière et sont responsables de l'apparition de la flamme. La vitesse réactionnelle est très élevée et la transformation se produit jusqu'à son terme, sans qu'on puisse généralement isoler les espèces actives ou arrêter la réaction à un stade intermédiaire.

Certains hydrocarbures peuvent également donner naissance à des flammes froides. Celles-ci se distinguent surtout des auto-inflamations classiques par leur caractère fugitif et le fait qu'elles conduisent à des composés d'oxydation incomplète (formaldéhyde) et non à des produits ultimes (CO_2). Les flammes froides peuvent être suivies ou non d'auto-inflamations franches ; elles ont parfois été observées sur moteur, dans les instants précédant l'apparition du cliquetis.

1.1. Phénomènes d'oxydation des composés organiques

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, au dessus de 200°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 en passant d'un domaine à un autre. Ainsi, 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.

Il est habituel de représenter les transitions dans un diagramme pression/température : la figure I-1 représente celui d'un mélange propane-oxygène établi par *Newitt et Thornes* (1937). Les chiffres indiqués correspondent au nombre de flammes froides observées.

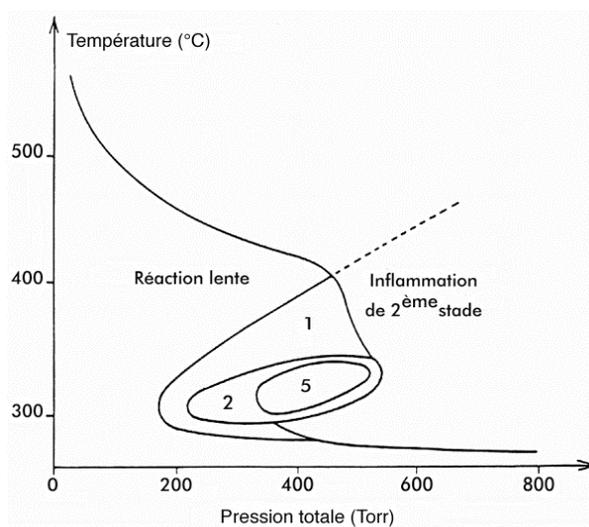


Figure I-1 : Diagramme pression-température d'un mélange équimolaire propane/oxygène (*Newitt et Thornes*, 1937).

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-2 et I-3 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.

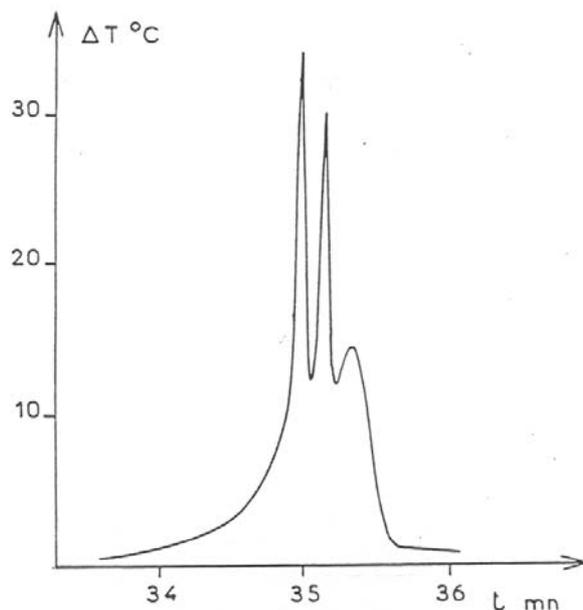


Figure I-2 : Enregistrement des variations de température en réacteur fermé pour un mélange propane/oxygène (2/1).
Température initiale : 323 $^{\circ}\text{C}$ - Pression initiale : 292 Torr.
(Battin, 1991)

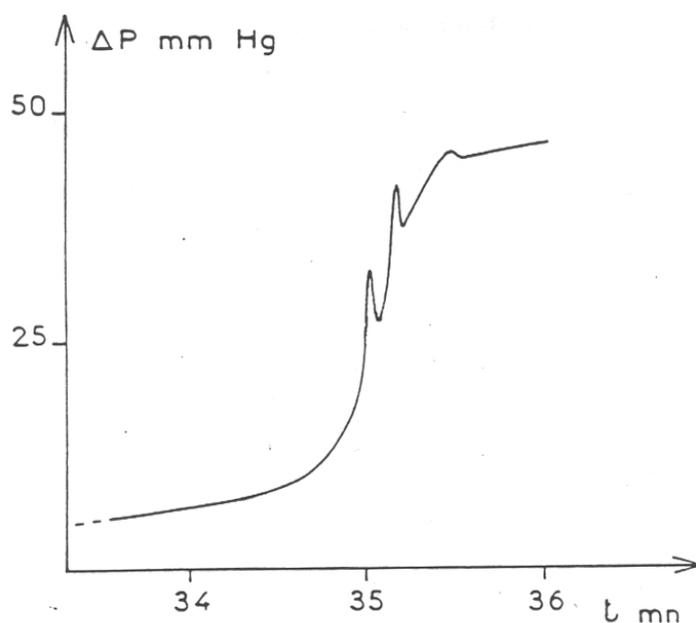


Figure I-3 : Enregistrement des variations de pression en réacteur fermé pour un mélange propane/oxygène (2/1).
Température initiale : 323 $^{\circ}\text{C}$ - Pression initiale : 292 Torr.
(Battin, 1991)

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-4 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. A plus haute température, en augmentant la pression, on passe directement du phénomène d'oxydation lente à l'inflammation vraie ou inflammation de premier stade.

Affleck *et al.* (1968) ont 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.

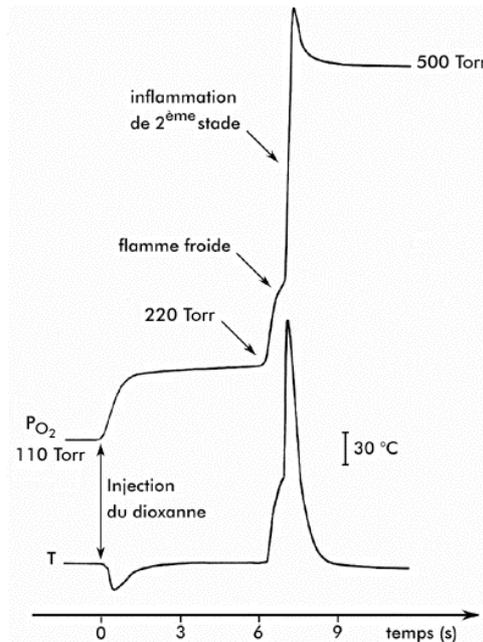


Figure I-4 : Enregistrement des variations de température et de pression en réacteur fermé pour un mélange 1,4-dioxane/oxygène (1/1).
Température initiale : 230°C - Pression initiale : 220 Torr.
(Battin, 1991)

Aujourd'hui les nouveaux modes de combustion comme la combustion HCCI tendent plutôt à privilégier l'auto-inflammation des carburants par compression de mélange homogène : les paramètres critiques de la combustion dans le moteur ne sont plus réellement la vitesse de diffusion de la flamme mais l'énergie libérée lors de la combustion des réactifs, redonnant un rôle important à la chimie des constituants des carburants. Une connaissance

approfondie des mécanismes réactionnels est alors nécessaire à la compréhension des différences de comportement des constituants d'un carburant face à l'auto-inflammation.

1.2. Mécanisme d'oxydation des hydrocarbures

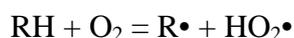
1.2.1. Mécanisme d'oxydation des alcanes

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

Dans le schéma général de l'oxydation des alcanes, on peut distinguer deux parties selon le domaine de température. On considère généralement que le mécanisme de basse température s'applique au-dessous de 800 K, tandis que le domaine de validité de haute température n'est atteint qu'au-dessus de 1000 K. Entre ces deux domaines de températures, aucun des deux mécanismes ne peut être négligé *a priori*. Le mécanisme d'oxydation des alcanes peut donc s'écrire comme une combinaison des deux modèles. La figure I-5 représente l'oxydation des radicaux alkyles, tant à basse qu'à haute température.

1.2.1.1 Mécanisme de basse température

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



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

Le schéma de basse température a été proposé initialement par *Fish* (1968a) et puis repris par *Pollard* (1977), *Cox et Cole* (1985) dans leurs études respectives des phénomènes d'oxydation à basse température ; modifié plus récemment par *Walker et Morley* (1997), ce schéma propose trois processus de propagation concurrents :

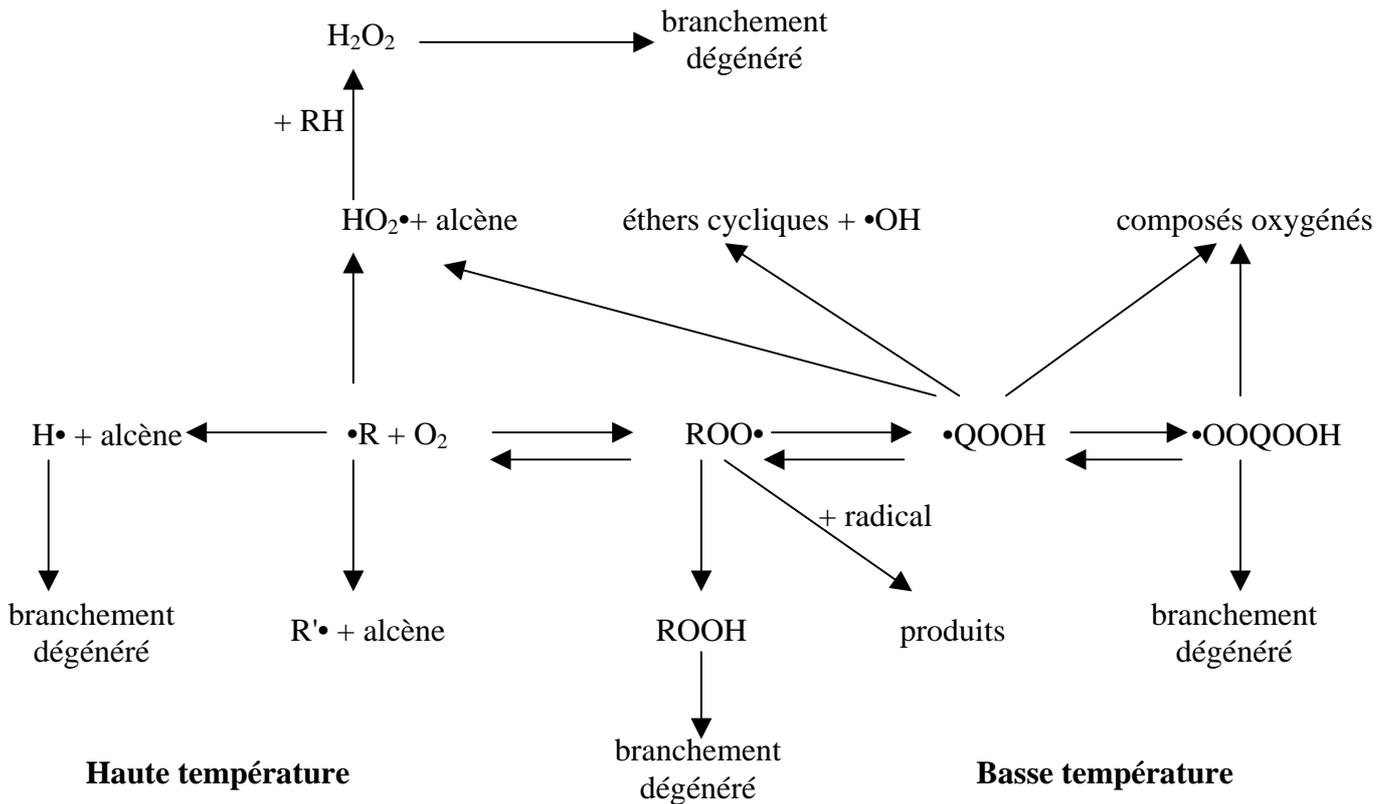
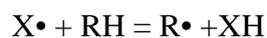
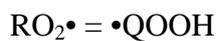
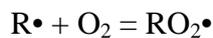
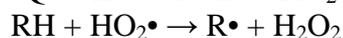
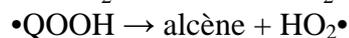


Figure I-5 : Oxydation des radicaux alkyles à haute et basse température

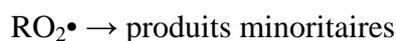
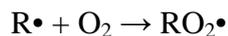
- Le radical alkyle peut s'additionner sur la molécule O_2 pour donner un radical peroxyalkyle (Fish, 1968b). Ce radical, selon sa taille et sa structure, peut s'isomériser par transfert d'un atome d'hydrogène du groupement alkyle à l'atome d'oxygène qui porte un électron célibataire. Le nouveau radical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



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



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



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

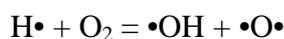
1.2.1.2 Mécanisme de haute température

Le mécanisme de basse température a cependant des limites. En effet, la réaction d'addition du radical alkyle sur l'oxygène est réversible. A haute température, l'équilibre thermodynamique de cette réaction se déplace, si bien qu'au-delà d'environ 800-900 K, le mécanisme d'oxydation proposé à basse température ne peut plus s'appliquer. La concentration des radicaux peroxydes $ROO\bullet$ n'est plus suffisante pour qu'un tel schéma réactionnel puisse rendre compte de la consommation du réactif. Un nouveau schéma dit de « haute température » a été développé simultanément par *Warnatz* (1983) et *Westbrook et Pitz* (*Pitz et al.*, 1984 ; *Axelsson et al.*, 1986 ; *Westbrook et al.* 1987).

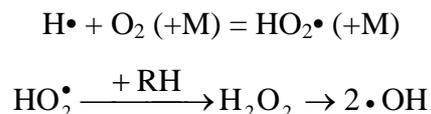
Le processus d'amorçage à haute température est la réaction de rupture unimoléculaire du réactif :



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



L'addition de $H\bullet$ sur la molécule de dioxygène produit le radical hydroperoxyyle 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 $\bullet OH$ pour des températures supérieures à 800 K.



Le schéma général de l'oxydation des alcanes est ainsi défini. Les différents processus élémentaires mis en œuvre dans les séquences de propagation et de terminaison sont les suivants :

- addition des radicaux $R\bullet$ et $\bullet QOOH$ sur l'oxygène,
- isomérisation des radicaux $R\bullet$, $RO_2\bullet$, $\bullet QOOH$ et $\bullet OOQOOH$,
- décomposition des radicaux $R\bullet$ et $\bullet QOOH$,
- oxydation des radicaux $R\bullet$ et $\bullet QOOH$,
- décomposition des radicaux $\bullet QOOH$ en éthers cycliques,
- arrachage d'un atome d'hydrogène du réactif (métathèse),
- recombinaison et dismutation de radicaux.

- Premièrement, l'existence d'une insaturation permet l'addition sur l'alcène de petits radicaux comme $H\bullet$, $HO_2\bullet$, $CH_3\bullet$ et surtout $OH\bullet$. A basse température, ce dernier donne naissance à un adduit $\bullet QOH$, qui, après addition d'oxygène sur le radical, est à l'origine d'une nouvelle voie de propagation, absente de la chimie des alcanes, voie se terminant principalement par la formation d'agent de branchement dégénéré ou d'éthers cycliques portant une fonction hydroxyle. A haute température, ce processus élémentaire produit directement des radicaux alkyles $R\bullet$ et une cétone ou un aldéhyde, selon un mécanisme concerté d'addition/décomposition.
- Deuxièmement, les radicaux obtenus par métathèse des atomes d'hydrogène allyliques situés en β de l'insaturation sont stabilisés par résonance et peuvent être formés plus facilement. Une des conséquences est une addition d'oxygène plus difficile et donc des voies de formation d'agents de branchement dégénérés plus lentes.

2. Bibliographie des mécanismes détaillés d'oxydation des oléfines et des mélanges d'hydrocarbures

2.1. Mécanismes détaillés d'oxydation des alcènes

Nous allons présenter dans ce paragraphe les principales études disponibles dans la littérature pour la modélisation de l'oxydation d'alcènes contenant deux à cinq atomes de carbone. Avant la réalisation de ce travail de thèse, il n'existait pas, à notre connaissance, de modèles pour des alcènes plus lourds.

2.1.1. Ethylène

L'éthylène est la plus petite molécule de la famille des alcènes. Comme pour les alcanes de même taille, elle constitue un cas particulier dans la chimie des oléfines : les processus élémentaires intervenant dans sa décomposition lui sont souvent spécifiques et les constantes de vitesse qui y sont associées dépendent de la pression. Si cette molécule n'est pas un composant des essences, elle est souvent formée lors de la combustion d'hydrocarbures de poids moléculaire supérieur : ceci est dû à la décomposition thermique de ces carburants dans les flammes ou dans les zones riches des réacteurs. Par conséquent l'oxydation de l'éthylène

est un sous-mécanisme important dans la combustion de nombreux hydrocarbures. De plus la formation de cette espèce et sa décomposition en dérivés acétyléniques interviennent dans le mécanisme de formation des suies dans les moteurs. Dans un souci de concision, ne seront présentés ici que les travaux sur la modélisation de l'oxydation de l'éthylène. Pour ceux portant sur le mécanisme de formation des suies à partir de l'éthylène, on se reportera à l'étude publiée par *D'Anna et Violi* (1998).

2.1.1.1 Etudes sur l'oxydation de l'éthylène à haute température

Dans leur grande majorité, les études sur l'oxydation de l'éthylène concerne le domaine des hautes températures ($T > 1000$ K). Un des premiers mécanismes détaillés de combustion de l'éthylène a été élaboré par *Westbrook et al.* (1982) et est composé de 93 réactions impliquant 26 espèces. Il a été validé à partir d'études expérimentales en tube à onde de choc (*Baker and Skinner*, 1972) et en réacteur à flux turbulent (*Westbrook et al.*, 1982) pour des températures allant de 900 à 1900 K, des pressions de 100 à 1200 kPa et des richesses allant de $\phi = 0,125$ à la simple pyrolyse.

Le mécanisme de *Westbrook et al.* (1982) reproduit mal la formation de l'acétylène observée expérimentalement. Ce problème étant confirmé par des études menées ultérieurement en réacteur à flux laminaire (*Cathonnet et al.*, 1984) et en réacteur parfaitement agité (*Dagaut et al.*, 1988a), *Dagaut et al.* (1988a) ont proposé un mécanisme d'oxydation de l'éthylène amélioré qui contient 162 réactions ; il s'agit en fait d'une sous-partie d'un mécanisme plus complet contenant 277 réactions et 48 espèces conçu pour modéliser l'oxydation du propène et du propane. Ce sous-mécanisme permet néanmoins de reproduire de façon satisfaisante des résultats obtenus en réacteur parfaitement agité pour des températures allant de 900 à 1200 K, des pressions de 100 à 1000 kPa et des richesses de 0,15 à 4. Il permet également de reproduire correctement les résultats de la littérature pour l'oxydation en tube à onde de choc de l'éthane et du méthane.

On peut également signaler deux études récentes : *Varatharajan et Williams* (2002) ont élaboré un mécanisme de haute température (1000 à 2500 K) contenant 148 réactions impliquant 34 espèces et l'ont validé à partir des nombreuses études en tube à onde de choc de la littérature ; *Carrière et al.* (2002) ont écrit un modèle détaillé contenant 737 réactions impliquant 86 espèces, validé à partir de mesures effectuées en réacteur piston aux températures intermédiaire (850-950 K) et en flamme pour des températures supérieures à 2000 K.

2.1.1.2 Modèle d'oxydation de l'éthylène à basse température

A notre connaissance, le seul modèle de basse température publié à ce jour est celui de *Wilk et al.* (1990). Il résulte d'une compilation de mécanismes de l'éthylène à haute température, de l'acétaldéhyde et d'une partie de celui du propène à basse température (*Wilk et al.*, 1989a). Ce mécanisme a été validé à partir de données expérimentales obtenues en réacteur fermé à 696 et 718 K, pour une richesse de 2 et une pression de 80 kPa. Il permet une bonne reproduction des profils de produits obtenus expérimentalement. Dans ces conditions l'éthylène est principalement consommé par addition des radicaux sur la double liaison : l'addition de $\text{HO}_2\bullet$ aboutit à la production d'oxyde d'éthylène et celle de $\bullet\text{OH}$ à celle du formaldéhyde.

2.1.2. Propène

Le propène est un des principaux produits primaires de combustion des alcanes. C'est aussi le plus petit alcène pour lequel il est possible de construire un modèle cinétique d'oxydation basé sur des règles génériques.

2.1.2.1 Modélisation de l'oxydation du propène à haute température

Le premier modèle d'oxydation du propène à haute température a été publié par *Burcat et Radhakrishnan* (1985). Il contient 59 réactions et 29 espèces et permet de reproduire partiellement des résultats d'expériences en tube à onde de choc pour des températures de 1274 à 1840 K, des pressions de 6,5 à 17,5 kPa, des richesses de 0,5 à 2 et des concentrations en hydrocarbure de 0,6 à 3,2 %.

Cependant, plusieurs modèles de haute température publiés récemment ont permis d'améliorer ce premier modèle. Ils sont issus d'études menées en tube à onde choc ou en flamme :

- *Davis et al.* (1999) ont élaboré un mécanisme détaillé comprenant 469 réactions et 71 espèces qui a été validé dans plusieurs types de réacteur :
 - En réacteur à écoulement piston, à pression atmosphérique pour des temps de séjour allant de 4 à 180 ms. Les simulations reproduisent correctement les profils d'espèces établis à 1200 K pour des richesses $\phi = 1$; 0,7 et 1,4.

- En flamme laminaire de prémélange à pression atmosphérique, pour laquelle le modèle reproduit correctement les vitesses de flamme pour des richesses allant de 0,7 à 1,7.
- *Qin et al.* (2001) ont développé un mécanisme comprenant 463 réactions élémentaires à partir de celui du propane complété par des réactions spécifiques du propène. Il permet de modéliser l'auto-inflammation du propène en tube à onde de choc pour une température allant de 1270 à 1820 K, une pression comprise entre 95 et 470 kPa, une concentration d'hydrocarbure allant de 0,8 à 3,2 % et une richesse de 0,5 à 2,0.

Le modèle conçu par *Dagaut et al.* (1992) permet quant à lui d'effectuer des simulations à plus basse température. Il comprend 391 réactions et 57 espèces et a été validé à partir de données en réacteur parfaitement agité pour des températures comprises entre 900 et 1200 K, des pressions de 100 à 800 kPa et des richesses de 0,15 à 4. Il permet également de reproduire correctement les vitesses de propagation de flamme obtenues par *Günther et Janish* (1971). Les analyses de flux et de sensibilité montrent le rôle croissant des réactions impliquant le radical $\text{HO}_2\bullet$ lorsque la pression augmente.

2.1.2.2 Modélisation de l'oxydation du propène à basse température

Un premier modèle d'oxydation du propène à basse température contenant 296 réactions a été publié par *Wilk et al.* (1989a). Il permet de reproduire avec un bon accord des délais d'auto-inflammation obtenus expérimentalement en réacteur fermé pour une température variant de 540 et 740 K, à une pression de 80 kPa et des richesses de 0,8 et 2,0. Les analyses faites à partir de ce modèle montrent qu'à basse température ($T < 800$ K) le propène est essentiellement consommé par métathèse avec $\text{HO}_2\bullet$ et $\text{CH}_3\text{O}_2\bullet$.

En améliorant le modèle proposé par *Dagaut et al.* (1992), *Stark et Waddington* (1995) ont pu reproduire de façon satisfaisante leurs résultats expérimentaux obtenus d'une part en réacteur fermé entre 505 et 549 K, à une pression de 90 à 400 kPa et une richesse élevée de 86 (pyrolyse oxydante) et, d'autre part, en réacteur continu parfaitement agité pour une température comprise entre 505 et 541 K, pour des pressions de 1600 à 5500 kPa et une richesse de 30 à 39. Ce nouveau modèle permet également de bien reproduire les résultats de *Wilk et al.* (1989a).

Récemment *Zheng et al* (2003) ont amélioré le mécanisme du propène de *Qin et al.* (2001) et ont reproduit correctement leurs résultats expérimentaux obtenus en réacteur piston pour une pression de 1300 kPa et un domaine de température de 500 à 860 K. L'analyse de sensibilité confirme l'importance de la terminaison entre les radicaux allyle et HO₂• pour l'inflammation du propène.

Heyberger et al. (2001) ont utilisé le logiciel EXGAS pour écrire automatiquement un mécanisme détaillé d'oxydation du propène contenant 262 espèces et 1295 réactions élémentaires. Ce mécanisme permet de reproduire de façon satisfaisante des résultats expérimentaux en tube à onde de choc (*Burcat et Radhakrishnan*, 1985; *Qin et al.*, 2001), réacteur fermé (*Wilk et al.*, 1989a) et réacteur parfaitement agité (*Dagaut et al.* 1992). Les analyses de vitesse et de sensibilité réalisées à partir de ce modèle permettent d'expliquer certaines caractéristiques de l'auto-inflammation du propène telles que le coefficient négatif de température (CNT) ou le comportement auto-catalytique de la réaction. Ainsi, d'après ces analyses, le CNT est dû principalement à la réversibilité de l'addition d'oxygène sur les adduits formés par addition de •OH sur la double liaison, cette voie réactionnelle aboutissant à la production d'agents de branchement. A haute température, quel que soit le type de réacteur, le rôle déterminant des recombinaisons impliquant des radicaux allyles a été mis en lumière, en particulier celle avec le radical •HO₂, principale voie de production de l'acroléine.

2.1.3. Oléfines en C₄

Composants très minoritaires des essences (~0,3% en masse d'après *Guibet*, 1997), les alcènes en C₄ sont, avec le propène et les éthers cycliques, les principaux produits primaires d'oxydation des carburants primaires de référence : le n-heptane et l'iso-octane. C'est pourquoi l'étude de leur oxydation est directement liée à celle de l'inflammation des essences.

La plupart des études sur l'oxydation des C₄ disponibles dans la littérature traitent de l'oxydation de l'iso-butène et du 1-butène. Il existe cependant un mécanisme général d'oxydation des alcènes en C₄ élaboré par *Pitz et al.* (1991) ; il a été composé et validé entre 550 et 1100 K, à partir de mécanismes et de données expérimentales publiés dans la littérature pour l'oxydation de l'éthylène, du propane, du propène, du n-butane et de l'iso-butane. Ce mécanisme, qui contient 823 réactions, permet aux auteurs de reproduire les profils des produits de combustion obtenus par *Leppard* (1989) en moteur CFR pour trois alcènes en C₄ :

le 1-butène, le 2-butène et l'iso-butène. Ce modèle n'a pas fait l'objet de validation à partir de délais d'auto-inflammation.

2.1.3.1 Iso-butène

L'iso-butène est un produit primaire de l'oxydation de l'iso-octane, du methyltertiobutyléther (MTBE, additif des essences) et plus généralement des iso-paraffines. C'est pourquoi il a été particulièrement étudié dans la littérature.

Dagaut et Cathonnet (1998) ont élaboré un mécanisme contenant 110 espèces et 743 réactions. Il a été validé à partir d'expériences en réacteur parfaitement agité menées pour des températures de 800 à 1230 K et des pressions de 100, 500 et 1000 kPa. Il permet de bien reproduire des profils expérimentaux des espèces sauf pour le 2-méthyl-1-butène, le 2-méthyl-2-butène, l'acroléine et le propène, qui sont sous-estimés.

Un mécanisme d'oxydation de l'iso-butène a été élaboré au DCPR par *Baugé et al.* (1998). Il a été validé à partir de deux séries d'expériences :

- La première étude a été menée à basse température à partir de données en réacteur parfaitement agité dans des conditions isothermes (de 833 à 913 K), pour une pression de 100 kPa, une richesse variant de 3 à 6 et des temps de séjour allant de 1 à 10 s, correspondant à une conversion du butène de 1 à 50 %.
- La seconde étude correspond à des mesures de délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc pour un mélange iso-butène/oxygène/argon à une richesse comprise entre 1 et 3, un domaine de température allant de 1230 à 1930 K et de pression entre 950 et 1050 kPa.

Le modèle reproduit de façon satisfaisante les profils de produits en réacteur parfaitement agité. Ces performances sont cependant moins satisfaisantes pour les simulations de délais d'auto-inflammation en tube à choc avec des mélanges stœchiométriques.

Plus récemment, *Chen et al.* (2003a, 2003b) ont modélisé la combustion de l'iso-butène en mélange pauvre grâce à un mécanisme écrit pour l'iso-octane qui contient 850 espèces et 3570 réactions. Ce mécanisme a été validé à partir de données en réacteur piston à 600 kPa, 920 K, une richesse de 0,07. Le modèle sous-estime globalement la conversion de l'iso-butène et les fractions molaires des produits formés.

2.1.3.2 1-Butène

Le 1-butène est le plus petit alcène linéaire présent dans les essences (*Guibet, 1997*). Cette molécule est essentiellement produite lors de la décomposition des alcanes linéaires. On trouve dans la littérature deux études cinétiques détaillées pour l'oxydation du 1-butène :

Chakir et al. (1988) ont conçu un modèle contenant 360 réactions et 56 espèces en compilant les mécanismes publiés antérieurement pour modéliser l'oxydation de l'éthylène (*Dagaut et al., 1988a*), du propène (*Dagaut et al., 1988b*) et du propane (*Dagaut et al., 1987*), et en ajoutant les espèces contenant 4 atomes de carbone. Ce modèle a été validé par des simulations en réacteur continu parfaitement agité pour des températures comprises entre 860 et 1160 K, des richesses allant de 0,15 à 4 et des pressions de 150 à 1000 kPa.

Un mécanisme d'oxydation du 1-butène pour les températures intermédiaires et les hautes températures a été élaboré par *Heyberger et al.* (2002) à l'aide du logiciel EXGAS. Il contient 377 réactions et 180 espèces et a été validé à partir des données expérimentales de *Chakir et al.* (1988) et des mesures de délais d'auto-inflammation effectuées par *Belmekki* (2001) en tube à onde de choc. Les conditions d'étude concernent des richesses comprises entre 0,5 et 2 et des concentrations en alcène de 1 à 2%, les températures et les pressions derrière l'onde de choc réfléchi allant respectivement de 1200 à 1670 K et de 660 à 890 kPa. Le modèle permet de reproduire avec un très bon accord les résultats expérimentaux dans les deux types de réacteur étudiés. Les analyses de flux et de sensibilité effectuées à partir du modèle ont montré que les réactions de recombinaison impliquant les radicaux allyliques sont moins importantes dans le cas du 1-butène que pour le propène.

2.1.4. **1-Pentène**

Les alcènes contenant 5 atomes constituent plus de la moitié des alcènes contenus dans les essences commerciales (~54% du total des alcènes d'après *Guibet, 1997*). Pourtant, l'oxydation du 1-pentène n'a fait l'objet, à notre connaissance, que de deux études de modélisation :

- La première est celle réalisée par *Ribaucour et al.* (1998) qui ont écrit un mécanisme réactionnel contenant 888 réactions et 179 espèces. Ce modèle a été validé à partir de mesures de délais d'auto-inflammation en machine à compression rapide pour un mélange stœchiométrique de 1-pentène, avec des températures de 700 à 900 K et des

pressions de 680 à 920 kPa. Les principales caractéristiques sont une limite inférieure d'inflammabilité du 1-pentène située aux alentours de 700 K, un domaine de flamme froide compris entre 700 et 800 K et un coefficient négatif de température compris entre 760 et 800 K. Le modèle élaboré par les auteurs permet d'obtenir des délais d'auto-inflammation proches des valeurs expérimentales ; néanmoins il ne permet pas de reproduire la zone de coefficient négatif de température.

- Une deuxième modélisation de l'oxydation du 1-pentène à haute température a été publiée par *Allatorre et al.* (2001) à partir d'un mécanisme contenant 90 réactions et 45 espèces. Ce modèle a été validé à partir de données obtenues en flamme riche ($\varphi = 2,3$) sans formation de suies, avec un rapport $C/O=0,773$, une pression de 5 kPa et une vitesse d'alimentation de $50 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les auteurs de l'étude observent que, dans les conditions étudiées, le 1-pentène est principalement décomposé en propène et éthylène.

2.2. Mécanismes d'oxydation de mélanges d'hydrocarbures

Ce paragraphe a pour but d'effectuer une revue bibliographique détaillée, mais non exhaustive, des études publiées sur la modélisation de l'oxydation des mélanges. La connaissance de l'oxydation des composés appartenant aux différentes familles d'hydrocarbures ayant fortement progressé, en partie grâce aux études de modélisation, on trouve de plus en plus de modèles de combustion de mélanges complexes. Nous avons classé ces études selon trois catégories :

- Les études modélisant le comportement de mélanges contenant les composés primaires de référence des essences : le n-heptane et l'iso-octane.
- Les études modélisant le comportement de mélanges binaires contenant un alcane et un hydrocarbure d'une autre famille.
- Les études modélisant la combustion de carburants commerciaux.

2.2.1. Modélisation de l'oxydation de mélanges n-heptane/iso-octane

Le n-heptane et l'iso-octane sont les composés primaires de référence (PRF) utilisés pour définir l'indice d'octane, paramètre caractérisant la résistance à l'auto-inflammation des essences dans les moteurs à allumage commandé. Par définition, leurs indices d'octane valent

respectivement 0 et 100. La valeur de l'indice d'octane d'un composé ou d'un mélange est égale à la fraction volumique d'iso-octane contenue dans un mélange iso-octane/n-heptane ayant, dans les conditions du moteur CFR, les mêmes caractéristiques d'auto-inflammation que le composé ou le mélange étudié. Comme la chimie de l'oxydation du n-heptane pur et de l'iso-octane pur est assez bien connue, on trouve de plus en plus d'études sur celle de leur mélange.

Callahan et al. (1996) ont utilisé une compilation des mécanismes publiés par *Ranzi et al.* pour l'oxydation du n-heptane pur (1995b) et de l'iso-octane pur (1997) pour obtenir un mécanisme du mélange comprenant 150 espèces et 3000 réactions : il a été validé à partir d'expériences menées dans deux types de réacteur :

- En réacteur piston adiabatique pour des températures allant de 550 à 1250 K, des pressions de 20 à 2000 kPa, un temps de séjour variant de 0,02 à 3 s et une richesse de 1. Le modèle permet de bien reproduire les profils de température et de pression pour des mélanges d'indice d'octane 62, 87 et 92, en particulier la zone du coefficient négatif de température (CNT) observée expérimentalement entre 650 et 800 K.
- En machine à compression rapide entre 630 et 910 K pour une richesse de 1 et des pressions après compression de 1200 à 2000 kPa. Le modèle permet de reproduire correctement les délais d'auto-inflammation pour des mélanges d'indice d'octane 90 et 95, en particulier le CNT, et de calculer des temps de flamme froide proches de ceux mesurés expérimentalement.

Ces deux séries de résultats montrent clairement une variation non linéaire des caractéristiques d'auto-inflammation des carburants en fonction de l'indice d'octane.

Glaude et al. (2002) ont généré automatiquement par EXGAS un mécanisme d'oxydation du mélange iso-octane/n-heptane comprenant 647 espèces réagissant selon 2386 réactions élémentaires. Il a permis de modéliser les résultats obtenus par *Dagaut et al* (1994) en réacteur parfaitement agité avec un temps de passage de 1s, une pression de 1000 kPa, une richesse de 1 et des températures variant de 550 à 1150 K. Les mélanges étudiés correspondent aux indices d'octane 10, 50, 70 et 90. Les simulations rendent bien compte de la réactivité des mélanges à basse et à haute température ainsi que dans la région du CNT. L'analyse de sensibilité effectuée à 650 K montre que les processus influençant fortement la

réactivité globale du système sont les mêmes que pour l'oxydation des composés purs. Ainsi les métathèses avec le radical $\bullet\text{OH}$ consommant le n-heptane et les réactions d'isomérisation des radicaux iso-octyles et peroxy-iso-octyles sont les processus les plus importants du mécanisme primaire. Une autre observation des auteurs est qu'à basse température (~ 650 K) la réactivité du mélange décroît très rapidement lorsque l'indice d'octane augmente, alors qu'à plus haute température (< 850 K) cette variation est moins grande.

Les observations effectuées lors des deux études précédentes sont à rapprocher des conclusions faites par *Leppard* (1992) à partir de son étude sur l'oxydation du mélange iso-octane/n-heptane en moteur CFR. L'auteur explique qu'à la vue de ses résultats, le n-heptane et l'iso-octane se décomposent avec des vitesses équivalentes, le n-heptane étant toutefois consommé un peu plus rapidement. Pour *Leppard* la diminution de la réactivité avec l'augmentation du RON peut s'expliquer par une décomposition plus rapide du n-heptane donnant des radicaux qui ont une probabilité égale de réagir avec le n-heptane et avec l'iso-octane : les radicaux réagissant avec l'alcane branché entrent dans un mécanisme de réaction en chaîne plus lent que celui du n-heptane, ce qui explique la diminution de la réactivité.

On peut également citer l'étude de *Davis et Law* (1998) qui en partant des mécanismes de *Curran et al.* (2002) pour l'iso-octane et de *Held et al.* (1997) pour le n-heptane ont construit un mécanisme d'oxydation du mélange n-heptane/iso-octane contenant 69 espèces réagissant selon 403 réactions. Ce modèle a été récemment utilisé par *Huang et al.* (2004) pour simuler des vitesses de flamme laminaires prémélangées d'indice d'octane 85, 90 et 95 à des richesses en carburant de 0,7, 1 et 1,4. Les résultats de simulations donnent des vitesses de flamme proches de celle mesurées expérimentalement sauf pour les fortes richesses pour lesquelles les vitesses sont fortement sous-estimées.

2.2.2. Les mélanges binaires d'alcane avec d'autres types d'hydrocarbures

Les études portant sur les mélanges binaires impliquant un alcane et une espèce appartenant à une autre classe d'hydrocarbure (éthers, aromatiques) sont encore assez rares.

2.2.2.1 Mélanges binaires alcane/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 méthyl tert-butyl éther (MTBE), éthyl tert-butyl éther (ETBE) et le tert-amyl méthyl éther (TAME) sont des espèces à fort pouvoir antidétonant qui sont souvent utilisées dans la formulation des essences. Leurs indices d'octane (RON) en mélange sont en effet respectivement de 118, 117 et 110 (*Guibet, 1997*).

En raison de leur intérêt commercial, l'ETBE et le MTBE ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales dans différents types de réacteurs. Mais il n'existe que peu de travaux de modélisation.

- *Gray et al.* (1994) ont élaboré un modèle d'oxydation du mélange MTBE/propane et l'ont validé à partir de mesures de délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc.
- *Glaude et al.* (2000) ont généré automatiquement grâce à EXGAS un mécanisme réactionnel d'oxydation des mélanges n-heptane/MTBE et n-heptane/ETBE. Ce modèle comprend 2275 réactions impliquant 620 espèces. Il a été validé à partir des résultats expérimentaux de (*Dagaut et al., 1997*) en réacteur parfaitement agité, obtenus pour des température allant de 580 à 1150 K, un temps de passage de 0,5 s et une pression de 1013 kPa. Les mélanges réactionnels contiennent 0,1% d'hydrocarbure pour une composition du mélange à 50/50. Le modèle reproduit qualitativement la diminution de réactivité du n-heptane due à l'ajout du MTBE ou de l'ETBE. Si on observe un bon accord entre les résultats expérimentaux et simulés au-dessus de 800 K, à des températures plus basses le modèle sous-estime la conversion du n-heptane et des éthers.

L'utilisation du TAME étant plus récente, nous n'avons trouvé dans la littérature qu'une seule étude de modélisation concernant cet éther : elle a été réalisée par *Böhm et al.* (2000) qui ont élaboré des modèles d'oxydation pour des mélanges n-pentane/éther s'appuyant sur des résultats expérimentaux d'oxydation du MTBE, de l'ETBE et du TAME en réacteur fermé. Les simulations effectuées à partir de ces modèles ont permis de conclure que l'ETBE était l'éther le plus performant pour augmenter la période d'induction lors de l'auto-inflammation du n-pentane.

2.2.2.2 Mélanges binaires alcane/aromatique

Les aromatiques représentent un tiers des hydrocarbures présents dans les essences européennes (Guibet, 1997). L'oxydation du toluène, aromatique majoritaire dans les essences, a été souvent étudiée (Bounaceur et al., 2005), mais il n'existe dans la littérature, qu'une seule étude de modélisation portant sur les mélanges alcane/aromatique. Celle-ci a été réalisée par Klotz et Brezinsky (1998) pour l'oxydation du mélange n-butane/toluène en réacteur piston. Ils ont élaboré un modèle contenant 529 réactions réversibles et 97 espèces. Celui-ci a été construit à partir de ceux publiés précédemment par Emdee et al. (1992) pour l'oxydation du toluène pur et par Marinov et al. (1996) pour l'oxydation des C₁-C₄. Les auteurs ont validé ce modèle à une température de 1169 K, une richesse de 0,76 et une concentration totale en hydrocarbures de 0,2 %. La composition est de 75 % en toluène et 25 % en n-butane. Les simulations effectuées à partir du modèle permettent de reproduire avec un bon accord les profils expérimentaux d'évolution des principaux produits. Cette étude ne permet pas d'observer d'effet de mélange dû à l'existence de réactions croisées entre des produits de décomposition spécifiques à chacun des deux hydrocarbures initiaux : la réactivité du mélange est néanmoins liée à la contribution de chaque réactif dans l'augmentation du pool commun de petits radicaux (H•, CH₃•, etc.). Cette conclusion est également celle de Eng et al. (1998) pour des mélanges n-octane/toluène et iso-octane/toluène étudiés expérimentalement en moteur CFR.

2.2.3. Modélisation de mélanges commerciaux

Afin de se rapprocher des conditions de combustion dans les moteurs, certains auteurs ont essayé de modéliser le comportement de carburants commerciaux en utilisant des mélanges modèles : ceux-ci contiennent des molécules représentatives des familles d'hydrocarbures présentes dans le carburant étudié. Le choix de ces molécules doit répondre, selon Violi et al. (2002), aux critères suivants :

- Faisabilité : les molécules choisies doivent avoir des mécanismes d'oxydation connus.
- Simplicité : les molécules modèles doivent avoir un nombre limité de carbone dans leur squelette (12 pour les paraffines, 8 pour les cyclanes) ou être des molécules aromatiques simples (benzène, alkylbenzènes, naphthalène).

- Similitude : les mélanges modèles doivent avoir des propriétés physiques et chimiques proches des carburants réels (volatilité, chaleur de combustion inflammabilité...).

2.2.3.1 Modélisation de la combustion du gaz naturel

Constituant une alternative intéressante aux carburants liquides, le gaz naturel a fait l'objet de nombreuses études de modélisation. Nous présentons ici les plus récentes :

Spadaccini et Colket (1994) ont modélisé les délais d'auto-inflammation de mélanges de méthane avec éthane, propane et butane ainsi que ceux du gaz naturel pour des températures de 1300 à 2000 K, des pressions de 300 à 1500 kPa et une richesse de 0,45 à 1,25 en adaptant un mécanisme écrit par *Frenklach et al.* (1992).

Le Gas Research Institute a développé un mécanisme nommé GRI 3.0 (*Smith et al.*, 2002) contenant 325 réactions impliquant 53 espèces. Il a été optimisé et validé dans différents types de réacteurs (tube à onde de choc, flamme laminaire, réacteur à flux, réacteur parfaitement agité) pour des températures allant de 1000 à 2500 K, des pressions de 10 torr à 10 atm et des richesses de 0,1 à 5.

Tan et al. (1994) ont élaboré un mécanisme contenant 508 réactions impliquant 82 espèces. Ce modèle développé avec l'aide de Gaz de France a été nommé *modèle GDF-Kin*. Il a été validé en réacteur parfaitement agité pour des richesses de 0,5 à 1,5, des pressions de 100 à 1000 kPa, des températures de 800 à 1400 K et des temps de séjour variables. Ce mécanisme a été ensuite repris par *Dagaut* (2002) qui l'a utilisé pour valider un mélange modèle du gaz naturel composé de 89% de méthane, de 10% d'éthane et de 1% de propane. Une nouvelle version de ce modèle (GDF-Kin, version 2), qui contient 671 réactions impliquant 99 espèces, a été récemment proposée par *El Bakali et al.* (2004). Elle a fait l'objet de deux validations : une en flamme de prémélange à 10,6 kPa pour une richesse de 1, et une en réacteur parfaitement agité à pression atmosphérique, pour des richesses de 0,75, 1 et 1,5.

2.2.3.2 Modélisation de la combustion des carburants liquides

Dagaut (2002) a proposé des mélanges modèles pour le kérosène et le gas-oil. Pour chaque mélange, il a construit un mécanisme d'oxydation et l'a validé à partir de résultats expérimentaux d'oxydation des carburants dans différents types de réacteur. Il a ainsi

démontré que l'on pouvait simuler le comportement du kérosène et du diesel à partir des mélanges modèles suivants :

- pour le kérosène le mélange modèle est composé de 74% de n-décane, de 15% de n-propylbenzène et de 11% de n-propylcyclohexane. Le modèle utilisé contient 1592 réactions impliquant 207 espèces. Il a été validé en réacteur parfaitement agité pour des richesses de 0,2 à 2, des pressions de 100 à 4000 kPa, des températures de 500 à 1300 K et un temps de séjour de 0,07 s.
- pour le diesel le mélange modèle est composé de 37% de n-hexadécane, 25% d'iso-octane, de 20% de n-propylcyclohexane et de 18% de n-propylbenzène, Le modèle utilisé contient 2352 réactions impliquant 298 espèces. Il a été validé en réacteur parfaitement agité pour des richesses de 0,5 à 1,5, une pression de 100 kPa, des températures de 980 à 1250 K et un temps de séjour de 0,1 s. Les résultats des simulations restent cependant assez éloignés des résultats expérimentaux.

On peut également citer les travaux de *Violi et al.* (2002) sur la modélisation du carburant JP-8, une variété de kérosène utilisé dans l'aviation militaire. Les auteurs ont étudié la combustion de ce carburant en établissant un mélange modèle contenant 6 hydrocarbures : le m-xylène, l'iso-octane, le méthylcyclohexane, le dodécane, le tétradécane et la tétraline. Le mécanisme utilisé est issu des travaux de *Ranzi et al.* (2001), auxquels ont été ajoutés les réactions spécifiques du méthylcyclohexane et de la tétraline. Il a été validé à partir de résultats expérimentaux obtenus pour les composés purs (iso-octane, méthylcyclohexane) et les kérosènes commerciaux.

Encore plus récemment *Dagaut et Hadj Ali* (2003) ont développé le premier modèle de combustion du gaz de pétrole liquéfié à partir d'un mécanisme d'oxydation du mélange propane, butane et iso-butane. Ce mécanisme comprend 112 espèces et 827 réactions et a fait l'objet de validations à partir de données expérimentales obtenues en réacteur parfaitement agité. Les conditions étudiées sont les suivantes : la richesse des mélanges s'étend de 0,25 à 4 et la température de 950 à 1450 K pour une pression de 101,3 kPa. L'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux est globalement satisfaisant.

3. Génération automatique de mécanismes réactionnels

A l'image des travaux sur la combustion des alcènes et des mélanges évoqués au paragraphe précédent, le champ d'application de la modélisation s'étend toujours d'avantage dans le domaine de la combustion. Limitée au départ à la validation des schémas cinétiques et à la description des phénomènes obtenus expérimentalement en laboratoire lors de l'oxydation des hydrocarbures, 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.

Le développement simultané des bases de données de constantes de vitesse de réactions élémentaires (*Baulch et al.*, 1994) 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.

3.1. Caractéristiques générales de la génération automatique de mécanisme

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

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 réalistes.
- 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.
- 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 (*Yoneda*, 1979). 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.

3.2. Systèmes de génération automatique existants

3.2.1. Système de Budapest

Une équipe hongroise a développé une procédure de construction systématique de mécanisme pour des systèmes chimiques complexes (*Nemes et al.*, 1977, *Emmanuel et al.*, 1986). Cette procédure a été récemment informatisée et a donné naissance au logiciel MECHGEN (*Nemeth et al.*, 2002). 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 espèces identifiées expérimentalement et sur des hypothèses sur des voies probables de la réaction.

Le mécanisme est alors écrit en utilisant la méthode matricielle de construction de *Yoneda* (1979) et en adoptant des critères de réductions similaires portant 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.

Une autre simplification du modèle suit la génération ; elle est basée sur des considérations thermodynamiques. Les auteurs comparent les réactions parallèles de même catégorie, à savoir 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.

La limitation de cette méthode est liée au fait que le nombre de réactions écrites devient rapidement gigantesque et il semble difficile d'appliquer cette technique à l'oxydation des hydrocarbures où apparaissent quelques centaines d'espèces. 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.

3.2.2. Système de Milan

Le groupe de Milan est un autre pionnier de l'écriture des mécanismes détaillés assistée 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. Les notions développées, notamment à propos de la réduction des mécanismes, ont été reprises dans un 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 de mécanismes primaires MAMOX. Ce générateur a été, dans un premier temps, conçu pour les n-alcanes, puis étendu aux 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 données cinétiques ne sont pas corrélés aux résultats expérimentaux, mais déduites 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 globalisés en une formule unique (lumping). Les réactions parallèles sont également regroupées en un seul processus : 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 fractionnaires.

Le mécanisme détaillé permet de calculer les sélectivités des différents produits de réaction pour une 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 expérimentaux.

Un mécanisme secondaire est ajouté au mécanisme réduit pour représenter les réactions des alcènes et des éthers cycliques formés dans un 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 des alcènes ou des éthers.

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 ainsi une étude de l'oxydation du n-pentane (*Ranzi et al.*, 1995a), puis 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 les règles de génération déterminées et de sous-mécanisme 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 des 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.

3.2.3. Système de Gand

Afin de modéliser les opérations de craquage thermique des coupes pétrolières, l'équipe du laboratoire de technique pétrochimique de l'université de Gand (*Clymans et Froment.*, 1984 ; *Hillwaert et al.*, 1988) a développé un programme de génération automatique de mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures, inspiré du système SPYRO de Ranzi (*Dente et*

al., 1983). 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 conduisant à un alcène et à un 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. Comme les radicaux sont produits et consommés à la même vitesse, leur concentration 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 que peu d'exemples de mécanismes produits soient donnés par les auteurs après l'exposé de la méthode. On trouve cependant un mécanisme partiel utilisé pour modéliser les résultats expérimentaux d'un procédé de synthèse d'oléfines à partir de méthanol (*Park et Froment, 2001*). Le système est également sensé pouvoir représenter le craquage thermique de mélanges complexes tels que le gas-oil issu des colonnes de distillation sous vide des raffineries (*Moustafa et Froment, 2003*).

3.2.4. 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 chimiques est fait sous forme de graphes ; l'interprétation des molécules est basée sur une structure arborescente. 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
- Isomérisations des radicaux

L'écriture du mécanisme se fait pas à pas à partir des réactifs. Le premier pas consiste en la consommation 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, dans un premier temps, dans le processus de génération de condition d'arrêt basé 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 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 est de proposer une procédure de simplification intégrée basée sur des considérations cinétiques. Les vitesses des processus qui consomment les espèces 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) 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.

3.2.5. Système de Stuttgart

Dans la suite du système de Leeds, celui développé par *Chevalier et al.* (1990,1992) dans l'équipe de J. Warnatz écrit à partir de règles chimiques pré-établies un mécanisme primaire de l'oxydation des alcanes à basse température. Il 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 la 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 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 ne détaillent pas complètement le mécanisme radicalaire de basse température et 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.

3.2.6. 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 celui adopté par le groupe de Stuttgart 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 hydroperoxyalkylperoxy qui en fait s'isomérisé en dihydroperoxyalkyle puis se décompose. Ce 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.

Les simulations numériques ont montré la validité des modèles cinétiques dans un large domaine de température, de pression et de richesse. Ils permettent ainsi de bien visualiser les phénomènes de flammes froides (basse température), mais également de donner une bonne estimation aussi bien qualitative que quantitative des produits de combustion.

3.2.7. Système Netgen

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 des graphes pour la saisie et de matrice 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 du 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 la 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 éthylperoxyde qui sont négligées selon leur critère.

Le système Netgen a fait l'objet de deux évolutions récentes :

- *Green et al.* (2001) ont élaboré une nouvelle version du logiciel Netgen, rebaptisé XMG (eXxon Mobil mechanism Generation code). Un des gros problèmes rencontrés dans la précédente version était le mauvais accord entre les grandeurs thermodynamiques des espèces et les règles de calcul des constantes cinétiques des processus générés, entraînant pour certaines réactions le non respect du principe de microréversibilité. Dans la nouvelle version, le calcul des données

thermodynamiques des espèces s'effectue à l'aide du logiciel THERM de *Ritter et Bozzelli* (1991), qui utilise les règles d'additivité de groupes. *Green et al.* (2001) ont en outre affiné les définitions des familles de réaction, évaluant leurs constantes cinétiques soit à partir de base de données, soit par calcul quantique. Ils ont également introduit la dépendance en pression pour un certain nombre de réaction. Les auteurs ont généré à l'aide de ce système un mécanisme de pyrolyse du méthane contenant 100 espèces et 1000 réactions dont 342 sont dépendantes de la pression (*Matheu et al.*, 2003). Ce mécanisme a été validé à partir des résultats de *Chen et al.* (1976) en réacteur fermé.

- *Song et al.* (2003) ont développé en parallèle un nouveau logiciel inspiré de Netgen et appelé RMG. L'objectif est d'avoir un outil de génération de mécanisme et de calcul des données thermodynamiques et cinétiques plus flexible que les systèmes existants. Pour cela les auteurs ont utilisé une démarche de programmation du logiciel orientée objet qui permet à l'utilisateur d'actualiser lui-même les données thermodynamiques des espèces. Il lui permet également de générer de nouveaux types de réactions sans être obligé de reprogrammer les fichiers sources du logiciel. Dans un premier temps le générateur est capable de définir 33 familles de réaction primaires dont 18 écrites en sens direct et 15 écrites réversibles. Le système RMG a depuis été utilisé pour générer un mécanisme de combustion du n-butane (*Song et al.*, 2004), validé à partir de données expérimentales.

3.2.8. Système de Linz / Lund

Le système REACTION, mis au point par *Blurock* (1995, 2004) à Linz, est à rapprocher de celui 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 d'alcènes ou d'éthers cycliques. Les limites des utilisations possibles sont de ce fait du même ordre.

Blurock (2004) a récemment amélioré les définitions des classes de réaction utilisées dans la génération de mécanisme par REACTION. Les nouvelles classes et les réactions modèles qui y sont associés sont issus des 25 types de réactions décrits dans les travaux de

Curran et al. (1998, 2002) sur l'oxydation de l'iso-octane et du n-heptane. Il peut potentiellement générer des mécanismes détaillés d'oxydation d'alcènes et de molécules oxygénées comme les cétones. Ce système n'a été que partiellement validé pour les alcanes en générant un mécanisme d'oxydation du n-heptane dont les caractéristiques sont proches de celui de *Curran et al.* (1998).

3.2.9. Système EXGAS

Les travaux sur la génération automatique de mécanismes au DCPR ont débuté par la thèse de *L. Haux* (1982, 1985) et la mise au point d'un générateur de mécanisme primaire de pyrolyse proche de celui de Leeds. Par la suite, la thèse de *C. Muller* (1987) a conduit au développement du logiciel THERGAS d'estimation de données thermochimiques et celle de *V. Bloch-Michel* (1995) a permis la réalisation du logiciel KINGAS d'estimation de certaines données cinétiques.

En se basant partiellement sur ces travaux, *V. Warth* (1999) développe depuis 1992 le logiciel EXGAS pour la génération de mécanismes de pyrolyse et d'oxydation d'alcanes, d'éthers, d'alcènes et de cyclanes. Le logiciel qui utilise une notation canonique arborescente pour les composés acycliques et monocycliques comprend une base de réaction pour les espèces contenant au plus deux atomes de carbone, un générateur de mécanismes primaires détaillés et un générateur de mécanismes secondaires globalisés. Il permet également l'estimation de toutes les données thermodynamiques et cinétiques mise en jeu. Dans le cas des alcanes une version EXGAS-ALKANES est disponible sous WINDOWS.

Le système a été validé par deux thèses menées au laboratoire :

- *Glaude* (1999) a généré à l'aide d'EXGAS des mécanismes d'oxydation du n-butane, du n-heptane et de l'iso-octane, purs et en mélange, du n-octane, du n-décane, ainsi que du MTBE et l'ETBE purs et en mélange avec le n-heptane. Il a réalisé des validations en se basant principalement sur des résultats obtenus dans divers types de réacteur. Ces résultats ont été récemment améliorés par *Buda et al.* (2005a) qui, en utilisant de nouvelles méthodes de calcul des données cinétiques, ont généré des mécanismes d'oxydation pour toute une série d'alcanes de C₄ à C₁₀ et de mélanges n-heptane/iso-octane. Ces modèles ont été validés à partir de délais d'auto-inflammation obtenus en machine à compression rapide et en tube à onde de choc.

- *Heyberger* (2002) a permis d'étendre l'écriture automatique de mécanismes par EXGAS à l'oxydation des alcènes (propène et 1-butène) et des cyclanes (cyclohexane).

Les simulations numériques ont montré la validité des modèles cinétiques dans un large domaine de température, de pression et de richesse. Ils permettent ainsi de bien visualiser les phénomènes de flammes froides et de coefficient négatif de température (à basse température), mais également de donner une bonne estimation aussi bien qualitative que quantitative des produits de combustion.

3.2.10. Système GasEl

Le système GasEl est un générateur de mécanisme récemment développé par *Ibanescu* (2004) dans le cadre d'une collaboration entre le DCPR et le LORIA (Laboratoire Lorrain de Recherche en Informatique et ses Applications). Un des objectifs de ce projet est de pouvoir automatiser l'écriture de mécanismes réactionnels d'oxydation des hydrocarbures, en particulier des molécules aromatiques polycycliques. GasEl est donc complémentaire d'EXGAS qui, de par son principe d'écriture de mécanisme, ne permet pas d'effectuer cette tâche. Dans l'état actuel de son développement, le système GasEl permet d'écrire un mécanisme pour la pyrolyse oxydante d'un grand nombre de molécules acycliques et polycycliques. Un mécanisme primaire d'oxydation d'une molécule acyclique généré par GasEl contient, pour les réactions déjà codées, le même nombre de processus élémentaires qu'un mécanisme généré par EXGAS. Seuls n'ont pas été encore codés les processus d'isomérisation, de décomposition en éther cyclique et d'addition de radicaux sur les molécules insaturées. Le potentiel de ce système reste cependant important car en se basant sur l'expérience acquise lors du développement d'EXGAS, il pourrait devenir un logiciel de génération automatique de mécanismes applicables à l'oxydation de tous les hydrocarbures présents dans les carburants.

4. Conclusion sur la revue bibliographique

Cette bibliographie montre qu'il existe peu de modèles d'oxydation pour des alcènes contenant 5 atomes de carbone et aucun pour ceux en contenant 6. La littérature est aussi très pauvre pour ce qui concerne la modélisation de l'oxydation de mélanges contenant plusieurs familles d'hydrocarbures. Ainsi il n'existe pas de modèle pour des mélanges alcane/alcène.

En ce qui concerne la génération automatique de mécanisme, le système EXGAS est le seul qui permette actuellement d'obtenir des modèles cinétiques détaillés validés pour l'oxydation des alcènes. Nous allons présenter dans la suite de ce mémoire les améliorations que nous avons apportées au logiciel d'EXGAS en vue d'obtenir des modèles cinétiques détaillés pour l'oxydation du 1-pentène, du 1-hexène, et de mélanges iso-octane/1-hexène, iso-octane/toluène, 1-hexène/toluène et iso-octane/1-hexène/toluène, l'objectif ultime étant d'élaborer des modèles d'oxydation de mélanges représentatifs des essences.

CHAPITRE II

NOUVELLES REGLES DE GENERATION AUTOMATIQUE DU SYSTEME EXGAS

Après avoir présenté les différents systèmes de génération automatique publiés dans la littérature, nous allons décrire dans le présent chapitre le système EXGAS et les modifications qui y ont été apportées. Les modèles qui ont été élaborés lors de ce travail de thèse, et qui seront décrits dans le chapitre III, prennent tous en compte ces modifications. L'ensemble des règles de génération des processus élémentaires, et des données cinétiques qui y sont associées, est présenté de manière exhaustive dans l'annexe I.

1. Description générale du système EXGAS

Le système EXGAS automatise l'écriture de modèles d'oxydation et de combustion d'hydrocarbures. Les mécanismes produits comprennent toutes les réactions qui correspondent aux règles chimiques choisies par l'utilisateur, ainsi que les données cinétiques associées et les données thermodynamiques des espèces. Le mécanisme est écrit sous le format nécessaire à une utilisation par les logiciels de la bibliothèque CHEMKIN II (Kee *et al.*, 1993).

1.1. Architecture du système

La figure II-1 décrit l'architecture du générateur et les différents sous-ensembles qui composent les modèles.

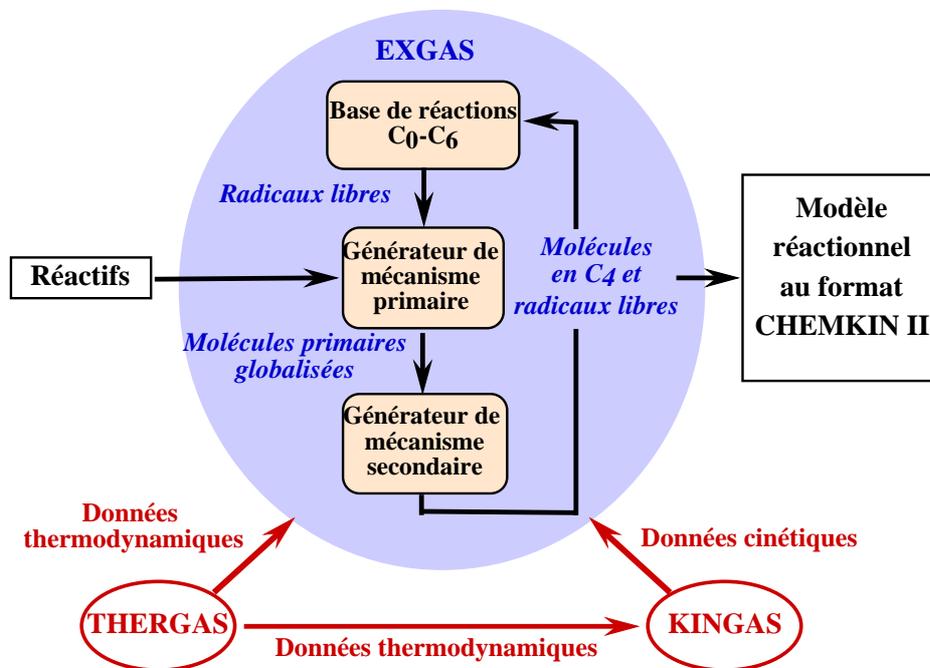


Figure II-1 : Schéma global du système EXGAS

Les mécanismes se décomposent en trois parties :

- 1) Une **base de réactions dite C₀-C₆** qui est constituée de trois parties :
 - une base de réactions C₀-C₂ (*Barbé et al.*, 1995) comprenant toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces qui contiennent au plus deux atomes de carbone et pour lesquelles les données cinétiques sont issues de la littérature. En effet, pour ces petites espèces, l'écriture des réactions et le calcul des données cinétiques ne répondent pas aux règles appliquées pour les hydrocarbures de taille supérieure. L'influence de la pression sur les constantes cinétiques et l'existence de processus particuliers aux petites espèces sont ainsi pris en compte. Cette base est ajoutée à tous les mécanismes générés quelles que soient les conditions de température et de pression étudiées ;
 - une base de réactions C₃-C₆ (*Fournet et al.*, 1998) qui rend compte de la formation de composés aromatiques en C₆, tels que le benzène, à partir des petites espèces insaturées. Elle inclut notamment les réactions du propène et du 1,3-butadiène qui ne sont alors pas traitées dans le mécanisme secondaire comme les autres composés insaturés. Cette base n'est ajoutée qu'aux mécanismes devant reproduire la chimie d'oxydation des hydrocarbures à haute température ;
 - un sous-mécanisme d'oxydation du benzène et du toluène contenant 329 réactions élémentaires (*Bournaceur et al.*, 2005). Celui-ci a été validé à partir de données expérimentales d'oxydation du toluène pur à basse et haute température (*Da Costa et al.*, 2003). Ajouté aux modèles d'oxydation de molécules non aromatiques générés automatiquement, ce mécanisme permet de construire des modèles d'oxydation de mélanges contenant des molécules aromatiques, le logiciel EXGAS ne prenant pas en compte ce type de molécules.
- 2) Un **générateur de mécanismes primaires détaillés** de consommation des réactifs. Les réactions primaires sont celles qui font uniquement réagir les réactifs de départ et les radicaux libres qui en sont issus. Les réactifs et radicaux primaires sont soumis aux règles de génération choisies par l'utilisateur, et toutes les réactions élémentaires possibles sont écrites systématiquement. Les produits primaires stables formés sont **globalisés** : les différents isomères de même formule brute et possédant les mêmes groupements fonctionnels sont écrits sous une formule unique, afin que le nombre d'espèces du mécanisme ne s'accroisse pas trop.

- 3) Un **générateur de mécanismes « secondaires »** de consommation des produits primaires. Le mécanisme « secondaire » ne concerne plus les réactifs initiaux, mais les produits moléculaires primaires globalisés. Les réactions mises en jeu y sont dites « globales » et regroupent sous un même processus une succession d'étapes élémentaires dégradant les produits primaires globalisés sous forme de petites espèces contenues dans la base C₀-C₆. On considère que la vitesse de la réaction « globale » est celle du premier processus élémentaire mis en jeu. La globalisation du mécanisme secondaire permet au modèle de garder des dimensions compatibles avec les calculs de simulation. On peut noter que ce mécanisme « secondaire » est en fait « n-aire » dans la mesure où il comprend aussi les réactions de consommation des molécules formées dans cette même partie du mécanisme.

Les **données thermodynamiques** de toutes les 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) ainsi que des approches de thermodynamique statistique.

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

1.2. Structure du mécanisme primaire

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

Le mécanisme primaire est écrit au moyen de règles de génération définies pour chaque type de processus chimique. L'ensemble des règles utilisées représente un schéma réactionnel qui tente de rendre compte au mieux des phénomènes d'oxydation et de combustion des hydrocarbures (alcane, éthers, alcènes et cyclanes), selon les modèles proposés dans la littérature (*Pollard*, 1977 et *Pilling*, 1997).

Quel que soit l'hydrocarbure étudié dans le cadre de ce travail, on retrouvera globalement les mêmes types de processus primaires ; cependant il existe des processus spécifiques à certaines classes d'hydrocarbures, comme par exemple les additions de radicaux sur la double liaison qui sont des processus spécifiques des alcènes.

Les différents types de processus génériques utilisés par le générateur sont :

- les amorçages unimoléculaires (au),
- les amorçages bimoléculaires (ab),
- les additions des radicaux sur la double liaison (ad),
- les additions intramoléculaires sur la double liaison (ai),
- les additions des radicaux sur l'oxygène (adox),
- les isomérisations (is),
- les décompositions par bêta-scission (bs),
- les décompositions en éthers cycliques (ec),
- les oxydations (ox),
- les métathèses (me),
- les dismutations de radicaux (dis),
- les combinaisons de radicaux (co),
- les décompositions moléculaires des éthers (deceth),
- les réactions moléculaires des alcènes (molène).

Tout réactif (molécule ou radical) est soumis à chacune de ces réactions génériques et la réaction est écrite si l'espèce considérée est susceptible de réagir selon le processus considéré. Lorsqu'un nouveau radical apparaît durant l'écriture d'un processus, il est soumis à son tour à l'ensemble de ces mêmes règles. Le mécanisme primaire de consommation des réactifs se construit ainsi de manière exhaustive suivant la représentation chimique qui a été choisie. La figure II-2 illustre cette méthode de construction.

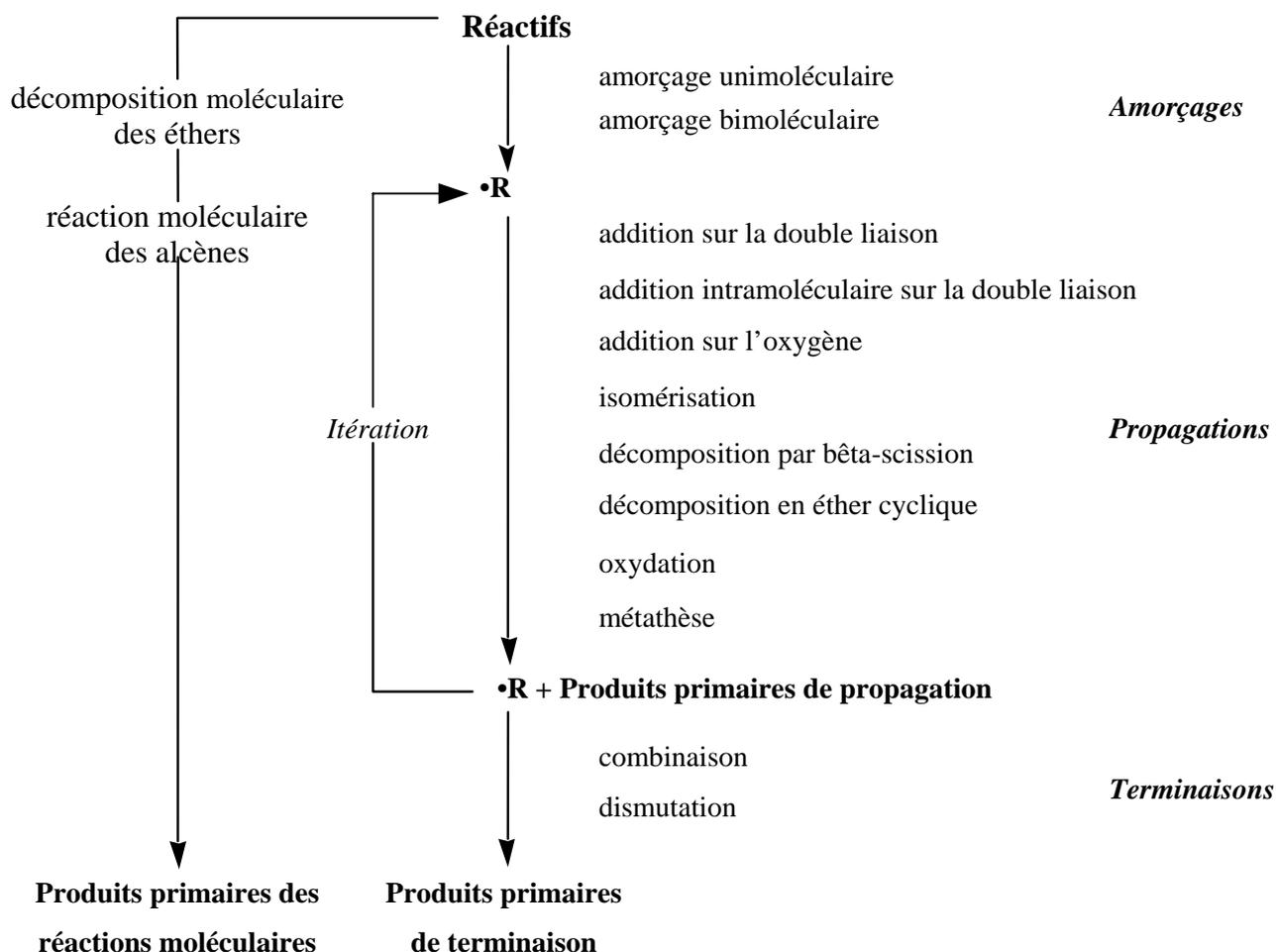


Figure II-2 : Algorithme de génération exhaustive du mécanisme primaire.

Afin d'éviter la génération d'un nombre excessif de réactions, l'utilisateur peut réduire *a priori* la taille du mécanisme primaire par une désactivation judicieuse de certaines catégories de réactions élémentaires génériques (Glaude *et al.*, 2000). Le choix des réactions mises en jeu dans nos modèles sera détaillé au chapitre III.

1.3. Description détaillée de la base C₀-C₆

1.3.1. Base C₀-C₂

Composée de 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 Hampson* (1986). Ceci a permis d'écrire systématiquement toutes les réactions possibles pour lesquelles les données cinétiques étaient disponibles.

Cette base se compose de 378 réactions écrites dans le sens direct et inverse et de 48 processus directs, soit 426 réactions correspondant à 804 processus élémentaires. Ces processus mettent en œuvre 18 molécules et 20 radicaux libres. 14 nouvelles molécules comportant trois ou quatre atomes de carbone sont formées, mais ne sont pas consommées dans cette base. Les paramètres cinétiques proviennent pour la plupart des bases de données de *Tsang et Hampson* (1986) et de *Baulch et al.* (1994) avec des compléments issus de la base développée par le *NIST* (1993).

Cette 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 et 1573 K (*Barbé et al.*, 1995) et en tube à onde de choc (*Baugé*, 1998) ou la combustion du méthane et de l'acétylène en flamme prémélangée (*Fournet et al.*, 1998).

Depuis sa création, la base de réactions C₀-C₂ a été régulièrement actualisée à partir de données cinétiques publiées dans la littérature ou à l'aide de constantes de vitesse qui semblent plus appropriées. Les coefficients d'efficacité de différents gaz ont été ajoutés afin de mieux tenir compte des effets de pression. Un sous-mécanisme de l'éthanol (*Marinov*, 1999) a été également inclus dans la base. La base C₀-C₂ utilisée pour les simulations présentées au chapitre III est reproduite en Annexe II.

Réactions dont les constantes de vitesse dépendent de la pression

Pour les réactions dont la constante de vitesse est une fonction de la pression, *Troe* (1974) a proposé une relation entre la constante de vitesse 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 :

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

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

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

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

$$d = 0,14$$

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.

1.3.2. Base C₃-C₆

Afin de représenter la consommation des hydrocarbures insaturés et la formation des composés aromatiques, comme le benzène, qui conduisent aux molécules polyaromatiques précurseurs des suies, une base de réactions a été développée au laboratoire (*Fournet et al.*, 1998). Elle se compose notamment des réactions de $\bullet\text{C}_3\text{H}_2\bullet$, de $\bullet\text{C}_3\text{H}_3$, de l'allène, du propyne, de $\bullet\text{C}_3\text{H}_5$ (les trois isomères sont pris en compte), de C_3H_6 , de C_4H_2 , de $\bullet\text{C}_4\text{H}_3$ (deux isomères sont pris en compte, $\bullet\text{CHCHCCH}$ et $\text{CH}_2\text{C}(\bullet)\text{CCH}$), de C_4H_4 , de $\bullet\text{C}_4\text{H}_5$ (deux isomères sont pris en compte, $\bullet\text{CHCHCHCH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CHC}(\bullet)\text{CH}_2$), de C_4H_6 (1,3-butadiène, 1,2-butadiène, méthylcyclopropène, 1-butyne et 2-butyne) et décrit les différentes voies de formation de molécules aromatiques. Cette base a été construite à partir de données récentes de la littérature. Les réactions dont les constantes de vitesse dépendent de la pression sont traitées de la même manière que dans la base C₀-C₂.

Cette base, couplée à la base C₀-C₂, a été validée à partir de simulations de profils de concentrations d'espèces en flammes prémélangées d'acétylène et de 1,3-butadiène (*Fournet et al.*, 1998) et de la prédiction des délais d'auto-inflammation de l'acétylène, de l'allène, du propyne, du 1,3-butadiène (*Fournet et al.*, 1998) et des butynes (*Belmekki et al.*, 2002) en

tube à onde de choc. Notons que le propène, traité ici, n'est pas pris en compte dans le mécanisme secondaire des alcènes (décrit plus loin) lorsque cette base est utilisée. Par contre, dans le cas de l'oxydation du propène, les réactions de ce dernier sont supprimées de la base C₃-C₆, ainsi que les réactions des radicaux issus des amorçages, soit le radical allyle ($\bullet\text{CH}_2\text{CHCH}_2$) et les deux radicaux vinyliques ($\text{CH}_3\text{C}(\bullet)\text{CH}_2$ et $\text{CH}_3\text{CHCH}(\bullet)$) ainsi que les réactions de formation de l'allène et du propyne.

Au cours de notre étude nous avons été amenés à modifier cette base. Ces changements sont décrits au §3.3 de ce chapitre et la base entière est reproduite dans l'annexe II.

2. Calcul des données thermodynamiques des espèces

Les modèles cinétiques détaillés créés par la génération automatique doivent pouvoir être validés dans une vaste gamme de conditions. Il est donc nécessaire de connaître les valeurs des grandeurs thermodynamiques des espèces générées dans un large domaine de température. Ces grandeurs thermodynamiques sont au nombre de trois : l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ_{298}$, l'entropie standard S°_{298} et les capacités calorifiques $C_p(T)$ de 298 à 1500 K. Outre leur implication dans la simulation de l'effet thermique des réactions, leur précision est particulièrement importante pour les processus écrits de manière réversible dont la constante d'équilibre permet de calculer la constante de vitesse inverse. C'est le cas, par exemple, des réactions d'addition des radicaux sur l'oxygène dont la réaction équilibrée joue un rôle essentiel dans l'apparition de la zone du coefficient négatif de température pour les délais d'auto-inflammation des alcanes et des alcènes.

Le calcul des grandeurs thermodynamiques est automatiquement effectué par le logiciel THERGAS (*Muller et al.*, 1995) qui utilise la méthode d'additivité de groupe et des méthodes dérivées de la thermodynamique statistique décrites par *Benson* (1976). La première partie de ce paragraphe détaille le calcul des données thermodynamiques pour des groupes non considérés par *Benson* (1976) ou pour ceux dont les valeurs ont été réévaluées à partir de nouvelles données de la littérature.

Dans le cas des radicaux, le calcul des fonctions thermodynamiques utilise les énergies de liaison C-H. Comme leurs valeurs sont régulièrement réévaluées dans la littérature, nous verrons dans la deuxième partie de ce paragraphe les changements que nous avons jugés nécessaire d'apporter à la base de données d'énergie de liaison de THERGAS.

2.1. Mise à jour des groupes de BENSON

Lors de son étude sur l'oxydation des petits alcènes, *B. Heyberger* (2002) avait été confrontée à l'absence dans les tables de *Benson* (1976) de groupes comme C-(O)(C)(Cd)(H), permettant de calculer les grandeurs thermodynamiques des radicaux peroxydes issus de l'addition des radicaux allyliques sur l'oxygène. La réaction réversible d'addition de ces radicaux sur l'oxygène ne pouvait alors être écrite que sous la forme de deux processus irréversibles, celui d'addition du radical sur O₂ et celui de dissociation du radical peroxyde formé.

Ce problème a pu être résolu en calculant les données thermodynamiques de ces groupes manquant, soit à partir de données thermodynamiques récemment publiées dans la littérature, soit par combinaison linéaire des valeurs de groupes préexistants. Ce mode d'estimation des groupes manquant par combinaison linéaire revient à utiliser une méthode d'addition de liaison.

Bien que permettant de compenser l'absence de données thermodynamiques pour certaines espèces, ce mode de calcul des groupes reste cependant peu précis, en particulier pour les valeurs d'enthalpie de formation calculées. Les noms des groupes concernés par ces modifications et les valeurs des données thermodynamiques qui y sont associées sont reproduites dans le tableau II-1. Les méthodes d'évaluation de ces groupes sont les suivantes :

Référence 1 :

- L'enthalpie de formation provient de celle tabulée pour le 1,4-hexadiène (*Reid, Prausnitz, Poling*, 1987).
- L'entropie standard S° et la capacité calorifique C_p° sont calculées par combinaison linéaire de groupes déjà existants :
- $\{C-(C)(C_d)_2(H)\} \equiv \{C-(C)_2(C_d)(H)\} + \{C-(C_d)_2(H)_2\} - \{C-(C)(C_d)(H)_2\}$.

Tableau II-1 : Tableau des groupes de Benson créés ou réévalués

Groupes	H_f° kcal.mol ⁻¹	S° cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	C_p° cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹							Ref.
			300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K	1500 K	
C-(C)(C _d) ₂ (H)	-1,2	-11,3	4,58	5,85	7,26	8,08	9,38	10,07	11,24	1
C-(C)(C _d)(C _i)(H)	-1,44	-10,8	4,41	5,55	6,77	7,69	9,02	9,78	11,08	2a
C-(O) ₂ (C _d)(H)	-14,7	-14,0	1,89	4,57	7,07	8,52	9,14	9,49		2b
C-(O) ₂ (C _d)(C)	-17,0	-36,7	1,26	4,07	6,55	7,84	8,05	8,88		2c
C-(O) ₃ (C _d)	-25,4	-34,46	4,00	6,31	7,60	8,15	8,63	8,64		2d
C-(O)(CO)(C)(H)	-6,0	-11,1	4,47	6,82	8,45	9,17	10,24	10,80	11,02	2e
C-(O) ₂ (CO)(H)	-16,3	-13,1	2,22	4,45	6,72	8,07	8,71	9,09		2f
C-(O) ₂ (CO)(C)	-19,0	-33,0	2,32	4,38	5,70	6,49	7,27	7,57		2g
O-(C _d)(H)	-44,5	29,1	4,30	4,50	4,80	5,20	6,00	6,60		3
O-(O)(C _d)	-4,9	8,3	4,06	5,25	5,64	5,96	6,18	6,20		4
C-(O)(C)(C _d)(H)	-6,0	-11,1	4,47	6,82	8,45	9,17	10,24	10,80	11,02	4
C-(O)(C) ₂ (C _d)	-6,6	-32,56	4,63	6,79	7,95	8,40	8,80	8,44		4
C-(O)(C _d) ₂ (H)	-6,65	-10,42	4,21	6,60	8,26	9,05	10,23	10,86	11,04	4
C-(O) ₃ (H)	-27,8	-12,07	4,54	6,00	7,17	8,05	9,31	10,05		5
C-(O) ₃ (C)	-27,0	-33,56	4,33	6,19	7,25	7,70	8,20	8,24		5
C-(O)(CO)(H) ₂	-6,94	9,98	5,70	7,60	8,75	9,60	11,10	12,20		6
C-(CO)(C _d)(H) ₂	-4,05	10,20	6,80	8,40	9,60	11,30	12,60	14,40		7
C-(CO)(C _d)(C)(H)	-4,13	-11,62	2,54	4,90	6,65	7,68	9,03	9,91		8
CO-(C _d)(C)	-27,7	15,2	5,21	6,23	7,16	7,90	9,04	9,75		9
C-(C)(C _d)(C _b)(H)	-4,45	-11,77	4,50	6,57	8,07	8,89	9,88	10,39	10,79	10

Références 2 :

Les grandeurs thermodynamiques sont toutes calculées par combinaison linéaire de groupes existants :

- $\{C-(C)(C_d)(C_l)(H)\} \equiv \{C-(C)(C_d)_2(H)\} + \{C-(C)_2(C_l)(H)\} - \{C-(C)_2(C_d)(H)\}$
- $\{C-(O)_2(C_d)(C)\} \equiv \{C-(O)_2(C_d)(H)\} + \{C-(O)_2(C)_2\} - \{C-(O)_2(C)(H)\}$
- $\{C-(O)_2(C_d)(H)\} \equiv \{C-(O)_2(C)(H)\} + \{C-(O)(C_d)(H)_2\} - \{C-(O)(C)(H)_2\}$
- $\{C-(O)_3(C_d)\} \equiv \{C-(O)_3(C)\} + \{C-(O)_2(C_d)(H)\} - \{C-(O)_2(C)(H)\}$
- $\{C-(O)(CO)(C)(H)\} \equiv \{C-(O)_2(C)(H)\} + \{C-(CO)(C)_2(H)\} - \{C-(O)(C)_2(H)\}$
- $\{C-(O)_2(CO)(H)\} \equiv \{C-(O)(CO)(C)(H)\} + \{C-(O)_2(C)(H)\} - \{C-(O)(C)_2(H)\}$
- $\{C-(O)_2(CO)(C)\} \equiv \{C-(C)_3(CO)\} + \{C-(O)_3(C)\} - \{C-(C)_3(O)\}$

Référence 3 :

- L'enthalpie de formation de ce groupe a été réévaluée par *Benson et al.* (1997).
- Les valeurs de l'entropie S° et de la capacité calorifique C_p° étaient déjà tabulées (*Benson*, 1976).

Référence 4 :

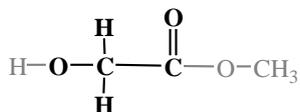
Les grandeurs thermodynamiques sont évaluées à l'aide de celles utilisées par le logiciel THERM (*Ritter et Bozzelli*, 1991).

Référence 5 :

- L'enthalpie est calculée d'après *Cohen* (1996).
- Les valeurs de l'entropie S° et de la capacité calorifique C_p° sont évaluées à l'aide de celles utilisées par le logiciel THERM (*Ritter et Bozzelli*, 1991).

Référence 6 :

- L'enthalpie de ce groupe, $C-(O)(CO)(H)_2$, est calculée à partir de celle de l'hydroxyacétate de méthyle (*Steele et al.*, 1996), dont il est une composante de la structure moléculaire (en gras sur le schéma de la molécule ci-dessous) :



- Les valeurs de l'entropie S° et de la capacité calorifique C_p° sont calculées par combinaison linéaire de groupes déjà existants :

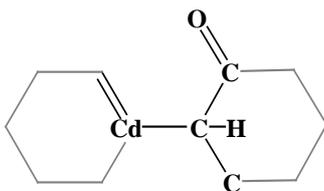
$$\{C-(O)(CO)(H)_2\} \equiv \{C-(CO)(C)(H)_2\} + \{C-(O)(C)(H)_2\} - \{C-(C)_2(H)_2\}$$

Référence 7 :

- L'enthalpie est déjà tabulée (*Benson, 1976*).
- Les valeurs de l'entropie S° et de la capacité calorifique C_p° sont calculées à partir des groupes utilisés par le logiciel THERM.

Référence 8 :

- L'enthalpie de ce groupe, $C-(CO)(C_d)(C)(H)$, est calculée à partir de celle de la 2-(1-cyclohexenyl)-cyclohexanone (*Marachik et al., 1992*), dont il est une composante de la structure moléculaire (en gras sur le schéma de la molécule ci-dessous) :



- Les valeurs de l'entropie S° et de la capacité calorifique C_p° sont calculées par la combinaison linéaire de groupes :

$$\{C-(CO)(C_d)(C)(H)\} \equiv \{C-(C_d)(C)_2(H)\} + \{C-(CO)(C)_2(H)\} - \{C-(C)_3(H)\}.$$

Référence 9 :

- L'enthalpie pour ce groupe est celle calculée par *Steele et al. (1997)* à partir de différentes molécules dans lesquelles le groupe est contenu.
- Les valeurs de l'entropie S° et de la capacité calorifique C_p° sont évaluées par la combinaison linéaire de groupes tabulés :

$$\{CO-(C_d)(C)\} \equiv \{CO-(C)_2\} + \{C-(C)(C_d)(H)_2\} - \{C-(C)_2(H)_2\}.$$

Référence 10 :

- L'enthalpie a été estimée à partir de la combinaison linéaire suivante :

$$\{C-(C)(C_d)(C_b)(H)\} \equiv \{C-(C_2)(C_d)(H)\} + \{C-(C_2)(C_b)(H)\} - \{C-(C_3)(H)\}.$$
- Les valeurs de l'entropie S° et de la capacité calorifique C_p° sont déjà tabulées (Benson, 1976).

2.2. Modification des énergies de liaison.

Les valeurs des données thermodynamiques des radicaux n'ont été mesurées expérimentalement que pour un nombre restreint d'espèces. C'est pourquoi le logiciel THERGAS calcule les données thermodynamiques d'un radical R^\bullet donné à partir de celles de la molécule R-H correspondante et de l'énergie de liaison E(R-H). On rappelle que E(R-H) est l'enthalpie de la réaction de dissociation de la molécule R-H donnant naissance au radicaux R^\bullet et H^\bullet .

L'enthalpie standard de formation de R^\bullet sera alors calculée d'après la relation suivante :

$$\Delta_f H^\circ_{298}(R^\bullet) = E(R-H) + \Delta_f H^\circ_{298}(R-H) - \Delta_f H^\circ_{298}(H^\bullet)$$

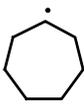
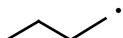
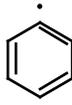
avec $E(R-H)$: énergie de la liaison R-H rompue pour former R^\bullet ,
 $\Delta_f H^\circ_{298}(R-H)$: enthalpie de formation de la molécule R-H,
 $\Delta_f H^\circ_{298}(H^\bullet)$: enthalpie de formation du radical H^\bullet (valeur tabulée par Benson (1976) : 52,1 kcal.mol⁻¹).

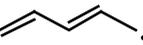
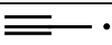
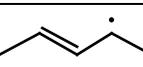
Les valeurs de E(R-H) étant tabulées pour différentes molécules modèles, le logiciel THERGAS choisit la valeur correspondant à la liaison dont l'environnement est le plus proche de celui de la liaison effectivement rompue.

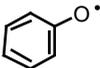
2.2.1. Modification des tables d'énergies de liaison

Les énergies de liaison R-H précédemment utilisées par THERGAS étaient issues d'une compilation de travaux publiés par Benson (1976), Mc Millen et Golden (1982), Tsang (1985), Holmes et al. (1988), Slagle et al. (1985, 1986, 1988) et Batt (1987). Or des valeurs plus récentes sont disponibles dans la littérature pour certaines de ces énergies. Elles ont été publiées principalement par Tsang (1996), Denisov (2000) et Luo (2003). Une mise à jour des tables de valeurs d'énergies de liaison contenues dans THERGAS a donc été effectuée ; les changements apportés sont résumés dans le tableau II-2 :

Tableau II-2 : Comparaison entre les anciennes et les nouvelles valeurs d'énergie de liaison R-H de certains radicaux R• en kcal.mol⁻¹

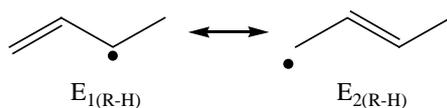
Radical R•	Valeur initiale	Nouvelle valeur	Référence de la nouvelle valeur
CH ₃ •	105,1	105,2	<i>Tsang 1996</i>
C ₂ H ₅ •	100,7	100,9	<i>Tsang 1996</i>
	101,1	100,9	<i>Tsang 1996</i>
	99,3	98,5	<i>Tsang 1996</i>
	99,1	98,7	<i>Tsang 1996</i>
	95,2	95,6	<i>Tsang 1996</i>
	94,5	95,6	<i>Luo 2003</i>
	92,5	94	<i>Luo 2003</i>
	100,25	100,9	Analogie avec 
	100,2	100,9	<i>Tsang 1996</i>
	110,0	110,9	<i>Tsang 1996</i>
	110,9	113,3	<i>Tsang 1996</i>
	125,0	131,0	<i>Tsang 1996</i>
	86,3	88,0	<i>Tsang 1996</i>
	84,7	86,7	<i>Luo 2003</i>
	82,5	83,5	Voir calcul du §2.2.3.
	82,5	86,2	
	77,2	81,2	<i>Denisov 2000</i>

Type de radical	Valeur initiale	Nouvelle valeur	Référence de la nouvelle valeur
	76,3	82,8	<i>Denisov 2000</i>
	78,0	84,7	<i>Denisov 2000</i>
	77,0	76,6	<i>Luo 2003</i>
	83,0	83,0	<i>Luo 2003</i>
	81,1	83,9	<i>Luo 2003</i>
	73,0	76,9	<i>Berho et al. 1999</i>
	-	83,8	<i>Zils 1998</i>
	89,4	88,9	<i>Tsang 1996</i>
	-	83,0	<i>Denisov 2000</i>
	-	84,2	<i>Denisov 2000</i>
	-	79,8	<i>Denisov 2000</i>
	-	80,4	<i>Denisov 2000</i>
	-	82,6	<i>Denisov 2000</i>
	-	78,0	<i>Luo 2003</i>
CH ₃ O•	104,2	104,4	<i>Tsang 1996</i>
HO ₂ •	87,2	88,1	<i>Benson 1997</i>
•CHO	87,0	89,9	<i>Tsang 1996</i>
CH ₃ C(•)O	86,0	88,9	<i>Tsang 1996</i>
•CH ₂ OH	94,0	97,9	<i>Tsang 1996</i>

Type de radical	Valeur initiale	Nouvelle valeur	Référence de la nouvelle valeur
CH ₃ C(•)HOH	93,0	94,8	<i>Luo 2003</i>
	91,0	93,0	<i>Denisov 2000</i>
CH ₃ OCH ₂ •	93,0	96,5	<i>Curran et al. 2000</i>
CH ₃ C(•)HCHO	-	94,4	<i>Ritter et Bozzelli 1991</i>
	86,5	88,0	<i>Benson 1997</i>

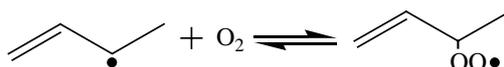
2.2.2. Cas particulier des énergies de liaison des C-H allyliques

En raison de leur importance dans la modélisation de la chimie des alcènes, nous avons réévalué les énergies des liaisons C-H allyliques. Pour cela nous sommes partis d'une étude menée par *Knyazev et Slagle* (1998) qui nous a permis de recalculer les énergies de liaison pour les deux formes mésomères du radical butène allylique (Equilibre II-1).



Equilibre II-1 : Formes mésomères du radical méthylallyle

Les auteurs proposent en effet une valeur expérimentale pour l'enthalpie standard de la réaction d'addition de l'oxygène sur le radical méthylallyle : $\Delta_f H^\circ_{298} = -19,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Réaction II-1) :



Réaction II-1 : Addition de l'oxygène sur le radical méthylallyle

A l'aide du logiciel THERGAS, on peut calculer par additivité de groupes l'enthalpie de formation du radical peroxy : $\Delta_f H^\circ_{298} (\text{ROO}\bullet) = 11,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$. On en déduit l'enthalpie de formation du radical méthylallyle :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298}(\text{méthylallyle}) &= \Delta_f H^\circ_{298} (\text{ROO}\bullet) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{réaction II-1}) - \Delta_f H^\circ_{298} (\text{O}_2) \\ &= 11,7 - (-19,7) - 0 \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{méthylallyle}) = 31,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

D'après les tables de *Benson* (1976), $\Delta_f H^\circ_{298} (\text{H}\bullet) = 52,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ_{298} (1\text{-butène}) = -0,03 \text{ kcal.mol}^{-1}$. On peut alors calculer l'énergie de liaison $E_{1\text{R-H}}$:

$$E_{1(R-H)} = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{méthylallyle}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}\bullet) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{1-butène}) \quad (\text{a})$$

$$= 31,4 + 52,1 - (-0,03)$$

$$\boxed{E_{1(R-H)} = 83,5 \text{ kcal.mol}^{-1}}$$

De même en connaissant l'enthalpie de formation du 2-butène ($\Delta_f H^\circ_{298}(\text{2-butène}) = -2,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) on obtient en reprenant l'équation (a) :

$$E_{2(R-H)} = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{méthylallyle}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}\bullet) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{2-butène}) \quad (\text{a}')$$

$$= 31,4 + 52,1 - (-2,7)$$

$$\boxed{E_{2(R-H)} = 86,2 \text{ kcal.mol}^{-1}}$$

L'énergie de liaison C-H d'un atome d'hydrogène allylique primaire dont l'arrachage aboutit à la formation d'un radical allylique avec des formes mésomères primaire/secondaire ($86,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ d'après notre calcul) est par conséquent inférieure à celle d'un atome d'hydrogène allylique primaire dont l'arrachage aboutit à la formation d'un radical allylique avec des formes mésomères primaire/primaire ($88,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ d'après *Tsang*, 1996). Un radical allylique avec des formes mésomères primaire/secondaire sera donc plus stable qu'un radical allylique avec des formes mésomères primaire/primaire. De manière analogue, l'énergie de liaison C-H d'un atome d'hydrogène allylique secondaire dont l'arrachage aboutit à la formation d'un radical allylique avec des formes mésomères primaire/secondaire devrait être supérieure à celle d'un atome d'hydrogène allylique secondaire dont l'arrachage aboutit à la formation d'un radical allylique avec des formes mésomères secondaire/secondaire. Cette hypothèse est vérifiée si on se réfère à la valeur proposée par *Denisov et al.* (2000) pour l'énergie de liaison des atomes d'hydrogène allyliques secondaires du 2-pentène (équilibre II-2) : celle-ci s'élève à $82,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et est inférieure de $0,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à celle calculée précédemment (équation (a)) pour l'énergie de liaison d'un H allylique secondaire donnant un radical secondaire/primaire ($83,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$).



Equilibre II-2 : Formes limites du radical 2-pentényle allylique

Les nouvelles valeurs retenues pour les énergies de liaison des atomes d'hydrogène allyliques d'alcènes linéaires sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II-3 : Energies de liaison C-H allyliques en fonction des formes limites du radical linéaire formé

Nature des formes mésomères du radical	H primaire	H secondaire
Primaire/primaire	88,0	
Primaire/secondaire	86,2	83,5
Secondaire/secondaire		82,6

3. Description des changements apportés à la génération des réactions

Les règles de génération automatique de mécanisme détaillé utilisées par EXGAS sont principalement issues des travaux de *P.A. Glaude* (1999) sur l'oxydation des alcanes et des éthers et de *B. Heyberger* (2002) sur l'oxydation des alcènes. L'écriture et la validation des modèles présentés dans le chapitre III ont cependant nécessité des changements dans ces règles de génération, notamment pour la partie alcène. En outre, nous avons tenu compte dans nos modèles des recommandations de *Buda et al.* (2005a), qui ont apporté des améliorations aux modèles d'oxydation des alcanes et des mélanges d'alcanes. Toutes les données cinétiques génériques mises en jeu dans nos mécanismes sont récapitulées dans l'annexe I du tome II.

3.1. Mécanisme primaire

3.1.1. Amorçages bimoléculaires

Le processus d'amorçage bimoléculaire avec l'oxygène est le processus d'initiation prédominant à basse température. L'équation suivante montre l'amorçage bimoléculaire par arrachage d'un H allylique dans le cas de la molécule de 1-pentène :



Réaction II-2 : amorçage bimoléculaire par arrachage d'un H allylique

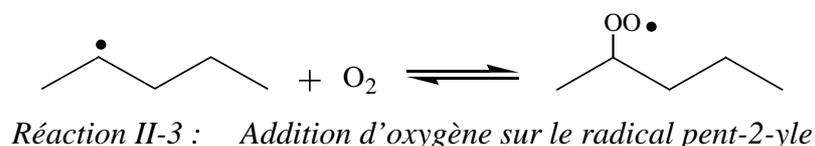
Les valeurs des constantes de vitesse utilisées dans la thèse de *B. Heyberger* (2002) étaient issues des travaux de *Chevalier et al.* (1992) pour l'arrachage des atomes d'hydrogène alkyliques et de *Stohard et Walker* (1992) pour l'arrachage des atomes d'hydrogène allyliques des alcènes. Or *Ingham et al.* (1994) ayant proposé des corrélations plus générales pour le calcul des constantes de vitesse des amorçages bimoléculaires avec O₂, notamment pour les

alcanes et les alcènes, nous avons décidé de prendre leurs corrélations comme règle de calcul des constantes de vitesse de ce processus. La méthode proposée par les auteurs est la suivante :

- Pour le facteur pré-exponentiel :
 - $A = 7,0 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ par atome d'hydrogène alkylique disponible,
 - $A = 7,0 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ par atome d'hydrogène allylique disponible.
- Les énergies d'activation des amorçages correspondent aux enthalpies de ces réactions à la température de génération et sont calculées grâce au logiciel KINGAS.

3.1.2. Addition des radicaux sur l'oxygène moléculaire

L'addition de l'oxygène moléculaire sur les radicaux alkyles et alkényles est, à basse température, le processus dont la constante de vitesse est la plus sensible sur le délai d'auto-inflammation des hydrocarbures. Il est entre autre à l'origine de la zone de coefficient négatif de température observée pour de nombreux hydrocarbures. La réaction suivante représente l'addition de O_2 dans le cas d'un radical alkylique linéaire :



Cas des radicaux alkyliques

L'étude menée par *Buda et al* (2005a) a montré que la valeur unique de la constante cinétique ($k_{\text{add}} = 2,2 \times 10^{19} \cdot \text{T}^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) utilisée jusqu'alors pour l'addition d'oxygène sur les radicaux alkyles permettait d'obtenir de bons résultats pour les délais d'auto-inflammation dans le cas d'alcanes linéaires, mais pas dans celui des alcanes branchés. Les auteurs ont donc proposé une nouvelle méthode de calcul, inspirée des travaux de *Stocker et Pilling* (1996), qui permet de prendre en compte l'environnement immédiat de l'atome de carbone portant le point radicalaire. Le calcul de la constante de vitesse d'addition de O_2 sur les radicaux est alors effectué selon la corrélation suivante :

$$k_{\text{add}} = n_p \cdot k_p + n_s \cdot k_s + n_t \cdot k_t + n_q \cdot k_q,$$

avec

n_p = nombre de groupes primaires (CH_3) liés à l'atome de carbone portant le point radicalaire,

n_s = nombre de groupes secondaires (CH_2) liés à l'atome de carbone portant le point radicalaire,

n_t = nombre de groupes tertiaires (CH) liés à l'atome de carbone portant le point radicalaire,

n_q = nombre de groupes quaternaires (C) liés à l'atome de carbone portant le point radicalaire,

$$k_p = 8,0 \times 10^{18} \text{ T}^{-2.5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$k_s = 9,0 \times 10^{18} \text{ T}^{-2.5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$k_t = 1,5 \times 10^{18} \text{ T}^{-2.5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$k_q = 1,0 \times 10^{18} \text{ T}^{-2.5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Pour un radical tertiaire, $k_{\text{add}} = k_t$ si l'atome de carbone portant le point radicalaire est lié à au moins un groupe tertiaire et $k_{\text{add}} = k_q$ s'il est lié à au moins un groupe quaternaire.

Il est intéressant de noter que les valeurs obtenues pour des radicaux alkyliques linéaires sont proches de la valeur unique utilisée précédemment, alors que celles obtenues pour les radicaux branchés de type iso-octyle sont pour la plupart très inférieures.

Cas des radicaux allyliques

Dans le cas des radicaux allyliques, le principal changement consiste en l'écriture réversible de ce processus grâce à l'introduction de nouveaux groupes de *Benson* dans THERGAS (voir paragraphe 2.1). La constante cinétique proposée par *B. Heyberger* (2002) pour ce processus était celle recommandée par *Morgan et al.* (1982) pour l'addition du radical allyle sur O_2 : $k_{\text{additionO}_2} = 1,2 \times 10^{10} \exp\left(\frac{2300}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il faut cependant remarquer que cette constante a été calculée pour un processus ne pouvant donner qu'un seul radical peroxy (réaction II-4). Or, l'addition de O_2 sur les radicaux allyliques stabilisés par résonance aboutit à la formation de deux radicaux peroxy distincts, correspondant aux deux formes limites du radical. Le choix de la constante cinétique d'addition de O_2 sur les radicaux allyliques sera donc effectué en distinguant deux cas :

1) Si les formes limites du radical allylique sont identiques, un radical peroxy unique est formé, comme dans le cas de l'addition de O_2 sur le radical allyle :

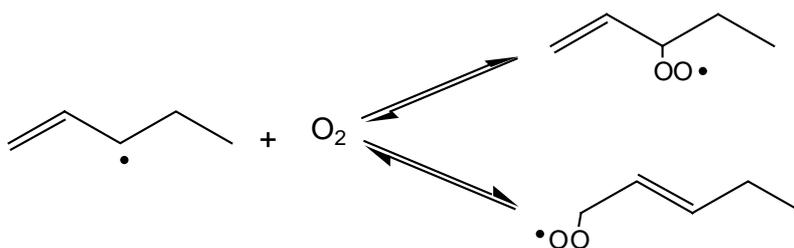


Réaction II-4 : Addition de O_2 sur le radical allyle

La constante cinétique du processus sera donc celle de *Morgan et al.* (1982) :

$$k_{\text{additionO}_2} = 1,2 \times 10^{10} \exp\left(\frac{2300}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2) Si les formes limites du radical allylique sont différentes, il y a production de deux radicaux peroxyes distincts : dans le cas du radical allylique 1-penten-3-yl, l'addition de O₂ (réaction II-5) donne naissance au radical 1-penten-3-peroxye ou au radical 2-penten-1-peroxye.



Réaction II-5 : Addition de O₂ sur le radical éthylallyle (1-penten-3-yle).

On écrira dans ce cas deux processus élémentaires différents. Si on suppose qu'il y a équiprobabilité de formation des deux radicaux peroxyes à partir du radical allylique, la constante cinétique de chaque processus sera égale à celle de *Morgan et al.* (1982) divisée par un facteur 2, soit :

$$k_{\text{additionO}_2} = 6,0 \times 10^9 \exp\left(\frac{2300}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.1.3. Isomérisations

L'isomérisation des radicaux est, après l'addition d'oxygène, le processus dont les constantes de vitesse sont les plus sensibles pour le calcul des délais d'auto-inflammation à basse température. Si la méthode d'évaluation des constantes cinétiques d'isomérisation n'a pas été modifiée dans son principe (voir annexe I), nous avons cependant considéré de configurations supplémentaires, prenant en compte l'environnement de l'atome de carbone porteur de l'atome d'hydrogène H arraché. Nous avons en particulier considéré l'effet de la présence d'une fonction hydroxyle sur cet atome.

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

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

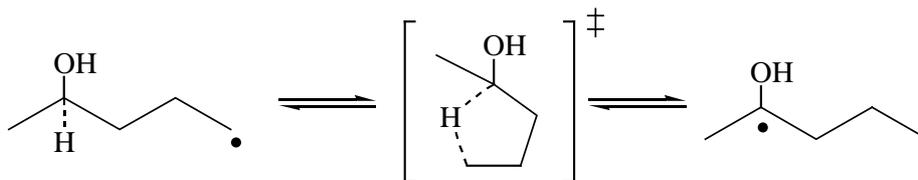
T : température en Kelvin,

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

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

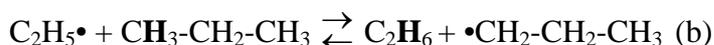
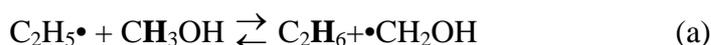
Cas de l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur un carbone lié à un atome d'oxygène

Dans le cas de la réaction II-6, l'isomérisation 1-4 du radical 4-hydroxy-pent-1-yle implique l'arrachage d'un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone lié à une fonction hydroxyle ; la présence de cette fonction amène une diminution supplémentaire de l'énergie de la liaison C-H par rapport à un atome de carbone tertiaire lié à trois atomes de carbone. Cet effet implique donc une énergie d'activation du processus plus faible.



Réaction II-6 : Processus d'isomérisation par arrachage d'un atome d'hydrogène tertiaire sur un atome de carbone porteur d'une fonction hydroxyle

Pour calculer cette diminution d'énergie d'activation nous avons procédé par analogie avec les deux processus suivants :



D'après Tsang (1987,1988) on observe à 800 K une différence d'environ 2 kcal.mol⁻¹ entre les énergies d'activation des processus (a) et (b).

Un incrément de - 2 kcal.mol⁻¹ sur l'énergie d'activation permet donc de prendre en compte la diminution de celle-ci lors de l'isomérisation d'un radical par arrachage d'un atome d'hydrogène sur un carbone lié à un atome d'oxygène. Dans le cas de la réaction II-6 on calculera l'énergie d'activation E_a selon la formule suivante :

$$E_a = E_{arr} + E_{cycle} - 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

avec E_{arr} = énergie d'arrachage par un radical alkyle d'un atome d'hydrogène alkylique lié à un atome de carbone tertiaire = 9 kcal.mol^{-1}

E_{cycle} = énergie de tension cycle pour un cycle saturé à 5 atomes = $6,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$

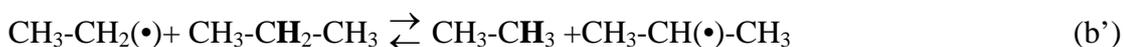
soit $E_a = 9,0 + 6,3 - 2,0 = 13,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Cas de l'arrachage d'un atome d'hydrogène par un atome de carbone radicalaire lié à un atome d'oxygène

Si la présence d'un atome d'oxygène en alpha d'un atome de carbone entraîne une diminution de l'énergie de liaison C-H, il sera, à l'inverse, plus difficile pour un atome de carbone radicalaire lié à un atome d'oxygène d'arracher un atome d'hydrogène par isomérisation. Ceci implique une augmentation de l'énergie d'activation du processus. Pour calculer l'incrément énergétique dû à la présence d'une fonction hydroxyle sur l'atome de carbone arrachant l'atome d'hydrogène lors d'une isomérisation, nous avons à nouveau procédé par analogie en examinant les processus de métathèse suivant :



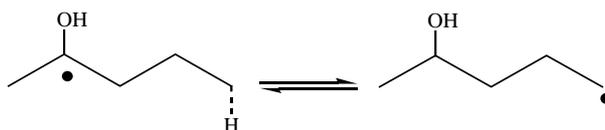
avec $\Delta H_r = 6,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$



avec $\Delta H_r = -1,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Nous avons un écart entre les enthalpies des réactions (a') et (b') d'environ 8 kcal.mol^{-1} . Or, comme nous l'avons vu précédemment, l'écart estimé entre les énergies d'activation des réactions inverses de ces deux processus est de -2 kcal.mol^{-1} . D'où un écart entre les énergies d'activation des processus directs de 6 kcal.mol^{-1} , correspondant à l'incrément qu'il faut ajouter à l'énergie d'activation de l'isomérisation d'un carbone radicalaire lié à un atome d'oxygène, par rapport à celle impliquant un atome de carbone radicalaire tertiaire lié uniquement à des atomes de carbone. Ce résultat est assez cohérent avec l'écart entre les énergies d'activation pour les processus (a'') et (b'') qui est de 7 kcal.mol^{-1} (Tsang, 1987 ; Tsang 1988).





Réaction II-7 : Processus d'isomérisation avec arrachage par un atome de carbone tertiaire porteur d'une fonction hydroxyle d'un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone primaire

Dans le cas de la réaction II-7 on calculera l'énergie d'activation E_a selon la formule suivante :

$$E_a = E_{\text{arr}} + E_{\text{cycle}} + 6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

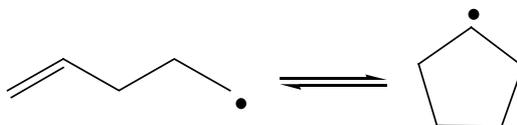
avec E_{arr} = énergie d'arrachage par un radical alkyle d'un atome d'hydrogène alkylique lié à un atome de carbone primaire = $13,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$

E_{cycle} = énergie de tension cycle pour un cycle saturé à 5 atomes = $6,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$

soit $E_a = 13,5 + 6,3 + 6,0 = 25,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$

3.1.4. Cyclisation par addition intramoléculaire

Contrairement au mécanisme d'oxydation des alcènes à chaîne carbonée courte, l'allongement de cette dernière dans le cas du 1-pentène entraîne une possibilité de cyclisation. Celle-ci consiste en une addition de l'atome de carbone portant le point radicalaire situé en bout de chaîne sur la double liaison. C'est le cas pour le radical 1-pentèn-5-yle obtenu par métathèse d'un atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone primaire de la molécule de 1-pentène et qui peut se cycliser en radical cyclopentyle (réaction II-8).



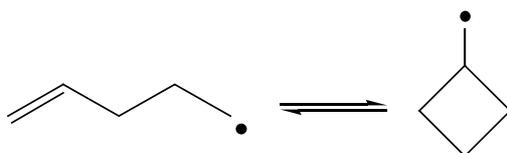
Réaction II-8 : Cyclisation du radical 1-pentèn-5-yle en radical cyclopentyle

Nous avons ajouté ces processus aux règles de génération proposées pour le mécanisme primaire d'oxydation des alcènes. Les processus directs et inverses sont écrits séparément en prenant les données cinétiques de *Gierczak et al.* (1986) :

$$\begin{aligned} A_{\text{directe}} &= 1,41 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} & E_{\text{directe}} &= 16200 \text{ cal.mol}^{-1} \\ A_{\text{inverse}} &= 2,38 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} & E_{\text{inverse}} &= 31990 \text{ cal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

L'addition de cette réaction au mécanisme et celle de l'oxydation du radical cyclopentyle avec O_2 pour former du cyclopentène permettent d'expliquer la formation de cette espèce en quantité non négligeable à basse température. Nous avons également ajouté la réaction de recombinaison du radical cyclopentyle avec le radical $HO_2\bullet$, ainsi que la décomposition en petites espèces de l'hydroperoxyde cyclique ainsi formé.

La réaction de cyclisation du radical 1-pentèn-5-yle en radical méthyl-cyclobutyle (réaction II-9) a été négligée en raison de l'importante énergie de tension de cycle engendrée par un cycle contenant quatre atomes ($26,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$), beaucoup plus forte que pour un cycle à cinq atomes ($6,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$).



Réaction II-9 : Cyclisation du radical 1-pentèn-5-yle en radical méthyl-cyclobutyle

3.1.5. Oxydation des radicaux

L'oxydation des radicaux avec arrachage par O_2 d'un atome d'hydrogène en β du point radicalaire est un processus important dans la chimie d'oxydation des hydrocarbures à basse température ($T < 1000 \text{ K}$). Le choix des données cinétiques qui y sont associées a une grande influence pour la simulation des délais d'auto-inflammation (voir chapitre III).

Si dans le cas de l'oxydation des alcanes et des alcènes à chaîne carbonée courte les valeurs des données cinétiques utilisées par EXGAS conduisent à des résultats de simulation satisfaisants, il n'en va pas de même pour les radicaux alkényles à chaîne carbonée linéaire contenant plus de 4 atomes de carbone. Les changements apportés à la génération automatique du processus d'oxydation des radicaux sont de deux ordres :

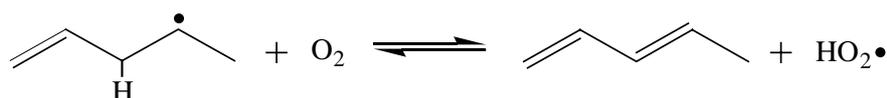
- Réévaluation de données cinétiques erronées ou incohérentes, principalement dans le cas des radicaux alkényles à chaîne longue,
- Ajout de réactions d'oxydation négligées précédemment.

3.1.5.1. Réévaluations des données cinétiques

Les modélisations réalisées pour l'oxydation des alcènes à basse température ont montrées que les valeurs précédemment utilisées pour les constantes de vitesse du processus d'oxydation par arrachage d'un atome d'hydrogène allylique en β d'un point radicalaire non vinylique et du processus d'oxydation par arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique en β d'un point radicalaire allylique étaient trop élevées. Nous avons donc été amenés à les réévaluer, les nouvelles valeurs ayant été testées et validées pour tous les modèles présentés dans le chapitre III de ce document.

3.1.5.1.1. Oxydation par arrachage d'un atome d'hydrogène allylique en β d'un point radicalaire non vinylique.

Ce processus est, à basse température, la voie de formation principale de diènes lors de l'oxydation des alcènes. La réaction II-10 représente l'application de ce processus au radical 1-pentèn-4-yle.



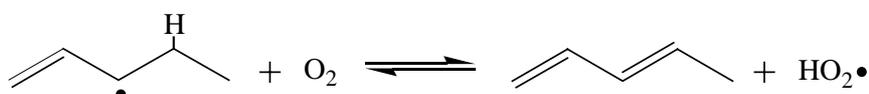
Réaction II-10 : Oxydation du radical alkylique 1-pentèn-4-yle par arrachage d'un H allylique en β d'un point radicalaire alkylique

Les données cinétiques qui étaient initialement associées à ce processus étaient corrélées à celles utilisées pour l'oxydation des radicaux alkyles analogues : le facteur pré-exponentiel était celui utilisé pour les radicaux alkyles et l'énergie d'activation avait été estimée à $2,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ par B. Heyberger (2002) pour bien reproduire la formation de 1,3-butadiène à 900 K, dans le cas de l'oxydation du 1-butène.

Nous avons maintenu la valeur de l'énergie d'activation à $2,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais nous avons modifié le calcul du facteur pré-exponentiel. En effet, par rapport à l'oxydation d'un radical alkyle, un degré de rotation interne supplémentaire est perdu lors de la formation du diène conjugué. Or, d'après la théorie de l'état de transition, le facteur pré-exponentiel dépend de l'entropie d'activation et, d'après O'Neal (Brocart *et al.*, 1983), la contribution à l'entropie d'un rotor interne est d'environ $3,5 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La perte d'un rotor supplémentaire se traduit donc par la diminution de A par un facteur 6.

3.1.5.1.2. *Oxydation par arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique en β d'un point radicalaire allylique.*

D'après *B. Heyberger* (2002), la structure de l'état de transition du processus d'oxydation d'un radical allylique avec arrachage par O_2 d'un atome d'hydrogène alkylique est proche de celle du radical alkylique analogue. Par conséquent le facteur pré-exponentiel de la constante cinétique de ce processus est le même que celui du radical alkylique. En revanche la stabilisation du point radicalaire allylique entraîne un changement dans l'énergie d'activation du processus d'oxydation. La valeur d'énergie utilisée initialement, $9920 \text{ cal.mol}^{-1}$, a été calculée par *B. Heyberger* à partir de la valeur de la constante cinétique à 753 K proposée par *Baldwin et Walker* (1981) pour la réaction II-11.



Réaction II-11 : *Oxydation du radical allylique 1-pentèn-3-yle par arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique en β du point radicalaire*

Pour calculer cette constante cinétique *Baldwin et Walker* ont mesuré expérimentalement à 753 K la valeur du rapport de concentration $\frac{[\text{pentadiène}]}{[\text{butadiène}]}$ obtenu en faisant réagir en réacteur fermé du 1-pentène et un mélange H_2+O_2 . Ils en ont déduit le rapport des constantes de vitesse $\frac{k_{11}}{k_{12}} = 0,590 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

avec k_{11} = constante de vitesse d'oxydation du radical 1-pentèn-3-yle (réaction II-11)

k_{12} = constante de vitesse de bêta-scission du radical 1-pentèn-3-yle donnant le 1,3-butadiène et le radical méthyle $CH_3\bullet$ (réaction II-12).



Réaction II-12 : *Réaction de bêta-scission du radical allylique 1-pentèn-3-yle avec élimination d'un radical $CH_3\bullet$*

Or la valeur cinétique de la constante k_{12} ($k_{12} = 3,6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ à 753 K) que les auteurs utilisent pour calculer k_{11} est issue de corrélations alors que celle proposée par *Perrin et al.* (1988) pour ce processus, $k_{12} = 1,6 \times 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{38200}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$ ($k_{12} = 1,3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ à 753 K), a été mesurée expérimentalement.

En tenant compte de la valeur expérimentale $\frac{k_{11}}{k_{12}}$ établie à 753 K par *Balwin et Walker*, en prenant pour valeur de k_2 celle utilisée dans EXGAS (*Perrin et al.*, 1988) et en considérant un facteur pré-exponentiel A identique à celui de la réaction équivalente pour les alcanes, nous avons obtenu une nouvelle valeur de l'énergie d'activation du processus d'oxydation des radicaux allyliques : $E_a = 15165 \text{ cal.mol}^{-1}$.

3.1.5.2. Ajout de nouvelles réactions d'oxydation

Dans le cas de l'oxydation des alcènes linéaires dont le squelette contient plus de 5 atomes de carbone, il est nécessaire d'écrire des processus d'oxydation négligés dans le cas du propène ou du butène. Il s'agit en particulier de processus d'oxydation de radicaux issus de l'addition de $\bullet\text{OH}$ sur la double liaison.

3.1.5.2.1. *Réaction d'oxydation par arrachage d'un atome d'hydrogène hydroxylique produisant un aldéhyde ou une cétone.*

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1.3., l'isomérisation des radicaux hydroxyalkyles est facilitée sur l'atome de carbone porteur de la fonction hydroxyle. Dans le cas des alcènes à chaîne carbonée linéaire contenant 5 atomes ou plus de carbone, il y a alors une production importante de radicaux dont le point radicalaire est situé sur l'atome de carbone portant la fonction hydroxyle. Il est alors nécessaire de considérer le processus d'oxydation avec arrachage par O_2 de l'atome d'hydrogène hydroxylique produisant un aldéhyde ou une cétone (réaction II-13).



Réaction II-13 : *Oxydation de radical 2-hydroxy-pent-2-yle par arrachage d'un atome d'hydrogène hydroxylique*

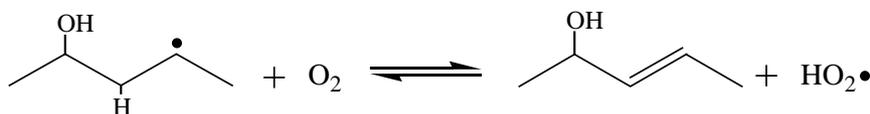
Les éthers cycliques avec fonction hydroxyle sont issus des radicaux hydroxyhydroperoxy $\bullet\text{QOHOOH}$ eux-mêmes formés par addition des radicaux hydroxy-alkyles $\bullet\text{QOH}$ sur l'oxygène suivi d'une isomérisation. Le processus d'oxydation avec arrachage par O_2 d'un atome d'hydrogène hydroxylique constitue alors un processus concurrent de la formation des éthers cycliques avec fonction hydroxyle, qui peut en partie expliquer que ces éthers ne soient pas détectés expérimentalement. En outre l'existence de ce processus a été décrite par de nombreux auteurs dans la littérature (*Sahetchian et al.*, 2001 ; *Tranter et al.*, 2001).

Les valeurs choisies pour les constantes cinétiques du processus d'oxydation sont déduites de celles proposées par *Miyoshi et al.* (1990) dans des conditions atmosphériques. Afin de rester cohérents avec les oxydations par arrachage des H alkyliques, nous avons pris en compte une énergie d'activation de 5 kcal.mol⁻¹. On obtient les valeurs suivantes :

- si l'espèce formée est une cétone, $k=7,9 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{5000}{RT}\right)$ en cm³.mol⁻¹.s⁻¹,
- si l'espèce formée est un aldéhyde, $k=7,9 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{5000}{RT}\right)$ en cm³.mol⁻¹.s⁻¹

3.1.5.2.2. Réactions d'oxydation des radicaux •QOH produisant un alcool insaturé.

Dans le modèle proposé par *B. Heyberger* (2002) pour l'oxydation du propène à basse température, les réactions d'oxydation des radicaux issus de l'addition de •OH sur la double liaison et de leurs isomères ont été omises. Ce choix est justifié pour cette molécule dans le domaine de température étudié (580 et 740 K), car les réactions d'oxydation des radicaux •QOH ne mettent en jeu que des atomes d'hydrogène alkyliques primaires ou tertiaires et représentent donc des flux très minoritaires par rapport à l'addition des radicaux •QOH sur l'oxygène. Il est en revanche nécessaire d'intégrer ces processus d'oxydation pour les alcènes contenant plus de 5 atomes de carbone (réaction II-14).



Réaction II-14 : Oxydation de radical 2-hydroxy-pent-4-yle avec arrachage par O₂ d'un atome d'hydrogène alkylique

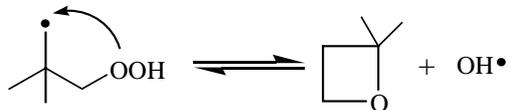
Il faut donc tenir compte de ces processus d'oxydation qui sont des voies concurrentes des réactions menant à la formation d'agents de branchement dégénérés. Les constantes de vitesse d'oxydation des radicaux hydroxyalkyles avec arrachage par O₂ des H alkyliques sont identiques à celles des radicaux alkyles.

3.1.6. Décomposition des radicaux •QOOH en éther cyclique

Comme les réactions d'oxydation, la formation d'éthers cycliques est en concurrence directe avec la seconde addition d'oxygène, qui mène aux agents de branchement dégénérés. Les constantes de vitesse de ces processus sont par conséquent des paramètres sensibles pour la réactivité globale. Néanmoins la seule mesure expérimentale disponible est celle obtenue

par Baldwin *et al.* (1986) pour la formation du 2,2-diméthyl-oxétane (réaction II-15) :

$$k = 2,0 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{15500}{RT}\right) \text{ s}^{-1}.$$



Réaction II-15 : Décomposition en éther cyclique du radical
2,2-diméthyl-5-hydroperoxy-prop-1-yle

Cet éther cyclique est un produit primaire de l'oxydation du neopentane. Les paramètres utilisés pour les autres cycles sont donc fondés sur des estimations.

Les valeurs de décomposition des radicaux en éthers cycliques saturés utilisées pour les simulations de ce mémoire sont issues des travaux de Bounaceur *et al.* (2002) sur l'oxydation des alcanes. Celles pour la décomposition en éthers cycliques insaturés sont déduites des alcanes en utilisant les corrélations proposées par B. Heyberger (2002) dans sa thèse. Elles sont résumées dans le tableau II-4.

Rappel du calcul des données cinétiques de décomposition en éthers cycliques insaturés

Les radicaux hydroperoxyalkyles $\bullet\text{QOOH}$ et dihydroperoxyalkyles $\bullet\text{U}(\text{OOH})_2$ insaturés peuvent se décomposer en trois types d'éthers insaturés : des éthers cycliques contenant une insaturation, des éthers cycliques avec une insaturation conjuguée au cycle ou des éthers cycliques saturés avec chaîne latérale insaturée.

Si l'insaturation de l'éther formé n'est ni contenue dans le cycle ni conjuguée à celui-ci, la valeur du facteur pré-exponentiel est identique à celle de l'éther cyclique saturé correspondant. Si l'insaturation est conjuguée au cycle ou est contenue par celui-ci, il y aura un degré de liberté rotationnel en moins par rapport à la variation du nombre de rotations internes pour un radical saturé. Le calcul du facteur pré-exponentiel se fera alors selon la formule établie par B. Heyberger (2002) :

$$\text{Log } A_{\text{cycle insaturé}} = 0,76 + \text{Log } A_{\text{cycle saturé}}$$

Tableau II-4 : Données cinétiques de décomposition des radicaux •QOOH en éthers cycliques

Nature des éthers cycliques formés	Nombre d'atomes dans le cycle	A en s ⁻¹	E en cal.mol ⁻¹
Ethers cycliques saturés (Bounaceur et al., 2002)	3	3,0.10 ¹¹	16500
	4	2,5.10 ¹⁰	15250
	5	2,1.10 ⁹	6500
	6	1,5.10 ⁸	1800
Ethers cycliques insaturés ou à double liaison conjuguée	4	1,4.10 ¹¹	18850
	5	1,2.10 ¹⁰	6100
	6	8,6.10 ⁸	3200
Ethers cycliques saturés avec chaîne latérale insaturée	4	2,5.10 ¹⁰	18850
	5	2,1.10 ⁹	6100
	6	1,5.10 ⁸	3200

Le calcul de l'énergie d'activation de la réaction dépend également de la position de la double liaison sur l'éther cyclique formé :

- Si la double liaison est incluse dans le cycle ou est conjuguée à lui, il faut introduire une modification de la tension de cycle par rapport aux valeurs choisies pour les éthers cycliques saturés (tableau II-5).
- Si la double liaison est située sur la chaîne latérale et est non conjuguée, on prend les valeurs des éthers cycliques saturés.

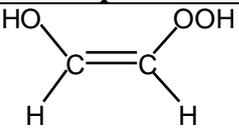
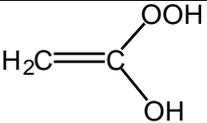
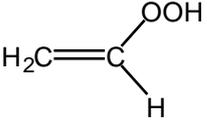
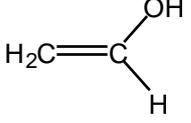
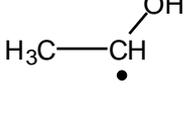
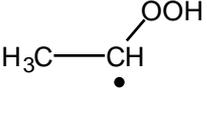
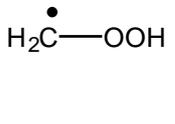
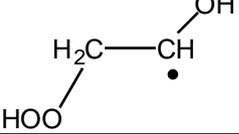
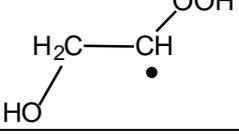
Tableau II-5 : Différence d'énergie d'activation entre la formation d'un cycloalcane et du cycloalcène correspondant (Heyberger, 2002)

Nombre d'atomes de carbone dans le cycle	Tension de cycle du cycloalcane cal.mol ⁻¹	Tension de cycle du cycloalcène cal.mol ⁻¹	Différence d'énergie d'activation cal.mol ⁻¹
4	26200	29800	3600
5	6300	5900	-400
6	0	1400	1400

3.1.7. Bêta-scission

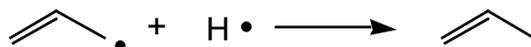
Dans la précédente version d'EXGAS, les réactions de β -scission donnant naissance à des espèces en C₀-C₂ non comprises dans la base n'étaient pas générées. Afin de remédier à ce problème, une liste des radicaux et molécules manquants a été établie. Ces espèces étant instables, nous écrivons directement leurs produits de décomposition dans les réactions auxquelles elles sont formés. Ces produits de décomposition sont résumés dans le tableau II-6.

Tableau II-6 : Règles de décomposition des espèces en C₀-C₂ non incluses dans la base

Espèces	Produits de décomposition
	OH• + HCHO + •CHO
	OH• + CO ₂ + CH ₃ •
	OH• + •CH ₂ CHO
	CH ₃ CHO
	H• + CH ₃ CHO
	OH• + CH ₃ CHO
	OH• + HCHO
	HO ₂ • + CH ₃ CHO
	OH• + 2×HCHO

3.1.8. Recombinaisons

Selon l'algorithme de génération de mécanisme d'EXGAS, les données cinétiques des réactions de recombinaison sont calculées par le logiciel KINGAS à partir de la théorie des collisions modifiée. Si pour la majorité des petits radicaux les données cinétiques de la littérature sont proches de celles calculées par KINGAS, elles sont plus fortes d'un facteur 10 dans le cas des atomes H• (réaction II-16).



Réaction II-16 : Réaction de recombinaison du radical allyle avec le radical H•

Les simulations effectuées à haute température (conditions où la concentration en atomes H• est la plus élevée) ont permis d'observer un bon accord avec les résultats expérimentaux en prenant pour les constantes de vitesse des recombinaisons impliquant les radicaux H• les valeurs proposées par *Allara et Shaw* (1980). Nous avons donc choisi de remplacer la valeur de KINGAS par $k_{\text{comb.H}\cdot} = 1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.2. Mécanisme secondaire

3.2.1. Décomposition des hydroperoxydes

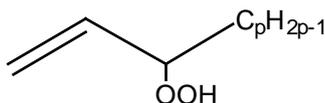
Les hydroperoxydes (hydroperoxydes cycloéthers ou cétohydroperoxydes) sont des agents de branchement dégénérés, qui se décomposent facilement par rupture de la liaison O-OH. Cela provoque une augmentation de la concentration en radicaux •OH, qui assurent la propagation de la réaction. La réactivité des hydrocarbures (en particulier celle des alcanes et des alcènes) est donc directement liée à la quantité d'hydroperoxydes formés.

La vitesse de décomposition de ces espèces est, par conséquent, un paramètre sensible pour la détermination du délai d'auto-inflammation des hydrocarbures. Sa valeur était jusqu'à présent obtenue à partir d'une estimation de *Benson* (1976). Les nouvelles valeurs retenues sont issues de *Sahetchian et al.* (1992) :

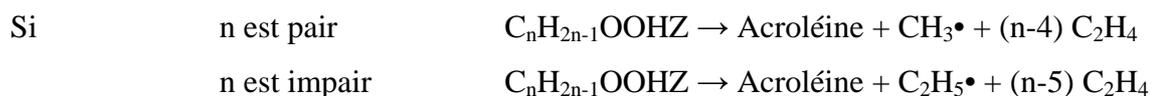
$$k = 1,5 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{43000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}, \text{ si le réactif initial est un alcane ou un alcène linéaire}$$

Décomposition particulière de certains hydroperoxydes issus de l'oxydation des 1-alcènes

Selon la règle de décomposition des espèces primaires dans le mécanisme secondaire, les produits de cette décomposition ne doivent être que des espèces contenues dans la base C₀-C₂. Cependant, au cours des études menées sur l'oxydation à basse température des 1-alcènes, il est apparu que l'acroléine, classée dans la liste des principaux polluants automobile, était majoritairement formée par décomposition des hydroperoxydes de formule suivante :



La formule globalisée de cette espèce dans la nomenclature EXGAS est alors C_nH_{2n-1}OOHZ. En conséquence il a été établi que si parmi les réactifs consommés dans le mécanisme primaire étaient présents des 1-alcènes du type C_nH_{2n}, l'hydroperoxyde de formule globalisée C_nH_{2n-1}OOHZ formé dans le mécanisme primaire serait automatiquement décomposé comme suit :



Il est à noter que cette nouvelle règle de décomposition ne prend en compte que la formation de l'acroléine à partir des hydroperoxydes ; les analyses des flux de consommation des réactifs effectuées lors des modélisations présentées au chapitre III laissent supposer que d'autres produits dosés expérimentalement en quantité importante, peuvent être issus de la décomposition de ces mêmes hydroperoxydes.

3.2.2. Décomposition des éthers cycliques insaturés

Dans le mécanisme secondaire, la dégradation des éthers cycliques suit des voies de décomposition légèrement différentes de celles des autres types de produits primaires. Alors qu'en majorité ils sont décomposés selon des processus globalisés du type métathèse/décomposition en espèces de la base C₀-C₂, les éthers cycliques sont, eux, dégradés par métathèse avec formation de radicaux globalisés intermédiaires du type •R(O@n). Ces radicaux intermédiaires sont soit directement décomposés par bêta-scission en espèces de la base C₀-C₂, soit s'additionnent sur l'oxygène pour former d'autres radicaux globalisés intermédiaires du type R(O@n)OO• qui, par isomérisation puis seconde addition d'oxygène, forment des agents de branchements. Au cours de son travail de thèse P.A. Glaude (1999) a montré qu'à basse température l'ajout de cette voie d'addition d'oxygène avec formation

d'agent de branchement était nécessaire pour reproduire la réactivité globale dans le milieu réactionnel lors de l'oxydation des alcanes. Lors de son étude sur l'oxydation à basse température des petits alcènes, *B. Heyberger* (2002) avait également tenu compte de cette voie de décomposition avec addition d'oxygène et formation d'agents de branchement dégénérés pour les éthers cycliques saturés avec fonction OH mais l'avait négligée pour les éthers cycliques insaturés. Si cette hypothèse est vérifiée pour les petits alcènes qui forment majoritairement des éthers cycliques avec 3 atomes dans le cycle, il n'en est de même pour les alcènes à chaîne carbonée plus longue dont l'oxydation aboutit à la formation d'une plus grande quantité d'éthers insaturés comportant 5 à 6 atomes dans le cycle. Nous avons donc ajouté la voie de décomposition de ces espèces avec deux additions d'oxygène. Si nous n'avons pas changé les valeurs des isomérisations intermédiaires, nous avons pris pour les additions d'oxygène les expressions des constantes de vitesse recommandées par *Morgan et al.* (1982), en supposant que le radical intermédiaire $\bullet\text{R}(\text{O}@n)\text{Z}$ était stabilisé par résonance :



Le choix des règles de décomposition des éthers cycliques insaturés est résumé dans le tableau II-7.

Tableau II-7 : Règles génériques de consommation des éthers cycliques insaturés

Réaction	Formule	Produits		Constante de vitesse
R(O@3)Z + •R'	C _n H _{2n-2} O	n pair	•C ₂ H ₃ + R'H + CH ₂ CO + x C ₂ H ₄	4 H allyliques secondaires
		n impair	•C ₃ H ₅ + R'H + CH ₂ CO + x C ₂ H ₄	
		n impair	•OH + •CHO + CO ₂ + x C ₂ H ₄ + CH ₃ CHO	
R(O@n)Z + •R'	C _n H _{2n-2} O	n > 3	•R(O@n)Z + R'H	4 H allyliques secondaires
•R(O@n)Z	C _n H _{2n-3} O	n pair	•CH ₃ + CO + C ₂ H ₂ + x C ₂ H ₄	k = 5,0 × 10 ¹³ exp(-24800/RT)
		n impair	•CHO + C ₂ H ₂ + x C ₂ H ₄	
•R(O@n) + O ₂	C _n H _{2n-3} O	R(O@n)OO•Z		k = 1,2 × 10 ¹⁰ exp(-2300/RT)
R(O@n)OO•Z	C _n H _{2n-3} O ₃	•R(O@n)Z + O ₂		k = 1,6 × 10 ¹⁰ exp(-12740/RT)
R(O@n)OO•Z	C _n H _{2n-1} O ₃	•R(O@n)OOHZ		k = 8,0 × 10 ¹³ exp(-25500/RT)
•R(O@n)OOHZ + O ₂	C _n H _{2n-1} O ₃	R(O@n)(OOH)OO•Z		k = 1,2 × 10 ¹⁰ exp(-2300/RT)
R(O@n)(OOH)OO•Z	C _n H _{2n-1} O ₅	•R(O@n)OOHZ + O ₂		k = 1,6 × 10 ¹⁰ exp(-12740/RT)
R(O@n)(OOH)OO•Z	C _n H _{2n-1} O ₅	•OH + R(O@n)(CO)(OOH)Z		k = 1,0 × 10 ⁹ exp(-7500/RT)
R(O@n)(CO)(OOH)Z	C _n H _{2n-2} O ₄	n pair	•CHO + •OH + CO ₂ + x C ₂ H ₄	k = 1,5 × 10 ¹⁶ exp(-43000/RT)
		n impair	•CH ₂ CHO + •OH + CO ₂ + x C ₂ H ₄	

Les données cinétiques sont exprimées dans le système d'unités cm³, mol, s, cal, K.

•R' est •H, •O•, •OH, HO₂•, •CH₃, ou •C₂H₅. R'H est H₂, •OH, H₂O, H₂O₂, CH₄ ou C₂H₆.

3.3. Base C₀-C₆

Lors des simulations effectuées pour l'oxydation des alcènes à haute température, il est apparu que les règles de décomposition de certains produits primaires dans le mécanisme secondaire étaient trop générales pour reproduire les délais d'auto-inflammation expérimentaux. Ainsi la formation en grande quantité de propène et de 1-butène, dans le cas de molécules linéaires insaturées, et celle d'iso-butène, dans celui de réactifs branchés, nécessitent de tenir compte de la réactivité particulière de ces produits de décomposition. Ainsi les radicaux allyliques, issus de la décomposition de ces petits alcènes par métathèse, ont une vitesse de réaction plus faible qui n'est pas prise en compte par la règle globalisée.

Un sous-mécanisme de décomposition de l'iso-butène a également été ajouté dans la base C₀-C₆ (Tableau II-8). De plus les réactions de recombinaison des radicaux allyliques •C₃H₅, •C₄H₇ et •iC₄H₇ entre eux et celles avec les radicaux CH₃• et H• n'étaient pas écrites.

Tableau II-8 : Sous-mécanismes de décomposition du propène, du 1-butène et de l'iso-butène inclus dans la base C₀-C₆

Réactions	A	b	Ea
Réactions du propène			
$C_3H_6 + O_2 \leftrightarrow \bullet aC_3H_5 + HO_2\bullet$	1,90E+12	0,0	39000,0
$\bullet C_2H_3 + CH_3\bullet \leftrightarrow C_3H_6$	2,50E+13	0,0	0,0
$C_2H_4 + sCH_2 \leftrightarrow C_3H_6$	9,60E+13	0,0	0,0
$C_2H_4 + tCH_2 \leftrightarrow C_3H_6$	3,20E+12	0,0	5100,0
$\bullet aC_3H_5 + H\bullet \leftrightarrow C_3H_6$	2,00E+13	0,0	0,0
$C_3H_6 + H\bullet \leftrightarrow \bullet sC_3H_5 + H_2$	4,60E+05	2,5	9800,0
$C_3H_6 + H\bullet \leftrightarrow \bullet tC_3H_5 + H_2$	8,00E+05	2,5	12300,0
$C_3H_6 + H\bullet \leftrightarrow \bullet aC_3H_5 + H_2$	1,70E+05	2,5	2500,0
$C_3H_6 + OH\bullet \leftrightarrow \bullet aC_3H_5 + H_2O$	3,10E+06	2,0	-300,0
$C_3H_6 + OH\bullet \leftrightarrow \bullet sC_3H_5 + H_2O$	1,10E+06	2,0	1450,0
$C_3H_6 + OH\bullet \leftrightarrow \bullet tC_3H_5 + H_2O$	2,10E+06	2,0	2800,0
$C_2H_5\bullet + SCH_2 \leftrightarrow C_3H_6 + H\bullet$	9,00E+12	0,0	0,0
$C_2H_6 + CH \leftrightarrow C_3H_6 + H\bullet$	1,10E+14	0,0	-300,0
$C_2H_4 + CH_3\bullet \leftrightarrow C_3H_6 + H\bullet$	6,60E+11	0,0	15900,0
$C_3H_6 + OH\bullet \leftrightarrow HCHO + C_2H_5\bullet$	2,90E+12	0,0	-900,0
$C_3H_6 + CH_3\bullet \leftrightarrow \bullet aC_3H_5 + CH_4$	2,20E+00	3,5	5700,0
$C_3H_6 + CH_3\bullet \leftrightarrow \bullet sC_3H_5 + CH_4$	8,40E-01	3,5	11700,0
$C_3H_6 + CH_3\bullet \leftrightarrow \bullet tC_3H_5 + CH_4$	1,30E+00	3,5	12900,0
$C_3H_6 + C_2H_5\bullet \leftrightarrow \bullet aC_3H_5 + C_2H_6$	2,20E+00	3,5	6600,0
$C_3H_6 + \bullet O \leftrightarrow H\bullet + CH_3\bullet + CH_2CO$	3,60E+06	2,1	-800,0
$C_3H_6 + \bullet O \leftrightarrow \bullet aC_3H_5 + OH\bullet$	1,70E+11	0,7	5900,0
Réactions du radical allyle ($\bullet aC_3H_5$)			
$\bullet sC_3H_5 \leftrightarrow \bullet aC_3H_5$	5,00E+13	0,0	37000,0
$\bullet tC_3H_5 \leftrightarrow \bullet aC_3H_5$	2,00E+13	0,0	47000,0
$aC_3H_4 + H\bullet \leftrightarrow \bullet aC_3H_5$	4,00E+12	0,0	2700,0
$aC_3H_4 + H\bullet \leftrightarrow \bullet tC_3H_5$	8,50E+13	0,0	2000,0
$\bullet aC_3H_5 + CH_3\bullet \leftrightarrow aC_3H_4 + CH_4$	3,00E+12	-0,3	-100,0
$\bullet aC_3H_5 + CH_3\bullet \leftrightarrow 1-C_4H_8$	1,00E+14	-0,3	-100,0
$\bullet aC_3H_5 + C_2H_3\bullet \leftrightarrow aC_3H_4 + C_2H_4$	2,40E+12	0,0	0,0
$\bullet aC_3H_5 + C_2H_5\bullet \leftrightarrow aC_3H_4 + C_2H_6$	9,60E+11	0,0	-100,0
$\bullet aC_3H_5 + \bullet O \leftrightarrow C_2H_3\bullet + HCHO$	1,80E+14	0,0	0,0
$\bullet aC_3H_5 + O_2 \leftrightarrow aC_3H_4 + HO_2\bullet$	5,00E+15	-1,4	22400,0
$\bullet aC_3H_5 + O_2 \leftrightarrow C_3H_5OO\bullet$	1,20E+10	0,0	-2300,0
$C_3H_5OO\bullet \rightarrow \bullet CH_2CHO + HCHO$	1,70E+09	1,0	26400,0
$\bullet aC_3H_5 + OH\bullet \leftrightarrow HCHO + C_2H_4$	1,50E+13	0,0	0,0
$\bullet aC_3H_5 + HO_2\bullet \rightarrow \text{Acroléine} + H\bullet + OH\bullet$	1,00E+15	-0,8	0,0
$\bullet aC_3H_5 + C_3H_3 \leftrightarrow C_6H_6\# + 2H\bullet$	5,60E+20	-2,5	1700,0
$\bullet aC_3H_5 + \bullet aC_3H_5 \leftrightarrow aC_3H_4 + C_3H_6$	8,40E+10	0,0	-300,0
$\bullet aC_3H_5 + \bullet aC_3H_5 \leftrightarrow C_6H_{10}$	1,20E+13	0,0	0,0
$\bullet aC_3H_5 + C_2H_2 \rightarrow C_5H_6\# + H\bullet$	2,90E+32	-5,8	25700,0
$CH_3\bullet + C_2H_2 \leftrightarrow \bullet sC_3H_5$	6,00E+11	0,0	7700,0
$\bullet sC_3H_5 + H\bullet \leftrightarrow C_3H_6$	1,00E+14	0,0	0,0
$\bullet tC_3H_5 + H\bullet \leftrightarrow C_3H_6$	1,00E+14	0,0	0,0

$\bullet tC_3H_5 + H \bullet \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2$	3,30E+12	0,0	0,0
$\bullet tC_3H_5 + CH_3 \bullet \leftrightarrow aC_3H_4 + CH_4$	1,00E+11	0,0	0,0
$\bullet tC_3H_5 + C_2H_3 \bullet \leftrightarrow aC_3H_4 + C_2H_4$	1,00E+12	0,0	0,0
$\bullet tC_3H_5 + C_2H_5 \bullet \leftrightarrow aC_3H_4 + C_2H_6$	1,00E+12	0,0	0,0
$\bullet tC_3H_5 + O \bullet \leftrightarrow CH_2CO + CH_3 \bullet$	1,80E+14	0,0	0,0
$\bullet tC_3H_5 + O_2 \leftrightarrow CH_3 \bullet + CO + HCHO$	4,30E+12	0,0	0,0
$\bullet aC_3H_5 + HO_2 \bullet \rightarrow C_3H_6 + O_2$	2,50E+10	1,0	3500,0
$C_3H_6 + HO_2 \bullet \leftrightarrow \bullet aC_3H_5 + H_2O_2$	9,60E+03	2,6	13900,0
$C_3H_6 + CH_3 \bullet \leftrightarrow \bullet nC_4H_9 - 2$	1,70E+11	0,0	7400,0
$\bullet nC_4H_9 - 2 + O_2 \rightarrow 1-C_4H_8 + HO_2 \bullet$	1,60E+12	0,0	5000,0
$\bullet nC_4H_9 - 2 + H \bullet \rightarrow C_4H_{10}$	1,00E+14	0,0	0,0
$\bullet nC_4H_9 - 2 \rightarrow H \bullet + 1-C_4H_8$	3,00E+13	0,0	39000,0
$\bullet nC_4H_9 - 2 \rightarrow H \bullet + 1-C_4H_8$	2,00E+13	0,0	38000,0
$\bullet nC_3H_7 \leftrightarrow CH_3 \bullet + C_2H_4$	2,00E+13	0,0	31000,0
$\bullet nC_3H_7 \leftrightarrow H \bullet + C_3H_6$	3,00E+13	0,0	38000,0
$\bullet iC_3H_7 \leftrightarrow H \bullet + C_3H_6$	6,00E+13	0,0	39000,0
$\bullet nC_3H_7 \leftrightarrow \bullet iC_3H_7$	1,96E+10	1,0	38600,0
$\bullet nC_3H_7 + O_2 \leftrightarrow HO_2 \bullet + C_3H_6$	1,60E+12	0,0	5000,0
$\bullet iC_3H_7 + O_2 \leftrightarrow HO_2 \bullet + C_3H_6$	1,40E+12	0,0	5000,0

Réaction du 1-butène (1-C₄H₈)

$1-C_4H_8 + H \bullet \leftrightarrow \bullet aC_4H_7 + H_2$	5,40E+04	2,5	-1900,0
$1-C_4H_8 + \bullet OH \leftrightarrow \bullet aC_4H_7 + H_2O$	3,00E+06	2,0	-1520,0
$1-C_4H_8 + CH_3 \bullet \leftrightarrow \bullet aC_4H_7 + CH_4$	1,00E+11	0,0	7300,0
$1-C_4H_8 + \bullet O \bullet \leftrightarrow \bullet aC_4H_7 + OH \bullet$	8,80E+10	0,7	3250,0
$1-C_4H_8 + H \bullet \leftrightarrow C_2H_4 + C_2H_5 \bullet$	1,32E+13	0,0	1560,0
$1-C_4H_8 + H \bullet \leftrightarrow CH_3 \bullet + C_3H_6$	1,32E+13	0,0	3260,0
$1-C_4H_8 + \bullet OH \leftrightarrow HCHO + CH_3 \bullet + C_2H_4$	1,40E+12	0,0	-1000,0
$1-C_4H_8 + \bullet OH \leftrightarrow CH_3 \bullet + C_2H_5CHO$	1,40E+12	0,0	-1000,0
$1-C_4H_8 + \bullet O \bullet \rightarrow CH_3C \bullet(O) + C_2H_5 \bullet$	6,00E+04	2,6	-1100,0
$1-C_4H_8 + \bullet O \bullet \rightarrow \bullet CHO + nC_3H_7$	6,00E+04	2,6	-1100,0
$1-C_4H_8 + \bullet O \bullet \rightarrow HCHO + C_3H_6$	6,00E+04	2,6	-1100,0
$\bullet C_4H_7 - 2 + H \bullet \leftrightarrow 1-C_4H_8$	1,00E+14	0,0	0,0
$\bullet C_4H_7 - 2 + HO_2 \bullet \leftrightarrow \bullet OH + CH_2CO + C_2H_5 \bullet$	1,00E+15	-0,8	0,0
$\bullet C_4H_7 - 2 + O_2 \rightarrow HCHO + CO + C_2H_5 \bullet$	4,60E+16	-1,4	1010,0
$\bullet aC_4H_7 + H \bullet \leftrightarrow 1-C_4H_8$	1,00E+14	0,0	0,0
$\bullet aC_4H_7 + HO_2 \bullet \leftrightarrow \bullet OH + \text{Acroléine}$	1,00E+15	-0,8	0,0
$\bullet aC_4H_7 + CH_3 \bullet \rightarrow C_5H_{10}$	2,00E+13	0,0	0,0

Réactions de l'isobutène (iC₄H₈)

$iC_4H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_{12}$	3,20E+03	2,2	34100,0
$iC_4H_8 + C_3H_6 \rightarrow C_7H_{14}$	1,30E+02	2,5	36700,0
$iC_4H_8 + C_3H_6 \rightarrow C_7H_{14}$	1,70E+03	2,1	36000,0
$iC_4H_8 + H \bullet \leftrightarrow \bullet tC_4H_9$	1,30E+13	0,0	1560,0
$iC_4H_8 + H \bullet \leftrightarrow \bullet iC_4H_9$	1,20E+11	0,7	3000,0
$iC_4H_8 + CH_3 \bullet \leftrightarrow \text{neo}C_5H_{11} \bullet$	1,60E+11	0,0	4970,0
$iC_4H_8 + CH_3 \bullet \leftrightarrow \bullet C_5H_{11} - 2$	1,70E+11	0,0	7400,0
$iC_4H_8 + \bullet O \bullet \leftrightarrow 2CH_3 \bullet + CH_2CO$	6,00E+04	2,6	-1130,0
$iC_4H_8 + \bullet O \bullet \leftrightarrow \bullet CHO + \bullet iC_3H_7$	6,00E+04	2,6	-1130,0
$iC_4H_8 + \bullet O \bullet \leftrightarrow HCHO + C_3H_6$	6,00E+04	2,6	-1130,0

$iC_4H_8 + \bullet OH \leftrightarrow CH_3\bullet + C_2H_6CO$	1,40E+12	0,0	-1040,0
$iC_4H_8 + \bullet OH \leftrightarrow \bullet iC_3H_7 + HCHO$	1,40E+12	0,0	-1040,0
$iC_4H_8 + HO_2\bullet \rightarrow \bullet OH + C_4H_8O\#3$	8,00E+11	0,0	12860,0
$iC_4H_8 + H\bullet \rightarrow \bullet iC_4H_7 + H_2$	3,50E+05	2,5	2510,0
$iC_4H_8 + \bullet OH \rightarrow \bullet iC_4H_7 + H_2O$	6,00E+06	2,0	-298,0
$iC_4H_8 + \bullet O \rightarrow \bullet iC_4H_7 + \bullet OH$	3,50E+11	0,7	5900,0
$iC_4H_8 + CH_3\bullet \rightarrow \bullet iC_4H_7 + CH_4$	4,40E+00	3,5	5670,0
$\bullet tC_3H_5 + CH_3\bullet \leftrightarrow iC_4H_8$	4,30E+12	0,0	0,0
$\bullet iC_4H_7 + H\bullet \leftrightarrow iC_4H_8$	1,00E+14	0,0	0,0

Réactions du radical iso-butène allyle ($\bullet iC_4H_7$)

$\bullet iC_4H_7 + HO_2\bullet \leftrightarrow \bullet OH + HCHO + \bullet tC_3H_5$	1,00E+15	-0,8	0,0
$\bullet iC_4H_7 + CH_3\bullet \rightarrow C_5H_{10}$	1,00E+14	-0,3	-100,0
$\bullet C_5H_{11-2} \rightarrow H\bullet + C_5H_{10}$	6,00E+13	0,0	39000,0
$\bullet C_5H_{11-2} \rightarrow H\bullet + C_5H_{10}$	3,00E+13	0,0	38000,0
$\bullet C_5H_{11-2} + O_2 \rightarrow HO_2\bullet + C_5H_{10}$	1,60E+12	0,0	5000,0
$\bullet C_5H_{11-2} + O_2 \rightarrow HO_2\bullet + C_5H_{10}$	1,40E+12	0,0	5000,0

Terminaison entre radicaux allyliques

$\bullet iC_4H_7 + \bullet aC_3H_5 \rightarrow C_7H_{12}$	1,00E+13	0,0	0,0
$\bullet aC_4H_7 + \bullet aC_3H_5 \rightarrow C_7H_{12}$	1,00E+13	0,0	0,0
$\bullet aC_4H_7 + \bullet iC_4H_7 \rightarrow C_8H_{14}$	2,00E+13	0,0	0,0

Les données cinétiques sont exprimées dans le système d'unités cm^3 , mol, s, cal, K.

CHAPITRE III

VALIDATION ET ANALYSE DES MODELES CINETIQUES

La validation des modèles cinétiques générés automatiquement à l'aide du générateur EXGAS consiste à reproduire par simulations numériques des résultats expérimentaux obtenus pour différents hydrocarbures dans des conditions opératoires variées. La qualité et la robustesse des modèles peuvent être estimées en fonction de leur capacité à rendre compte des phénomènes observés expérimentalement, dans un large domaine de température, de pression et de richesse. Par la suite, l'analyse des mécanismes permet de comprendre les causes des différences de réactivité entre les espèces chimiques et d'en déduire des relations entre la structure chimique d'une espèce et son comportement.

Les modélisations présentées dans ce mémoire concernent l'oxydation des espèces suivantes :

Alcane	- Iso-octane
Alcènes	- Propène
	- 1-Butène
	- 1-Pentène
	- 1-Hexène
Mélanges binaires	- 1-Hexène / Iso-octane
	- 1-Hexène / Toluène
	- Toluène / Iso-octane
Mélanges ternaires	- 1-Hexène / Iso-octane/ Toluène

Les modèles proposés pour l'oxydation de ces espèces ont été pour la plupart validés à partir de données expérimentales obtenues en machine à compression rapide au laboratoire de Physico-Chimie des processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'université de Lille et en tube à onde de choc au Laboratoire de Chimie des Systèmes Réactifs (LCSR) du CNRS+ d'Orléans. Ces deux sources de résultats expérimentaux permettent de couvrir un large domaine de température (600-1800 K) et de pression (200-1500 kPa). Les expériences menées en machine à compression rapide permettent d'établir des profils expérimentaux de concentration des espèces.

Les modèles cinétiques utilisés ont été générés à l'aide du logiciel EXGAS en suivant la procédure décrite au paragraphe 1. La simulation numérique des réacteurs chimiques s'appuie sur l'utilisation de la bibliothèque de programmes CHEMKIN II présentée au paragraphe 2.

Les figures et les tableaux qui illustrent ces validations ainsi que les tables de valeurs numériques sont regroupées dans le Tome II de la thèse. Pour toutes les figures décrites dans ce chapitre, les symboles représentent les points expérimentaux et les courbes les résultats des simulations.

1. Procédure de génération des modèles cinétiques à l'aide du logiciel EXGAS

Le logiciel EXGAS propose à l'utilisateur, lors de la génération d'un modèle cinétique, toutes les réactions génériques décrites en Annexe I. En fonction de la nature des réactifs et des conditions expérimentales, celui-ci pourra activer ou non les différentes réactions proposées.

1.1. Ecriture des réactifs

Les réactifs sont entrés en utilisant une notation semi-développée. Ils sont séparés les uns des autres par une virgule, le dernier réactif étant suivi d'un point-virgule. Par exemple, le mélange iso-octane, 1-hexène, oxygène sera entré de la manière suivante :

ch(/ch3)2/ch2/c(/ch3)3,ch2//ch/ch2/ch2/ch2/ch3,o//o;

1.2. Génération du mécanisme primaire

Les questions posées à l'utilisateur sont décrites ci-dessous. Entre parenthèses figurent les références aux paragraphes de l'Annexe I qui traitent des différentes réactions génériques.

Maximum number of atoms in free radicals : Cette question permet de limiter la taille des radicaux considérés notamment lors des additions de radicaux sur une double liaison.

Temperature : La température est un paramètre qui doit être spécifié pour traiter les réactions d'amorçage unimoléculaire et de terminaison dont les constantes de vitesse sont calculées par le logiciel KINGAS à une température donnée.

Primary reactions activated ?

Molecular decomposition ? (A-I-22) Ces réactions sont activées dans le cas des éthers et des alcènes. Elles incluent la réaction rétro-ène qui est une des voies principales de décomposition des alcènes à haute température.

Unimolecular initiation ? (A-I-1) Les amorçages unimoléculaires sont typiquement des réactions de haute température. Les radicaux qui en sont uniquement issus ne réagissent donc que par bêta-scission. Ce processus pourra être négligé devant l'amorçage bimoléculaire avec l'oxygène aux très basses températures (<600 K)

Bimolecular initiation ? (A-I-3) Les amorçages bimoléculaires avec l'oxygène sont générés quelle que soit la température considérée.

Between two ZH molecules, do you want abstraction of an allylic H ?

Il est possible de générer la formation de radicaux allyliques par amorçage bimoléculaire entre deux alcènes. Ces réactions sont considérées principalement à haute température ou pour les petits alcènes comme le propène où le nombre de possibilités d'arrachage d'atomes d'hydrogène par l'oxygène est limité.

Addition ? (A-I-5, A-I-6) Ces réactions interviennent lorsque le mélange de réactif initial contient des alcènes.

for all radicals, for beta radicals or for specific radicals ? Il est possible d'ajouter tous les radicaux, uniquement les radicaux *bêta* ($\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$ et $\text{CH}_3\bullet$) ou des radicaux de types particuliers (*specific radicals*).

for specific radicals:

With $\text{HO}_2\bullet$ radicals ? Les radicaux $\text{HO}_2\bullet$ sont produits en grande quantité lors de l'oxydation des hydrocarbures. Leur addition sur la double liaison aboutit à la formation de l'époxyde saturé majoritairement produit lors de l'oxydation des alcènes à basse température.

With $\text{R}\bullet$ radicals ? Les radicaux issus des métathèses sont présents en grande quantité dans le milieu. Dans le cas de l'oxydation de mélanges riches ($\phi > 4$), il peut être utile d'écrire l'addition de ces radicaux sur la double liaison.

With radicals derived from reactants ? On considère ici les radicaux formés à basse température par addition d'oxygène sur les radicaux issus soit de l'amorçage bimoléculaire et des métathèses sur les réactifs ($\text{ROO}\bullet$), soit de l'addition des radicaux bêta sur les réactifs ($\text{QOHOO}\bullet$ pour les radicaux issus de l'addition de $\bullet\text{OH}$). Les radicaux peroxydes ainsi formés peuvent s'additionner sur la double liaison des alcènes à basse température : ces réactions sont une autre source de formation de l'époxyde saturé majoritairement produit lors de l'oxydation des alcènes à basse température.

Addition with oxygen ? (A-I-7) A haute température, ces réactions sont négligeables. L'absence de ces processus dans les mécanismes de haute température permet de réduire considérablement la taille des modèles générés dans ces conditions. A basse température, d'autres restrictions peuvent être apportées afin de réduire la taille du mécanisme :

Addition on vinylic radical ? Ce processus est généralement négligé. Cependant dans le cas de petites molécules insaturées comme le propène, les voies de consommation du réactif produisant des radicaux vinyliques ne sont pas négligeables. Il peut alors s'avérer nécessaire de considérer l'addition de ce type de radical sur l'oxygène même à basse température.

Addition on $\text{RC}(\bullet)\text{O}$? Ce processus est généralement négligé, sauf si le mélange de réactif initial comporte des molécules portant une fonction aldéhyde.

only one addition or two (1/2) ? Au-delà de la zone du coefficient négatif de température, une seule addition des radicaux sur l'oxygène est suffisante afin de représenter correctement la réactivité du système.

second addition globalized ? La deuxième addition des radicaux sur l'oxygène formant des radicaux du type $\bullet\text{OOQOOH}$ doit être souvent considérée pour l'oxydation de mélange de réactifs à des températures initiales situées avant et dans la zone du coefficient négatif de température (Glaude, 1999). On peut alors regrouper en un seul processus les étapes consécutives d'isomérisation et de décomposition de ces radicaux $\bullet\text{OOQOOH}$ en cétohydroperoxydes. Ce processus dit "globalisé" permet de limiter la taille du mécanisme.

Isomerizations ? (A-I-8, A-I-9) Ces réactions sont nécessaires quelles que soient les conditions considérées.

Isomerization of RO• radicals ? A très basse température ($T < 700$ K) la vitesse d'isomérisation des radicaux alcoyles peut rentrer en concurrence avec le processus de bêta-scission. Il peut alors s'avérer nécessaire d'écrire ce processus dans le mécanisme généré pour expliquer la formation de certains produits oxygénés.

Beta-scission ? (A-I-11, A-I-12, A-I-13, A-I-14, A-I-15, A-I-16) Ce sont essentiellement des réactions de haute température. Certaines d'entre elles peuvent éventuellement être négligées à basse température, ce qui permet de réduire la taille du mécanisme :

C-H bond breaking ? Les coupures des liaisons C-H sont négligées à basse température.

C-H (allylic) bond breaking ? Ces réactions peuvent être prises en compte, notamment dans le cas de radicaux stabilisés par résonance pour lesquels ce sont les seules réactions de bêta-scission possibles.

C-C bond breaking ? Ces réactions sont, la plupart du temps, prises en compte lors de la génération de modèles cinétiques, car elles sont envisageables dès les basses températures.

Decomposition of RC(•)O radicals ? : La réaction d'alpha-scission des radicaux dont le point radicalaire est sur un atome de carbone d'une fonction aldéhyde peut être prise en compte quelle que soit la température. Elle aboutit à l'élimination d'une molécule d'oxyde de carbone CO et à la formation du radical alkyle R•.

Decomposition to o-ring ? (A-I-17) La décomposition des radicaux hydroperoxydes en éthers cycliques est toujours générée.

cycle size lesser than ? Il est possible de limiter la taille des cycles formés. En général, on se limite à 6 atomes dans le cycle car, au-delà, les énergies de tensions de cycle augmentent et d'autres réactions, comme les isomérisations, deviennent prépondérantes.

Oxidation ? (A-I-18) Les réactions d'oxydation sont toujours générées. Il est cependant possible d'en limiter le nombre.

for all radicals, for beta radicals or for beta-mu radicals ? Il n'est en général pas nécessaire de générer ces réactions pour tous les radicaux, c'est pourquoi on se propose de n'oxyder que les radicaux bêta ou les radicaux bêta et bêta-mu (tertio-butyle, iso-propyle)

with radicals derived from reactants or no ? Il est utile de pouvoir générer ces réactions, car les radicaux "issus des réactifs" sont présents en quantité non négligeable. Ces derniers regroupent des radicaux formés soit par amorçage bimoléculaire et métathèse avec les réactifs, soit, dans le cas des alcènes, par addition des radicaux bêta sur la double liaison.

Oxidation of •QOH radicals ? (IV.2.9.) Ce sont les oxydations des radicaux •QOH avec arrachage par O₂ des atomes d'hydrogène hydroxyliques pour former des cétones ou des aldéhydes. Ce processus, lorsqu'il est sélectionné, s'applique à tous les radicaux dont le point radicalaire est porté par un carbone lié à une fonction hydroxyle.

Metatheses ? (A-I-19, A-I-20, A-I-21)

Vinyl H abstraction by any free radical or specific radicals? Les atomes d'hydrogène vinyliques étant difficiles à arracher, on ne prend souvent en compte que les processus de métathèse les plus faciles, c'est à dire ceux mettant en jeu les radicaux bêta (•O•, H•, CH₃•, •OH), nommés ici *specific radicals*.

for all radicals, for beta radicals or for beta-mu radicals ? Seules les réactions de métathèse avec les radicaux les plus réactifs ou produits en grande quantité sont importantes. Le choix des radicaux réagissant par métathèse sera donc lié aux conditions d'étude.

with ROO• radicals issued from reactants ? A basse température les radicaux de type ROO• ou QOHOO• sont présents en quantité non négligeable, d'où l'intérêt de générer les métathèses avec ce type de radical.

Combinations ?

for all radicals, for beta radicals or for beta-mu radicals ? D'une façon générale les réactions de combinaison sont écrites avec les seuls radicaux bêta ($H\bullet$, $CH_3\bullet$, $\bullet OH$) et bêta-mu ($HO_2\bullet$, $\bullet tC_4H_9$, $\bullet iC_3H_7$) et ce afin d'éviter une augmentation exponentielle de la taille du mécanisme.

Disproportionations ? Les réactions de dismutation sont la plupart du temps générées. Elles impliquent les radicaux $HO_2\bullet$ qui réagissent soit avec les radicaux avec $ROO\bullet$, soit avec les radicaux allyliques. Elles sont surtout importantes à basse température, là où la concentration des radicaux $ROO\bullet$ est forte.

Le tableau III-1 récapitule ces questions, énonce les réponses possibles ainsi que les réponses habituellement données lors de la génération d'un modèle cinétique détaillé d'oxydation d'un hydrocarbure insaturé entre 700 et 900 K.

Tableau III-1 : Menu proposé par EXGAS lors de la génération des mécanismes primaires des alcènes

Questions	Réponses possibles	Réponses usuelles (entre 650 et 900 K)
<i>Molecular decomposition?</i>	yes or no	yes
<i>Unimolecular initiation?</i>	yes or no	yes
<i>Bimolecular initiation?</i>	yes or no	yes
<i>Between two ZH molecules, abstraction of an allylic H ?</i>	yes or no	yes
<i>Addition?</i>	yes or no	yes
<i>for all radicals, for beta radicals or for specific radicals?</i>	all, beta, specific	specific
<i>with HO₂• radicals ?</i>	yes or no	yes
<i>with R• radicals ?</i>	yes or no	no
<i>with radicals derived from reactants or no ?</i>	yes or no	yes
<i>Addition with oxygen ?</i>	yes or no	yes
<i>Addition on vinylic radicals?</i>	yes or no	no
<i>Addition on RC(•)O?</i>	yes or no	no
<i>only one addition or two</i>	1 or 2	2
<i>second addition globalized ?</i>	yes or no	yes
<i>Isomerizations ?</i>	yes or no	yes
<i>Isomerization with RO•?</i>	yes or no	no
<i>Beta-scission?</i>	yes or no	yes
<i>C-H bond breaking?</i>	yes or no	no
<i>C-H (allylic) bond breaking?</i>	yes or no	yes
<i>C-C bond breaking?</i>	yes or no	yes
<i>Decomposition of RC(•)O?</i>	yes or no	yes
<i>Decomposition to o-ring?</i>	yes or no	yes
<i>cycle size lesser than ?</i>	3, 4, 5, 6	6
<i>Oxidation?</i>	yes or no	yes
<i>for all radicals, for beta radicals or for beta-mu radicals?</i>	all, beta, beta-mu	beta or beta-mu
<i>with radicals derived from reactants or no ?</i>	yes or no	yes
<i>oxidation of (•)QOH ?</i>	yes or no	yes
<i>Metatheses?</i>	yes or no	yes
<i>vinylic H abstractions by any free radicals or specific radicals ?</i>	any or specific	specific
<i>for all radicals, for beta radicals or for beta-mu radicals?</i>	all, beta, beta-mu	beta or beta-mu
<i>with •OOR radicals issued from reactants ?</i>	yes or no	yes
<i>Combinations?</i>	yes or no	yes
<i>for all radicals, for beta radicals or for beta-mu radicals?</i>	all, beta, beta-mu	beta and beta-mu
<i>Disproportionations ?</i>	yes or no	yes

2. Méthodes de calcul utilisées pour les simulations

Les modèles chimiques générés automatiquement à l'aide du logiciel EXGAS sont validés en simulant des résultats expérimentaux obtenus dans différents types de réacteur. Nous décrirons brièvement dans la première partie de ce paragraphe le fonctionnement du logiciel utilisé pour les simulations et les différents sous-programmes de calcul utilisés pour la validation des modèles. Nous présenterons dans la deuxième partie de ce paragraphe les méthodes de calcul des délais d'auto-inflammation et des profils de produits simulés.

2.1. Méthodes de simulation des réacteurs étudiés

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 proposée en 1993 et écrite en FORTRAN 77. 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 donnée par l'utilisateur, de résoudre les équations de conservation des espèces et de l'énergie pour les différents types de réacteurs.

Les liens entre les différents fichiers nécessaires pour mener à bien un calcul de simulation sont illustrés par la figure III-1. 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. Lors de notre travail de recherche nous avons utilisé les programmes suivants :

- SENKIN (réacteur fermé) pour les simulations en réacteur fermé et tube à onde de choc,
- PSR (réacteur parfaitement agité) pour les analyses de vitesse.
- PISTON, sous-programme créé au DCPR à partir de ceux de CHEMKIN pour les simulations en réacteur piston.

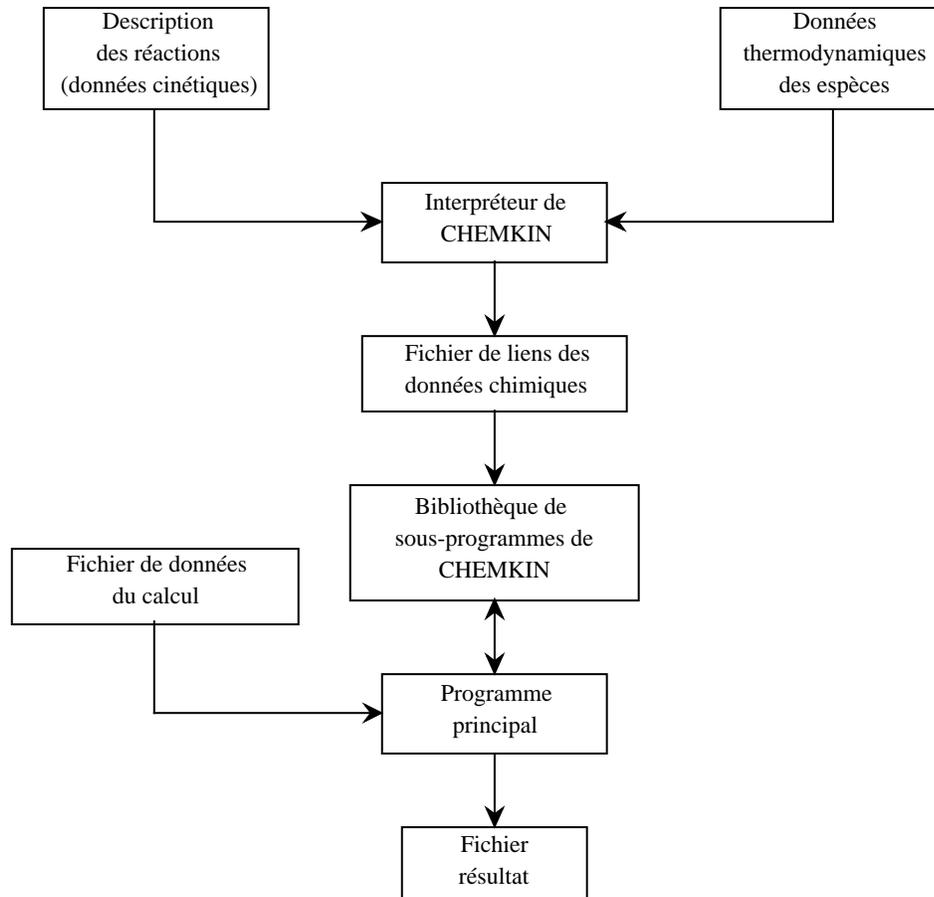


Figure III-1 : Représentation simplifiée des relations entre les programmes et les fichiers utilisés par le logiciel CHEMKIN II.

2.1.1 Réacteur fermé

Les données expérimentales utilisées pour valider nos modèles ont pour la plupart été obtenues dans des réacteurs pouvant être assimilés à un réacteur fermé. Les simulations dans ce type de réacteur ont été réalisées grâce au programme SENKIN qui permet de calculer l'évolution de la température, de la pression, du volume et des concentrations des espèces chimiques dans un réacteur fermé. Plusieurs modes de fonctionnement du réacteur peuvent être simulés, selon le paramètre (pression, volume ou température) maintenu constant.

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 :

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

où Q est la puissance thermique perdue à la paroi (en W),

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 (en K),

T_{paroi} est la température de la paroi (en K).

Cette modification est particulièrement importante pour les simulations effectuées à basse température dans des réacteurs non adiabatiques.

2.1.2 Réacteur piston

La modélisation d'un réacteur piston est d'ordinaire réalisée à l'aide du sous-programme PISTON. Celui-ci assimile ce type de réacteur à une succession de réacteurs parfaitement agités, dont la somme des temps de passage est égale à celle du réacteur piston. Les conditions calculées en sortie d'un réacteur n sont données en entrée du réacteur $n+1$. La finesse du maillage est déterminée à partir des simulations : on atteint le nombre maximum de réacteurs utilisés lorsque l'ajout d'un réacteur supplémentaire n'apporte plus de changements aux résultats numériques. Nous avons comparé les résultats des simulations effectuées à l'aide du sous-programme PISTON et ceux obtenus à partir de SENKIN en prenant comme temps de séjour le temps de passage du réacteur piston : les résultats obtenus par ces deux méthodes sont quasi-identiques. Les simulations présentées ici ont donc toutes été effectuées avec le logiciel SENKIN.

2.1.3 Tube à onde de choc

Les modélisations en tube à onde de choc peuvent être effectuées à partir de deux sous-programmes selon les données expérimentales dont on dispose : si on ne connaît ni la température ni la pression après passage de l'onde de choc réfléchie, on utilisera le sous-programme SHOCK qui après entrée des conditions initiales d'utilisation du tube à choc calcule la température et la pression après passage de l'onde réfléchie et utilise ensuite l'algorithme de résolution du sous-programme SENKIN. Si on connaît la température et la pression après passage de l'onde de choc réfléchie, ce qui est le cas de toutes les simulations de ce mémoire, on utilisera directement le sous-programme SENKIN.

2.1.4 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 ($\alpha_{j,i}$) est défini par :

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

où Y_j est la fraction massique de l'espèce j ,

k_i , la constante de vitesse de la réaction i .

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.

2.1.5 Analyse des flux

L'analyse des flux de consommation des réactifs permet de construire les schémas réactionnels des espèces contenues dans le mécanisme en déterminant leurs voies principales de formation ou de consommation. Elle est complémentaire de l'analyse de sensibilité, dans la mesure où un processus facile peut engendrer un flux important sans pour autant avoir un rôle cinétique majeur dans la réactivité globale 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.

Comme nous l'avons vu précédemment la plupart des simulations de ce mémoire ont été réalisées en réacteur fermé à l'aide du sous-programme SENKIN qui ne permet pas d'effectuer ces analyses. Les flux de production et de consommation des différentes espèces sont alors établis en utilisant le sous-programme d'analyse de vitesse du programme PSR. Les principales réactions qui forment et qui consomment chaque espèce chimique sont extraites du mécanisme. La vitesse nette de chaque processus est indiquée, ainsi que sa contribution relative parmi l'ensemble des réactions de production ou de consommation de l'espèce considérée.

2.2. Calcul des délais d'auto-inflammation et des profils de produit

Les données expérimentales ayant permis de valider nos modèles sont principalement issues des travaux effectués en machine à compression rapide et en tube à onde de choc. Nous proposons d'exposer dans ce paragraphe les méthodes de simulation des délais d'auto-inflammation et de calcul des profils de produits.

2.2.1 Simulation des résultats obtenus en machine à compression rapide

Les données expérimentales en machine à compression rapide utilisées pour les validations de nos modèles sont issues des travaux de l'équipe du Prof. R. Minetti à l'Université des Sciences et Techniques de Lille (*Minetti et al.*, 1999 ; *Vanhove*, 2004). La machine à compression rapide peut être modélisée comme un réacteur fermé fonctionnant de façon adiabatique.

2.2.1.1 Délais de flamme froide et d'auto-inflammation

Le délai d'auto-inflammation expérimental correspond au temps s'écoulant entre la fin de la compression (point mort haut) et le saut de pression caractéristique de l'auto-inflammation du mélange. Le temps correspondant à ce saut de pression est mesuré en prenant la tangente de plus grande pente à la courbe de pression. Le délai de flamme froide est quant à lui déterminé par le temps s'écoulant entre la fin de compression et le saut de pression correspondant à la flamme froide ; ce dernier coïncide toujours avec la chimiluminescence des radicaux $\bullet\text{OH}^*$ excités.

Le programme SENKIN utilisé pour les simulations en réacteur fermé calculant les profils de pression, nous avons déterminé le délai d'auto-inflammation simulé en suivant la même méthode que celle décrite pour le délai expérimental. Disposant également du profil de concentration des radicaux $\bullet\text{OH}$, nous pouvons observer des pics de concentration correspondant au phénomène de flamme froide. Les temps correspondant au maximum de ces pics sont considérés comme les délais de flamme froide simulés.

2.2.1.2 Analyse des produits de combustion

Expérimentalement, les quantités des produits dans le milieu réactionnel sont dosées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Elles sont exprimées en nombre d'atomes de carbone de l'espèce i pour 100 atomes de carbone introduits sous forme de réactif. Ce "pourcentage de carbone" est donné à un instant t par la relation suivante :

$$\%C_i(t) = \frac{n_i(t)}{n_{\text{reac}}^{\circ}} \times \frac{\gamma_i}{\gamma_{\text{reac}}^{\circ}} \times 100$$

avec $n_i(t)$: nombre de moles de l'espèce i à l'instant t de l'analyse,
 n_{reac}° : nombre total de moles de réactifs hydrocarbonés dans le mélange initial,
 γ_i : nombre d'atomes de carbone dans le squelette de l'espèce i ,
 $\gamma_{\text{reac}}^{\circ}$: nombre d'atomes de carbone dans le squelette du réactif initial ou nombre d'atomes de carbone moyen pour les réactifs du mélange initial (voir ci-dessous la définition de $\gamma_{\text{reac}}(t)$).

Dans le cas d'un mélange, chaque espèce qui le compose n'est pas consommée à la même vitesse. La quantité totale de réactif initial restant à consommer aura donc un nombre de carbone moyen $\gamma_{\text{reac}}(t)$ qui variera au cours du temps. A un instant t , ce dernier sera défini comme suit :

$$\gamma_{\text{reac}}(t) = \frac{\sum_{j=1}^N \gamma_j \times X_{\text{reac } j}(t)}{\sum_{j=1}^N X_{\text{reac } j}(t)}$$

avec N : nombre total de réactifs hydrocarbonés dans le mélange initial
 $X_{\text{reac } j}(t)$: fraction molaire du réactif j dans le mélange réactionnel à l'instant t ;
à $t=0$ on a $\sum_{j=1}^N X_{\text{reac},j}(t) = X_{\text{reac}}^{\circ}$

Les quantités des produits calculées par les simulations étant exprimées en fractions molaires, on utilisera l'expression du pourcentage de carbone simulé suivante :

$$\%C_i(t) = \frac{x_i(t)}{x_{\text{reac}}^{\circ}} \times \frac{P(t)}{P^{\circ}} \times \frac{T^{\circ}}{T(t)} \times \frac{\gamma_i}{\gamma_{\text{reac}}^{\circ}} \times 100$$

avec $x_i(t)$: fraction molaire de l'espèce i à l'instant t ,
 $P(t)$: Pression totale dans le milieu réactionnel à l'instant t ,

P° : Pression totale dans le mélange initial,

$T(t)$: Température dans le milieu réactionnel à l'instant t ,

T° : Température dans le mélange initial.

Comme nous le verrons dans le paragraphe 3, la conversion expérimentale des réactifs après la flamme froide est souvent plus faible que la conversion simulée. Il est alors plus judicieux de comparer les sélectivités expérimentales et simulées. La sélectivité expérimentale de l'espèce i sera définie comme suit :

$$\%S_i(t) = \frac{\%C_i(t)}{100 - \%C_{réac}(t)} \times 100$$

soit après simplification

$$\%S_i(t) = \frac{\gamma_i \times n_i(t)}{n_{réac}^\circ \times \gamma_{réac}^\circ - n_{réac}(t) \times \gamma_{réac}(t)} \times 100$$

avec $n_{réac}(t)$: nombre de moles du mélange initial restant à l'instant t ,

$\%C_{réac}(t)$: pourcentage de carbone total de réactifs restant à l'instant t

De même on aura l'expression de la sélectivité simulée suivante :

$$\%S_i(t) = \frac{\gamma_i \cdot x_i(t)}{x_{réac}^\circ \times \gamma_{réac}^\circ \times \frac{P_{tot}^\circ}{T_{tot}^\circ} \times \frac{T_{tot}(t)}{P_{tot}(t)} - x_{réac}(t) \times \gamma_{réac}(t)} \times 100$$

avec $x_{réac}(t)$: fraction molaire totale de réactifs hydrocarbonés initiaux non consommés

2.2.2 Simulation des résultats obtenus en tube à onde de choc

Les données expérimentales ayant servi à la validation des simulations en tube à onde de choc sont issues soit des expériences effectuées au DCPR à Nancy, soit de celles menées par *Yahyaoui et al.* (2004) au LCSR à Orléans. Quelle que soit l'origine des données, les délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc sont déterminés expérimentalement par chimiluminescence des radicaux $\bullet\text{OH}^*$ excités ; ces derniers sont formés dans le milieu réactionnel lors de la consommation des réactifs. Les délais d'auto-inflammation expérimentaux sont définis comme le temps s'écoulant entre le passage de l'onde de choc réfléchie et, selon

l'origine des points expérimentaux, 10 % du pic d'émission des radicaux $\bullet\text{OH}^*$ (DCPR, Nancy) ou 50 % de ce même pic (LCSR, Orléans).

Pour le calcul du délai d'auto-inflammation simulé, on ne dispose que du profil de la concentration en radicaux $\bullet\text{OH}$ considérés à l'état fondamental. Les délais simulés sont calculés à 10 ou 50 % du pic observé pour le profil de concentration des radicaux $\bullet\text{OH}$ au moment de l'auto-inflammation. Il faut noter que l'intensité de l'émission lumineuse détectée expérimentalement et liée au nombre de radicaux $\bullet\text{OH}^*$ excités ne varie pas linéairement avec la concentration globale en radicaux $\bullet\text{OH}$. Ceci implique une incertitude non quantifiable sur le délai simulé par rapport au délai expérimental.

3. Modélisation de la combustion des alcènes à basse température

La validation du générateur EXGAS dans le cas de la combustion des petits alcènes en C_3 et C_4 a fait l'objet du travail de thèse de *B. Heyberger* (2002) qui a modélisé la combustion du propène (réacteur fermé, réacteur parfaitement agité, tube à onde de choc) et du 1-butène (réacteur continu parfaitement agité, tube à onde de choc). Le présent travail nous a conduit à effectuer des simulations pour valider des mécanismes de combustion d'alcènes à chaîne carbonée plus longue. Cette étude a été motivée par le fait que les alcènes présents dans les carburants sont plus proches du 1-pentène ou du 1-hexène. Cependant, nous présenterons dans un premier temps des résultats de simulation pour le propène à basse température obtenus à partir d'un mécanisme prenant en compte les changements décrits dans le chapitre II de ce document.

3.1. Modélisation de la combustion du propène

Un certain nombre de changements ayant été apportés aux règles de génération des mécanismes d'oxydation des alcènes, il s'est avéré utile d'observer leurs conséquences sur les validations effectuées antérieurement pour cette famille de molécule. Ces changements n'ayant *a priori* d'influence qu'en dessous de 1000 K, nous avons généré un mécanisme d'oxydation du propène pour la basse température et nous avons simulé les résultats expérimentaux en réacteur fermé obtenus par *Wilk et al.* (1989). Ces données avaient déjà été utilisées par *B. Heyberger* (2002) dans sa thèse pour valider son modèle d'oxydation du propène.

3.1.1 Conversion du propène en réacteur fermé

Les résultats des simulations effectuées à partir de notre modèle (modèle 1) sont présentés sur les figures A-III-1 et A-III-2 et sont comparés aux points expérimentaux obtenus par *Wilk et al.* (1989) pour une pression de 80 kPa, une température allant de 580 à 740 K, des concentrations en hydrocarbure de 3,6 et 8,53 %, et des richesses de 0,8 et 2. Ce modèle (modèle 1) ne contient pas l'oxydation des radicaux $\bullet\text{QOHOH}$, mais tient compte de la nouvelle valeur de décomposition des hydroperoxydes. Les profils représentés sur ces graphes donnent l'évolution de la fraction molaire du propène en fonction du temps de séjour pour quatre conditions expérimentales. On peut remarquer que dans trois de ces conditions, les simulations reproduisent de façon satisfaisante les résultats expérimentaux, même si les résultats de simulation donnent globalement une conversion du propène relativement plus lente par rapport aux résultats expérimentaux. Par contre à $\phi = 0,8$ et $T = 626$ K, on observe une différence importante par rapport à l'expérience.

3.1.2 Influence des changements apportés aux règles de génération

Nous avons représenté sur les figures A-III-1 et A-III-2 l'influence de l'ajout de l'oxydation des radicaux $\bullet\text{QOHOH}$ et de la nouvelle valeur de décomposition des hydroperoxydes sur la conversion du propène :

- Les figures A-III-1 et A-III-2 montrent l'influence importante de l'ajout de réactions d'oxydation par arrachage d'un atome d'hydrogène hydroxylique sur la consommation de propène. En effet les simulations réalisées en activant ce type de réaction (modèle 2) conduisent à une conversion beaucoup trop rapide du propène. Ceci est dû à la petite taille de la molécule de propène qui entraîne la formation importante de radicaux $\bullet\text{QOHOH}$ avec le point radicalaire sur le carbone portant la fonction hydroxyle. L'oxydation de ces radicaux par arrachage d'un atome d'hydrogène hydroxylique devient alors une voie de formation supplémentaire d'agents de branchement, entraînant une accélération de la conversion du propène et donc une diminution du délai d'auto-inflammation. Pour obtenir des résultats satisfaisants, il a donc été nécessaire de supprimer la réaction générique d'oxydation par arrachage d'un atome d'hydrogène hydroxylique qui influait fortement sur les résultats entraînant une conversion du propène beaucoup trop rapide.

- La réévaluation des données cinétiques de la réaction secondaire de décomposition des cétohydroperoxydes n'a quant à elle qu'un effet limité sur la conversion du propène. Les figures A-III-1 et A-III-2 montrent que la valeur de la constante cinétique nouvellement choisie a un léger effet accélérateur quelles que soient les conditions étudiées. En effet, les simulations réalisées en utilisant l'ancienne valeur ($7,0 \times 10^{14} \exp(-\frac{42000}{RT}) \text{ s}^{-1}$) pour la constante de vitesse de décomposition des hydroperoxydes (modèle 3) conduisent à une conversion du propène à peine plus lente.

Cette analyse de la sensibilité des changements apportés aux règles de génération permet de faire la remarque suivante : le délai d'auto-inflammation du propène semble être plus sensible à la vitesse de production des agents de branchement qu'à leur vitesse de consommation. En effet, l'ajout d'une réaction d'oxydation diminue le délai simulé au minimum d'un facteur 6 alors que l'augmentation de la constante de vitesse de consommation des hydroperoxydes d'un facteur 10 n'a que peu d'effet sur le délai.

3.2. Modélisation de la combustion du 1-pentène

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le 1-pentène est le principal alcène contenu dans les essences (*Guibet*, 1997). La modélisation de sa combustion est donc un préliminaire intéressant dans l'optique de la modélisation de l'auto-inflammation de ce type de carburant. Nous avons généré avec EXGAS un mécanisme de basse température ; nous l'avons validé à partir des deux études disponibles dans la littérature pour ce type de conditions : celle en machine à compression rapide de *Ribaucour et al.* (1998) et celle de *Prabhu et al.* (1996) en réacteur piston. Le mécanisme utilisé contient 837 espèces réagissant selon 3385 réactions.

3.2.1 Oxydation du 1-pentène en machine à compression rapide

Ribaucour et al. (1998) ont mesuré les délais d'auto-inflammation et de flamme froide du 1-pentène en machine à compression rapide dans un domaine de température de 700 à 900 K, pour une pression de 680 à 920 kPa, une concentration en hydrocarbure de 2,73 % et une richesse de 1. La limite inférieure du domaine de température étudié correspond au seuil d'auto-inflammation du 1-pentène dans les conditions de pression et de richesse considérées.

3.2.1.1 Délais d'auto-inflammation et de flamme froide

La figure A-III-3 présente une comparaison entre les délais d'auto-inflammation obtenus par simulation et ceux observés expérimentalement en fonction de la température au point mort haut (température de fin de compression). On remarque un bon accord entre les délais expérimentaux et simulés. La zone du coefficient négatif de température observée expérimentalement entre 735 et 798 K est bien reproduite. Les simulations donnent cependant des délais d'auto-inflammation surestimés d'un facteur 1,5 pour des températures supérieures à 820 K.

Les simulations permettent également de reproduire l'auto-inflammation en deux stades observée par *Ribaucour et al.* (1998) entre 700 et 800 K. Une comparaison entre les délais de flamme froide relevés expérimentalement et ceux donnés par les simulations est aussi représentée sur la figure A-III-3 : les simulations donnent des délais de flamme froide plus faibles que ceux obtenus expérimentalement, l'écart entre ces valeurs ne dépassant un facteur 1,5.

3.2.1.2 Principaux processus influençant le délai d'auto-inflammation

Notre étude de l'oxydation du 1-pentène nous a permis d'observer qu'un certain nombre de processus élémentaires ont un rôle important dans la détermination du délai d'auto-inflammation de cette molécule. On note en particulier une forte sensibilité des constantes de vitesse de deux processus dont nous avons modifiés les données cinétiques (voir chapitre II) :

- l'oxydation des radicaux allyliques avec arrachage par O₂ d'un atome d'hydrogène alkylique en β du point radicalaire (réaction n°1)



Réaction 1 : Oxydation du radical allylique 1-penten-3-yle par arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique en β du point radicalaire

- l'oxydation des radicaux alkyliques avec arrachage par O₂ d'un atome d'hydrogène en position allylique (réaction n°2).



Réaction 2 : Oxydation du radical alkylique 1-penten-4-yle par arrachage d'un H allylique en β d'un point radicalaire alkylique

Afin de mesurer l'influence de ces deux processus nous avons tracé sur la figure A-III-3 les courbes de délais simulés obtenues en multipliant leurs constantes de vitesse par un facteur 10 :

- On peut observer que la constante de vitesse influant le plus sur le délai est celle de l'oxydation des radicaux allyliques. En effet, en la multipliant par un facteur 10 on obtient une multiplication par 3 du délai d'auto-inflammation et un déplacement de la zone de coefficient négatif de température (CNT) vers le bas du domaine de température.
- En ce qui concerne le processus d'oxydation par arrachage d'un atome d'hydrogène allylique, la multiplication par un facteur 10 de sa constante de vitesse entraîne également une augmentation du délai mais seulement d'un facteur 1,5 avec un léger déplacement du CNT vers le bas du domaine de température.

Ces deux processus ont donc un fort effet inhibiteur pour la réactivité du système. Ceci est dû à la concurrence entre le processus d'addition des radicaux sur l'oxygène, à l'origine de la formation d'agent de branchement dégénérés promoteurs de la réactivité, et celui d'oxydation des radicaux menant à la formation de produits primaires stables peu réactifs.

3.2.1.3 Distribution des produits de combustion

Les produits de combustion du 1-pentène ont été analysés expérimentalement juste après la flamme froide pour une température au haut point mort haut de 733 K. Le tableau A-III-1 donne une comparaison entre les sélectivités expérimentales et celles calculées par simulation. Nous avons choisi de présenter la distribution des produits en fonction de leur sélectivité car la conversion du 1-pentène calculée par simulation est plus importante que les 20 % de consommation du réactif observés expérimentalement.

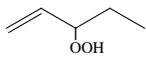
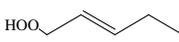
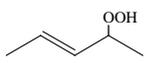
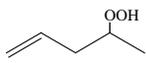
Le modèle que nous proposons permet de bien reproduire la formation des principaux produits primaires comme le pentadiène (diène majoritairement formé), le propyloxirane (éther cyclique saturé majoritairement formé), les éthers saturés plus minoritaires (2,4-diméthyl-oxetane, 2-méthyl-tétrahydrofurane) et le cyclopentène. Dans une moindre mesure, il permet de reproduire avec le même ordre de grandeur les quantités des principaux aldéhydes dosés expérimentalement : le butanal est néanmoins sous-estimé d'un facteur 3,5, et le total pentanal + 2-pentanone est surestimé d'un facteur 4,5. En outre de grandes quantités d'éthers cycliques

insaturés comme le 2-éthyl-2,5-dihydrofurane ou d'éthers saturés portant une fonction hydroxyle sont obtenues par simulation, alors que ces composés n'ont pas été observés expérimentalement.

En ce qui concerne les produits issus de la décomposition des produits primaires, nous pouvons observer des accords satisfaisants entre les sélectivités simulées et expérimentales. C'est le cas du butadiène et de l'acroléine, et, dans une moindre mesure du 2-butène et du propanal. L'obtention de ces résultats a néanmoins nécessité certaines modifications dans le mécanisme secondaire : en effet comme nous l'avons vu dans la description générale du fonctionnement d'EXGAS, les produits primaires globalisés sont décomposés dans le mécanisme secondaire en donnant des espèces de la base C₀-C₂. Si cette méthode est efficace pour limiter la taille des mécanismes et n'a globalement que peu d'effet sur la détermination du délai d'auto-inflammation, elle entraîne des erreurs appréciables sur la formation de certaines espèces. Ces erreurs concernent les produits de décomposition de produits primaires comme les hydroperoxydes. C'est pourquoi nous avons modifié manuellement dans le mécanisme du 1-pentène les voies de décomposition de l'hydroperoxyde noté C₅H₉OOHZ, qui est celui formé en plus grande quantité. Nous l'avons remplacé dans le mécanisme par les quatre isomères notés C₅H₉OOHZ1 à C₅H₉OOHZ4, caractéristiques des quatre molécules regroupées sous la formule globalisée C₅H₉OOHZ. Les quatre voies de consommation de ces espèces dans le mécanisme secondaire, résumées dans le tableau III-2, ont été écrites en suivant les voies de décomposition successive les plus probables.

Cette modification des voies de décomposition de l'hydroperoxyde principalement formé est à l'origine de l'accord assez correct entre les sélectivités expérimentales et simulées pour les produits de la base C₀-C₂. Ainsi, alors qu'elles sont d'ordinaire fortement surestimées, on a ainsi un bon accord pour les sélectivités de l'éthylène et de l'acétaldéhyde, et, dans une moindre mesure pour celle du monoxyde de carbone.

Tableau III-2 : Voies de décomposition des hydroperoxydes du type C₅H₉OOHZ

Nom de l'espèce	Produits de décomposition	Commentaires
C ₅ H ₉ OOHZ1 	•OH + Acroléine + C ₂ H ₅ •	C'est la voie principale de formation de l'acroléine et également une voie importante de formation d'éthylène, le radical C ₂ H ₅ • étant en partie oxydé par O ₂ .
C ₅ H ₉ OOHZ2 	•OH + Formaldéhyde + sC ₄ H ₇ •	Après isomérisation du radical vinylique secondaire sC ₄ H ₇ •, le radical allylique formé pourra être oxydé par O ₂ expliquant la production importante de butadiène
C ₅ H ₉ OOHZ3 	•OH + 2-Buténal + CH ₃ • •OH + Acétylaldéhyde + sC ₃ H ₅ •	L'hydroperoxyde C ₅ H ₉ OOHZ3 est formé à partir du radical 2-pentèn-1-yle lui-même issu de l'isomérisation du radical 1-pentèn-3-yle qui est produit par métathèse sur le 1-pentène. Elle est la voie qui peut expliquer la formation de 2-buténal.
C ₅ H ₉ OOHZ4 	OH• + Acétylaldéhyde + Radical allyle	Cette voie de décomposition est à l'origine de la formation de propène par dismutation du radical allyle formé avec HO ₂ •. Elle constitue également une voie non négligeable de formation de l'acétylaldéhyde.

3.2.1.4 Analyse des voies réactionnelles

Nous avons effectué une analyse de vitesse juste après la flamme froide, au temps correspondant à l'analyse des produits décrite précédemment (figure A-III-4). Celle-ci nous a permis de dégager les voies de formation des principaux produits de l'oxydation du 1-pentène.

3.2.1.4.1 Métathèses par arrachage des H allyliques du 1-pentène

Avec un flux de 36 %, c'est le processus majoritaire de consommation du 1-pentène : cette voie aboutit à la formation du radical stabilisé par résonance 1-pentèn-3-yle. Celui-ci est consommé principalement, via sa forme mésomère 2-pentèn-1-yle, par isomérisation 1,4 formant le radical 2-pentèn-3-yle, également stabilisé par résonance. Cette voie de métathèses par arrachage des H allyliques représentant le flux de décomposition du 1-pentène le plus important est logiquement à l'origine de la formation de nombreux produits majoritaires :

- Le radical 1-pentèn-3-yle, bien que s'isomérisant principalement en 2-pentèn-3-yle, forme en se combinant avec HO₂• un hydroperoxyde dont la décomposition produit de **l'acroléine**. L'hydroperoxyde C₅H₉OOHZ2, produit à partir de l'autre forme limite de ce radical stabilisé par résonance, le 2-pentèn-1-yle, est à l'origine de la formation de **butadiène**. L'addition d'oxygène sur 1-pentèn-3-yle aboutit en outre à la formation d'un

radical de type ROO• qui se décompose en **propanal** suivant un mécanisme d'addition interne/décomposition.

- le radical 2-pentèn-3-yle réagit principalement par addition sur l'oxygène, ce flux aboutissant à la formation de l'éther cyclique insaturé principalement formé le **2-méthyl-2,5-dihydrofurane**. Ce radical peut également se combiner avec HO₂• pour former l'hydroperoxyde C₅H₉OOH₂, ce dernier produisant du **2-butène** et de **l'acétaldéhyde**.

L'analyse de la voie de consommation du 1-pentène par métathèses avec arrachage des atomes d'hydrogène allyliques nous permet de constater que l'isomérisation de la forme mésomère du radical 1-pentèn-3-yle constitue la voie principale de formation de deux espèces dont les quantités calculées sont bien supérieures à celles observées expérimentalement : le **2-méthyl-2,5-dihydrofurane** et le **2-butène**.

3.2.1.4.2 L'addition des radicaux •OH sur la double liaison

Ce processus est avec 33% du flux global de consommation la seconde voie de consommation du 1-pentène : cette voie, et les isomérisations qui en découlent, mène à différents isomères des radicaux •C₅H₁₀OH, qui réagissent principalement par oxydation pour produire la **2-pentanone** et le **n-pentanal** et par addition d'oxygène pour produire C₅H₁₀OHOO•. Ces radicaux hydroxyperoxydes réagissent principalement selon deux voies :

- ils sont décomposés, avec un flux minoritaire, en formaldéhyde et en butanal via le mécanisme d'isomérisation/décomposition, appelé mécanisme de Waddington (*Stark et Waddington, 1995*)
- ils s'isomérisent principalement en radicaux hydroxyhydroperoxyalkyles qui mènent à la production de cétohydroperoxydes ou d'éthers cycliques portant une fonction alcool.

Il est important de noter que les voies dérivant de l'addition de •OH sur la double liaison mènent aussi à des produits qui ne sont pas détectés expérimentalement (éther cyclique portant une fonction hydroxyle) ou bien qui sont surestimés par les simulations (pentan-2-one, pentanal). Ceci révèle probablement une voie réactionnelle qui n'est pas encore bien comprise pour cette partie du mécanisme ou pour le mécanisme secondaire consommant ces espèces.

3.2.1.4.3 Métathèses par arrachage des atomes d'hydrogène alkyliques du 1-pentène

Ces processus représentent au total 26 % du flux global de consommation du 1-pentène. Ces deux voies mènent aux radicaux 1-pentèn-4-yle et 1-pentèn-5-yle :

- Le radical 1-pentèn-5-yle réagit principalement selon une décomposition par β -scission donnant de l'**éthylène** et des radicaux allyles, qui, par dismutation avec $\text{HO}_2\bullet$, mènent au **propène**. Un flux plus minoritaire de consommation de ce radical aboutit par cyclisation à la production de **cyclopentène**.
- Le radical 1-pentèn-4-yle peut réagir par addition sur l'oxygène, menant à la formation de **cétohydroperoxydes** et d'**éthers cycliques insaturés**. Une autre voie aboutit à la formation de **1,3-pentadiène** par oxydation avec arrachage par l'oxygène d'un atome d'hydrogène allylique.

3.2.1.4.4 Voies minoritaires de consommation du 1-pentène

Les voies minoritaires de consommation du 1-pentène sont constituées des voies d'addition de $\text{HO}_2\bullet$ et de $\text{H}\bullet$ sur la double liaison. Bien que comptant pour moins de 5 % du flux global de consommation du 1-pentène, elles aboutissent à la formation des principaux éthers cycliques saturés. Le **propyloxirane** est formé par addition des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ sur la double liaison de l'alcène. Le **2,4-diméthyl-oxétane** et le **2-méthyl-tétrahydrofurane** sont issus de la voie de consommation du 1-pentène qui commence par l'addition des radicaux $\text{H}\bullet$ sur la double liaison, suivie de l'addition des radicaux alkyles formés sur l'oxygène, puis d'une isomérisation en un radical qui se décompose en éther cyclique saturé à quatre ou cinq atomes dans le cycle.

3.2.2 Oxydation en réacteur piston

Après avoir obtenu des résultats satisfaisants pour la modélisation en machine à compression rapide, nous avons cherché à confronter notre mécanisme aux résultats expérimentaux dans d'autres types de réacteurs. Les seuls autres résultats expérimentaux de basse température disponibles dans la littérature sont ceux obtenus par *Prabhu et al.* (1996) en réacteur à flux continu sous pression. Celui-ci a été mis au point par *Koert et Cernansky* (1992) et peut être modélisé comme un réacteur piston.

3.2.2.1 Description des conditions d'étude

L'oxydation du 1-pentène en réacteur piston a été étudiée par *Prabhu et al.* (1996) pour trois températures différentes : 654, 676 et 716 K. Celles-ci correspondent à des conditions d'oxydation du 1-pentène avant, dans et après la zone du coefficient négatif de température. La richesse en hydrocarbure dans le mélange est égale à 0,4 et la pression d'entrée dans le réacteur est de 800 kPa. Les résultats expérimentaux que nous avons modélisés ont été obtenus selon un mode de fonctionnement du réacteur appelé mode CIT (Constant Inlet Temperature) qui consiste à maintenir la température du réacteur constante tout le long du flux gazeux et à prélever des échantillons à différentes distances de la buse d'alimentation. Cette technique permet d'obtenir des profils de produit en fonction du temps de séjour du mélange dans le réacteur.

Le mécanisme de basse température présenté pour simuler les résultats en machine à compression rapide a été utilisé pour simuler les résultats du réacteur piston. Cependant dans un réacteur de type piston, le temps zéro du réacteur est souvent mal déterminé : nous avons considéré qu'il pouvait être déterminé en faisant coïncider les courbes simulées et expérimentales à 50 % de la conversion du 1-pentène. Cela implique un déplacement des points simulés de 75 ms vers l'origine du graphe. Ce type de correction est fréquemment utilisé pour la simulation des résultats en réacteur piston.

3.2.2.2 Résultat des simulations

La comparaison entre les profils de produits calculés par simulation et ceux mesurés expérimentalement est présentée sur les figures A-III-5 à A-III-9. la figure A-III-5 montre que l'évolution de la concentration du 1-pentène en fonction du temps de passage pour les trois températures étudiées est correctement reproduit par les simulations. Ceci traduit une modélisation acceptable de la réactivité du mélange expérimental. Les figures A-III-6 à A-III-9 présentent les profils de différents produits tracés en fonction du temps de séjour et permettent de retrouver un certain nombre des caractéristiques observées en machine à compression rapide :

- Les espèces comme le monoxyde de carbone ou bien l'eau, issues principalement des réactions entre petits radicaux, sont correctement reproduites (figure A-III-6).
- Les espèces dont la formation dépend de la décomposition détaillée des hydroperoxydes dans le mécanisme secondaire comme la pentadione et l'acroléine, sont également bien reproduites (figure A-III-7).

- La formation de diènes, butadiène et pentadiène, est correctement reproduite à 676 K, mais est sous-estimée à 654 et 716 K, en particulier pour le pentadiène (figure A-III-8).
- La quantité de butanal est correctement reproduite à 654 K, mais elle est sous-estimée à plus haute température. On observe une forte surestimation des quantités d'éthylène alors que l'accord était correct en machine à compression rapide (figure A-III-9).

3.3. Modélisation de la combustion du 1-hexène

Deuxième molécule de la famille des alcènes présente dans les essences, le 1-hexène n'avait fait jusqu'à présent l'objet d'aucune étude théorique détaillée de son auto-inflammation. Le modèle que nous avons généré avec EXGAS a été validé à partir de l'étude de l'oxydation du 1-hexène effectuée par *Vanhove* (2004) en machine à compression rapide. Les conditions de fonctionnement sont identiques à celles utilisées par *Ribaucour et al.* (1998) pour le 1-pentène ; le 1-hexène s'enflamme néanmoins à une température plus basse, le domaine étudié s'étendant alors de 630 à 900 K. Le mélange étudié est stœchiométrique, la concentration en hydrocarbure est de 2,28 % et le domaine de pression après compression s'étend de 680 à 1090 kPa. Le mécanisme généré par EXGAS pour simuler les résultats expérimentaux comporte 1131 espèces réagissant selon 5021 réactions.

3.3.1 Simulation du délai d'auto-inflammation et de flamme froide

D'après *Vanhove* (2004) l'oxydation 1-hexène se caractérise par une auto-inflammation en deux stades entre 671 et 794 K, et en un seul stade pour le reste du domaine de température étudié. Les sauts de pression et l'émission lumineuse détectée aux temps de flammes froides sont de plus grandes amplitudes que dans le cas du 1-pentène. Les simulations permettent de reproduire une grande partie de ces caractéristiques : ainsi le pic de concentration des radicaux $\bullet\text{OH}$ a effectivement une amplitude plus importante dans le cas du 1-hexène et reproduit bien l'auto-inflammation en deux stades entre 671 et 794 K. La comparaison entre les délais d'auto-inflammation expérimentaux et simulés est reproduite sur la figure A-III-10 pour trois conditions de pression au point mort haut, 650 à 830 kPa, 850 à 1027 kPa et 1093 à 1409 kPa, correspondant à trois pressions avant compression égale respectivement à 58, 67 et 75 kPa. La forme générale des courbes obtenues pour les délais expérimentaux est bien reproduite par les simulations pour les trois séries de données étudiées. On retrouve également une zone de coefficient négatif de

température, mais moins marquée qu'expérimentalement et déplacée vers le haut du domaine de température. On peut, par ailleurs, remarquer que les délais des flammes froides mesurés expérimentalement entre 671 à 794 K sont aussi bien reproduits par le modèle.

3.3.2 Distribution des produits de combustion du 1-hexène

Vanhove (2004) a analysé la composition du milieu réactionnel juste après la flamme froide pour une pression et une température en fin de compression respectivement de 700 kPa et de 707 K. Un problème rencontré lors de la modélisation est la différence entre le taux de conversion du 1-hexène expérimental et celui prédit par les simulations. Ainsi, après la flamme froide, le taux de conversion en machine à compression rapide est de 10% alors que le taux de conversion simulé est de 56%. Une des conséquences est une température après la flamme froide moins élevée expérimentalement que celle donnée par la simulation : ceci peut expliquer qu'en dépit d'une bonne reproduction des délais de flamme froide expérimentaux on obtient au final des délais d'auto-inflammation simulés différents de ceux mesurés expérimentalement.

La comparaison entre les sélectivités des produits de consommation du 1-hexène prédites par simulation et celles obtenues expérimentalement est présentée dans le tableau A-III-2.

Produits primaires

L'ordre de grandeur des sélectivités des principaux produits primaires est correctement représenté par les simulations : l'accord est particulièrement bon pour la quantité totale en hexadiènes (seule valeur obtenue par simulation en raison de la notation globalisée des espèces primaires) qui est obtenue avec un écart inférieur à un facteur 2 par rapport celle mesurée expérimentalement. Les autres produits primaires sont moins bien modélisés comme les éthers cycliques saturés et insaturés principaux que sont le butyloxirane, le 2,4-diméthyl-tétrahydrofurane, le 2-vinyl-tétrahydrofurane et le méthyl-vinyl-oxétane : pour ces quatre espèces les sélectivités calculées sont inférieures d'un facteur 3 à 4 par rapport aux sélectivités expérimentales. A l'inverse les quantités d'hexanal et d'hexanone dosées expérimentalement sont surestimées par le calcul. En outre, comme dans le cas du 1-pentène, les simulations prédisent la formation en quantité importante d'éthers cycliques porteurs de fonction hydroxyle ou bien d'éthers cycliques insaturés dont le cycle contient 5 ou 6 atomes. Notons, néanmoins, que, dans le cas du 1-hexène, la formation de l'éther cyclique insaturé principal, le 2-éthyl-2,5-

dihydrofurane a été prouvée expérimentalement : les quantités prédites par simulation restent cependant surestimées.

La production de pentanal, qui est expérimentalement l'aldéhyde majoritairement formé dans le mécanisme primaire, n'est pas bien reproduite par les simulations, avec un écart de l'ordre d'un facteur 10. Ce fait a déjà été observé pour le butanal lors de la simulation de l'oxydation du 1-pentène. On peut alors supposer que l'aldéhyde contenant (n-1) atomes de carbone issu de l'oxydation d'un alcène contenant n atomes de carbone, n'est pas uniquement formé à partir du mécanisme de Waddington, mais peut être également issu de la décomposition d'autres espèces formées dans le mécanisme primaire.

Produits secondaires

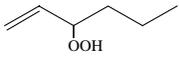
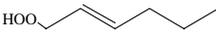
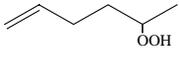
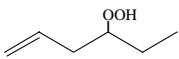
Comme dans le cas du 1-pentène, nous avons dû modifier manuellement les voies de décomposition de certains hydroperoxydes afin d'améliorer les quantités simulées des espèces formées dans le mécanisme secondaire (tableau III-3). On note alors une bonne reproduction de la quantité d'acroléine, de pentadiènes (voir explication pour les hexadiènes au paragraphe précédent) et de propène. Les résultats sont moins bons pour les aldéhydes (pentanal, propanal) dont la formation est sous-estimée par le calcul d'un facteur 6 à 10. Ceci pourrait être lié à la forte quantité d'éthers cycliques portant une fonction hydroxyle calculée par simulation. De même les quantités expérimentales de butadiène et de butène sont mal reproduites par les simulations en dépit de la décomposition détaillée de l'hydroperoxyde $C_6H_{11}OOHZ4$ (tableau III-3).

Produits de la base C_0-C_2

Les sélectivités calculées pour les produits formés à partir d'espèces de la base C_0-C_2 sont du même ordre de grandeur que celles obtenues expérimentalement. Il est remarquable de constater le très bon accord entre les quantités d'éthylène simulées et expérimentales. En effet, les règles de décomposition des produits primaires globalisés en espèces de la base C_0-C_2 privilégient pour la plupart la formation d'éthylène, dont les quantités obtenues par simulation deviennent de fait trop importantes par rapport à celles dosées expérimentalement, en particulier à basse température. Cette bonne reproduction des quantités d'éthylène peut alors s'expliquer par la modification des règles de décomposition des hydroperoxydes principaux qui ne forment plus

directement d'éthylène. On peut cependant noter que les quantités de monoxyde de carbone sont surestimées alors qu'à l'inverse celles de l'acétaldéhyde sont sous-estimées.

Tableau III-3 : Voies de décomposition des hydroperoxydes du type C₆H₁₁OOHZ

Nom de l'espèce	Produits de décomposition	Commentaires
C ₆ H ₁₁ OOHZ1 	•OH + Acroléine + Radical 1-propyle	C'est la voie principale de formation de l'acroléine et une voie importante de formation de propène, le radical 1-propyle étant en partie oxydé par O ₂ .
C ₆ H ₁₁ OOHZ2 	•OH + Formaldéhyde + Radical 1-pentèn-1-yle	Après isomérisation du radical vinylique secondaire 1-pentèn-1-yle, les radicaux alkyliques 1-pentèn-4-yle ou 1-pentèn-5-yle peuvent être oxydés par O ₂ expliquant la production importante de pentadiènes.
C ₆ H ₁₁ OOHZ3 	•OH + formaldéhyde + Radical 1-pentèn-5-yle	Cette voie de décomposition peut être à l'origine de la formation de pentadiène par oxydation du radical 1-pentèn-5-yle. Elle constitue également une voie non négligeable de formation d'acétaldéhyde.
C ₆ H ₁₁ OOHZ4 	OH• + acétaldéhyde + Radical 1-butèn-4-yle	Cette voie de décomposition peut être à l'origine de la formation de butadiène par oxydation du radical 1-butèn-4-yle. Elle constitue également une voie non négligeable de formation d'acétaldéhyde.
C ₆ H ₁₁ OOHZ5 	OH• + Propanal + Radical allyle	Cette voie de décomposition peut être à l'origine de la formation de propène par dismutation du radical allyle formé avec HO ₂ •. Elle constitue également une voie non négligeable de formation de propanal.

3.3.3 Analyse des voies réactionnelles du 1-hexène

Lors de notre étude, nous avons effectué une analyse des flux de consommation du 1-hexène et des espèces issues de sa décomposition. Celle-ci est reproduite sur le schéma de la figure A-III-11, qui a été établi pour une température au point mort haut de 724 K. La conversion du 1-hexène calculée par simulation après la flamme froide est supérieure à celle obtenue expérimentalement (20 %). Ces conditions d'analyse sont comparables à celles utilisées pour notre modélisation de l'oxydation du 1-pentène présentée au paragraphe 3.2.1.4.

On observe que le 1-hexène est principalement consommé par les réactions de métathèse ; elles représentent 66 % du flux global de la consommation de l'alcène. Ces voies sont au nombre de quatre : une voie par arrachage d'un atome d'hydrogène allylique qui représente 29 % du flux global de consommation et trois autres voies par arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique dont la somme représente 37 % du flux global de consommation de l'alcène. La seconde voie de

consommation du 1-hexène est l'addition des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur la double liaison qui représente 28 % du flux global de consommation du réactif.

Si l'on compare cette analyse de flux avec celle effectuée dans les mêmes conditions lors de l'étude de l'oxydation du 1-pentène, on peut faire les remarques suivantes :

- Le flux d'addition des radicaux $\text{OH}\bullet$ est identique pour les deux alcènes étudiés (environ 30 % du flux global). Il est dans les deux cas à l'origine de la formation d'éthers cycliques avec fonction hydroxyle.
- Le flux global de consommation par métathèse augmente de 6 % entre le 1-pentène et le 1-hexène. En dépit de cette augmentation, le flux de consommation dû à la réaction de métathèse par arrachage d'un atome d'hydrogène allylique diminue de 37 % à 29 %. Ceci est dû à une possibilité supplémentaire de métathèse par arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique. Cette augmentation du nombre de radicaux alkyliques, plus réactifs que les radicaux allyliques, explique qu'à une température donnée le délai d'auto-inflammation du 1-hexène soit plus faible que celui du 1-pentène.
- Dans le cas du 1-pentène, la voie principale de consommation du radical 1-pentèn-3-yle menait à la formation du 2-méthyl-2,5-dihydrofurane. On retrouve également cette voie de consommation pour le radical 1-hexèn-3-yle, formé par métathèse avec arrachage d'un atome d'hydrogène allylique. Ceci conduit à la formation de l'éther cyclique analogue pour un alcène en C_6 : le 2-éthyl-2,5-dihydrofurane. Il faut également noter que cette voie mène à la formation d'un autre éther insaturé en C_5 : le 2,4-diméthyl-2,5-dihydrofurane qui n'est pas observé expérimentalement. Le rallongement de la chaîne carbonée augmentant la possibilité de formation d'éthers cycliques insaturés avec 5 à 6 atomes dans le cycle, on observe de nouvelles voies de production de ces espèces : ainsi l'addition du radical 1-hexèn-6-yle sur l'oxygène suivie de l'isomérisation par arrachage d'un atome d'hydrogène allylique aboutit à la formation du 2-vinyl-tétrahydrofurane, observé expérimentalement. Dans le cas du 1-pentène cette voie impliquant le radical 1-pentèn-5-yle n'apparaît pas dans l'analyse flux car l'isomérisation avec arrachage de l'atome d'hydrogène allylique est plus difficile et l'éther formé (2-vinyl-oxétane) présente une tension de cycle plus importante.

- Les éthers cycliques saturés sont quant à eux issus des mêmes flux de consommation que ceux observés pour le 1-pentène : ainsi l'époxyde majoritairement formé, le butyloxirane, est issu de l'addition du radical HO₂• sur la double liaison du 1-hexène et l'autre éther majoritaire, le 2,4-diméthyl-tétrahydrofurane, est issu de l'addition de l'atome H•.

3.3.4 Sensibilité des constantes de vitesse des principaux processus élémentaires

Une analyse de la sensibilité des constantes de vitesse des processus élémentaires du mécanisme primaire d'oxydation du 1-hexène a été également réalisée : pour chaque type de processus élémentaire (amorçage bimoléculaire, addition des radicaux sur l'oxygène...) nous avons divisé les constantes de vitesse de toutes les réactions par 10 et nous avons calculé les délais d'auto-inflammation du 1-hexène à quatre températures (633, 707, 752 et 834 K) réparties sur tout le domaine étudié. Nous avons ensuite représenté sur un diagramme (figure A-III-12) la variation du délai d'auto-inflammation du 1-hexène en pourcentage pour chaque type de processus et aux quatre températures étudiées : si elle est positive le processus sera promoteur de la réactivité, si elle est négative il en sera inhibiteur. Cette analyse de sensibilité est comparée à celle effectuée par *Buda et al.* (2005a) pour l'oxydation du n-heptane dans des conditions de richesse identiques, ce qui nous permet de voir l'effet de la présence d'une double liaison sur des squelettes carbonés de longueurs quasi-équivalentes.

On retrouve un certain nombre de caractéristiques communes à l'alcane et à l'alcène. Elles concernent l'effet fortement promoteur de l'auto-inflammation de trois processus : l'addition des radicaux sur l'oxygène, l'isomérisation des radicaux et la décomposition des hydroperoxydes. On peut expliquer aisément cet effet par l'implication de ces processus dans la production d'agents de branchement dégénérés qui participent à l'augmentation de la concentration en radicaux. Il faut cependant noter que les constantes cinétiques d'addition des radicaux sur l'oxygène sont moins sensibles dans le cas du 1-hexène (variation maximale du délai d'un facteur 30) que dans celui du n-heptane (variation maximale du délai d'un facteur 200). Ceci est sans doute dû à la nature des radicaux issus de la consommation des réactifs : alors que le n-heptane possède 5 possibilités de production de radicaux alkyles secondaires, qui ont des constantes cinétiques d'addition sur l'oxygène élevées, le 1-hexène n'en possède que deux. De plus la consommation

du 1-hexène permet la formation de radicaux allyliques stabilisés par résonance qui s'additionnent difficilement sur l'oxygène.

Deux autres processus ont un effet promoteur commun au n-heptane et au 1-hexène : l'amorçage bimoléculaire et les métathèses. Ils participent à la décomposition du réactif et peuvent être, dans le cas des métathèses impliquant des radicaux peroxydes, une source de formation d'hydroperoxydes et donc de radicaux $\bullet\text{OH}$. Si pour les deux hydrocarbures l'effet promoteur des amorçages bimoléculaires est relativement faible, il est beaucoup plus important pour les métathèses. On remarque cependant que, dans le cas du 1-hexène, cet effet promoteur des métathèses est moins marqué pour les plus basses températures voire légèrement inhibiteur à 633 K. On retrouve ici le rôle joué par la formation de radicaux stabilisés par résonance, qui compense l'effet promoteur de la formation d'hydroperoxydes voire l'annule aux plus basses températures.

Les principaux processus inhibiteurs de l'auto-inflammation du n-heptane sont les mêmes que pour le 1-hexène. C'est le cas de la décomposition en éthers cycliques et de l'oxydation des radicaux, dont les constantes de vitesse sont plus sensibles dans le haut que dans le bas du domaine de température étudié.

Une différence majeure entre les deux analyses de sensibilité est l'effet promoteur des réactions de bêta-scission dans le cas de l'alcène alors que ces processus sont inhibiteurs dans le cas de l'alcane. L'explication de cette différence pourrait à nouveau être liée à la nature allylique d'un grand nombre de radicaux issus de la décomposition de l'alcène. En effet, les bêta-scission impliquant des radicaux allyliques permettent d'échanger un radical stabilisé par résonance par un radical alkyle, plus réactif et s'additionnant plus facilement sur l'oxygène. A l'inverse dans le cas du n-heptane, les bêta-scissions contribuent à la conversion d'une chaîne carbonée alkylique longue en chaînes carbonées alkyliques plus petites. Or cette réduction de la chaîne est défavorable aux isomérisations des $\text{ROO}\bullet$, donc à la deuxième addition d'oxygène et au final à la formation d'agents de branchement dégénéré.

On notera l'effet promoteur marqué de l'addition du radical $\bullet\text{OH}$ sur la double liaison, qui est une réaction spécifique à l'alcène. En effet les radicaux $\bullet\text{QOH}$ formés peuvent d'additionner deux fois sur l'oxygène et conduisent à des agents de branchement dégénérés : la consommation d'un radical $\bullet\text{OH}$ aboutit alors à la formation de deux radicaux $\bullet\text{OH}$ contribuant à l'augmentation de la réactivité du milieu.

Dans le cas de l'alcène, les processus de recombinaison des radicaux ont un effet fortement promoteur qui peut s'expliquer par l'importance de la recombinaison des radicaux allyliques avec les radicaux $\text{HO}_2\bullet$. Ces processus qui produisent des hydroperoxydes constituent une voie de formation de radicaux $\bullet\text{OH}$ à partir de radicaux beaucoup moins réactifs.

On peut en outre signaler l'effet promoteur sur la réactivité du 1-hexène des voies d'addition sur l'oxygène des radicaux globalisés issus de la décomposition des éthers cycliques (addition d'oxygène dans le mécanisme secondaire), sensibles essentiellement à 707 K. Pour les voies d'addition d'oxygène sur les radicaux globalisés issus de la décomposition des éthers cycliques, on retrouve l'effet non négligeable de ce processus sur la réactivité globale décrit par *P.A. Glaude* (1999) dans le cas des alcanes.

3.4. Conclusion sur l'oxydation des alcènes à basse température

Nous avons présenté dans ce paragraphe trois études portant sur l'oxydation de trois alcènes différents à basse température. Les simulations effectuées à partir des trois modèles générés pour ces oléfines donnent des valeurs de délais d'auto-inflammation simulées proches des valeurs expérimentales, dans conditions peu éloignées de celles rencontrées dans les moteurs à essence. En apportant quelques changements dans les voies de décomposition des produits primaires, nous avons pu également reproduire de façon satisfaisante la formation des produits de combustion dosés expérimentalement, notamment celle des principaux polluants comme l'acroléine, le butadiène ou le monoxyde de carbone.

Cette étude permet d'avoir une meilleure vision de la chimie d'oxydation des alcènes à basse température. Celle-ci regroupe trois chimies différentes et complexes :

- Celle des alcanes, car parmi les espèces issues de la consommation des alcènes on trouve beaucoup de radicaux alkyles dont la quantité augmente avec la longueur de la chaîne carbonée de l'alcène.
- Celle des espèces portant une fonction hydroxyle, car il y a formation des radicaux de type $\bullet\text{QOH}$ par addition des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur la double liaison des alcènes. Cette chimie mal connue bien que probablement proche de celle des alcanes reste différente en raison de la présence de la fonction hydroxyle.
- Celle des alcènes en elle-même qui se caractérise par la formation de radicaux stabilisés par résonance.

Une question importante reste néanmoins en suspens après l'étude à basse température de ces trois alcènes : pour quelle raison un mécanisme fondé sur la génération systématique de processus élémentaires en accord avec les connaissances actuelles sur la chimie d'oxydation des hydrocarbures prédit des quantités importantes d'espèces peu ou pas dosées expérimentalement? Seules des études fondamentales portant sur la formation et la décomposition de ces espèces en phase gazeuse pourront apporter un début de réponse.

4. Modélisation de la combustion des alcènes à haute température

Après avoir étudié l'oxydation des alcènes à basse température, nous allons voir maintenant le comportement de cette classe de molécule à haute température

4.1. Oxydation du 1-butène en réacteur parfaitement agité

L'oxydation du 1-butène a été modélisée par *Heyberger* (2002) à partir de données en réacteur parfaitement agité et en tube à onde de choc. Il s'agit d'un modèle de haute température, donc sans addition des radicaux sur l'oxygène, pour lequel les changements apportés dans le cadre de cette thèse aux règles de génération des processus et aux calculs des données thermodynamiques des espèces ne devraient pas avoir de conséquences majeures. Nous avons voulu cependant vérifier cette hypothèse dans le cas de la modélisation en réacteur parfaitement agité.

Nous avons généré un nouveau mécanisme d'oxydation du 1-butène à haute température et validé celui-ci à partir des données expérimentales de *Chakir et al.* (1990). Celles-ci ont été obtenues en réacteur continu parfaitement agité pour des températures comprises entre 900 et 1200 K, des richesses allant de 0,15 à 4 et des pressions de 100 à 1000 kPa. Les résultats de simulations sont représentés sur les figures A-III-13 à A-III-15 pour trois conditions de température (T) de pression (P) et de richesse (ϕ) représentatives du domaine d'étude : (T= 930 K, P= 500 kPa, $\phi = 0,1$); (T=1010 K, P= 100 kPa, $\phi = 0,1$); (T=1010 K, P= 1000 kPa, $\phi = 1$). Nos résultats sont confrontés non seulement aux résultats expérimentaux, mais également à ceux obtenus par *B. Heyberger* (2002). On peut observer que les changements apportés n'ont pas d'effets importants sur les résultats du modèle d'oxydation du 1-butène à haute température.

4.2. Oxydation du 1-pentène en tube à onde de choc

Des mesures de délais d'auto-inflammation du 1-pentène en tube à onde de choc ont été réalisées par *Buda et al.* (2005b). Les conditions d'études sont des températures allant de 1130 à 1620 K, des pressions de 730 à 950 kPa, pour des richesses de 0,5 à 2 et une concentration en hydrocarbure de 1 et 2%. Nous avons écrit automatiquement avec EXGAS un modèle

d'oxydation du 1-pentène à haute température. Celui-ci comprend 197 espèces réagissant selon 1266 réactions.

Une comparaison entre les délais simulés et les points expérimentaux est présentée sur la figure A-III-16. On peut observer que les délais simulés reproduisent correctement les délais expérimentaux dans les trois conditions de richesse étudiées. On remarque cependant que dans le haut du domaine de température les délais simulés sont plus élevés que ceux mesurés expérimentalement. Ceci implique, pour une représentation du délai d'auto-inflammation τ en fonction de la température suivant le formalisme d'Arrhenius*, une énergie d'activation apparente pour les courbes de délais simulés plus forte que pour les courbes expérimentales.

4.3. Oxydation du 1-hexène en tube à onde de choc

L'oxydation du 1-hexène a été étudiée en tube à onde de choc par *Yahyaoui et al.* (2005) à basse et haute pression.

- à basse pression, les expériences ont été effectuées sur un domaine de température allant de 1300 à 1800 K, pour des pressions de 180 à 236 kPa, des richesses de 0,5, 1 et 1,5 et une concentration en hydrocarbure de 0,1 %,
- à haute pression, les expériences ont été effectuées sur un domaine de température allant de 1350 à 1900 K, pour une pression de 1000 ± 100 kPa, des richesses de 0,5, 1 et 1,5 et une concentration en hydrocarbure de 0,1%.

Ces données expérimentales nous ont permis de valider un mécanisme de haute température pour cette molécule. Le modèle généré contient 264 espèces réagissant selon 1615 processus élémentaires.

4.3.1 Simulation du délai d'auto-inflammation

4.3.1.1 Validation du mécanisme sur les données à basse pression

La figure A-III-17 présente une comparaison des délais d'auto-inflammation déterminés par simulation avec ceux obtenus expérimentalement dans les conditions de basse pression. On

* $\ln \tau = C - E_a/RT$.

observe un bon accord dans tout le domaine de température et pour les trois richesses étudiées. Cependant, les points établis expérimentalement montrent une accélération de la diminution du délai en fonction de la température à partir de 1450 K. Si on considère une expression du délai en fonction de la température avec un formalisme de type Arrhenius, cette accélération correspond à un changement d'énergie d'activation. Cette caractéristique particulièrement marquée à richesse $\phi = 1$ n'a malheureusement pas pu être reproduite par les simulations.

4.3.1.2 Validation du mécanisme sur les données à haute pression

La figure A-III-18 présente les résultats de simulation obtenus dans les conditions de haute de pression. Notre modèle permet de reproduire les résultats expérimentaux avec un accord acceptable, l'écart entre les délais expérimentaux et simulés ne dépassant pas un facteur 2. Contrairement aux plus basses pressions, il n'y a pas de brusque changement d'énergie d'activation.

4.3.2 Analyse des voies de consommation du 1-hexène

Une analyse des voies de consommation du 1-hexène a été effectuée dans les conditions de basse pression à 1300 et 1750 K, températures limites du domaine étudié :

- A 1300 K (figure A-III-19), dans le bas du domaine de température étudié, le 1-hexène est principalement consommé par la réaction d'amorçage unimoléculaire (36 % du flux de consommation) et par la réaction rétro-ène (23 % du flux de consommation). Les autres voies de consommation sont constituées par les réactions de métathèse (19 %), principalement celles conduisant à l'arrachage d'un atome d'hydrogène allylique (9 %), et les réaction d'addition du radical $H\bullet$ sur la double liaison de l'alcène (10%).
- A 1750 K (figure A-III-20), dans le haut du domaine de température étudié, l'amorçage unimoléculaire avec formation du radical allyle représente la moitié de la consommation globale du 1-hexène (52%), alors que la part de la réaction rétro-ène (14 %) est au niveau de celle des autres amorçages unimoléculaires (18%). Par conséquent le flux global de consommation du 1-hexène est essentiellement constitué par des processus d'amorçage unimoléculaire (70%) augmentant la concentration en espèces radicalaires et favorisant ainsi l'auto-inflammation.

La principale conclusion de cette analyse de flux est que quelles que soient les conditions de température étudiées, la consommation du 1-hexène aboutit majoritairement à la formation de propène et de radicaux allyles. Ce fait est confirmé par les profils d'espèces de la figure A-III-21 qui représentent l'évolution en fonction du temps de la fraction molaire du 1-hexène, du propène, des radicaux $\text{CH}_3\cdot$, $\cdot\text{OH}$ et allyles à 1300 et 1750 K. Ces profils permettent de distinguer trois phases pour l'auto-inflammation du 1-hexène. La première phase est constituée par la consommation rapide du 1-hexène avec formation de grandes quantités de propène et de radicaux allyles. Elle se caractérise également par un premier pic de concentration en radicaux $\text{CH}_3\cdot$ principalement issus de la décomposition du radical propyle, lui-même formé par amorçage unimoléculaire à partir du 1-hexène. La seconde phase, dont la durée couvre les deux tiers du délai d'auto-inflammation, correspond à une consommation lente du propène et des radicaux $\text{CH}_3\cdot$ issus de l'amorçage unimoléculaire du 1-hexène. La troisième phase est l'auto-inflammation proprement dite, caractérisée par l'augmentation de la fraction molaire en radicaux $\cdot\text{OH}$.

Ce décalage entre la consommation du 1-hexène et l'auto-inflammation du milieu réactionnel peut s'expliquer par la forte quantité de radicaux allyles formés. Ceux-ci sont stabilisés par résonance et sont donc moins réactifs. De plus en observant les voies de consommation du radical allyle on voit qu'il réagit soit par combinaison avec des radicaux réactifs comme $\text{H}\cdot$ et $\text{CH}_3\cdot$ pour former des produits plus stables, soit par une isomérisation très lente, pour former le radical propényle vinylique secondaire. On peut donc conclure que la production importante de radicaux allyles inhibe l'auto-inflammation du 1-hexène qui a lieu bien après la fin de la consommation du réactif.

4.3.3 Analyse de la sensibilité des principales voies de consommation

Suite à l'analyse des flux de consommation du 1-hexène, nous avons effectué des simulations supplémentaires en multipliant par un facteur 10 les constantes de vitesse des réactions à l'origine des principaux flux de consommation du 1-hexène : l'amorçage unimoléculaire (k_1) produisant les radicaux allyles et 1-propyles et la réaction rétro-ène (k_2). Nous avons obtenu les courbes de délais d'auto-inflammation de la figure A-III-22. Nous pouvons faire les remarques suivantes :

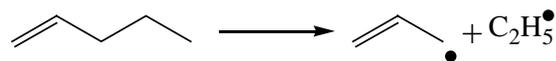
- L'amorçage unimoléculaire (k_1) produisant les radicaux allyles et 1-propyles a un effet accélérateur sur le délai d'auto-inflammation du 1-hexène. Cet effet est particulièrement marqué dans le bas du domaine de température, où, comme nous l'avons vu lors de l'analyse de flux, le 1-hexène est principalement consommé par des amorçages bimoléculaires qui ne créent pas de radicaux : le processus d'amorçage unimoléculaire est alors plus sensible dans cette partie du domaine, où il contribue à l'augmentation du nombre de radicaux.
- La réaction rétro-ène (k_2) a un effet inhibiteur sur la réactivité du mélange pour tout le domaine de température étudié. Cette inhibition est due au fait qu'il s'agit d'un processus moléculaire non créateur de radicaux et qui produit du propène, sous-produit beaucoup moins réactif que le 1-hexène.

Nous avons également étudié l'influence de deux réactions de la base C_0 - C_2 sur la réactivité du mélange : $CH_3\bullet + O_2 = HCHO + OH\bullet$ (k_3) et $H\bullet + O_2 = \bullet O\bullet + OH\bullet$ (k_4). L'effet promoteur de ces deux processus est très important. En effet ce sont des réactions entre l'oxygène et des petits radicaux fortement produits dans le milieu. En outre, la deuxième réaction est une voie de branchement, ce qui explique que la division de sa constante de vitesse k_4 par un facteur 2 ait plus d'effet sur le délai que la multiplication par un facteur 10 de la constante de vitesse k_4 .

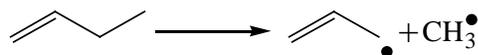
4.4. Analyse comparative de la réactivité du 1-butène, du 1-pentène et du 1-hexène

Une comparaison a été effectuée entre les délais d'auto-inflammation obtenus pour le 1-butène, le 1-pentène et le 1-hexène dans des conditions similaires : 1% en concentration d'hydrocarbure et une richesse de 1. Les expériences de *Yahyaoui et al.* (2004) ayant été effectuées pour une concentration en 1-hexène de 0,1 %, nous ne disposons dans ces conditions que de points expérimentaux pour le 1-butène (*Belmekki et al.*, 2002) et le 1-pentène (*Buda et al.*, 2005b). La comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés est représentée sur la figure A-III-23.

On remarque que la réactivité du 1-pentène est nettement plus forte que celle des deux autres alcènes. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation importante d'atomes d'hydrogène par consommation directe du réactif. En effet le 1-pentène est principalement consommé par l'amorçage unimoléculaire produisant le radical allyle et le radical éthyle $C_2H_5\cdot$ (réaction III-1). Ce dernier se décomposant rapidement en éthylène et en atome d'hydrogène $H\cdot$, on a une voie directe de formation d'atomes d'hydrogène très réactifs, qui participent à la réaction de branchement $H\cdot + O_2 = \cdot OH + \cdot O$. Pour les deux autres alcènes la voie de décomposition équivalente ne produit que des radicaux $CH_3\cdot$ (directement pour le 1-butène (réaction III-2), par décomposition par bêta-scission des radicaux n-propyles dans le cas du 1-hexène (réaction III-3)), bien moins réactifs que les atomes $H\cdot$.



Réaction III-1 : Amorçage unimoléculaire du 1-pentène formant le radical allyle et le radical éthyle



Réaction III-2 : Amorçage unimoléculaire du 1-butène formant le radical allyle et le radical méthyle



Réaction III-3 : Amorçage unimoléculaire du 1-hexène formant le radical allyle et le radical n-propyle

5. Modélisation de la combustion des mélanges

Afin de se rapprocher de l'étude du comportement des carburants réels, nous avons généré à l'aide d'EXGAS des mécanismes d'oxydation de mélange modèles contenant des molécules représentatives des différentes familles d'hydrocarbures présentes dans les essences commerciales. Ces molécules sont le 1-hexène, le toluène et l'iso-octane.

L'oxydation du 1-hexène à basse et haute température ayant été modélisée et décrite précédemment dans ce mémoire, nous rappellerons brièvement dans ce paragraphe les résultats de simulations obtenus antérieurement au sein du DCPR pour l'oxydation de l'iso-octane et du toluène pur. Nous présenterons ensuite les résultats de simulation obtenus à partir d'un modèle d'oxydation du mélange 1-hexène/iso-octane à basse température généré automatiquement par EXGAS. Nous décrirons enfin les résultats de modélisation pour l'oxydation du mélange ternaire 1-hexène/toluène/iso-octane. Le modèle généré pour ce mélange permet également de simuler des résultats expérimentaux en tube à onde de choc pour l'oxydation des mélanges binaires 1-hexène/toluène et toluène/iso-octane

Dans la suite de ce mémoire, la composition d'un mélange correspondra au pourcentage molaire de chaque hydrocarbure le constituant. Ainsi le mélange iso-octane/1-hexène 82/18 sera composé à 82% (molaire) d'iso-octane et à 18% de 1-hexène.

5.1. Rappel sur l'oxydation de l'iso-octane et du toluène

Les résultats ci-après montrent que, comme pour le 1-hexène, nous disposons d'un mécanisme permettant de simuler l'auto-inflammation de l'iso-octane dans un large domaine de température et de pression. Nous disposons aussi d'un modèle de l'oxydation du toluène permettant de construire manuellement des mécanismes d'oxydation de mélanges incluant ce composé.

5.1.1 Oxydation de l'iso-octane à basse température

L'oxydation de l'iso-octane à basse température a été modélisée par *Buda et al.* (2005a) à partir de mesures de délais d'auto-inflammation en machine à compression rapide effectuées par *Minetti et al.* (1994). L'étude a été effectuée à partir de deux séries de résultats expérimentaux

correspondant à deux pressions moyennes en fin de compression de 1290 et 1430 kPa. Dans les deux cas le mélange initial est stœchiométrique, avec une concentration en hydrocarbure de 1,65 %, le domaine de température s'étendant de 650 à 900 K. On obtient un bon accord entre les délais expérimentaux et simulés (figure A-III-24), avec une reproduction correcte de la zone du coefficient négatif de température. On peut néanmoins regretter l'obtention par simulation de délais de flamme froide surestimés d'un facteur 2 par rapport à l'expérience.

5.1.2 Oxydation de l'iso-octane à haute température

Nous avons généré à l'aide du logiciel EXGAS un mécanisme d'oxydation de l'iso-octane à haute température. Ce mécanisme a été validé à partir des mesures en tube à onde de choc de *Yahyaoui et al.* (2002) effectuées pour un domaine de température allant de 1390 à 1740 K, une pression de 190 à 230 kPa, des richesses de 0,5 ; 1 et 1,5 et des concentrations en hydrocarbure de 0,05 à 0,2 %.

5.1.2.1 Simulation du délai d'auto-inflammation

On observe sur la figure A-III-25 que les délais d'auto-inflammation de l'iso-octane mesurés expérimentalement sont bien reproduits par notre modèle pour chaque richesse étudiée. Cependant, comme dans le cas du 1-hexène pur (paragraphe 4.2), on peut remarquer que les délais à faible richesse sont légèrement sous-estimés.

Yahyaoui et al. (2003) ont également mesuré des délais d'auto-inflammation pour l'iso-octane en tube à onde de choc à plus haute pression (973 à 1133 kPa). Nous avons simulé ces résultats et nous obtenons, pour les trois richesses étudiées expérimentalement, les courbes de délais de la figure A-III-26. On note que les simulations reproduisent avec un bon accord les délais obtenus expérimentalement pour toutes les conditions étudiées.

5.1.2.2 Analyse des voies de consommation de l'iso-octane

Afin d'améliorer notre connaissance du mécanisme d'oxydation de l'iso-octane dans les conditions étudiées, nous avons effectué les analyses des flux de consommation de l'iso-octane reproduites sur les figures A-III-27 et A-III-28. A partir de ces schémas, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Sur tout le domaine de température, le flux principal de consommation de l'iso-octane est l'amorçage unimoléculaire formant des radicaux méthyles et heptyles tertiaires. La prépondérance de cette voie de consommation, plus marquée dans le haut que dans le bas du domaine de température, s'explique, d'une part, par les trois possibilités d'arrachage du radical méthyle sur cette position, se traduisant par un facteur pré-exponentiel plus important que pour les autres processus d'amorçages et, d'autre part, par le caractère plus stable du radical tertiaire formé.
- Les flux plus minoritaires sont constitués, dans le bas du domaine de température, par les métathèses avec arrachement d'un atome d'hydrogène primaire ou secondaire et, dans le haut de ce même domaine, par les amorçages unimoléculaires autres que l'amorçage principal évoqué au point précédent.
- Ces analyses de flux permettent également de montrer que les principaux produits formés sont le propène et l'isobutène. La façon de traiter leur décomposition dans le mécanisme secondaire aura donc une grande influence sur le délai d'auto-inflammation simulé.

5.1.2.3 Profils de concentration des produits de consommation de l'iso-octane

Nous avons tracé sur la figure A-III-29 les profils de concentration du réactif initial, du radical $\bullet\text{OH}$ et des produits principaux, le propène et l'iso-butène. On observe comme dans le cas de l'oxydation du 1-hexène une rapide consommation de l'iso-octane formant les principaux produits que sont le propène et l'iso-butène. L'auto-inflammation du mélange n'intervenant qu'à la fin de la consommation de ces deux produits et ces derniers étant consommés en formant des radicaux stabilisés par résonance, on peut supposer que leur chimie détermine le délai d'auto-inflammation de l'iso-octane.

Par ailleurs, nous pouvons observer sur le profil des radicaux $\bullet\text{OH}$ (en échelle logarithmique) de la figure A-III-30 qu'un pic de concentration apparaît juste après le début de la consommation de l'iso-octane ; ceci semble corroborer les observations faites expérimentalement d'une émission lumineuse immédiatement après le passage de l'onde réfléchie.

5.1.3 Oxydation du toluène à haute température

L'oxydation du toluène à haute température a été étudiée au DCPR par *Bounaceur et al.* (2005) qui ont écrit un modèle contenant 148 espèces réagissant selon 1035 réactions. Celui-ci a permis de modéliser de façon satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs de la littérature dans un grand nombre de conditions. Parmi celles-ci nous avons reproduit sur la figure A-III-31 les résultats des simulations effectuées à partir de mesures de délais d'auto-inflammation du toluène en tube à onde choc obtenus par *Pengloan* (2001) dans des conditions proches de celles choisies par *Yahyaoui et al.* (2002) pour l'oxydation du mélange ternaire toluène/1-hexène/iso-octane. Nous pouvons observer que le modèle sous-estime légèrement les résultats expérimentaux. Cependant ce modèle étant satisfaisant pour les autres conditions publiées dans la littérature pour l'oxydation du toluène en tube à onde de choc dans la même gamme de température (*Burcat et al.*, 1986 ; *Sivaramakrishnan et al.*, 2003), nous l'avons utilisé pour construire de façon semi-automatique un modèle d'oxydation du mélange iso-octane/1-hexène/toluène.

Le toluène, comme de nombreux d'hydrocarbures aromatiques, s'oxyde très lentement que ce soit à haute ou à basse température. Ceci est dû à la difficulté d'arracher les atomes d'hydrogène du noyau aromatique et à la grande stabilité du radical benzyle formé par arrachage des atomes d'hydrogène de la fonction méthyle. La grande stabilité de ce dernier est due aux nombreuses possibilités de délocalisation du point radicalaire sur le noyau aromatique. En conséquence à basse température l'addition de l'oxygène sur le radical benzyle sera difficile, ralentissant la formation d'agents de branchement dégénérés, et à haute température le radical benzyle réagira en chaîne courte étant consommé par combinaison avec les espèces très réactives que sont $H\cdot$, $\cdot OH$, $\cdot O\cdot$ et $CH_3\cdot$. Il agit alors comme un véritable piège à radicaux, limitant ainsi la réactivité dans le milieu en réagissant par terminaisons avec des espèces radicalaires pour produire des espèces moléculaires.

5.2. Modélisation de la combustion du mélange 1-hexène/iso-octane

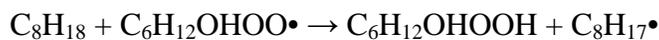
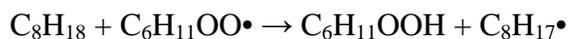
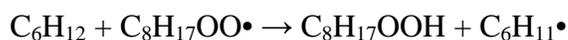
5.2.1 Combustion du mélange en machine à compression rapide

Les délais d'auto-inflammation du mélange iso-octane/1-hexène 82/18 ont été mesurés par Vanhove (2004) en machine à compression rapide. Le domaine de température étudié s'étend de 610 à 840 K, celui de la pression de 840 à 1490 kPa, la richesse du mélange étant égale à 1.

5.2.1.1 *Description du mécanisme*

Le mécanisme généré par EXGAS pour le mélange iso-octane/1-hexène à basse température contient 1231 espèces réagissant selon 5435 réactions. Si on compare ce mécanisme avec ceux générés précédemment pour l'oxydation des produits purs, on observe qu'il s'agit en fait d'une fusion des mécanismes des produits purs. On ne distingue que deux types de réactions spécifiques au mélange :

- Les métathèses par arrachage d'un atome d'hydrogène de l'iso-octane ou du 1-hexène par les radicaux peroxydes issus respectivement des radicaux iso-octyles et 1-hexényles. Dans les mécanismes concernant les hydrocarbures pris séparément, seuls les radicaux dérivant directement du réactif peuvent réagir par métathèse. En appliquant cette règle dans le cas des mélanges, seuls les radicaux iso-octyl-peroxydes, 1-hexényl-peroxydes ou hydroxy-hexyl-peroxydes sont pris en compte pour ce type de réaction :



Les métathèses des hydrogènes vinyliques par les radicaux peroxydes sont négligées en raison de leur faible constante de vitesse.

- Les combinaisons des radicaux allyliques dérivant du 1-hexène (par ex. : 1-hexèn-3-yle) avec les radicaux $\text{tC}_4\text{H}_9\cdot$ (tertiobutyle) et $\text{iC}_3\text{H}_7\cdot$ (iso-propyle) qui sont obtenus par décomposition par β -scission des radicaux iso-octyles ou des radicaux dérivés. Seuls les radicaux $\text{tC}_4\text{H}_9\cdot$ et $\text{iC}_3\text{H}_7\cdot$ sont pris en compte pour ce type de combinaison parce qu'ils ne peuvent pas se décomposer par bêta-scission avec rupture d'une liaison C-C. Les constantes de vitesse sont calculées par KINGAS.

L'addition des radicaux peroxydes issus des réactifs sur la double liaison du 1-hexène a été négligée en raison de la valeur trop faible des constantes de vitesse.

5.2.1.2 Délais d'auto-inflammation du mélange

Les courbes de la figure A-III-32 représentent les délais d'auto-inflammation expérimentaux et simulés obtenus pour le mélange 1-hexène/iso-octane 18/82. Les délais de flammes froides sont également reportés sur cette figure. Les trois graphes correspondent à trois conditions de pression avant compression du mélange 60, 73 et 80 kPa, soit des pressions moyennes en fin de compression de 940, 1160 et 1320 kPa. Les délais expérimentaux sont globalement bien reproduits par les simulations, hormis pour la condition de pression la plus basse (940 kPa) où les délais sont sous-estimés par un facteur 2 en dessous et dans la zone du coefficient négatif de température entre 680 et 780 K. Les délais de flamme froide sont également bien reproduits avec une légère surestimation aux plus basses températures.

Nous avons par ailleurs établi une comparaison entre les délais d'auto-inflammation des produits purs et ceux du mélange (figure A-III-33). Celle-ci est effectuée à concentration initiale en carbone constante et correspond à la superposition des résultats expérimentaux et de simulations obtenus séparément pour les produits purs et le mélange. Pour le 1-hexène et le mélange il s'agit des courbes de délais à pression après compression respectivement de 1250 et 1320 kPa établies au cours du présent travail et pour l'iso-octane de la courbe de délais établie par *Buda et al.* (2005a) à 1292 kPa.

On observe que les délais d'auto-inflammation du mélange se situent pour toutes les températures entre ceux des deux composés purs. On note cependant que dans le bas du domaine de température ils sont plus proches de ceux du 1-hexène alors que dans le haut de ce même domaine ils se rapprochent de ceux de l'iso-octane, présentant une zone de coefficient négatif de température très marquée qui n'existe pas pour le 1-hexène.

Cette proximité à basse température avec les délais d'auto-inflammation du 1-hexène alors que celui-ci est en quantité assez faible dans la composition du mélange initial est sans doute due aux réactions de décomposition du 1-hexène par amorçage bimoléculaire avec l'oxygène qui sont plus aisées en raison de la forte labilité des atomes d'hydrogène allyliques. Ces processus

d'initiation plus faciles, augmentant la réactivité en dessous de 700 K. La zone de coefficient négatif de température apparaissant pour le mélange entre 700 et 800 K est due, quant à elle, à la réversibilité de l'addition d'oxygène sur les radicaux iso-octyles.

5.2.1.3 *Distribution des produits de décomposition*

Le tableau A-III-3 présente les sélectivités expérimentales et simulées pour différents produits qui ont été analysés à un temps de séjour situé juste après la flamme froide. Comme dans le cas du 1-hexène pur (§ 3.3.2.), il y a une grande différence entre le taux de conversion du carburant expérimental et celui obtenu par simulation après la flamme froide : dans les conditions étudiées, les conversions expérimentales de l'iso-octane et du 1-hexène sont respectivement de 14 % et 33 %, alors qu'elles sont de 22 % et 57 % pour les simulations. On peut cependant noter que la proportion entre les réactifs initiaux dans le milieu après conversion est peu différente entre la simulation ($C_8/C_6 = 2,6$) et l'expérience ($C_8/C_6 = 2,4$).

La somme des sélectivités des produits analysés est de 50 % ce qui correspond à un bilan global en atome de carbone de 87 %. Ceci est en partie dû aux productions de formaldéhyde (sélectivité simulée égale à 5,3 %) et de dioxyde de carbone (sélectivité simulée égale à 1,7 %) qui n'ont pas été quantifiées et à la formation de produits non identifiés. Aucun produit qui puisse être attribué à des réactions de couplage n'a été détecté expérimentalement. Les hydrocarbures plus lourds que les espèces en C_8 n'ont pas pu être analysés expérimentalement.

Le tableau A-III-3 montre que le modèle reproduit de façon satisfaisante la formation d'une majorité de produits. Parmi ceux-ci on compte les principaux alcènes : le propène, l'iso-butène. Les simulations permettent également de bien reproduire les polluants automobiles oxygénés comme l'acroléine ou l'acétaldéhyde. Des différences quantitatives sont néanmoins relevées : les plus importantes sont observées pour les oxiranes, l'éthylène, le monoxyde de carbone et quelques produits oxygénés obtenus dans le mécanisme secondaire (propènol, méthylpropènol, butènals...) :

- La faible quantité d'éthers cycliques en C_4 obtenue par simulation est probablement due à une constante de vitesse de formation de ce type d'éther trop faible ($k = 2,5 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{15250}{RT}\right)$, $k_{707K} = 4,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) ; Elle est cependant proche de celle

proposée par Curran et al. (2002) pour ce même type de processus ($k=7,5 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{15250}{RT}\right)$, $k_{707K}=1,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$).

- Comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, les quantités d'éthylène et de monoxyde de carbone sont souvent surestimées à basse température par nos modèles en raison du caractère globalisé du mécanisme secondaire généré automatiquement. Celui-ci favorise la formation de petites molécules de la base C₀-C₂ au détriment d'intermédiaires oxygénés plus lourds comme le méthyl-propénol ou le diméthyl-pentanone.

5.2.1.4 Analyse de sensibilité

Comme pour l'étude sur l'oxydation du 1-hexène pur, nous avons effectué une analyse de sensibilité des processus élémentaires du mécanisme primaire et des principales réactions du mécanisme secondaire sur les délais d'auto-inflammation. Cette analyse de sensibilité est reproduite figure A-III-34. Sur ce graphique est représenté la variation du délai d'auto-inflammation en pourcentage pour trois températures différentes situées avant (650 K), dans (748 K) et après (836 K) la zone du coefficient négatif de température.

On observe d'une façon générale un effet limité des constantes cinétiques des processus spécifiques au 1-hexène, en particulier l'addition des radicaux •OH sur la double liaison et les amorçages bimoléculaires avec l'oxygène. Ceci est sans doute dû à la faible proportion de l'alcène dans le mélange.

On retrouve l'effet promoteur sur la réactivité du mélange des processus impliqués dans la formation et la décomposition des agents de branchements dégénérés : l'addition d'oxygène, l'isomérisation des radicaux, les combinaisons avec les radicaux HO₂• (notamment pour les radicaux allyliques) et la décomposition des hydroperoxydes. On note que si l'addition des radicaux sur l'oxygène est, comme pour le 1-hexène pur et le n-heptane pur, plus sensible dans la zone du coefficient négatif de température (748 K), les valeurs des variations des délais d'auto-inflammation sont plus proches de celles du 1-hexène voire légèrement inférieures.

Comme dans le cas du n-heptane pur, on note l'effet légèrement inhibiteur des bêta-scissions contrairement à ce qui était observé pour le 1-hexène pur.

5.2.1.5 Analyse des voies de consommation de l'iso-octane et du 1-hexène

Les figures A-III-35 et A-III-36 représentent les flux de consommation de l'iso-octane et du 1-hexène après la flamme froide, pour une température au point mort haut de 707 K ; ce sont les conditions dans lesquelles la distribution des produits de combustion du paragraphe 5.2.1.3. a été établie. Cette analyse de flux révèle les caractéristiques suivantes :

- L'iso-octane se décompose principalement par métathèse avec arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique primaire (53% du flux), secondaire (20%) ou tertiaire (23%) pour donner quatre radicaux iso-octyles différents. Il est à noter qu'en dépit d'une constante cinétique plus faible, les métathèses impliquant des atomes d'hydrogène primaires présentent un flux de consommation plus important que celles impliquant des atomes d'hydrogène secondaires ou tertiaires en raison d'un nombre plus grand de sites primaires (15 atomes d'hydrogène primaires pour 2 atomes d'hydrogène secondaires et 1 tertiaire).
 - La décomposition par bêta-scission des radicaux iso-octyles aboutit à la formation de nombreux produits primaires principaux comme le **diméthyl-pentène**, l'**iso-butène**, le **propène** et, par oxydation des radicaux $\text{CH}_3\bullet$ formés, le **formaldéhyde**.
 - L'addition d'oxygène sur les radicaux iso-octyles aboutit, quant à elle, à la formation de radicaux iso-octyl-peroxy qui, après isomérisation, vont former des cétohydroperoxydes et les principaux éthers cycliques dosés expérimentalement.
- De son côté, le 1-hexène se décompose principalement par addition des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur la double liaison (20%) et par métathèse avec arrachage d'un atome d'hydrogène allylique (34%) ou d'un atome d'hydrogène alkylique secondaire (24%). Une analyse plus détaillée montrerait que le 1-hexène est également consommé par addition des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ sur la double liaison pour donner le **butyloxirane**.
 - Les radicaux hydroxyhexyles obtenus par addition de $\bullet\text{OH}$ réagissent principalement par oxydation pour donner de l'**hexanal** et de l'**hexan-2-one** et par addition d'oxygène pour donner des radicaux hydroxyhexylperoxydes ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OHOO}\bullet$). Ces radicaux aboutissent d'une part à la formation de **formaldéhyde** et de **pentanal** selon le mécanisme d'isomérisation/décomposition proposé par Waddington (*Stark et Waddington, 1995*), et d'autre part, après isomérisation, à la formation de radicaux

hydroxyhydroperoxyhexyl ($\bullet\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OHOOH}$). Ces radicaux mènent à la formation de cétohydroperoxydes et d'éthers cycliques portant une fonction hydroxyle.

- Le radical allylique hex-1-èn-3-yle, produit majoritaire par métathèse, réagit principalement par isomérisation puis par addition d'oxygène pour former au final soit des cétohydroperoxydes, soit des éthers cycliques avec une insaturation comme le **2-éthyl-2,5-dihydrofurane**, éther cyclique principalement formé par simulation. Ce radical allylique réagit également par terminaison avec $\text{HO}_2\bullet$ pour former un cétohydroperoxyde à l'origine de la formation d'**acroléine**. Ceci explique que l'on observe un effet promoteur des combinaisons sur le délai d'auto-inflammation.
- Les diènes principalement formés, les **hexadiènes** sont issus de l'oxydation des radicaux hex-1-èn-4-yl et hex-1-èn-5-yl formés par métathèse avec arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique. Ces deux radicaux additionnent également l'oxygène pour former des éthers cycliques insaturés.

L'écart entre les délais d'auto-inflammation du 1-hexène et de l'iso-octane est dû à deux raisons principales :

Premièrement, comme le montre les expériences et les simulations, le 1-hexène est plus rapidement consommé que l'iso-octane : la constante de vitesse globale pour les processus de propagation consommant le 1-hexène (additions des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur la double + métathèses possibles pour deux atomes d'hydrogène allyliques secondaires, quatre atomes d'hydrogène alkyliques secondaires et trois atomes d'hydrogène alkyliques primaires) est plus forte ($k=1,6\times 10^{13} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 700 K) que celle de l'iso-octane (métathèses possibles pour 15 atomes d'hydrogène alkyliques primaires, deux atomes d'hydrogène alkyliques secondaires et 1 atome d'hydrogène alkylique tertiaire) : $k=1,0\times 10^{13} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 700 K.

Deuxièmement, comme l'ont montré *Glaude et al.* (2002) dans le cas du mélange iso-octane/n-heptane, les isomérisations des radicaux peroxydes et hydroperoxyperoxydes sont plus aisées sur un composé linéaire que sur une espèce branchée. Or le 1-hexène ayant une structure carbonée proche de celle du n-hexane, il présente des possibilités d'isomérisation plus faciles que l'iso-octane. Le fait que les isomérisations soient plus difficiles dans le cas de l'iso-

octane favorise les réactions qui sont en compétition avec l'addition d'oxygène. Ces réactions sont les oxydations et les décompositions en éthers cycliques.

Tout ceci est en accord avec l'analyse des produits décrite plus haut et explique l'importance de la formation d'alcènes conjugués et d'éthers cycliques dérivant de l'iso-octane.

5.2.2 Combustion du mélange 1-hexène/iso-octane en tube à onde de choc

Un mécanisme de haute température pour l'oxydation du mélange 1-hexène/iso-octane a été généré par EXGAS et a pu être utilisé pour reproduire les résultats expérimentaux en tube à onde de choc obtenus par *Yahyaoui et al.* (2002). Comme pour le mécanisme de basse température, la comparaison entre le mécanisme généré pour le mélange et ceux générés pour les produits purs permet de remarquer qu'il y a peu de réactions spécifiques au mélange. L'addition d'oxygène sur les radicaux issus des réactifs étant négligée les seules réactions spécifiques au mélange sont les combinaisons entre les radicaux les plus stables, allyle, 2-méthyl-propèn-3-yle et 1-butèn-3-yle.

5.2.2.1 Modélisation du délai d'auto-inflammation

Les courbes de délais expérimentales et simulées obtenues pour deux compositions du mélange 1-hexène/iso-octane, 23/77 et 50/50, sont représentées figure A-III-37. Les conditions d'étude sont proches de celles prises pour les composés purs : un domaine de température allant de 1368 à 1707 K, des pressions allant de 207 à 215 kPa, avec une richesse de 1. Mais la concentration totale en hydrocarbure est double et égale à 0,2 %

Les délais simulés reproduisent correctement ceux mesurés expérimentalement. L'écart observé entre les délais d'auto-inflammation du mélange 1-hexène/iso-octane pour les deux compositions 23/77 et 50/50 est également bien reproduit par les simulations. On peut néanmoins observer une légère sous-estimation des délais expérimentaux sur tout le domaine étudié, cette différence ne dépassant pas un facteur 2.

5.2.2.2 Analyse des voies de consommation des réactifs du mélange

Pour mieux connaître les caractéristiques de l'auto-inflammation du mélange 1-hexène/iso-octane à haute température, nous avons effectué une analyse des flux de consommation des réactifs pris séparément. Ces analyses sont reportées sur les figures A-III-38 à A-III-41. Deux constatations s'imposent : la première est qu'à une température fixée, les flux de décomposition des réactifs sont quasi-identiques à ceux décrits pour les produits purs. La deuxième remarque concerne les réactions de couplage entre les radicaux issus spécifiquement de l'iso-octane et ceux issus du 1-hexène dont les flux n'apparaissent pas dans les analyses de flux. Il n'y a donc pas de réel effet de couplage des deux hydrocarbures.

5.2.2.3 Profils de concentration des produits de combustion du mélange 50/50

Comme pour l'étude de l'oxydation du 1-hexène et de l'iso-octane purs à haute température, nous avons tracé sur la figure A-III-42 les profils de concentration des réactifs et des radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{CH}_3\bullet$. On observe globalement les mêmes caractéristiques que pour les produits purs avec la présence d'un délai important entre la fin de consommation des produits purs et l'auto-inflammation du mélange. On observe également comme dans le cas du 1-hexène un pic de concentration des radicaux $\text{CH}_3\bullet$ au moment de la consommation des réactifs dû aux amorçages unimoléculaires qui sont les principales voies de décomposition du 1-hexène et de l'iso-octane.

Ces diagrammes nous permettent en outre d'observer que, dans le bas du domaine de température, le 1-hexène est consommé plus rapidement que l'iso-octane. Cette tendance est inversée dans le haut du domaine de température. Une explication peut être que, dans le bas du domaine de température, la constante de vitesse globale de consommation du 1-hexène par amorçage unimoléculaire et par réaction rétro-ène (12400 s^{-1} à 1400 K) est plus élevée que celles des amorçages unimoléculaires pour l'iso-octane (8200 s^{-1} à 1400 K).

5.3. Oxydation de mélanges binaires et ternaires contenant le 1-hexène, l'iso-octane et le toluène

Après avoir étudié en tube à onde de choc l'auto-inflammation du mélange binaire iso-octane/1-hexène, *Yahyaoui et al.* (2002) ont complété leurs travaux par des mesures de délais d'auto-inflammation pour un mélange ternaire iso-octane/toluène/1-hexène et pour les mélanges binaires qui y sont associés : iso-octane/toluène et toluène/1-hexène. Nous présentons dans ce paragraphe les résultats des simulations que nous avons effectuées à partir d'un modèle construit semi-automatiquement pour l'oxydation du mélange ternaire iso-octane/toluène/1-hexène.

5.3.1 Description de la structure du mécanisme

Le système EXGAS ne permettant pas de générer automatiquement des mécanismes d'oxydation de molécules aromatiques, nous avons construit semi-automatiquement un mécanisme d'oxydation du mélange ternaire iso-octane/toluène/1-hexène : pour cela nous sommes partis du mécanisme de haute température généré automatiquement par EXGAS pour le mélange iso-octane/1-hexène et nous avons ajouté celui utilisé par *Bounaceur et al.* (2005) pour l'oxydation du toluène à haute température. Le modèle obtenu contient 317 espèces réagissant selon 2032 réactions.

Nous avons aussi ajouté des réactions de couplage entre les radicaux stables issus spécifiquement du mécanisme du toluène et ceux issus de celui du binaire :

- benzyle (toluène) + allyle (1-hexène+iso-octane),
- benzyle (toluène) + 2-méthyl-propèn-3-yle (iso-octane),
- benzyle (toluène) + 1-butèn-3-yle (1-hexène),
- benzyle (toluène) + tert-butyle (iso-octane).
- benzyle (toluène) + isopropyle (iso-octane).

Ces réactions de couplages sont seulement des terminaisons entre radicaux : les métathèses impliquant les radicaux stables et consommant les réactifs n'ayant, après vérification, aucun effet sur la réactivité et sur la formation de produits, elles ont été négligées.

Le mécanisme construit pour l'oxydation du mélange ternaire à haute température a été utilisé pour reproduire les résultats expérimentaux obtenus non seulement pour le mélange ternaire, mais également pour les deux autres mélanges binaires.

5.3.2 Oxydation du mélange binaire iso-octane/toluène

Le premier mélange binaire que nous avons modélisé à l'aide du mécanisme du ternaire est le mélange iso-octane/toluène. Celui-ci a été étudié par *Yahyaoui et al.* (2002) à basse pression (~210 kPa) pour deux compositions : 50/50 et 59/41. Si les conditions de pression et de température sont proches de celles étudiées pour les réactifs purs, il faut néanmoins noter que la concentration en hydrocarbure du mélange binaire, qui est de 0,2% en hydrocarbure, a été doublée.

5.3.2.1 Délais d'auto-inflammation du mélange iso-octane/toluène

La comparaison entre les résultats des simulations et les points expérimentaux pour les deux compositions est présentée sur la figure A-III-43. Pour le mélange 50/50, les délais expérimentaux sont bien reproduits par les simulations à haute température, mais sont sous-estimés aux plus basses températures. Dans le cas du mélange 59/41 on observe une énergie d'activation apparente (voir §4.2) simulée proche de celle obtenue expérimentalement, mais les délais d'auto-inflammation sont sous-estimés d'un facteur inférieur à 2.

Afin de mieux comprendre l'effet de l'iso-octane et du toluène nous avons simulé dans les mêmes conditions de richesse et de dilution que le mélange 50/50 les délais d'auto-inflammation de l'iso-octane pur et du toluène pur. On remarque que les deux composés purs et le mélange ont des délais très proches dans tout le domaine de température. On observe néanmoins que dans le bas du domaine de température les délais d'auto-inflammation du mélange sont plus proches de ceux du toluène que de ceux de l'iso-octane. Cette tendance s'inverse dans le haut du domaine où les délais du mélange sont plus proches de ceux de l'iso-octane.

5.3.2.2 Profils des produits d'oxydation du mélange iso-octane/toluène

Les profils de concentration des réactifs, du propène et du radical •OH ont été calculés pour le mélange 50/50 aux températures situées aux extrémités du domaine étudié : 1507 et 1786 K (figure A-III-44). On observe une auto-inflammation du mélange en trois phases : la première

phase est constituée par la consommation très rapide de l'iso-octane avec une forte production de propène et un premier pic de radicaux $\bullet\text{OH}$; le toluène est également consommé, mais de façon moins rapide. La deuxième phase est caractérisée par un ralentissement de la consommation du toluène surtout marquée à basse température où la quantité de radicaux issus de la consommation de l'iso-octane est moins importante (notamment moins de $\text{CH}_3\bullet$ formés) . Cette consommation du réactif aromatique suit d'ailleurs une évolution proche de celle du propène : on observe donc ici les conséquences de la forte stabilité des radicaux stabilisés par résonance (allyle pour le propène, benzyle pour le toluène) sur la réactivité globale du mélange. La fin de la consommation de ces deux espèces stables marque le début de la troisième phase qui est l'auto-inflammation du mélange caractérisée par une augmentation brusque de la quantité de radicaux $\bullet\text{OH}$.

5.3.3 Oxydation du mélange binaire 1-hexène/toluène

Le deuxième mélange binaire que nous avons modélisé à l'aide du mécanisme du ternaire est le mélange 1-hexène/toluène. Nos validations ont été effectuées à partir des mesures de délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc réalisées par *Yahyaoui et al.* (2002) pour des mélanges binaires 1-hexène/toluène de richesse 1 à trois compositions différentes : 10/90, 50/50, 90/10. La concentration totale en hydrocarbure pour ces trois compositions est de 0,2 % et la pression est de 210 kPa. Ces trois compositions permettent de bien mesurer l'évolution de la réactivité du 1-hexène par ajout progressif de toluène.

5.3.3.1 Délais d'auto-inflammation du mélange 1-hexène/toluène

La comparaison entre les résultats des simulations et les points expérimentaux est présentée sur la figure A-III-45. Pour les trois compositions du mélange 1-hexène/toluène, on observe un bon accord entre les délais expérimentaux et simulés. On observe néanmoins que les délais sont légèrement sous-estimés pour tout le domaine de température étudié.

Comme pour le mélange binaire précédent nous avons simulé les délais d'auto-inflammation du toluène pur et du 1-hexène dans les conditions de richesse et de dilution étudiées pour le mélange 50/50 en utilisant notre mécanisme construit pour l'oxydation du mélange ternaire. Les courbes de délais sont reproduites sur la figure A-III-45. Comme pour le mélange binaire iso-octane/toluène, la courbe de délais simulée pour le mélange est bien située entre celle des deux produits purs.

5.3.3.2 Profils des produits d'oxydation du mélange 1-hexène/toluène

Les profils de concentration des réactifs, du propène et du radical $\bullet\text{OH}$ ont été calculés pour le mélange 50/50 aux températures situées aux extrémités du domaine étudié : 1405 et 1738 K (figure A-III-46). L'auto-inflammation du mélange s'effectue également en trois phases : la première phase est constituée par la consommation très rapide du 1-hexène avec une forte production de propène, un premier pic de radicaux $\bullet\text{OH}$ et une consommation du toluène plus lente que celle de l'alcène. La deuxième phase est caractérisée, essentiellement à basse température, par un ralentissement de la consommation du toluène, celui-ci étant moins marqué que celui observé dans le cas du mélange avec l'iso-octane. La fin de la consommation de ces deux espèces stables marque le début de la troisième phase qui est l'auto-inflammation du mélange caractérisée par une augmentation brusque de la quantité de radicaux $\bullet\text{OH}$.

5.3.4 Oxydation du mélange ternaire iso-octane/toluène/1-hexène

Une étude de l'oxydation du mélange iso-octane/toluène/1-hexène de composition 50/35/15 a été menée en tube à onde de choc par *Yahyaoui et al.* (2002) pour une richesse de 1, une pression d'environ 200 kPa, une concentration totale en hydrocarbure de 0,2 % et un domaine de température allant de 1395 à 1802 K.

5.3.4.1 Délai d'auto-inflammation du mélange ternaire

Nous avons effectué des simulations dans les conditions expérimentales étudiées et nous les avons comparées aux résultats expérimentaux (figure A-III-47). Nous pouvons observer que notre modèle donne des résultats globalement satisfaisants : la différence entre les délais expérimentaux et simulés n'excède pas un facteur 1,5. On peut cependant noter que les délais simulés sont plus faibles que les délais expérimentaux dans le bas du domaine de température alors que cette tendance est inverse dans le haut de ce domaine. Ceci implique que l'énergie d'activation apparente (voir §4.2) pour les délais d'auto-inflammation simulés est inférieure à celle calculable à partir des délais expérimentaux.

Nous avons également tracé sur la figure A-III-47 les courbes de délais simulés pour les produits purs dans les conditions de richesse, de concentration totale en hydrocarbures et de pression du mélange. On peut remarquer que la courbe de délais du toluène pur est confondue

avec celle du modèle du mélange ternaire ; il en va de même pour la courbe de l'iso-octane pur bien qu'à haute température les délais du mélange soient légèrement plus élevés. Le 1-hexène pur présente quant à lui des délais bien plus faibles que le mélange ternaire sur tout le domaine de température. L'ajout en quantité notable (15%) de cette oléfine dans le mélange iso-octane/toluène n'a pas d'effet accélérateur sur la réactivité.

5.3.4.2 Profils et voies de consommation des réactifs

Comme dans le cas des mélanges binaires, nous avons calculé les profils de concentration des réactifs et du radical $\bullet\text{OH}$ aux deux températures limites du domaine étudié. Ces profils sont reproduits sur la figure A-III-48. On observe comme dans les cas précédents une auto-inflammation du mélange en trois phases : une première phase de consommation rapide du 1-hexène et de l'iso-octane avec un début de consommation du toluène, puis une deuxième phase de consommation plus lente du toluène et enfin une troisième phase correspondant à l'auto-inflammation du mélange proprement dite, caractérisée par une augmentation importante de la production de radicaux $\bullet\text{OH}$.

Pour compléter cette étude sur la consommation des réactifs, nous avons effectué une analyse des flux de formation et de consommation des espèces du mélange à 1493 et 1719 K, températures limites du domaine étudié. Ces schémas de flux sont reproduits sur les figures A-III-49 à A-III-54. On peut alors observer que la nature et l'importance des flux de consommation de l'iso-octane et du 1-hexène sont quasi-identiques à ceux observés dans les mêmes conditions de température et de pression pour l'oxydation des produits purs ou celle du mélange binaire 1-hexène/iso-octane.

Cette analyse permet surtout d'observer l'influence de la réactivité du toluène dans le mélange. Ainsi à 1493 K ce composé aromatique est principalement consommé par métathèse avec des petits radicaux (50 % du flux global) pour former le radical benzyle stabilisé par résonance. Ce dernier agit comme un "piège" de petits radicaux car il est majoritairement consommé par combinaison avec les radicaux $\text{H}\bullet$, $\bullet\text{OH}$ et surtout $\text{CH}_3\bullet$, ces derniers étant produit en quantité très importante lors de la décomposition de l'iso-octane et du 1-hexène. Une autre voie de consommation du toluène contribuant à la diminution de la réactivité du milieu est la réaction

de substitution de la fonction méthyle (24 % du flux global), car elle consomme le radical $\text{H}\cdot$ et produit le radical $\text{CH}_3\cdot$, beaucoup moins réactif.

Cette analyse des flux de consommation du toluène permet également d'observer qu'à 1493 K 10% de la consommation du radical benzyle se fait par les réactions de couplages ajoutées initialement au mécanisme : ainsi le radical benzyle est consommé non seulement par recombinaison avec des radicaux β , mais également avec le radical allyle $\cdot\text{C}_3\text{H}_5$ (6%) et dans une moindre mesure avec le radical 2-méthyl-allyle $\cdot\text{iC}_4\text{H}_7$ (4%) qui sont des radicaux stabilisés par résonance issus de la consommation du 1-hexène et de l'iso-octane. Les espèces formées, le 4-phényl-but-1-ène et le 2-méthyl-4-phényl-but-1-ène ont été détectées par *Vanhove* (2004) lors d'une étude expérimentale à plus basse température (600-900 K) en machine à compression. Ces deux flux bien que relativement minoritaires sont les seuls effets de couplage entre les réactifs observés lors de notre étude sur les mélanges.

On peut par ailleurs noter qu'il existe des voies de branchements non négligeables dans le schéma de consommation du toluène. C'est le cas de la réaction de métathèse avec $\cdot\text{OH}$ par arrachage d'un atome d'hydrogène du noyau benzénique. Le radical ainsi formé s'additionne sur l'oxygène moléculaire pour former un atome d'oxygène et un radical alcoyle qui se décompose rapidement en un atome d'hydrogène et un aldéhyde. Le bilan global de cette voie est donc la formation deux espèces très réactives à partir d'un radical $\cdot\text{OH}$ et d'une molécule d'oxygène. Cette voie de branchement bien que ne dépassant pas 5% du flux global de consommation du toluène peut néanmoins participer de manière non négligeable à la réactivité du milieu.

5.4. Conclusion sur l'oxydation des mélanges

Les études sur l'oxydation de mélanges modèles à basse et haute température que nous avons présentées précédemment nous ont permis d'élaborer d'une part un modèle d'oxydation à basse température et un modèle d'oxydation à haute température pour le mélange binaire 1-hexène/iso-octane et , d'autre part, un modèle d'oxydation à haute température pour le mélange ternaire 1-hexène/iso-octane/toluène. Ces études nous permettent de faire un certain nombre de remarques sur la phénoménologie de l'auto-inflammation de ces mélanges :

Dans le cas des familles d'hydrocarbures et des conditions opératoires que nous avons étudiées, rares sont les réactions de couplage entre intermédiaires issus directement des réactifs. Lorsqu'elles existent, elles n'ont cinétiquement d'effet qu'entre des espèces suffisamment stables comme les radicaux stabilisés par résonance ou les radicaux alkyles fortement branchés (par ex. : radical tertio-butyle). Ce sont le plus souvent des réactions de terminaisons, dont les produits ont été détectés dans des études à basse température (Vanhove, 2004).

Nos études montrent également que le seul effet de mélange existant dans les conditions expérimentales simulées est lié à la contribution de chaque réactif dans la concentration global en petits radicaux dans le milieu réactionnel. Ainsi si un des réactifs est consommé en produisant une grande quantité de petits radicaux stabilisés par résonance par rapport aux autres éléments du mélange, il diminuera la réactivité globale du mélange. A l'inverse si sa consommation donne naissance à une quantité importante de petits radicaux, notamment $H\bullet$, il aura un effet promoteur sur la réactivité du mélange. Cette remarque est confirmée par les rares études expérimentales disponibles dans la littérature comme celle de *Eng et al.* (1998) pour l'oxydation du mélange iso-octane/toluène en moteur CFR.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au début de ce travail de thèse, le système EXGAS était en mesure de générer des modèles cinétiques détaillés, d'une part, pour l'oxydation des alcanes et des éthers (*Glaude, 1999*) et, d'autre part, pour l'oxydation des petits alcènes et des cyclanes (*Heyberger, 2001*). Ce travail de thèse a porté sur l'extension du système à la génération automatique de modèles cinétiques détaillés pour l'oxydation des alcènes contenant plus de quatre atomes de carbone et pour l'oxydation de mélanges d'hydrocarbures.

Ce développement s'est effectué en cinq phases :

- mise à jour des données thermodynamiques des espèces radicalaires par actualisation des groupes de *Benson* (1976) et des tables d'énergie de liaison,
- mise à jour des paramètres cinétiques associés aux réactions génériques en fonction des nouvelles valeurs disponibles dans la littérature,
- implémentation informatique des changements précédents dans les tables de données associées aux logiciels EXGAS, THERGAS et KINGAS,
- validations des résultats numériques par confrontation avec des données expérimentales obtenus en réacteurs idéaux,
- l'amélioration finale du générateur par itération des phases précédentes.

L'implémentation informatique, dont il n'a pas été question dans ce mémoire, a été réalisée par Valérie Warth, à partir des données qui lui ont été proposées, c'est à dire les réactions, les paramètres cinétiques génériques et les données thermodynamiques.

La validation du système de génération a été menée en parallèle à son développement. La simulation de résultats expérimentaux à partir des modèles générés par EXGAS a permis de vérifier la pertinence des schémas réactionnels retenus et des valeurs numériques utilisées.

Dans la première partie de ce travail nous avons validé des mécanismes d'oxydation pour deux alcènes contenant au moins cinq atomes de carbone : le 1-pentène et le 1-hexène. Les mécanismes d'oxydation que nous avons générés nous ont permis de simuler avec un bon accord leurs délais d'auto-inflammation en machine à compression rapide et en tube à onde de choc, ainsi que les quantités des produits dosés en machine à compression rapide et en réacteur piston. Nous avons, par ailleurs, actualisé les modèles d'oxydation du propène et du 1-butène proposés

par *B. Heyberger* (2001) en incorporant les modifications apportées aux règles de génération de mécanismes d'oxydation des alcènes par EXGAS. Nous disposons donc à ce jour d'une gamme complète de modèles d'oxydation des 1-alcènes contenant de 2 à 6 atomes de carbone pour un domaine de température, de pression et de richesse allant respectivement de 600 à 1800 K, de 200 à 1400 kPa, et de 0,5 à 2.

Ce travail complète et améliore celui effectué lors de la thèse précédente sur la génération de modèles d'oxydation des alcènes : il a permis de valider un grand nombre des constantes cinétiques spécifiques aux alcènes proposées par *B. Heyberger* (2002), travail qu'elle n'avait pu totalement accomplir en raison du manque de données expérimentales à basse température pour l'oxydation d'alcènes autre que le propène. L'apport récent de résultats expérimentaux à basse et haute température pour le 1-pentène et le 1-hexène nous ont permis de tester et de modifier certaines valeurs de constantes cinétiques, dont la sensibilité pour la simulation des délais d'auto-inflammation est importante. C'est le cas, à basse température, des réactions d'oxydation des radicaux alkényles avec arrachage par l'oxygène moléculaire d'un atome d'hydrogène en bêta du point radicalaire, configuration n'existant pas pour le propène. Un autre point mis en lumière par nos modèles d'oxydation des alcènes est la nécessité de détailler certaines réactions du mécanisme secondaire, afin de mieux représenter la distribution des principaux produits de combustion : c'est le cas, notamment, de la décomposition des hydroperoxydes formés en grande quantité par le mécanisme primaire et qui en se décomposant produisent des grandes quantités d'acroléine ou de diènes, comme le butadiène, considérés comme des polluants automobiles très nocifs.

Dans la deuxième partie de ce travail, disposant d'un modèle d'oxydation des alcènes à basse et haute température, d'un modèle d'oxydation des alcanes amélioré en parallèle à ce travail par *Buda et al.* (2005a) et d'un modèle d'oxydation du toluène construit et validé par *Bounaceur et al.* (2005) à partir de nombreuses données de la littérature, nous avons pu générer des mécanismes réactionnels pour l'oxydation de mélanges contenant du 1-hexène, de l'iso-octane et du toluène. Ces trois espèces appartenant aux trois familles d'hydrocarbures (iso-paraffines, oléfines, aromatiques) présentent majoritairement dans les essences, ce travail est donc une première étape vers l'établissement un mélange représentatif de ce type de carburant.

Notre travail sur l'oxydation des mélanges a porté en particulier sur le mélange iso-octane/1-hexène pour lequel nous avons généré automatiquement des mécanismes de basse et de haute température. Ces mécanismes ont permis de reproduire avec un bon accord des délais d'auto-inflammation obtenus respectivement en machine à compression rapide et en tube à onde de choc. Le mécanisme de basse température a par ailleurs permis de représenter avec un accord correct la distribution des produits obtenus expérimentalement, impliquant, comme dans le cas des alcènes purs, une décomposition plus détaillée des hydroperoxydes dans le mécanisme secondaire. Les analyses détaillées des modèles générés et des résultats expérimentaux nous ont amenés à faire plusieurs observations : il n'y a pas formation de produits dus à des réactions de couplages entre radicaux spécifiques à l'oxydation de chaque hydrocarbure. Néanmoins les délais d'auto-inflammation des mélanges dépendent de la contribution de chaque hydrocarbure à l'augmentation du pool de petits radicaux ($H\bullet$, $CH_3\bullet$ ou $\bullet OH$) ou de radicaux peu réactifs, comme les radicaux stabilisés par résonance (allyle, iso-butényle, benzyle...).

A partir du modèle de haute température généré pour le mélange 1-hexène/iso-octane et celui proposé pour l'oxydation du toluène par *Bounaceur et al.* (2005), nous avons construit un modèle pour le mélange ternaire 1-hexène/toluène/iso-octane. Celui-ci a permis de reproduire avec un accord acceptable les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc pour le mélange ternaire, mais aussi les deux autres mélanges binaires : 1-hexène/toluène et iso-octane/toluène. Les espèces étudiées pour le mélange ternaire appartenant à trois grandes familles de molécules présentes dans la composition des essences, notre travail peut être considéré comme une première étape vers la génération automatique d'un modèle d'oxydation de ce type de carburant.

Une observation plus générale sur la réactivité des différents composés étudiés nous permet de faire une comparaison entre les résultats en tube à onde de choc et ceux obtenus en machine à compression rapide. Ainsi en se référant au RON, on a l'échelle de réactivité suivante :

1-hexène (76) < 1-pentène (91) < iso-octane (100) < propène (102) < toluène (120) (*Guibet, 1997*)

Or si cet ordre est conservé pour les délais d'auto-inflammation en machine à compression rapide, ce n'est pas le cas en tube à onde de choc où la réactivité du 1-pentène est plus grande que celle du 1-hexène et où il y a très peu de différence de réactivité entre l'iso-octane et le

toluène. Les expériences en machine à compression rapide semblent donc plus adaptées pour comprendre l'auto-inflammation dans les moteurs que celles en tube à onde de choc.

*
* *

Les validations présentées dans ce document concernant les réactions et les paramètres cinétiques d'oxydation des alcènes ont soulevé un certain nombre de questions concernant la différence observée entre les produits détectés expérimentalement et ceux prédits par les simulations. Des espèces comme les éthers cycliques insaturés ou les éthers cycliques saturés portant une fonction hydroxyle devraient, d'après nos simulations, être produits en grande quantité. Or les éthers cycliques insaturés détectés expérimentalement le sont en très faibles quantités et ceux portant une fonction hydroxyle ne le sont pas du tout. Des études cinétiques complémentaires sur la formation et la décomposition de ces espèces seraient donc nécessaires pour expliquer les différences observées.

Les oléfines étudiées lors de ce travail sont toutes des 1-alcènes. Or les rares études expérimentales portant sur des 2- ou des 3-alcènes (*Vanhove*, 2004) et la comparaison des RON (76,4 pour le 1-hexène contre 92,7 pour le 2-hexène et 94,0 pour le 3-hexène) pour ces espèces montrent une réelle différence de réactivité selon la position de la double liaison sur le squelette carbonée. Il serait donc intéressant de tester notre modèle d'oxydation des alcènes avec ces molécules, notamment à basse température.

L'étude des mélanges que nous avons réalisée lors de ce travail ne constitue qu'une première étape vers la modélisation de carburants réels. Il serait intéressant de poursuivre ce travail pour des mélanges binaires, ternaires ou quaternaires contenant d'autres molécules représentatives des essences, comme des alcanes linéaires ou des espèces oxygénées comme les éthers. L'objectif ultime de ces études serait de pouvoir générer automatiquement des mécanismes réactionnels d'oxydation de mélanges modèles des essences, voire d'autre type de carburants.

Les résultats présentés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications dans des revues à comité de lecture et de communications à des colloques internationaux. La liste en est donnée au chapitre suivant.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au début de ce travail de thèse, le système EXGAS était en mesure de générer des modèles cinétiques détaillés, d'une part, pour l'oxydation des alcanes et des éthers (*Glaude, 1999*) et, d'autre part, pour l'oxydation des petits alcènes et des cyclanes (*Heyberger, 2001*). Ce travail de thèse a porté sur l'extension du système à la génération automatique de modèles cinétiques détaillés pour l'oxydation des alcènes contenant plus de quatre atomes de carbone et pour l'oxydation de mélanges d'hydrocarbures.

Ce développement s'est effectué en cinq phases :

- mise à jour des données thermodynamiques des espèces radicalaires par actualisation des groupes de *Benson* (1976) et des tables d'énergie de liaison,
- mise à jour des paramètres cinétiques associés aux réactions génériques en fonction des nouvelles valeurs disponibles dans la littérature,
- implémentation informatique des changements précédents dans les tables de données associées aux logiciels EXGAS, THERGAS et KINGAS,
- validations des résultats numériques par confrontation avec des données expérimentales obtenus en réacteurs idéaux,
- l'amélioration finale du générateur par itération des phases précédentes.

L'implémentation informatique, dont il n'a pas été question dans ce mémoire, a été réalisée par Valérie Warth, à partir des données qui lui ont été proposées, c'est à dire les réactions, les paramètres cinétiques génériques et les données thermodynamiques.

La validation du système de génération a été menée en parallèle à son développement. La simulation de résultats expérimentaux à partir des modèles générés par EXGAS a permis de vérifier la pertinence des schémas réactionnels retenus et des valeurs numériques utilisées.

Dans la première partie de ce travail nous avons validé des mécanismes d'oxydation pour deux alcènes contenant au moins cinq atomes de carbone : le 1-pentène et le 1-hexène. Les mécanismes d'oxydation que nous avons générés nous ont permis de simuler avec un bon accord leurs délais d'auto-inflammation en machine à compression rapide et en tube à onde de choc, ainsi que les quantités des produits dosés en machine à compression rapide et en réacteur piston. Nous avons, par ailleurs, actualisé les modèles d'oxydation du propène et du 1-butène proposés

par *B. Heyberger* (2001) en incorporant les modifications apportées aux règles de génération de mécanismes d'oxydation des alcènes par EXGAS. Nous disposons donc à ce jour d'une gamme complète de modèles d'oxydation des 1-alcènes contenant de 2 à 6 atomes de carbone pour un domaine de température, de pression et de richesse allant respectivement de 600 à 1800 K, de 200 à 1400 kPa, et de 0,5 à 2.

Ce travail complète et améliore celui effectué lors de la thèse précédente sur la génération de modèles d'oxydation des alcènes : il a permis de valider un grand nombre des constantes cinétiques spécifiques aux alcènes proposées par *B. Heyberger* (2002), travail qu'elle n'avait pu totalement accomplir en raison du manque de données expérimentales à basse température pour l'oxydation d'alcènes autre que le propène. L'apport récent de résultats expérimentaux à basse et haute température pour le 1-pentène et le 1-hexène nous ont permis de tester et de modifier certaines valeurs de constantes cinétiques, dont la sensibilité pour la simulation des délais d'auto-inflammation est importante. C'est le cas, à basse température, des réactions d'oxydation des radicaux alkényles avec arrachage par l'oxygène moléculaire d'un atome d'hydrogène en bêta du point radicalaire, configuration n'existant pas pour le propène. Un autre point mis en lumière par nos modèles d'oxydation des alcènes est la nécessité de détailler certaines réactions du mécanisme secondaire, afin de mieux représenter la distribution des principaux produits de combustion : c'est le cas, notamment, de la décomposition des hydroperoxydes formés en grande quantité par le mécanisme primaire et qui en se décomposant produisent des grandes quantités d'acroléine ou de diènes, comme le butadiène, considérés comme des polluants automobiles très nocifs.

Dans la deuxième partie de ce travail, disposant d'un modèle d'oxydation des alcènes à basse et haute température, d'un modèle d'oxydation des alcanes amélioré en parallèle à ce travail par *Buda et al.* (2005a) et d'un modèle d'oxydation du toluène construit et validé par *Bounaceur et al.* (2005) à partir de nombreuses données de la littérature, nous avons pu générer des mécanismes réactionnels pour l'oxydation de mélanges contenant du 1-hexène, de l'iso-octane et du toluène. Ces trois espèces appartenant aux trois familles d'hydrocarbures (iso-paraffines, oléfines, aromatiques) présentent majoritairement dans les essences, ce travail est donc une première étape vers l'établissement un mélange représentatif de ce type de carburant.

Notre travail sur l'oxydation des mélanges a porté en particulier sur le mélange iso-octane/1-hexène pour lequel nous avons généré automatiquement des mécanismes de basse et de haute température. Ces mécanismes ont permis de reproduire avec un bon accord des délais d'auto-inflammation obtenus respectivement en machine à compression rapide et en tube à onde de choc. Le mécanisme de basse température a par ailleurs permis de représenter avec un accord correct la distribution des produits obtenus expérimentalement, impliquant, comme dans le cas des alcènes purs, une décomposition plus détaillée des hydroperoxydes dans le mécanisme secondaire. Les analyses détaillées des modèles générés et des résultats expérimentaux nous ont amenés à faire plusieurs observations : il n'y a pas formation de produits dus à des réactions de couplages entre radicaux spécifiques à l'oxydation de chaque hydrocarbure. Néanmoins les délais d'auto-inflammation des mélanges dépendent de la contribution de chaque hydrocarbure à l'augmentation du pool de petits radicaux ($H\bullet$, $CH_3\bullet$ ou $\bullet OH$) ou de radicaux peu réactifs, comme les radicaux stabilisés par résonance (allyle, iso-butényle, benzyle...).

A partir du modèle de haute température généré pour le mélange 1-hexène/iso-octane et celui proposé pour l'oxydation du toluène par *Bounaceur et al.* (2005), nous avons construit un modèle pour le mélange ternaire 1-hexène/toluène/iso-octane. Celui-ci a permis de reproduire avec un accord acceptable les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc pour le mélange ternaire, mais aussi les deux autres mélanges binaires : 1-hexène/toluène et iso-octane/toluène. Les espèces étudiées pour le mélange ternaire appartenant à trois grandes familles de molécules présentes dans la composition des essences, notre travail peut être considéré comme une première étape vers la génération automatique d'un modèle d'oxydation de ce type de carburant.

Une observation plus générale sur la réactivité des différents composés étudiés nous permet de faire une comparaison entre les résultats en tube à onde de choc et ceux obtenus en machine à compression rapide. Ainsi en se référant au RON, on a l'échelle de réactivité suivante :

1-hexène (76) < 1-pentène (91) < iso-octane (100) < propène (102) < toluène (120) (*Guibet, 1997*)

Or si cet ordre est conservé pour les délais d'auto-inflammation en machine à compression rapide, ce n'est pas le cas en tube à onde de choc où la réactivité du 1-pentène est plus grande que celle du 1-hexène et où il y a très peu de différence de réactivité entre l'iso-octane et le

toluène. Les expériences en machine à compression rapide semblent donc plus adaptées pour comprendre l'auto-inflammation dans les moteurs que celles en tube à onde de choc.

*
* *

Les validations présentées dans ce document concernant les réactions et les paramètres cinétiques d'oxydation des alcènes ont soulevé un certain nombre de questions concernant la différence observée entre les produits détectés expérimentalement et ceux prédits par les simulations. Des espèces comme les éthers cycliques insaturés ou les éthers cycliques saturés portant une fonction hydroxyle devraient, d'après nos simulations, être produits en grande quantité. Or les éthers cycliques insaturés détectés expérimentalement le sont en très faibles quantités et ceux portant une fonction hydroxyle ne le sont pas du tout. Des études cinétiques complémentaires sur la formation et la décomposition de ces espèces seraient donc nécessaires pour expliquer les différences observées.

Les oléfines étudiées lors de ce travail sont toutes des 1-alcènes. Or les rares études expérimentales portant sur des 2- ou des 3-alcènes (*Vanhove*, 2004) et la comparaison des RON (76,4 pour le 1-hexène contre 92,7 pour le 2-hexène et 94,0 pour le 3-hexène) pour ces espèces montrent une réelle différence de réactivité selon la position de la double liaison sur le squelette carbonée. Il serait donc intéressant de tester notre modèle d'oxydation des alcènes avec ces molécules, notamment à basse température.

L'étude des mélanges que nous avons réalisée lors de ce travail ne constitue qu'une première étape vers la modélisation de carburants réels. Il serait intéressant de poursuivre ce travail pour des mélanges binaires, ternaires ou quaternaires contenant d'autres molécules représentatives des essences, comme des alcanes linéaires ou des espèces oxygénées comme les éthers. L'objectif ultime de ces études serait de pouvoir générer automatiquement des mécanismes réactionnels d'oxydation de mélanges modèles des essences, voire d'autre type de carburants.

Les résultats présentés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications dans des revues à comité de lecture et de communications à des colloques internationaux. La liste en est donnée au chapitre suivant.

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

ISSUES DE CE TRAVAIL DE THESE

Publications

TOUCHARD S., FOURNET R., GLAUDE P.A., WARTH V., BATTIN-LECLERC F., VANHOVE G., RIBAUOUR M., MINETTI R. (2005)

Modelling of the oxidation of large alkenes at low temperature

Proc. Combust. Inst., **30**, p. 1073-1081

YAHYAOU M., DJEBAILI-CHAUMEIX N., PAILLARD C.-E., TOUCHARD S., FOURNET R., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F (2005)

Experimental and modelling study of 1-hexene oxidation behind reflected shock waves

Proc. Combust. Inst., **30**, p. 1137-1145

TOUCHARD S., BUDA F., DAYMA G., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005)

Experimental and modeling study of the oxidation of 1-pentene

Int. J. Chem. Kin., **37**, p. 451-463

VANHOVE G., MINETTI R., TOUCHARD S., FOURNET R., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F. (2005)

Experimental and modeling study of the autoignition of 1-hexene/iso-octane mixtures at low temperature

Combust. Flame, à paraître

Conférences

Avec actes

TOUCHARD S., FOURNET R., GLAUDE P.A., WARTH V., BATTIN-LECLERC F., RIBAUOUR M., MINETTI R. (2003)

Computer aided generation of kinetic mechanism : Application to the oxidation of large alkenes at low temperature

Proc. Europ. Combust. Meeting Orleans 2003, p. 13

BUDA F., TOUCHARD S., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005)

Experimental and modelling study of the oxidation of 1-pentene at high temperature

Proc. Europ. Combust. Meeting Louvain la Neuve 2005, p. 172

Sans actes

TOUCHARD S., FOURNET R., GLAUDE P.A., WARTH V., BATTIN-LECLERC F., RIBAUOUR M., MINETTI R. (2004)

Experiments and modeling of the auto-ignition of 1-hexene/isooctane mixtures between 630 and 1830K

Communication par affiche au 30th Symposium of Combustion, CHICAGO (ETATS-UNIS).

TOUCHARD S., FOURNET R., GLAUDE P.A., WARTH V., BATTIN-LECLERC F. (2003)
Génération automatique de mécanismes réactionnels : Application à l'oxydation des alcènes
Communication orale à la journée des doctorants du Groupement Français de Combustion IFP -
RUEIL-MALMAISON (FRANCE).

TOUCHARD S., FOURNET R., GLAUDE P.A., WARTH V., BATTIN-LECLERC F. (2003)
Computer aided generation of kinetic mechanisms : Application to oxidation of large alkenes
Communication orale à la réunion annuelle du groupe de cinétique et de photochimie de la SFC -
ORLEANS (FRANCE).

BATTIN-LECLERC F., GLAUDE P.A., FOURNET R., CONRAUD V., SCACCHI G.,
TOUCHARD S., COME G.M. (2002)
Formulation des carburants automobiles assistée par ordinateur
Communication par affiche à l'école thématique de combustion du CNRS
LA-LONDE-LES-MAURES (FRANCE).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFFLECK W.S., FISH A. (1968).
Knock : flame acceleration or spontaneous ignition ?
Combust. Flame, **12**, p. 243-252.
- ALATORRE G.G., BOHM H., ATAKAN B., KOHSE-HOINGHAUS K. (2001).
Experimental modelling study of 1-pentène combustion at fuel-rich conditions.
Z. Phys. Chem., **215**, p. 981-995.
- ALLARA D.L., SHAW R. (1980).
A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules.
J. Phys. Chem. Ref. Data, **9**, n°3, p. 523-559.
- AXELSSON E.I., BREZINSKY K., DRYER F.L., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1986).
Chemical kinetic modeling of the oxidation of large alkane fuels : n-octane and iso-octane.
Proc. Comb. Instit., **21**, p. 783-793.
- BAKER J.A., SKINNER G.B. (1972).
Shock-tube studies on the ignition of ethylene-oxygen-argon mixtures.
Combust. Flame, **19**, p. 347-350.
- BALDWIN R.R., WALKER R.W. (1981).
Elementary reactions in the oxidation of alkenes .
Proc. Combust. Inst., **18**, p 819-829.
- BALDWIN R.R., DEAN C.E., WALKER R.W. (1986).
Relative rate study of addition of HO₂ radicals to C₂H₄ and C₃H₆.
J. Chem. Soc. Faraday Trans.2, **82**, p 1445-1457.
- BARBE P., BATTIN-LECLERC F., CÔME G.M. (1995).
Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773K and 1573K.
J. Chim. Phys., **92**, p.1666.
- BATT L. (1987).
Reactions of alkoxy and alkyl peroxy radicals.
Int. Rev. Phys. Chem., **6**, p. 53-92.
- BATTIN F. (1991).
Réaction du 1,4-dioxane gazeux en présence d'oxygène ou de chlore.
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- BAUGE J.C. (1998).
Etude de l'oxydation de composés insaturés en réacteur parfaitement agité et en tube à onde de choc.
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- BAUGE J.C., BATTIN-LECLERC F., BARONNET F. (1998).
Experimental and modelling study of oxidation of isobutene.
Int. J. Chem. Kinet., **30**, p. 629-640.

BAULCH D.L., COBOS C.J., COX R.A., FRANCK P., HAYMAN G.D., JUST T., KERR J.A., MURRELLS T.P., PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W., WARNATZ J. (1994).
Summary table of evaluated kinetic data for combustion modelling : Supplement 1.
Combust. Flame, **98**, p. 59-79.

BELMEKKI N. (2001).
Etude de l'oxydation de composés insaturés en tube à onde de choc.
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

BELMEKKI N., GLAUDE P.A., DA COSTA I., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2002).
Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butyne and 2-butyne.
Int. J. Chem. Kin., **34**, p. 172-183.

BENSON S.W. (1976).
Thermochemical Kinetics 2nd ed.
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), p. 223.

BENSON S.W., COHEN N., ALFASSI Z.B. (1997).
Peroxyl radicals.
Ed. John Wiley, New York.

BERHO F., RAYEZ M.T., LESCLAUX R. (1999).
UV Absorption Spectrum and Self-Reaction Kinetics of the Cyclohexadienyl Radical, and Stability of a Series of Cyclohexadienyl-Type Radicals.
J. Phys. Chem. A, **103**, p. 5501-5509.

BLOCH-MICHEL V. (1995).
Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse.
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

BLUROCK E.S. (1995).
Reaction : system for modeling chemical reactions.
J. Chem. Inf. Comput. Sci., **35**, p. 607-616.

BLUROCK E.S. (2004).
Detailed mechanism generation: Generalized reactive properties as reaction class substructures.
J. Chem. Inf. Comput. Sci., **44**, p. 1336-1347.

BOHM H., BARONNET F., EL KADI B. (2000).
Comparative modelling study on inhibiting effect of TAME, ETBE and MTBE at low temperature.
Phys. Chem. Chem. Phys., **2**, p.1929-1933.

BOUNACEUR R., BATTIN-LECLERC F., CONRAUD V., FOURNET R., GLAUDE P.A. (2002).

Schémas cinétiques pour la modélisation de l'auto-inflammation dans les moteurs.

Rapport final du contrat de recherche n°CT 0201/PROG 331/IFP, Nancy.

BOUNACEUR R., DA COSTA I., FOURNET R., BILLAUD F., BATTIN-LECLERC F. (2005).

Experimental and modeling study of the oxidation of toluene.

Int. J. Chem. Kinet., **37**, p. 25-49.

BREZYNSKY K., DRYER F.L. (1986).

A flow reactor study of the oxidation of iso-butylene and an iso-butylene/n-octane mixture.

Combust. Sci. Technol., **45**, p. 225-232.

BROADBELT L.J., STARK S.M., KLEIN M.T. (1994a).

Computer generated pyrolysis modelling: on-the-fly generation of species, reactions, and rates.

Ind. Eng. Chem. Res., **33**, p. 790-799.

BROADBELT L.J., STARK S.M., KLEIN M.T. (1994b).

Computer generated reaction modeling: on-the-fly calculation of species properties using computational quantum chemistry.

Chem. Eng. Sci., **49**, p. 4991-5010.

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**, p. 2566-2573.

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**, p. 113-129.

BROCARD J.C., BARONNET F., O'NEAL H.E. (1983).

Chemical kinetics of the oxidation of MTBE.

Combust. Flame, **52**, p. 25-35.

BUDA F., BOUNACEUR R., WARTH V., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005a).

Progress towards a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C₄ to C₁₀ between 600 and 1200 K.

Combust. Flame, **142**, p. 170-186

BUDA F., TOUCHARD S., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005b).

Experimental and modelling study of the oxidation of 1-pentene at high temperature.

Proc. Europ. Combust. Meeting, p. 172

- BURCAT A., RADHAKRISHNAN K. (1985).
High temperature oxidation of propene.
Combust. Flame., **60**, p. 157-169.
- BURCAT A., SNYDER C., BRABBS T. (1986).
Ignition delay times of benzene and toluene with oxygen in argon mixtures.
NASA Tech. Memo 87312.
- 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.
Proc. Combust. Inst., **26**, p. 739-746.
- CARRIERE T., WESTMORELAND P.R., KAZAKOV A., STEIN Y.S., DRYER F.L. (2002).
Modelling ethylene combustion from low to high pressure.
Proc. Combust. Inst., **29**, p. 1257-1266.
- CATHONNET M., GAILLARD F. BOETTNER J.C., CAMBRAY P., KARMED D., BELLET J.C. (1984).
Kinetic study of 1-butene oxidation in jet-stirred flow reactor.
Proc. Combust. Inst., **20**, p. 819-829.
- CHAKIR A., CATHONNET M., BOETTNER J.C., GAILLARD F. (1988).
Kinetic study of 1-butene oxidation in jet-stirred flow reactor.
Proc. Combust. Inst., **22**, p. 873-881.
- CHEN C.J., BACK M.H., BACK R.A (1976).
Can. J. Chem., **54**, p. 3175-3184.
- CHEN J.S., LITZINGER T.A., CURRAN H.J. (2003a).
The lean oxidation of isobutene in the intermediate temperature regime at elevated pressure.
Proc. Third Joint Meeting US Sections of Comb. Inst., A07.
- CHEN J.S., BOZZELLI J.W. (2003b).
Thermochemical property, pathway and kinetic analysis on the reactions of allylic isobutenyl radical with O₂: an elementary reaction mechanism for isobutene oxidation.
J. Phys. Chem A., **104**, p. 9715-9732.
- CHEVALIER C., WARNATZ J., MELENK H. (1990).
Automatic generation of reaction mechanisms for the description of oxidation of higher hydrocarbon.
Bes. Buns. Phys. Chem, **94**, p. 1362-1367.
- 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.
Proc Combust. Institut., **24**, p. 93-101.

- CHEVALIER C. (1993).
Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Verbrennungsprozesse von Kohlenwasserstoffen bei Hoch- und Niedertemperaturbedingungen.
Thèse de l'Université de Stuttgart.
- CHINNICK S.J. (1987).
Computer based elucidation of reaction mechanisms.
Thèse de l'Université de Leeds.
- 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**, p.137-142.
- COX R. A., COLE J. A. (1985).
Chemical aspects of autoignition of hydrocarbon-air mixtures.
Combust. Flame, **60**, p. 109-123.
- CURRAN H.J., DUNPHY M.P., SIMMIE J.M., WESTBROOK C.K., PITZ W.J. (1992).
Shock tube ignition of ethanol, iso-butene and MTBE : experiments and modelling.
Proc. Combust. Inst., **24**, p. 769-776.
- CURRAN H.J. (1994).
Thèse de l'Université d'Irlande, Galway.
- CURRAN H.J., SIMMIE J.M., DAGAUT P., VOISIN D., CATHONNET M. (1996).
The ignition and oxidation of allene and propyne : experiments and kinetic modeling.
Proc. Combust. Inst., **26**, p. 613-620.
- CURRAN H.J., GAFFURI P., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1998).
A Comprehensive study of n-heptane oxidation.
Combust. Flame, **114**, p. 149-177.
- CURRAN H. J., FISCHER S. L., DRYER F. L. (2000).
The reaction kinetics of dimethyl ether. II: Low-temperature oxidation in flow reactors.
Int. J. Chem. Kin., **32**, p. 713-740.
- CURRAN H.J., GAFFURI P., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (2002).
A Comprehensive study of iso-octane oxidation.
Combust. Flame, **129**, p. 253-280.
- DA COSTA I., FOURNET R., BILLAUD F., BATTIN-LECLERC F. (2003).
Experimental and modeling study of the oxidation of benzene.
Int. J. Chem. Kin., **35**, p. 503-524.
- DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C., GAILLARD F. (1987).
Kinetic modeling of propane oxidation.
Combust. Sci. Technol., **56**, p. 23-63.

DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C., GAILLARD F. (1988a).

Kinetic modeling of ethylene oxidation.

Combust. Flame., **71**, p. 295-312.

DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1988b).

Experimental and kinetic modeling of propene oxidation in a jet stirred flow reactor.

J. Phys. Chem., **92**, p. 661-671.

DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1992).

A kinetic modelling study of propene oxidation in JSR and flame.

Combust. Sci. Technol., **83**, p. 167-185.

DAGAUT P., REUILLON M., CATHONNET M. (1994).

High pressure oxidation of liquid fuel from low to high temperature. 2. Mixtures of n-heptane and iso-octane.

Combust. Sci. Technol., **103**, p. 315-336.

DAGAUT P., KOCH R., CATHONNET M. (1997).

The oxidation of n-heptane in the presence of oxygenated octane improvers: MTBE et ETBE.

Combust. Sci. Technol., **122**, p. 345-361.

DAGAUT P., CATHONNET M. (1998).

Isobutene oxidation and ignition : experimental and detailed kinetic modelling study.

Combust. Sci. Technol., **137**, p. 237-275.

DAGAUT P. (2002).

On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel.

Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, p. 2079-2094.

DAGAUT P., HADJ ALI K. (2003).

Kinetics of oxidation of a LPG blend mixture in a JSR : experimental and modeling study.

Fuel, **82**, p. 475-480.

D'ANNA A., VIOLI A. (1998).

A kinetic model for the formation of aromatic hydrocarbons in premixed laminar flames.

Proc. Combust. Inst., **27**, p. 425-433.

DAVIS S.G., LAW C.K. (1998).

Laminar flame speed and oxidation kinetics of iso-octane/air and n-heptane/air flames.

Proc. Combust. Inst., **27**, p. 521-527.

DAVIS S.G., LAW C.K., WANG H. (1999).

Propene pyrolysis and oxidation kinetics in a flow reactor and laminar flame.

Combust. Flame., **119**, p. 375-399.

DECROOCQ D. (2003)

Energy Conservation and CO₂ Emissions in the Processing and Use of Oil and Gas

Oil Gas Sci. Tech. IFP., **58**, p. 331-342

DENISOV E.T., DENISOVA T.G. (2000).

Handbook of antioxidants.

CRC Press, New York.

DENTE M.E., RANZI E.M. (1983).

Pyrolysis, theory and industrial practice, chap 7, p. 133.

Academic press, New York.

DOMALSKI E.S., HEARING, E.D. (1993).

Estimation of the thermodynamic properties of CHNOS-halogen compounds at 298.15 K.

J. Phys. Chem. Ref. Data, **22**, p. 805-1159.

EL BAKALI A., DAGAUT P., PILLIER L., DESGROUX P., PAUWELS J.F., RIDA A., MEUNIER P. (2004).

Experimental and modeling study of oxidation of natural gas in a premixed flame, shock tube and jet-stirred reactor.

Combust. Flame., **137**, p. 109-128.

EMANUEL N.M., GAL D. (1986).

Modelling of oxidation process.

Akademiai Kiado, Budapest.

EMDEE J.L., BREZINSKY K., GLASSMAN I. (1992).

Kinetic model for oxidation of toluene near 1200K.

J. Phys. Chem., **96**, p. 2151-2161.

ENG J.A., LEPPARD W.R., NAJT P.M., DRYER F.L. (1998).

The effect of fuel composition on hydrocarbon emissions from a spark ignition engine: iso-octane/toluene and n-octane/toluene fuel mixtures.

SAE PAPER N°982557., **137**, p. 107-124.

FISH A. (1968a).

The cool flames of hydrocarbons.

Angew. Chem., Internat. Edit., **7**, p. 45-60.

FISH A. (1968b).

Oxidation of organic compounds, vol. 2.

Advances in Chemistry Series, **76**, p. 69.

FOURNET R., BAUGE J.C., BATTIN-LECLERC F. (1999).

Experimental and modelling study of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene.

Int. J. Chem. Kin. **31**, p. 361-379.

FRENKLACH M., WANG H., RABINOWITZ M. (1992).

Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method: combustion of methane.

Prog. Energy Combust. Sci., **18**, p. 47-73.

GLAUDE P.A (1999).

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

Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., JUDENHERC B, WARTH V., FOURNET R., COME G.M., SCACCHI G., DAGAUT P., CATHONNET M. (2000).

Experimental and modeling study of the gas phase oxidation of Methyl and Ethyl Tertiary Butyl Ethers.

Combust. Flame, **121**, p. 345-355.

GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., FOURNET R., WARTH V., COME G.M., G. SCACCHI (2000).

Construction and simplification of a model of the oxidation of alkanes.

Combust. Flame, **122**, p. 451-462.

GLAUDE P.A., CONRAUD V., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., COME G.M., SCACCHI G., DAGAUT P., CATHONNET M. (2002).

Modeling the oxidation of mixtures of primary reference fuels.

Energ. Fuels, **16**, p.1186-1195.

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**, p. 757-770.

GREEN W.H., BARTON P.I., BHATTACHARJEE B., MATHEU D.M., SCHWER D.A., SONG J., SUMATHI R., CARSTENSEN H.H., DEAN A.M., GREYDA J.M. (2001).

Computer construction of detailed chemical kinetic models for gas-phase reactors.

Ind. Eng. Chem. Res., **40**, p. 5362-5370.

GRIFFITHS J.F., HALFORD-MAW P.A., MOHAMED C. (1997).

Spontaneous ignition delays as a diagnostic of the propensity of alkanes to cause engine knock.

Combust. Flame., **111**, p. 327-337.

GUIBET J.C. (1997).

Carburants et Moteurs: Technologies, Energie, Environnement.

Ed. TECHNIP, Paris.

GUNTHER R., JANISH G. (1971).

Messwerte der Flammgeschwindigkeit von Gasen und Gasgemischen.

Chemie Ing. Techn. **43**, p. 975-978.

HAUX L (1982).

Mise en œuvre informatique de la modélisation de réactions chimiques.

Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

- 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**, p.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**, p.739-743.
- HELD T., MARCHESE A.J., DRYER F. (1997).
A semi-empirical mechanism for n-heptane oxidation and pyrolysis.
Combust. Sci. Technol., **123**, p. 107-146.
- HEYBERGER B. (2002).
Mécanismes de combustion d'alcane, d'alcènes et de cyclanes: contribution au développement du système EXGAS.
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- HEYBERGER B., BATTIN LECLERC F., WARTH V., FOURNET R., COME G.M., SCACCHI G. (2001).
Comprehensive mechanism for gas phase oxidation of propene.
Combust. Flame., **126**, p. 1780-1802.
- HEYBERGER B., BELMEKKI N., CONRAUD V., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN LECLERC (2002).
Oxidation of small alkenes at high temperatures.
Int. J. Chem. Kinet.,**34**, p. 666-677.
- HIDAKA Y., NISHIMORI T., SATO K., HENMI Y., OKUDA R., INAMI K. (1999).
Shock-tube and modelling study of ethylene pyrolysis and oxidation.
Combust. Flame., **117**, p. 755-776.
- HILLEWAERT L.P., DIERRICKX J.L., FROMENT G.F. (1988).
Computer generation of reaction schemes and rate equations for thermal cracking.
AIChE J., **34**, p. 17-24.
- HOLMES J.L., LOSSING F.P., MACCOLL A. (1988).
Heats of formation of alkyl radicals from appearance energies.
J. Am. Chem. Soc, **110**, p. 7339-7342.
- HOLMES J.L., LOSSING F.P. (1988).
Heats of formation and bond dissociation energies in halogen-substituted methyl and ethyl radicals.
J. Am. Chem. Soc, **110**, p. 7342-7345.
- HU H., KECK J.C. (1987).
Autoignition of adiabatically compressed combustible gas mixtures.
SAE Technical Paper 872210, SAE Trans. 96.

HUANG Y., SUNG C.J., ENG J.A. (2004).

Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures.
Combust. Flame, **139**, p. 239-251.

IBANESCU L. (2004).

Programmation par règles et stratégies pour la génération automatique de mécanismes de combustion d'hydrocarbures polycycliques.

Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

INGHAM T., WALKER R.W., WOOLFORD R.E. (1994).

Kinetic parameters for the initiation reaction $RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$.

Proc. Combust. Inst., **25**, p. 767-774.

KEE R.J., RUPLEY F.M., MILLER J.A. (1993).

Chemkin II. A fortran chemical kinetics package for the analysis of a gas-phase chemical kinetics.

Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B.

KLAUS P. (1997).

Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Stickoxide in Flammenfronten.

Thèse de l'Université d'Heidelberg.

KLOTZ S.D., BREZINSKY (1998).

Modeling the combustion of toluene-butane blends.

Proc. Combust. Inst., **27**, p. 337-344.

KNYAZEV V. D., SLAGLE I. R. (1998).

Thermochemistry and Kinetics of the Reaction of 1-Methylallyl Radicals with Molecular Oxygen.

J. Phys. Chem. A, **102**, p. 8932-8940.

KOERT D.N., CERNANSKY (1992).

Homogeneous gas phase oxidation of hydrocarbons at pressures up to 20 atmospheres (2 MPa).

J. Phys. E. Meas. Sci. Technol., **3**, p.607-613.

LEPPARD W.R. (1989).

A comparison of olefin and paraffin autoignition chemistries: a motored-engine study.

S.A.E. paper N°892081.

LEPPARD W.R. (1992).

The autoignition chemistries of primary reference fuels, olefin/paraffin binary mixtures, and non-linear octane blending.

S.A.E. paper N°922325.

LUO Y.R. (2003).

Handbook of bond dissociation energies in organic compounds.

CRC Press.

- MARACHIK L.I., KOZYRO A.A., SIMIRSKY V.V., KABO G.J., YURSHA I.A., KRASULIN A.P., SEVRUK V.M. (1992).
Thermodynamic characteristics of by-products from caprolactam synthesis.
J. Appl. Chem. USSR, **65**, p. 710-715.
- MARINOV N., M., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., CASTALDI M.J., SENKAN S.M., (1996).
Modeling aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames.
Combust. Sci. Technol., **116-117**, p. 211-287.
- MARINOV N. M. (1999).
A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation.
Int. J. Chem. Kin., **31**, p. 183-220.
- MATHEU D.M., DEAN A.M., GREYDA J.M., GREEN W.H. (2003).
Mechanism generation with integrated pressure dependence: a new model for methane pyrolysis.
J. Phys. Chem. A, **107**, p. 8552-8565.
- Mc MILLEN D.F., GOLDEN D.M. (1982).
Hydrocarbon Bond Dissociation Energies.
Ann. Rev. Phys. Chem., **33**, p. 493-532.
- MILLER J.A., MELIUS C.K. (1986).
Chemical kinetics of the high pressure oxidation of n- butane and its relation to engine knock.
Combust. Flame., **63**, p. 113-133.
- MINETTI R., CARLIER M., RIBAUCCOUR M., THERSSEN E., SOCHET L.R. (1996).
Comparison of oxidation and autoignition of the two primary reference fuels by rapid compression machine
Proc. Combust. Inst., **26**, p.747-753.
- MIYOSHI A., MATSUI H., WASHIDA N. (1990).
Rates of reaction of hydroxyalkyl radicals with molecular oxygen.
J. Phys. Chem., **94**, p. 3016-3019.
- MORGAN C.A., PILLING M.J., TULLOCH J.M., RUIZ R.P., BAYES K.D. (1982).
Direct determination of the equilibrium constant and thermodynamic parameters for the reaction $C_3H_5 + O_2 \leftrightarrow C_3H_5O_2$.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **78**, p. 1323-1331.
- 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 Combustion Symposium, Queen's College, Cambridge, p. 548 des Actes.

MOUSTAFA T.M., FROMENT G.F. (2003).

Kinetic modeling of coke formation and deactivation in catalytic cracking of vacuum gas oil.
Ind. Eng. Chem. Res., **42**, p. 14-25.

MULLER C. (1987).

Logiciels de calcul de grandeurs thermochimiques de molécules et de radicaux libres en phase gazeuse.

Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

MULLER C., MICHEL V., SCACCHI G., COME G.M. (1995).

THERGAS : a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase.

J. Chim. Phys., **92**, p. 1154-1178.

NEHSE M., WARNATZ J., CHEVALIER C. (1996).

Kinetic modeling of the oxidation of large aliphatic hydrocarbons.

Proc. of Combust. Instit., **26**, p. 773.

NEMES I., VIDOCZY T., BOTAR L., GAL D. (1977).

A possible construction of a complex chemical reaction network. I. Definition and procedure for construction.

Theoret. Chim. Acta, **45**, p. 215.

NEMETH A., VIDOCZY T., HEBERGER K., KUTI Z., WAGNER J. (2002).

MECHGEN: Computer aided generation and reduction of reaction mechanisms.

J. Chem. Inf. Comput. Sci., **42** (2), p. 208-214.

NEWITT D.M., THORNES L.S. (1937).

The oxidation of propane. Part III. The kinetics of the oxidation.

J. Chem. Soc., p.1669-1676.

NIST (National Institute of Standard and Technology) Chemical Kinetic Database.

NSRDS-NBS 73, 1, 2, édité par WESTLEY F., HERRON J.T., CVETANOVIC R.J., HAMPSON R.F., MALLARD W.G. (1993).

Base disponible sur le site Internet : <http://kinetics.nist.gov/index.php>.

PARK TAE-YUN, FROMENT G.F. (2001).

Kinetic modeling of the methanol to olefins process.

Ind. Eng. Chem. Res., **40**, p.4172-4186.

PENGLOAN G. (2001).

Etude cinétique de l'oxydation de composés aromatiques: Application à la formation des polluants dans les moteurs automobiles.

Thèse de l'Université d'Orléans

PERRIN D., RICHARD C., MARTIN R. (1988).

H₂S-promoted thermal isomerization of cis-2-pentene to 1-pentene and trans-2-pentene around 800K.

Int. J. Chem. Kin. **20**, p. 621-632.

- PILLING M.J. (1997).
Low-temperature combustion and autoignition.
Comprehensive Chemical Kinetics, **35**, p. 83, Elsevier, New York.
- PINCHON P. (2003).
Futures évolutions des motorisations dans l'automobile.
Réalités industriels, **nov. 2003**, p. 35-49.
- PITZ W.J., WESTBROOK C.K., PROSCIA W.M., DRYER F.L. (1984).
A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of n- butane.
Proc. Comb. Inst., **20**, p. 831.
- PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1986).
Chemical kinetics of the high pressure oxidation of n- butane and its relation to engine knock.
Combust. Flame., **63**, p. 113-133.
- PITZ W.J., WESTBROOK C.K., LEPPARD W.R. (1991).
Autoignition chemistry of C₄ olefins under motored engine conditions: a comparison of experimental and modeling results.
S.A.E. paper N°912315.
- POLLARD R.T. (1977).
Hydrocarbons in Comprehensive chemical kinetics.
Gas-phase combustion **17**, p.249, (C.H. Bamford et C.F.H. Tippers Eds), Elsevier, New-York.
- PRABHU S. K., BHAT R.K., MILLER D. L., CERNANSKY N.P. (1996).
1-Pentene Oxidation and its Interaction with Nitric Oxide in the Low and Negative Temperature Coefficient Regions.
Combust. Flame, **104**, p. 377-390.
- QIN Z.W., LISSIANSKI V., YANG H.X., GARDINER JR W.C., DAVIS S.G., WANG H. (2000).
Combustion chemistry of propane : a case study of detailed reaction mechanism optimization.
Proc. Comb. Inst., **28**, p. 1663-1669.
- QIN Z.W., YANG H.X., GARDINER JR W.C. (2001).
Measurement and modeling of shock-tube ignition delay for propene.
Combust. Flame., **124**, p. 246-254.
- RANZI E., SOGARO A., GAFFURI P., PENNATI G., FARAVELLI T. (1994a).
A wide-range modeling study of methane oxidation.
Comb. Sci. Tech., **96**, p. 279-325.
- 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**, p. 201-211.

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**, p. 299-330.

RANZI E., DENTE M., FARAVELLI T., PENNATI G. (1994d).
Prediction of kinetic parameters for hydrogen abstraction reactions.
Comb. Sci. Tech., **95**, p. 1-6.

RANZI E., FARAVELLI T., GAFFURI P., SOGARO A. (1995a).
Low-temperature combustion : automatic generation of primary oxidation reactions and lumping procedures.
Combust. Flame, **102**, p. 179-192.

RANZI E., GAFFURI P., FARAVELLI T., DAGAUT P. (1995b).
A wide-range modeling study of n-heptane oxidation.
Combust. Flame, **103**, p. 91-106.

RANZI E., SOGARO S., GAFFURI P., PENNATI G., WESTBROOK C.K.,
PITZ W.J. (1994).
A new comprehensive reaction mechanism for combustion of hydrocarbon fuels.
Combust. Flame., **99**, p. 201-211.

RANZI E., FARAVELLI T., GAFFURI P., SOGARO S., D'ANNA A., CIAJOLO A. (1997).
A wide-range modeling study of iso-octane oxidation.
Combust. Flame., **108**, p. 24-42.

RANZI E., DENTE M., BOZZANO G., GOLDANIGA A., FARAVELLI T. (2001).
Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures.
Prog. Energy Combust. Sci., **27**, p. 99-139.

REID R. C., PRAUSNITZ J. M., POLING B. E. (1987).
The Properties of Gases and Liquids, 4th Edition,
McGraw Hill, New York.

RIBAUCOUR M., MINETTI R., SOCHET L.R. (1998).
Autoignition of n-pentane and 1-pentene : experimental data and kinetic modelling.
Proc. Comb. Inst., **27**, p. 345-351.

RITTER, E. R., BOZZELLI J. W. (1991).
THERM: Thermodynamic Property Estimation for Gas Phase Radicals and Molecules.
Int. J. Chem. Kin, **23**, p. 767-778.

ROTH, W.R.; WINZER, M.; LENNARTZ H.-W., BOESE R. (1993).
Zur Energiedelle des orthogonalen Trimethylenmethans. 1-Methylen-2-phenyl-cyclopropan Thermolyse.
Chem. Ber., **126**, p. 2717-2725.

SAHETCHIAN K.A., RIGNY R., TARDIEU DE MALEISSYE J., BATT L., ANWAR KHAN M., MATHEWS S. (1992).

The pyrolysis of organic hydroperoxides (ROOH).

Proc. Combust. Inst., **24**, p. 637-643.

SAHETCHIAN K.A., JORAND F., BLIN-SIMIAND N., BRUN M., KERHOAS L. , MALOSSE C and EINHORN J. (2001).

Hydroperoxides With Zero, One, Two or More Carbonyl Groups Formed during the Oxidation of N-Dodecane.

Combust. Flame, **126**, p.1524-1532.

SIVARAMAKRISHNAN R., TRANTER R.S., BREZINSKY K., DURGAM S., VASUDEVAN H. (2003).

High temperature, high pressure oxidation of toluene.

Proceedings of the 3rd Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute.

SLAGLE I.R., RATAJCZAK E., HEAVEN M.C., GUTMAN D., WAGNER A.F. (1985).

Kinetics of polyatomic free radicals produced by laser photolysis. 4. Study of the equilibrium isopropyl + oxygen \leftrightarrow isopropylperoxy between 592 and 692 K.

J. Am. Chem. Soc, **107**, p. 1838-1845.

SLAGLE I.R., RATAJCZAK E., GUTMAN D. (1986).

Study of the thermochemistry of the ethyl + molecular oxygen \leftrightarrow ethylperoxy (C₂H₅O₂) and tert-butyl + molecular oxygen \leftrightarrow tert-butylperoxy (tert-C₄H₉O₂) reactions and of the trend in the alkylperoxy bond strengths.

J. Phys. Chem., **90**, p. 402-407.

SLAGLE I.R., SARZYNSKI D., GUTMAN D., MILLER J.A., MELIUS C.F. (1988).

Kinetics of the reaction between oxygen atoms and ethyl radicals.

J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **84**, p. 491-505.

SMITH G.P., GOLDEN D.M., FRENKLACH M., MORIARTY N.W., EITENEER B., GOLDENBERG M., BOWMAN C.T., HANSON R.K., SONG S., GARDINER W.C., VITALI V., LISSIANSKI V.V., QIN Z. (2002).

http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.

SONG J., RAMAN S., YU. J., WIJAYA C.D., STEPHANOPOULOS G., GREEN W.H. (2003).

RMG : The next generation automatic chemical reaction mechanism generator using object-oriented technology.

Communication au meeting annuel de l' AIChE

SONG J., RAMAN S., YU. J., GREEN W.H. (2004).

Next generation model construction software, and new approaches to estimating rates and thermochemistry for combustion.

Paper PHYS 219, 228th ACS National Meeting, Philadelphia

- SPADACCINI L.J., COLKET M.B. (1994).
Ignition delay characteristics of methane fuels.
Prog. Energy Combust. Sci., **20**, p. 431-460.
- STARK M.S., WADDINGTON D.J. (1995)
Oxidation of Propene in the Gas Phase.
Int. J. Chem. Kinet., **27**, p. 123-151.
- STEELE W.V., CHIRICO R.D., KNIPMEYER S.E., NGUYEN A., SMITH N.K., (1996).
Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for Butyl Vinyl Ether, 1,2-Dimethoxyethane, Methyl-Glycolate, Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 5-Vinylbicyclo[2.2.1]-hept-2-ene, trans-Azobenzene, Butyl Acrylate, Di-tert-butyl Ether, and Hexane-1,6-diol.
J. Chem. Eng. Data, **41**, p. 1285-1302.
- STEELE W.V., CHIRICO R.D., COWELL A.B., KNIPMEYER S.E., NGUYEN A. (1997).
Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for 2-Aminoisobutyric Acid (2-Methylalanine), Acetic Acid, (Z)-5-Ethylidene-2-norbornene, Mesityl Oxide (4-Methyl-3-penten-2-one), 4-Methylpent-1-ene, 2,2'-Bis(phenylthio)propane, and Glycidyl Phenyl Ether (1,2-Epoxy-3-phenoxypropane).
J. Chem. Eng. Data, **42**, p. 1053-1066.
- STOCKER D.W., PILLING M.J. (1996).
Estimating the Kinetics and Thermodynamics for the Oxidation of Alkyl Radicals.
14th Int. Symp. Gas Kinetics,.
- STOTHARD N.D., WALKER R.W. (1992).
Determination of the Arrhenius parameters for the initiation reaction
 $C_3H_6 + O_2 \rightarrow \bullet C_3H_5 + HO_2\bullet$.
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **87**, p. 241.
- 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. A, **101**, p. 3731-3740.
- TAN Y., DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1994).
Acetylene oxidation in a JSR from 1 to 10 atm and comprehensive kinetic modeling.
Combust. Sci. Technol., **102**, p. 21-55.
- TANZAWA T., GARDINER W.C. (1980).
Thermal decomposition of ethylene.
Combust. Flame, **39**, p. 241-253.
- THOMAS S.D., BHARGAVA A., WESTMORELAND P.R., LINSTEDT R.P., SKEVIS G. (1996).
Propene oxidation chemistry in laminar premixed flames.
Bull. Soc. Chim. Belg., **105**, p. 501-512.

- TOMLIN A.S., TURANYI T., PILLING M.J. (1997).
Mathematical tools for construction, investigation and reduction of combustion mechanisms in comprehensive chemical kinetics.
In Low temperature combustion and auto-ignition, **vol. 35**, p235, Elsevier, Amsterdam.
- TOUCHARD S., FOURNET R., GLAUDE P.A., WARTH V., BATTIN-LECLERC F., VANHOVE G., RIBAUCCOUR M., MINETTI R. (2004).
Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature.
Proc. Combust. Inst., **30**, p. 1073-1081.
- TOUCHARD S., BUDA F., DAYMA G., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005).
Experimental and modeling study of the oxidation of 1-pentene.
Int. J. Chem. Kin., **37**, p. 451-463.
- TRANter R.S., WALKER R.W. (2001).
Rate constants for H and OH attack on propanone, butanone, and pentan-3-one at 753K, and the oxidation chemistry of radicals formed .
Phys. Chem. Chem. Phys., **3**, p. 1262-1271.
- TROE J. (1974).
Fall-off curves of unimolecular reaction.
Ber. Buns. Phys. Chem., **78**, p. 478.
- TSANG W.(1985).
The stability of alkyl radicals.
J. Am. Chem. Soc, **107**, p. 2872-2880.
- TSANG W., HAMPSON R.F.(1986).
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds.
J. Phys. Chem. Ref. Data, **15**, p. 1087-1279.
- TSANG W.(1987).
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 2. Methanol.
J. Phys. Chem. Ref. Data, **16**, p. 471-508.
- TSANG W.(1988).
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 3. Propane.
J. Phys. Chem. Ref. Data, **17**, p. 887-951.
- TSANG W.(1990).
Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 4. Isobutane.
J. Phys. Chem. Ref. Data, **19**, p. 1-68.
- TSANG W., in: J.A.M.Simões, A. Greenberg, J.F. Liebman (Eds) (1996).
Energetics of organic free radicals, vol. 4.
Ed Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

VANHOVE G. (2004).

Oxydation, co-oxydation et auto-inflammation à basses températures d'alcènes et d'aromatiques types. Etude expérimentale des interactions au sein d'un carburant-modèle.
Thèse de l'Université de Lille1.

VARATHARAJAN B., WILLIAMS F.A. (2002).

Ethylene ignition and detonation chemistry.
J. Propul. Power, **18**, p. 344-362.

VIOLI A., YAN S., EDDINGS E.G., SAROFIM A.F., GRANATA S., FARAVELLI T., RANZI E. (2002).

Experimental formulation and kinetic model for JP-8 surrogate mixtures.
Combust. Sci. Technol., **174**, p. 399-417.

WALKER R. W., MORLEY C (1997).

Basic chemistry of combustion.
In Low-temperature combustion and autoignition, M . J. PILLING Ed. **35**, 1.

WARNATZ J. (1983).

Hydrocarbon oxidation at high temperature.
Ber. Bunsenges. Phys. Chemie., **87**, p. 1008.

WARNATZ J. (1984).

Critical survey of elementary reaction rate coefficients in C/H/O system, als kapitel V.
In W.C. GARDINER Jr (Ed.), Combustion chemistry, Springer Verlag, New-York.

WARNATZ J., MAAS U., DIBBLE R.W. (1996).

Combustion : Physical and chemistry fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation.
Springer Verlag, New-York.

WARTH V., STEF N., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI G., CÔME G.M. (1998).

Computer-aided derivation of gas-phase oxidation mechanisms : application to the modeling of the oxidation of n-butane.
Combust. Flame, **114**, p. 81-102.

WARTH V. (1999).

Conception et développement d'un logiciel de génération de mécanismes réactionnels d'oxydation et de combustion de substances organiques.
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

WARTH V., BATTIN-LECLERC F., FOURNET R., GLAUDE P.A., CÔME G.M., SCACCHI G., (2000).

Computer based generation of reactions mechanisms for gas-phase oxidation.
Comp. Chem., **24**, p. 541.

WESTBROOK C.K., DRYER F.L., SCHUG K.P. (1982).

A comprehensive mechanism for the pyrolysis and oxidation of ethylene.
Proc. Comb. Inst., **19**, p. 153-166.

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.

WILK R.D., CERNANSKY N.P., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1989a).

Propene oxidation at low and intermediate temperatures: A detailed chemical kinetic study.
Combust. Flame, **77**, p. 145-170.

WILK R.D., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., CERNANSKY N.P. (1990).

Chemical kinetic modeling of ethene oxidation at low and intermediate temperatures.
Proc. Comb. Inst., **23**, p. 203-210.

YAHYAOU M., CHAUMEIX N., DAGAUT P., CATHONNET M., PAILLARD C.E. (2002).

Etude de l'oxydation des mélanges à base de toluène, 1-hexène et d'iso-octane derrière une onde de choc.

Rapport intermédiaire N°2 de l'ARC "Reformulation des essences en vue de la réduction des émissions de polluants à la sortie des moteurs à allumage commandé", décembre 2002.

YAHYAOU M., CHAUMEIX N., DAGAUT P., CATHONNET M., PAILLARD C.E. (2003).

Shock tube study of the oxidation of gasoline fuel type hydrocarbons.

Proc. European Combust. Meeting., Paper 192.

YAHYAOU M., CHAUMEIX N., PAILLARD C.-E.; TOUCHARD, S., FOURNET R., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F. (2005).

Experimental and modeling study of 1-hexene oxidation behind reflected shock waves.

Proc. Combust. Inst., **30**, p.1137-1145.

YANG H.X., QIN Z.W., LISSIANSKI V.V., GARDINER W.C.(1996).

Experimental and modeling study of high-temperature ignition of methane and methane mixtures with ethane and propane.

Isr. J. Chem., **36**, p. 305-312.

YONEDA Y. (1979).

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(1).

Bull. Chem. Soc. Jpn., **52**, p. 8-14.

YUAN S.C., MOK Y.I. (1968).

Hydrocarbon Processing, **47**, p. 133.

ZHENG L., KAZAKOV A., DRYER F.L. (2003).

Experimental study of propene oxidation at low and intermediate temperatures.

Proc. Third Joint Meeting US Sections of Comb. Inst., **A03**.

Résumé : La diminution inéluctable des ressources pétrolières, le contrôle des émissions de CO₂ et l'application de normes d'émission de polluants de plus en plus sévères conduisent les chercheurs à travers le monde à travailler sur la formulation des carburants et à l'amélioration des rendements des moteurs, grâce notamment à la combustion homogène en mélange pauvre. La simulation numérique constitue un outil indispensable pour étudier à partir de mélanges représentatifs des carburants l'influence de leur formulation et des conditions moteurs sur la qualité de l'auto-inflammation et sur les émissions de polluants. La génération automatique facilite beaucoup l'obtention de modèles cinétiques détaillés, particulièrement à basse température, où le nombre de réactions dépasse rapidement le millier.

L'objectif majeur de cette étude est la génération et la validation de modèles d'oxydation de mélanges représentatifs des essences à l'aide du logiciel EXGAS. Ce travail a nécessité une amélioration préalable des règles de calcul des données thermodynamiques des espèces et des constantes cinétiques de certaines réactions élémentaires, puis leur validation par simulations numériques à l'aide des logiciels de CHEMKIN II. L'étude des réactions d'oxydation à basse température des alcènes contenant 5 atomes de carbone et plus a constitué une part importante de ce travail. Des modèles de basse et haute température ont été proposés et validés pour l'oxydation du 1-pentène, du 1-hexène, des mélanges binaires 1-hexène/iso-octane, 1-hexène/toluène, iso-octane/toluène et du mélange ternaire 1-hexène/toluène/iso-octane. Des simulations ont été aussi réalisées pour le propène, le 1-butène et l'iso-octane, en incluant dans les modèles préexistants les modifications proposées au cours de ce travail.

Si les modèles générés ont permis de simuler avec un bon accord les délais d'auto-inflammation pour les molécules et les mélanges étudiés, il reste néanmoins des incertitudes sur les voies de formation de certains produits de combustion à basse température comme les éthers cycliques dans le cas de l'oxydation des alcènes. Il faudrait aussi poursuivre la génération et la validation de modèles pour l'oxydation de mélanges représentatifs des essences à basse température.

Mots clés : propène, 1-butène, 1-pentène, 1-hexène, mélanges modèles, carburants, oxydation et combustion, polluants, génération automatique, modèles cinétiques détaillés, auto-inflammation

Abstract : The irreversible reduction of oil resources, the CO₂ emission control and the application of increasingly strict standards of pollutants emission lead the worldwide researchers to work to reduce the pollutants formation and to improve the engine yields, especially by using homogenous charge combustion of lean mixtures. The numerical simulation of fuel blends oxidation is an essential tool to study the influence of fuel formulation and motor conditions on auto-ignition and on pollutants emissions. The automatic generation helps to obtain detailed kinetic models, especially at low temperature, where the number of reactions quickly exceeds thousand.

The main purpose of this study is the generation and the validation of detailed kinetic models for the oxidation of gasoline blends using the EXGAS software. This work has implied an improvement of computation rules for thermodynamic and kinetic data, those were validated by numerical simulation using CHEMKIN II softwares. A large part of this work has concerned the understanding of the low temperature oxidation chemistry of the C₅ and larger alkenes. Low and high temperature mechanisms were proposed and validated for 1-pentene, 1-hexene, the binary mixtures containing 1-hexene/iso-octane, 1-hexene/toluene, iso-octane/toluene and the ternary mixture of 1-hexene/toluene/iso-octane. Simulations were also done for propene, 1-butene and iso-octane with former models including the modifications proposed in this PhD work.

If the generated models allowed us to simulate with a good agreement the autoignition delays of the studied molecules and blends, some uncertainties still remains for some reaction paths leading to the formation of cyclic products in the case of alkenes oxidation at low temperature. It would be also interesting to carry on this work for combustion models of gasoline blends at low temperature.

Key words : propene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, blends, fuel, oxidation and combustion, pollutants, automatic generation, detailed kinetic models, autoignition

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Rodolphe MINETTI, Professeur, LCPA, Université d'Artois, Bruay la Buissière

Monsieur Philippe DAGAUT, Directeur de Recherche, LCSR, CNRS, Orléans

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur TOUCHARD Sylvain

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de
mélanges modèles d'une essence"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés** »

Fait à Vandoeuvre, le 07 septembre 2002

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX