



HAL
open science

Compréhension de la formation des suies : étude de la combustion de précurseurs des cycles aromatiques en flamme laminaire prémélangée

Hadj Ali Gueniche

► **To cite this version:**

Hadj Ali Gueniche. Compréhension de la formation des suies : étude de la combustion de précurseurs des cycles aromatiques en flamme laminaire prémélangée. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL027N . tel-01752947

HAL Id: tel-01752947

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752947v1>

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

Ecole doctorale RP2E

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

THESE

Présentée à l'INP.L.

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

présentée par

Hadj Ali GUENICHE

Département de Chimie Physique des Réactions UMR 7630

Sujet :

COMPREHENSION DE LA FORMATION DES SUIES ÉTUDE DE LA COMBUSTION DE PRECURSEURS DES CYCLES AROMATIQUES EN FLAMME LAMINAIRE PREMELANGEE

Soutenue publiquement le 08 Juin 2007 devant la Commission d'Examen composée de :

Rapporteurs :

M. J. VANDOOREN
M. J.F. PAUWELS

Professeur à l'Université Catholique de Louvain, Belgique
Professeur à l'Université des sciences et Technologies de Lille

Examineurs :

M. M. MOLIERE
Mme F. BATTIN-LECLERC
M. R. FOURNET
M. P.A. GLAUDE

Docteur Ingénieur *General Electric, France*
Directrice de Recherche *CNRS-INPL, Nancy*
Professeur *ENSIC-INPL, Nancy*
Chargé de Recherche *CNRS-INPL, Nancy*

Invité :

M. B. EPPLE

Professeur à TUD, Allemagne

*A mon père,
A ma mère,
A mes deux sœurs,
A mon frère,*

A Catherine

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame Marie Laure Viriot, Messieurs Gérard Scacchi et Gabriel Wild et pour m'avoir accueilli au sein du DCPR et ainsi m'avoir permis de réaliser une thèse dans d'excellentes conditions de travail lors de leurs successions autant que directeurs de laboratoire.

Je remercie Madame Frédérique Battin-Leclerc, directrice de recherche au CNRS, qui a dirigé brillamment cette thèse, pour ses conseils avisés, pour la confiance accordée, sa gentillesse et pour son implication dans mes projets d'avenir. Pierre Alexandre Glaude, Chargé de recherche au CNRS, pour sa disponibilité tout au long de cette thèse, pour m'avoir fait partager son expérience, pour son implication et pour le grand plaisir de travailler avec lui. René Fournet, professeur ENSIC, pour sa contribution et pour l'aide précieuse qu'il a su me donner tout au long de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont également à tous les membres du jury pour avoir apporté un grand intérêt à cette étude. Merci Monsieur Jean François Pauwels, Professeur, d'avoir d'avoir présidé ce jury et jugé cette thèse, à Monsieur Jacques Vandooren, professeur, d'avoir examiné cette thèse, et Monsieur Michel Molière, Docteur-Ingénieur, pour sa participation au jury de thèse.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé des moments de sympathie que ce soit dans le travail ou en pause détente. Emir, pour son amitié et son dévouement, je te souhaite bonne chance pour ta fin de thèse et une brillante carrière.

Fred, le docteur chanteur musicien avec qui j'ai eu de bons fous rires et avec lequel je conserve une très belle amitié... sans oublier Fanny qui se trouve actuellement à Tokyo petite bretonne au pays du soleil levant je pense à toi!

Nadia, Hayet et Joffrey Je vous remercie pour toutes vos attentions qui ont porté leurs fruits...je vous souhaite beaucoup de bonheur et plein de réussite...

Sylvain good luck in Paris la petite famille s'agrandit pleins de bonnes choses à vous quatre. Mathieu longue et brillante carrière chez Shell au pays des moulins j'espère te croiser lors de nos périples.

Denise et Nathalie pour vos gentillesse et un petit clin d'œil à Céline pour sa bonne humeur.

Un grand merci à Valérie Warth pour son aide et sa sympathie, Pierre Pommier, Christian Receveur et Alain Paternotte qui ont contribué d'une manière considérable à la réussite de la partie expérimentale de cette thèse.

Bien sûr ces remerciements vont à toutes les personnes présentes ce 08 juin 2007 et en particulier ; Nicolas, Baptiste,...

Je voudrais remercier tout particulièrement Catherine, qui m'a continuellement encouragé, soutenue, aidé et a toujours été présente en toutes circonstances, alors un très grand merci à toi !

Une dédicace spéciale est destinée à mes proches amis qui m'ont soutenu de manière inconditionnelle et m'on suivi tout au long de cette aventure ; Allaoui, Sid Ahmed, Kameni, Toufik, Meriême, Djamel, Khiredine,...

Enfin, je remercie toute ma famille ; Maman, Papa, pour leurs encouragements dévouement et toutes leurs prières qui ont été exhaussées. Malgré la distance géographique j'ai ressenti votre chaleur et votre amour à chaque instant.

Sans oublier Said, Hadjira et Djamila pour leurs gestes fraternels sans lesquels ce manuscrit n'aurait pu voir le jour. Enfin une pensée va à ma défunte grande mère et Mon feu oncle car je suis sûr qu'ils auraient dû être heureux pour ma réussite. Cette thèse leur est dédiée.

Mehdi

SOMMAIRE

Sommaire général

Introduction.....	3
Chapitre I : Etude bibliographique.....	11
Chapitre II : Dispositif expérimental.....	57
Chapitre III : Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du méthane, de l'allène et du propyne en flamme laminaire de prémélange.....	81
Chapitre IV : Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du 1,3-butadiène en flamme laminaire de prémélange.....	117
Chapitre V : Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du cyclopentène en flamme laminaire de prémélange.....	155
Conclusion et perspectives.....	191
Annexe I.....	191
Annexe II.....	207
Annexe II.....	211

Symboles et constantes

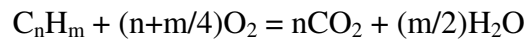
Tout en s'efforçant d'employer les unités du Système International, nous utilisons pour certaines grandeurs les unités communes suivantes :

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

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

Définition de la richesse :

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



La richesse est définie par l'expression suivante :

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

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Depuis la découverte du pétrole en 1859 par le colonel Drake lors d'un forage en Pennsylvanie, l'utilisation de ce combustible a connu une expansion fulgurante. Tout d'abord utilisé pour l'éclairage, c'est au XXe siècle qu'il commence à jouer un rôle important dans la production mondiale d'énergie avec l'apparition de l'essence, du gas-oil et du fioul.

Ces combustibles fournissent l'énergie nécessaire à de nombreux systèmes pratiques tels que les centrales thermiques, les moteurs automobiles et aéronautiques ou encore les incinérateurs.

Cependant, les systèmes industriels impliquant des phénomènes de combustion sont soumis à des contraintes de plus en plus pressantes, tant sur le plan économique (réduction des coûts, augmentation du rendement énergétique, amélioration des performances,...) que sur le plan environnemental (réduction des émissions de polluants, des émissions sonores...). Dans le secteur automobile et en raison de son meilleur rendement par rapport au moteur à essence, le moteur Diesel, dont la part ne cesse de croître en Europe, sera sans doute le moteur le plus utilisé au moins pendant les 20 prochaines années. Cette perspective stimule les recherches effectuées dans le but de tirer le meilleur parti de ses qualités intrinsèques. De grands efforts ont déjà permis de diminuer ses inconvénients en matière d'émissions particulières et d'oxydes d'azote. Mais les résultats obtenus justifient l'approfondissement des connaissances sur les mécanismes de formation des particules qui sont encore mal compris.

Pour pouvoir respecter les normes (Tableau 1) imposées par les autorités compétentes visant à réguler les émissions polluantes, avec l'aide de la communauté scientifique internationale, les chercheurs ont accentué leurs travaux sur la compréhension des mécanismes réactionnels impliqués dans la formation des polluants, plus précisément sur les processus qui peuvent produire les premiers noyaux aromatiques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui mènent directement ou indirectement à la formation des suies.

Tableau 1: Normes européennes des émissions des poids lourds (en g/KWh).

Nom de la norme	Applicable à partir de :	NO _x	CO	HC	Particules
EURO 0	Oct. 1990	14,4	11,2	2,4	Pas normé
EURO I	Oct. 1993	9	4,9	1,23	0,4
EURO II	Oct. 1996	7	4	1,1	0,15
EURO III	Oct. 2001	5	2,1	0,66	0,1
EURO IV	Oct. 2006	3,5	1,5	0,46	0,02
EURO V	Oct. 2009	2	1,5	0,25	0,02

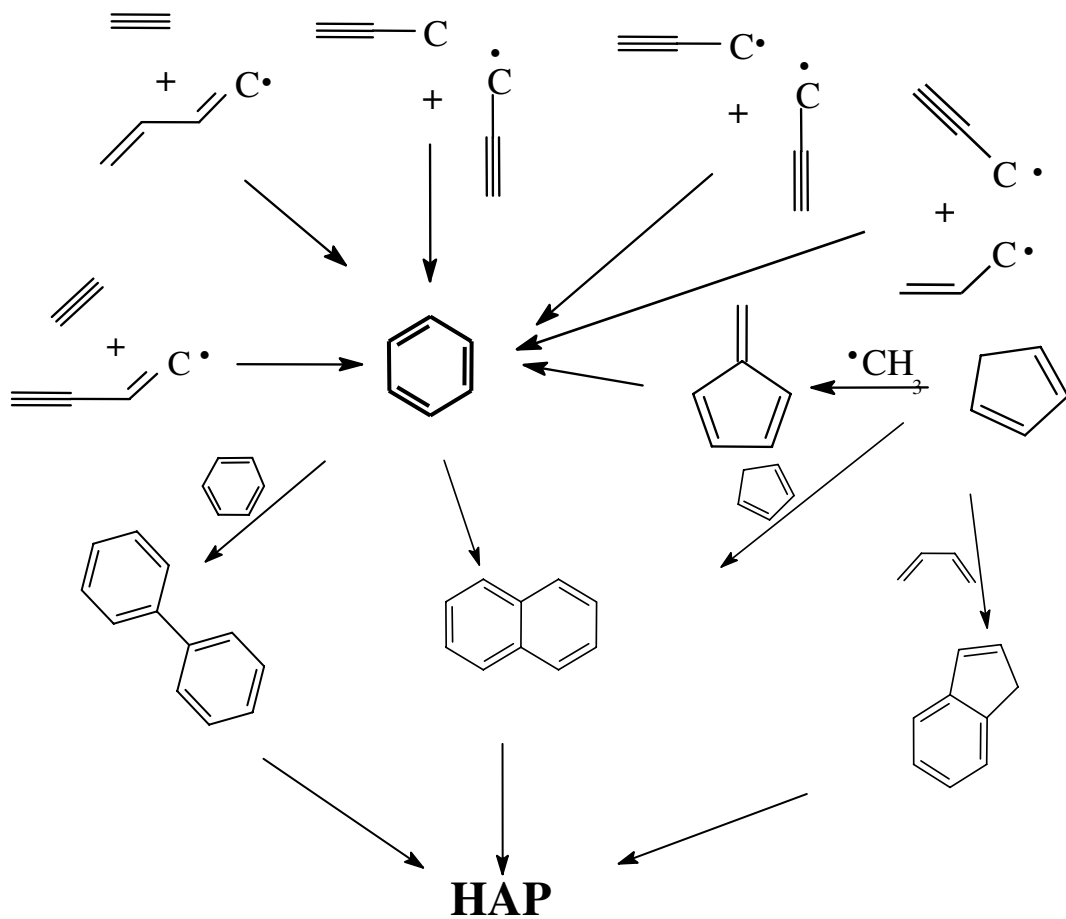


Figure 1 : Formation du benzène et des petits HAP dans les flammes (Atakan, 2005)

A l'heure actuelle, il n'est plus à prouver que le benzène joue un rôle important dans la formation des suies durant la combustion. Cependant, comme le montre la Figure 1, il existe plusieurs voies réactionnelles possibles pour la formation de cette espèce aromatique dans un milieu représentatif

de celui observé lors d'une combustion. Tout d'abord, on distingue la voie en $C_3 + C_3$ où le radical propargyle stabilisé par résonance joue un rôle prépondérant. Ensuite, on trouve la voie en $C_4 + C_2$, contrôlée par les radicaux C_4H_5 et C_4H_3 . Enfin, il existe la voie en $C_5 + C_1$ soupçonnée d'être aussi à l'origine de la formation du benzène. Ces voies de formation dépendent du type de réactif de départ et des conditions de combustion, notamment de la richesse et du type de flamme (prémélangée ou diffusion).

Dans le but de mieux comprendre et de comparer ces différentes voies réactionnelles, il nous a semblé intéressant d'étudier la combustion de réactifs pouvant conduire facilement à la production des principaux radicaux précurseurs du benzène : l'allène et le propyne car ils produisent facilement des radicaux propargyles stabilisés par résonance, C_3H_3 , le 1,3-butadiène, comme source de radicaux C_4H_5 et le cyclopentène qui peut donner aisément des radicaux cyclopentadiényles. L'étude de la combustion de ces réactifs, allène, propyne, 1,3-butadiène et cyclopentène est aussi intéressante en soi car ces molécules sont des produits intermédiaires de la combustion des carburants Diesel.

Le but de ce travail de doctorat a donc été d'améliorer la compréhension de la formation des premiers noyaux aromatiques lors de la combustion de l'allène, du propyne, du 1,3-butadiène et du cyclopentène. Pour ce faire, nous nous sommes efforcés d'obtenir de nouveaux résultats expérimentaux en étudiant une flamme laminaire de prémélange de méthane dopée par ces composés et de proposer un nouveau modèle cinétique détaillé de la combustion de ces réactifs, validé sur nos données expérimentales.

Nos travaux de thèse s'organisent autour de deux axes principaux ci-dessous :

➤ **Etude expérimentale de l'oxydation de différents hydrocarbures insaturés en flamme riche laminaire de prémélange de méthane**

Dans un premier temps, une étude de flamme laminaire de méthane/oxygène/argon avec une richesse de 1,25 et sous une pression réduite (6.7 kPa) a été effectuée. Ensuite, cette flamme de méthane a étéensemencée par des hydrocarbures plus

lourds, en commençant par l'allène, puis le propyne, le 1,3-butadiène et enfin le cyclopentène. Notons que le dispositif expérimental a été amélioré au cours de cette partie, notamment l'alimentation en hydrocarbures liquides et les méthodes d'analyse afin de quantifier un maximum d'espèces chimiques par la chromatographie en phase gazeuse.

➤ **Modélisation de l'oxydation de différents hydrocarbures en flamme riche laminaire de prémélange**

Parallèlement au travail expérimental, un modèle cinétique détaillé a été élaboré. Tout d'abord, la simulation de l'oxydation de l'allène et du propyne a été réalisée à l'aide d'un mécanisme existant en apportant des mises à jours et des améliorations. Ensuite, la simulation de la flamme du 1,3-butadiène a permis de mettre à jour les réactions concernant les composés en C₄, en incluant les voies de formation de certaines espèces en C₅ identifiées dans nos résultats expérimentaux, ainsi que la formation du benzène via la formation de cyclohexadiène. Enfin, un mécanisme a été écrit pour l'oxydation du cyclopentène à haute température.

Ces travaux sont présentés à travers cinq chapitres et trois annexes. Après avoir résumé, dans un premier temps, les travaux antérieurs les plus marquants concernant l'oxydation du méthane, de l'allène, du propyne, du 1,3-butadiène et du cyclopentène, nous avons complété notre chapitre bibliographique (Chapitre I) par un aperçu sur les voies de formation du benzène, des HAP et des suies. Le chapitre II présente le montage expérimental utilisé pour mener à bien notre travail, en rappelant le principe de fonctionnement et les améliorations apportées durant nos travaux de doctorat. Enfin, les chapitres suivants (III, IV, V) forment le cœur de notre travail. Dans le premier de ces chapitres, une étude expérimentale de trois flammes laminaires riches de prémélange (CH₄/O₂/Ar, a-C₃H₄/CH₄/O₂/Ar et p-C₃H₄/CH₄/O₂/Ar) a été effectuée, un travail de modélisation complétant ces résultats expérimentaux. Le deuxième chapitre analyse l'ajout du 1,3-butadiène dans une flamme laminaire de CH₄/O₂/Ar, un travail de

simulation accompagnant l'étude expérimentale. Le dernier chapitre présente l'étude de l'ajout du cyclopentène sur cette même flamme de méthane, ainsi qu'un nouveau mécanisme écrit pour reproduire l'oxydation cette molécule afin de compléter le modèle cinétique développé au cours des deux chapitres précédents.

Nous refermerons ce travail sur une conclusion, dont le but est de bien faire ressortir les différences entre les voies de formation des composés aromatiques précurseurs de suies en fonction du réactif étudié.

Références bibliographiques :

DEGOBERT P

Pollution atmosphérique. Réglementation des véhicules automobiles.

Tech. d'Ingénieur, BE 2713

ATAKAN B. (2005)

Fuel rich flames chemistry

Int. Seminar. Flame Structure. ISBN 5-98901-004-4 Parallel' Ltd. Novosibirsk

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I.....	11
I.1 Oxydation des hydrocarbures.....	13
I.1.1 Oxydation du méthane	13
I.1.2 Travaux sur l'oxydation du propadiène et du propyne	22
I.1.3 Travaux sur le 1,3-butadiène.....	25
I.1.4 Travaux sur le cyclopentène.....	29
I.2 La formation des premiers noyaux aromatiques dans les flammes laminaires de prémélange	30
I.2.1 Différentes voies de formation du benzène.....	31
I.3 Formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les flammes laminaires de prémélange.....	35
I.3.1 Mécanisme HACA	35
Mécanisme de formation des HAP à partir des radicaux C_5H_5	36
I.3.2.....	36
I.4 Formation des suies dans les flammes laminaires de prémélange	37
I.4.1 Phase moléculaire.....	38
I.4.2 Phase de polymérisation.....	38
I.4.3 Phase particulaire	39
I.5 Conclusion.....	40
I.6 Références bibliographiques	41

Ce travail de thèse a permis d'aborder l'étude de la combustion en flamme de cinq hydrocarbures : le méthane, le propyne, l'allène, le 1,3-butadiène et le cyclopentène. La combustion de ces cinq molécules, avait déjà fait l'objet de quelques travaux en utilisant des dispositifs expérimentaux variés (flammes, tubes à onde de chocs, réacteurs tubulaires ou agités). Ce présent chapitre bibliographique porte essentiellement sur des études expérimentales dont les conditions opératoires sont proches des nôtres, c'est à dire en flamme laminaire de prémélange. Néanmoins, on citera brièvement les travaux réalisés en flamme de diffusion, tube à onde de choc ou réacteurs conventionnels (tubulaires, parfaitement agité,...).

I.1 Oxydation des hydrocarbures

I.1.1 Oxydation du méthane

Le méthane, constituant majoritaire du gaz naturel, est l'alcane le plus étudié pour les applications en combustion et cela par le biais de différentes techniques expérimentales (flammes laminaires, tubes à onde de choc, réacteurs parfaitement agités,...).

Dans ce qui suit, nous ferons un rappel sur les travaux des premières équipes qui se sont focalisées sur l'oxydation du méthane en flamme laminaire de prémélange. Par la suite, nous présenterons les études les plus récentes avec les nouvelles améliorations apportées à ce type de dispositif expérimental. Enfin, nous citerons les modèles élaborés afin de reproduire correctement l'oxydation du méthane à haute température.

I.1.1.1 Travaux expérimentaux réalisés par le biais de la flamme laminaire de prémélange

Depuis sa première utilisation en 1949 par Powling, qui a mesuré des vitesses de combustion ainsi que des limites d'inflammabilité, la technique expérimentale de la flamme plate prémélangée est devenue l'un des principaux outils pour connaître la nature des différents composés formés lors de la combustion des hydrocarbures à haute température et ainsi postuler des mécanismes de formation.

Les travaux de Peeters et Mahnen (1972, 1973) font partie des premières études concernant l'étude des flammes prémélangées pauvres et stœchiométriques de méthane et d'éthylène. Ces auteurs ont pu analyser les radicaux formés dans ces flammes, leurs résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence la présence d'espèces supplémentaires autres que les produits de combustion et ont suscité l'intérêt de lancer d'autres études afin de maîtriser la cinétique des flammes.

Dés 1975, D'Alessio *et al.* ont étudié la formation des suies dans des flammes laminaires de prémélange à base de méthane/oxygène, pour des richesses allant de 1,9 à 2,7 et sous une pression atmosphérique. Les résultats obtenus montrent que la quantité des suies augmente avec la richesse et la hauteur au-dessus du brûleur. De plus, les auteurs ont déduit que dans les conditions de basse pression, l'augmentation de la taille des suies est gouvernée davantage par la coagulation que par les réactions de surface.

Une étude a été réalisée par Harvey *et al.* (1979) afin d'analyser la concentration des espèces intermédiaires notamment les C_2 , obtenues dans une flamme laminaire de méthane/oxygène/argon avec des richesses allant de 0,56 à 1,25, sous une pression réduite de 20 Torr. Les auteurs ont utilisé la technique de la spectrométrie de masse (avec un faisceau moléculaire). Les espèces détectées étaient CH_3 , CH_2 , CH_2O , C_2H_2 et C_2H_4 . L'analyse des résultats expérimentaux a montré que la concentration de C_2H_4 était identique à celle de CH_2O et était égale au carré de la concentration du radical méthyle mesurée expérimentalement. Enfin les auteurs ont mentionné que la quantité du radical CH_2 était proportionnelle à celle du radical CH_3 .

Depuis une dizaine d'années de nombreux travaux ont été menés sur l'oxydation du méthane et nous allons présenter les études réalisées dans des conditions proches des nôtres, c'est-à-dire dans des flammes à base de méthane et d'oxygène dilués avec de l'argon. Néanmoins, quelques travaux expérimentaux sur les flammes de méthane et d'oxygène purs ou dilués avec de l'azote seront présentés à la suite dans le tableau I.1.

Une étude de flamme de méthane/oxygène/argon et d'éthane/oxygène/argon a été menée par Crunelle (1995), avec des richesses allant de 0,69 à 1,18 et une pression réduite de 40 Torr. Les profils d'évolution des espèces formées stables et radicalaires sont obtenus par

spectrométrie de masse couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire. Un travail de modélisation a été mené en parallèle à cette étude expérimentale en utilisant deux mécanismes réactionnels existant dans la littérature : Hennessy *et al.* (1986) et Tan *et al.* (1994 a).

Parmi les études récentes, un travail expérimental concernant l'effet de la richesse sur une flamme laminaire de prémélange de méthane a été menée par Musick *et al.* (1996). A basse pression (20-60 Torr) et avec des richesses allant de 0,92 à 1,94, les structures de cinq flammes de méthane/oxygène/argon ont été analysées. Les profils d'espèces ont été mesurés grâce à la spectrométrie de masse et la température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple. Les résultats montrent que la quantité de radical méthyle CH_3 reste quasiment constante pour les cinq flammes étudiées, puisque c'est la quantité d'oxygène qui a été modifiée en fonction de la richesse. Par contre, les quantités d'acétylène C_2H_2 , d'éthylène C_2H_4 , de radical propargyle C_3H_3 , d'allène $\alpha\text{-C}_3\text{H}_4$, de propyne $p\text{-C}_3\text{H}_4$ et de diacétylène C_4H_2 sont proportionnelles à la richesse.

Senkan et Castaldi (1996) ont publié un travail concernant la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans une flamme riche ($\phi=2,5$) méthane/oxygène/argon sous une pression atmosphérique. Les auteurs ont comparé leurs résultats avec d'autres flammes d'éthane et de propane étudiées auparavant dans leurs laboratoires. Ces comparaisons ont montré que la quantité d'acétylène et de suies dans la flamme de méthane était moins importante que dans les autres flammes. Les auteurs ont mis en évidence l'importance de nouvelles voies de réactions de surface ou de coagulations concernant les particules de suies.

Sanogo *et al.* (1997) ont, quant à eux, étudié l'effet de l'ajout de CF_3CHF_3 dans une flamme laminaire de prémélange de méthane/oxygène/argon, la flamme était maintenue sous une pression réduite de 30 Torr en conditions stœchiométriques. Afin de reproduire correctement les résultats expérimentaux, deux mécanismes ont été testés. Les auteurs ont dans un premier temps, utilisé le modèle de Westbrook (1983), qui prend en compte l'inhibition de la flamme de méthane par CF_3Br . Les résultats montrent que ce modèle sous-estime largement la consommation du radical CF par rapport à l'expérience. Dans un second temps, le modèle de Sanogo (1997) qui a été validé précédemment lors d'une étude d'une flamme C_2F_6 /méthane/oxygène/argon, a été utilisé afin de reproduire l'effet de l'ajout de

CF_3CHF_3 sur une flamme de méthane/oxygène/argon, les résultats de simulation obtenus montre un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Turbiez *et al.* (2004) ont étudié l'effet de l'ajout d'éthane, de mélange éthane/propane et de gaz naturel synthétique sur une flamme laminaire de prémélange de méthane/oxygène/argon, sous une pression réduite de 40 Torr et une richesse de 1,04. Un couplage entre la spectrométrie de masse et la chromatographie en phase gazeuse a été utilisé pour l'identification et la quantification des espèces. Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout de propane et d'éthane augmente la quantité des espèces intermédiaires, plus précisément des oléfines. De plus, les auteurs ont conclu que la présence d'alcane ayant un grand nombre d'atomes de carbone ne joue qu'un rôle limité dans l'oxydation du gaz naturel et que l'oxydation du mélange méthane/éthane/propane représente globalement l'oxydation du gaz naturel.

Une étude concernant l'effet de l'ajout de CH_3Cl dans une flamme riche ($\phi = 2,5$) laminaire de prémélange à base de méthane/oxygène/argon a été menée par Jiawei *et al.* (1996). Le but de cette étude était de voir l'influence de cet inhibiteur sur la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques et les suies dans une flamme de méthane maintenue à pression atmosphérique. Les résultats obtenus montrent que la flamme de CH_3Cl /méthane produit plus de suies que celle basée sur le méthane pur, mais produit moins de HAP ce qui signifie que la formation des HAP n'est pas toujours proportionnelle à la formation des suies.

Les principaux travaux expérimentaux sur les flammes de méthane et d'oxygène purs ou dilués avec de l'azote sont présentés dans le Tableau I.1 ; mais ce tableau n'est en aucun cas une liste exhaustive des études sur l'oxydation du méthane en flamme de prémélange.

Tableau I-1: Etude bibliographique non exhaustive des travaux expérimentaux sur le méthane en flamme laminaire de prémélange sous des conditions différentes des nôtres.

Références	Conditions expérimentales	Mélange étudié
D'Alessio. (1994)	$\varphi = 0,7-0,9$ pression atmosphérique	CH ₄ /O ₂
Xu <i>et al.</i> (1998)	$\varphi = 1,6-2,77$ pression atmosphérique	CH ₄ /O ₂
Lozovsky <i>et al.</i> (1998)	$\varphi = 0,8/1,0/1,2$ 30 Torr	CH ₄ /Air
Berg <i>et al.</i> (2000)	$\varphi = 1,07-1,28$ 25-30 Torr	CH ₄ /O ₂ /N ₂
Dupont <i>et al.</i> (2003)	$\varphi = 1,0$ 40 Torr	CH ₄ /Air et CH ₄ /Air/benzène
Nogueira <i>et al.</i> (2003)	$\varphi = 0,95/1,13$ Pression atmosphérique	CH ₄ /O ₂ /N ₂ et CH ₄ /O ₂ /N ₂ /diméthyl méthylphosphonate
Biet <i>et al.</i> (2004)	$\varphi = 0,46-0,76$ Pression atmosphérique	CH ₄ /O ₂ /N ₂
El-Bakali <i>et al.</i> (2005)	$\varphi = 1,0$ 39 Torr	CH ₄ /O ₂ /N ₂ /benzène

I.1.1.2 Modèles de l'oxydation du méthane

Les premières simulations numériques de l'oxydation du méthane datent des années 60 (Dixon-Lewis et Williams 1967). Bowman (1970), Cooke *et al.*, (1971), Warnatz (1983, 1984) et Westbrook *et al.* (1981) sont également à l'origine des premiers schémas cinétiques de combustion des espèces en C₁ et C₂ à haute température.

Dans les années 80, de nouveaux mécanismes ont été élaborés pour l'oxydation du méthane. Tout d'abord le mécanisme proposé par Hennessy *et al.* (1986) qui comprend 23

espèces chimiques impliquées dans 67 réactions élémentaires et qui a été validé sur des flammes laminaires de prémélange alimentées par du méthane et de l'éthane. Ce modèle a été récemment testé sur des flammes de prémélange de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ (Crunelle, 1995), mais la comparaison entre l'expérience et la modélisation était nettement moins satisfaisante surtout pour la flamme d'éthane. Ensuite, le mécanisme de Puri *et al.* (1987) a été élaboré grâce à l'étude de flammes de diffusion à contre courant de CH_4/Air , il comprend 26 espèces et 78 réactions réversibles. Enfin le mécanisme de Karra *et al.* (1988) a été mis au point pour prendre en compte la combustion à pression atmosphérique d'un mélange $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ dans une flamme, il comprend 28 espèces impliquées dans 95 réactions réversibles.

Au début des années 90, Fukutani *et al.* (1991) ont validés leur mécanisme (27 espèces, 82 réactions) proposé pour l'oxydation des petites espèces, notamment le méthane, sur des données expérimentales concernant les vitesses de flamme de CH_4/Air .

Quelques années après, un mécanisme de combustion du gaz naturel a été développé au L.C.S.R. à Orléans par Tan *et al.* (1994a, 1994b), il comprend 65 espèces impliquées dans 453 réactions. Ce mécanisme tient compte des constituants du gaz naturel et comprend les réactions du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propane et du propène. Les validations ont été faites par rapport à des expériences menées en réacteur agité par jets gazeux, en tube à onde de choc. Concernant sa validation en flamme laminaire de prémélange, Crunelle (1995) a testé ce mécanisme sur ses résultats expérimentaux de flammes de méthane et d'éthane. Après quelques modifications de certains paramètres cinétiques, un accord satisfaisant a été constaté.

Ranzi *et al.* (1994) ont publié un mécanisme d'oxydation du méthane comprenant en fait des réactions d'espèces qui comportent jusqu'à quatre atomes de carbone, ainsi que le benzène. L'objectif de ce mécanisme n'est pas en effet de proposer un nouveau modèle de combustion du méthane mais de constituer un module de base nécessaire au générateur de mécanismes réactionnels des hydrocarbures développé par les auteurs. De nombreuses validations sont proposées en confrontant le mécanisme à des résultats expérimentaux en oxydation et en pyrolyse pour différentes espèces qui possèdent un ou deux atomes de carbone.

Le mécanisme de combustion du méthane et de l'éthane publié par Barbé *et al.* (1995) est utilisé comme une base de réaction des petites espèces chimiques dans le système de génération de mécanismes du DCPR. Il sera présenté dans le chapitre III. Ce modèle a été validé récemment sur une flamme laminaire de prémélange de méthane/oxygène/argon (Dayma *et al.*, 2003) avec un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et les simulations.

A l'université de Leeds, Pilling *et al.* (1996) ont mis au point un mécanisme réactionnel pour la combustion du méthane adapté particulièrement aux hautes températures, notamment aux flammes. Les données cinétiques proviennent pour une grande majorité des bases de réactions de Baulch *et al.* (1994) et de Warnatz (1984). Les auteurs ont pris en compte les molécules insaturées en C₃, ainsi que le diacétylène et des radicaux insaturés tels que le radical propargyle, mais n'intègrent pas à leur modèle la formation de composés aromatiques ou d'autres précurseurs de la formation des suies.

Konnov (2005) propose un mécanisme pour le système C/H/O, qui est encore une fois, une compilation des données de la littérature. Il est construit sous forme de modules, en présentant successivement les mécanismes d'oxydation de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane et ainsi de suite par taille croissante des espèces. A partir du mécanisme proposé par Borisov *et al.* (1982) pour l'oxydation du méthane, le mécanisme a été complété et mis à jour à l'aide des données de Warnatz (1984), de Baulch *et al.* (1994) et du mécanisme de Tan *et al.* (1994a, 1994b). Ce mécanisme a été validé sur des travaux en tube à choc, en réacteur parfaitement agité et en flamme laminaire de prémélange lors de l'oxydation du méthane, du propane et du monoxyde de carbone.

Turbiez *et al.* (1998) ont établi en partenariat avec la société GDF, un mécanisme de combustion du gaz naturel en s'intéressant particulièrement à la modélisation des flammes. Il se base notamment sur le mécanisme de Tan (1994a). L'accent est mis sur la représentation de la composition du gaz naturel, en prenant en compte les alcanes jusqu'aux C₆ et leur influence sur la vitesse de réaction, qui permet d'assimiler le gaz naturel à un mélange méthane-éthane-propane.

Le mécanisme de combustion nommé GRI-mech (Frenklach *et al.*, 1995, 1998, Bowman *et al.*, 1998), proposé par le Gas Research Institute aux Etats-Unis, se distingue des autres modèles par un caractère semi-empirique. Le mécanisme est bâti comme les précédents à partir de réactions élémentaires dont les constantes de vitesse ont été mesurées expérimentalement. Les résultats issus des simulations ont, dans un second temps, été confrontés à de nombreuses données expérimentales telles que des délais d'auto inflammation obtenus en tube à onde de choc, des vitesses de flammes laminaires prémélangées ou encore des profils d'espèces obtenus dans des flammes ou en réacteur continu. Après avoir déterminé par des analyses de sensibilité les paramètres à ajuster afin d'obtenir la meilleure concordance entre simulations et expériences, les auteurs ont eu recours à une optimisation mathématiques simultanée des données du modèle, tout en veillant à conserver les paramètres ajustés dans les limites d'incertitude de leur détermination expérimentale. Cette approche permet à ce mécanisme de reproduire les résultats expérimentaux de manière plus précise que les autres modèles non optimisés, tout au moins tant que les conditions d'application du modèle restent proches de celles qui ont servi à sa validation. En revanche, les paramètres ne sont plus indépendants, et toute mise à jour des données d'une réaction nécessite une nouvelle optimisation de l'ensemble du modèle. Enfin, un tel modèle ne peut pas servir de module de base pour construire le mécanisme de combustion d'autres hydrocarbures, car les ajustements effectués pourraient influencer artificiellement l'ensemble du mécanisme.

Dias *et al.* (2005) ont établi un modèle cinétique détaillé contenant 77 espèces et 400 réactions ; ce mécanisme a été élaboré afin de reproduire correctement la formation des précurseurs de suies incluant le benzène dans les flammes laminaires prémélangées. Les validations ont été faites par rapport à des expériences menées en laboratoire sur des flammes laminaires de prémélanges de $C_2H_4/O_2/Ar$ ($\varphi = 1,0 ; 2,0 ; 2,25 ; 2,50$), de $CH_4/O_2/Ar$ ($\varphi = 1,0$ à $2,0$), $C_2H_6/O_2/Ar$ ($\varphi = 1,0$ à $2,0$). Un accord satisfaisant été constaté pour toutes ces comparaisons expériences/simulations.

Par ailleurs, dans la littérature, on trouve beaucoup moins de données concernant la combustion des hydrocarbures à plus de trois atomes de carbone (hydrocarbures souvent liquides à la température ambiante). Notons que dans des configurations réalistes (moteurs Diesel ou turbines à gaz) les carburants utilisés sont souvent sous forme liquide. Ceci est peut être dû au manque de données concernant la cinétique des réactions et la complexité du

mécanisme réactionnel qui comprend beaucoup d'espèces et conduit à des temps de calcul importants. Néanmoins, depuis une dizaine d'années, un certain nombre de travaux expérimentaux et numériques ont été publiés à propos de l'oxydation des hydrocarbures à plus grand nombre d'atomes de carbone ($C_3, C_4, C_5, C_7, \dots$) et la formation des premiers noyaux aromatiques. Le tableau I-2 présente les résultats publiés sur l'étude de flammes laminaires contenant des hydrocarbures contenant au moins trois atomes de carbone. Néanmoins cette liste n'est en aucun cas une liste exhaustive des études sur ce sujet.

Tableau I-2 : Tableau récapitulatif des principaux travaux en flammes laminaires de prémélange contenant des hydrocarbures à au moins trois atomes de carbone.

Références	Conditions expérimentales	Mélange étudié
Bittner <i>et al.</i> (1981)	$\phi = 1,8$; 20 Torr	Benzène/ O_2 /Ar
Kaiser <i>et al.</i> (1984)	$\phi = 0,6-1,3$; 760 Torr	Propane/Air
Pauwels <i>et al.</i> (1992)	$\phi = 1,50$; 25 Torr	a- C_3H_4 / H_2 / O_2 /Ar
Douté <i>et al.</i> (1995)	$\phi = 1,70$; 760 Torr	n-Décane/ O_2 / N_2
Miller <i>et al.</i> (1996)	$\phi = 1,67$; 25 Torr	a- C_3H_4 / C_2H_2 / O_2 /Ar
Douté <i>et al.</i> (1997)	$\phi = 0,7-2$; 45 Torr	Heptane/ O_2 /Ar iso-Octane/ O_2 /Ar
Atakan <i>et al.</i> (1998)	C/O= 0,773 ; 37,5 Torr	Propane/ O_2 /Ar
Richter <i>et al.</i> (1998)	$\phi = 2,4$; 40 Torr	C_6H_6 / O_2 /Ar
Marinov <i>et al.</i> (1998)	$\phi = 2,6$; 760 Torr	Butane/ O_2 /Ar
Ingemarsson <i>et al.</i> (1999)	$\phi = 1,0$; 760 Torr	n-heptane/Air
Tregrossi <i>et al.</i> (1999)	$\phi = 0,72/0,77$; 760 Torr	Benzène/Air
Lamprecht <i>et al.</i> (2000)	C/O = 0,6-0,94 ; 37,6 Torr	Cyclopentène/ O_2 /Ar
Alatorre <i>et al.</i> (2001)	C/O=0,773 ; 37,5 Torr	1-Pentène/ O_2 /Ar
Inal <i>et al.</i> (2002)	C/O= 0.63-0.67; 760 Torr	Heptane/ O_2 /Ar
Dayma <i>et al.</i> (2003)	$\phi = 1,22$; 50 Torr	a- C_3H_4 + CH_4 / O_2 /Ar
Cool <i>et al.</i> (2005)	$\phi = 1,8$, 30Torr	Propane/ O_2 /Ar
Defoeux <i>et al.</i> (2005)	$\phi = 2,0$; 37,5 Torr	Benzène/ O_2 /Ar
Hansen <i>et al.</i> (2006a)	$\phi = 1,8$; 25 Torr	a- C_3H_4 / C_2H_2 / O_2 /Ar p- C_3H_4 / C_2H_2 / O_2 /Ar
Hansen <i>et al.</i> (2006b)	$\phi = 2,0$; 37,6 Torr	Cyclopentène/ O_2 /Ar Aussi propyne, allène, benzène

I.1.2 Travaux sur l'oxydation du propadiène et du propyne

L'allène et le propyne font partie des espèces intermédiaires créées lors de la combustion des carburants essence ou Diesel. De plus, elles constituent une source essentielle pour la formation du radical propargyle C_3H_3 soupçonné d'être à l'origine de la formation des premiers noyaux aromatiques et des suies. C'est pourquoi quelques équipes se sont focalisées sur l'étude de la combustion de ces deux molécules, afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des HAP à partir de ces molécules et d'apporter des solutions pour diminuer la formation de suies.

I.1.2.1 Etude en flamme laminaire de prémélange

Pauwels *et al.* (1992) présentent une étude consacrée à l'effet de l'ajout d'allène sur une flamme laminaire d'hydrogène et d'oxygène, diluée dans l'argon. Cette flamme laminaire de prémélange est maintenue sous une pression de 25 Torr, avec une richesse $\phi = 1,50$, l'addition de l'allène correspond à 1% du flux gazeux. Le mécanisme réactionnel proposé permet de reproduire correctement les résultats expérimentaux malgré quelques écarts entre les points expérimentaux et les profils simulés, notamment celui de l'allène. Les auteurs expliquent cette différence par le fait que la condition de flux unidimensionnel à proximité du brûleur n'est pas adaptée pour décrire la sortie du flux gazeux par le poreux.

La même équipe (Miller *et al.* (1996)) a utilisé la même technique de flamme laminaire de prémélange, pour réaliser une étude sur les effets de l'addition d'allène sur la structure d'une flamme d'acétylène et d'oxygène diluée dans l'argon. Cette flamme laminaire de prémélange est maintenue sous une pression de 25 Torr avec une richesse $\phi = 1,67$. L'addition d'allène correspond à 4% du flux gazeux. Le profil de température est obtenu par fluorescence induite par laser (FIL) sur les radicaux OH. De plus, outre les profils d'espèces moléculaires (CH_4 , C_2H_2 , C_3H_4 , CO, CO_2 , C_6H_6 , O_2 , C_4H_2 et H_2O), les profils des radicaux OH et CH obtenus par FIL sont présentés dans l'article. Le mécanisme réactionnel proposé reproduit correctement les résultats expérimentaux obtenus.

En 2005, un travail réalisé par Law *et al.* (2005) est consacré à l'étude de l'oxydation de l'allène dans une flamme laminaire d'éthylène dilué dans l'argon et stabilisée sous une pression de 30 Torr avec une richesse de $\phi = 0,69$, de sorte que l'addition de l'allène

correspond à 2,42 % du flux gazeux d'éthylène. Les mesures expérimentales et la modélisation sont en bon accord, sauf pour l'atome d'hydrogène et le radical OH, qui sont surestimés par un facteur plus de 50 par le modèle. Les auteurs mettent en évidence la formation précoce du radical propargyle (C_3H_3) et du benzène (C_6H_6) qui est dûe majoritairement à l'ajout de l'allène.

Hansen *et al.* (2006a) ont récemment réalisé une étude comparative entre l'oxydation de l'allène et du propyne en flamme laminaire de prémélange. Les deux flammes riches étudiées ($\phi = 1,8$) sont maintenues à une pression de 25 Torr. Les mesures expérimentales ont pu dévoiler la présence de plus de trente espèces comprenant des espèces oxygénées (formaldéhyde, cétène, acétaldéhyde, éthanol). De plus les auteurs ont validé leur mécanisme réactionnel sur les résultats expérimentaux obtenus qui sont globalement bien reproduits. Néanmoins, la formation de certaines espèces intermédiaires notamment C_2H_4 , C_4H_2 et C_6H_6 est surestimée d'un facteur 4 par la simulation.

I.1.2.2 Etude en flamme non prémélangée

Quelques études ont été menées sur l'oxydation de l'allène en flamme de diffusion à pression atmosphérique en utilisant différentes techniques d'analyses (chromatographies en phase gazeuse, spectrométrie de masse,...).

Sidebotham *et al.* (1992) se sont intéressés à l'étude de trois flammes de diffusion : allène/air, 1,3-butadiène/air et benzène/air. Les mesures de concentrations des espèces sont obtenues dans la zone riche de la flamme de diffusion. Ces résultats montrent que la formation du benzène dans la flamme d'allène et de 1,3-butadiène est presque similaire, mais leur mécanisme ne reproduit pas cette similitude. De plus, les auteurs mettent en évidence l'importance des voies de formation du benzène par la voie en C_3 (flamme d'allène) et la voie en C_4/C_2 (flamme de 1,3-butadiène).

McEnally *et al.* (1998a) ont étudié une flamme de méthane/air à co-courant non prémélangée dopée pour 1% du flux total par des d'hydrocarbures, allène, propène et propane, ajoutés séparément. Les résultats obtenus montrent que la quantité de suies formées est plus importante dans la flamme dopée par l'allène, puis vient ensuite celle contenant le propène et enfin celle dopée par du propane. Ceci est expliqué par le fait que la quantité de suies formée

dépend fortement de la quantité des radicaux C_3H_3 , C_4H_3 , C_4H_5 qui sont sensibles à la nature de l'additif dans la flamme de méthane.

I.1.2.3 Travaux en tube à choc

Radhakrishan *et al.* (1987) ont mesuré les délais d'auto inflammation des mélanges de propyne/oxygène/azote et de propyne/oxygène/argon en tube à choc. Le domaine de température varie entre 1125 et 2000 K et la pression est de 4 à 13 atm. Le mécanisme proposé pour la simulation était composé de 68 réactions et contenait 26 espèces. Un bon accord a été obtenu entre les résultats expérimentaux et la simulation.

Concernant l'auto-inflammation de l'allène et du propyne, Curran *et al.* (1996) ont mené une étude expérimentale et théorique qui couvre un domaine de température allant de 1200 à 1900 K pour l'allène et de 1100 à 2030 K pour le propyne, avec des pressions allant de 2 à 5 bar. Les auteurs proposent une approche statistique de leurs résultats en tube à choc, donnant une expression du délai inflammation sous une forme d'Arrhenius. Un des résultats mis en évidence par cette approche est que l'allène et le propyne présentent pratiquement les mêmes caractéristiques d'auto-inflammation. L'étude théorique a été effectuée à partir d'un mécanisme comprenant 121 espèces et reproduit de façon satisfaisante les résultats expérimentaux en tube à onde de choc, ainsi que les résultats en réacteur parfaitement agité obtenus par Dagaut *et al.* (1990).

Fournet *et al.* (1999) ont quant à eux déterminé le délai d'auto inflammation de l'allène, du propyne à des températures allant de 1000 à 1650 K et des pressions de 850-1000 kPa. Le modèle proposé reproduit correctement les résultats obtenus.

I.1.2.4 Travaux en réacteur

L'oxydation de l'allène et du propyne a été étudiée par Dagaut *et al.* (1990) en réacteur parfaitement agité (RPA) sous pression atmosphérique, pour des températures allant de 1030 à 1070 K et des richesses comprises entre 0,2 et 2. Les profils de concentrations obtenus par chromatographie en phase gazeuse des espèces moléculaires telles que CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆, p-C₃H₄, a-C₃H₄ et C₆H₆ ont été mesurés. Le mécanisme réactionnel proposé reproduit de façon satisfaisante les résultats expérimentaux en RPA et a également

permis aux auteurs de modéliser des résultats obtenus lors de l'oxydation du propyne en tube à choc par Radhakrishnan *et al.* (1987).

Davis *et al.* (1998a) ont étudié l'oxydation du propyne sous pression atmosphérique en utilisant deux dispositifs expérimentaux. Dans un premier temps, le PTFR (Princeton Turbulent Flow Reactor) a été employé avec une température de 1170 K et des richesses variées ($\phi = 0,7, 1,0, 1,4$). Dans un second temps, un dispositif de mesure des vitesses de flamme laminaire a été utilisé pour un mélange de propyne/air/azote avec des richesses allant de $\phi = 0,7$ à $1,7$. Le mécanisme cinétique proposé était composé de 437 réactions et 69 espèces, un accord satisfaisant a été obtenu entre les résultats expérimentaux (PTFR et flamme) et la simulation.

Faravelli *et al.* (2000) ont mené une étude théorique sur les résultats obtenus en RPA (Dagaut *et al.*, 1990) et montrent que les deux isomères (allène et propyne) n'ont pas les mêmes caractéristiques d'oxydation, de sorte que l'allène est plus réactif que le propyne à 1000 K et produit plus de benzène et d'autres espèces hydrocarbonées, à l'exception de l'acétylène qui se trouve en plus grande quantité dans l'oxydation du propyne. De plus, les auteurs ont mis en évidence l'importance de la réaction d'isomérisation (entre l'allène et le propyne) lors de l'oxydation. Le mécanisme cinétique proposé permet de reproduire assez correctement leurs résultats ainsi que les résultats obtenus en PTFR (Princeton Turbulent Flow Reactor) sur l'oxydation du propyne par Davis *et al.* (1998a), l'oxydation à haute température du propyne en tube à choc par Curran *et al.* (1996), et l'étude de l'addition de l'allène dans une flamme l'acétylène de Pauwels *et al.* (1992).

I.1.3 Travaux sur le 1,3-butadiène

Le 1,3-butadiène est un gaz extrêmement inflammable, qui peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 1,4 à 16,3% en volume. De plus, c'est un gaz classé cancérigène à la suite d'une évaluation récente de l'union européenne (catégorie 1). Cette classification se base sur des résultats d'études épidémiologiques réalisées aux Etats-Unis et au Canada sur des travailleurs de l'industrie des caoutchoucs synthétiques (styrène-butadiène). Une augmentation de divers types de tumeurs a été mise en évidence dans cette industrie. Enfin, il est important de savoir que le 1,3-butadiène fait parti des produits de combustion incomplète survenant au cours de processus naturels et de l'activité humaine et

qu'il joue un rôle important dans la formation des précurseurs de suies. Quelques études ont ainsi été menées pour mieux comprendre la combustion de ce gaz, en utilisant différentes techniques.

I.1.3.1 Etudes en flamme laminaire de prémélange

Probablement, la première étude dans la littérature sur la combustion du 1,3-butadiène en flamme laminaire de prémélange est celle de Cole *et al.* (1984). Leur travail a été mené sur une flamme riche ($\varphi = 2,4$) alimentée par un mélange 1,3-butadiène/oxygène/argon, sous pression réduite (20 Torr). Trente sept espèces ont été quantifiées en utilisant un couplage de faisceau moléculaire et de spectrométrie de masse. Le benzène, le toluène, le phénylacétylène et le styrène font partie des principaux produits aromatiques analysés. Les auteurs confirment l'importance de la réaction d'addition du radical 1,3-butadiényle sur l'acétylène dans la formation du premier noyau aromatique. De plus, l'équipe montre que le radical 1,3-butadiényle conduit à la formation du vinylacétylène. Notons qu'on va revenir sur cette étude dans les prochains paragraphes.

Qi *et al.* (2004) ont étudié l'effet de l'ajout du 1,3-butadiène sur une flamme laminaire d'hydrogène et d'oxygène, diluée dans l'argon. Les auteurs ont pu quantifier les profils des espèces suivantes : 1,3-C₄H₆, O₂, H₂, H₂O, CO, CO₂, C₂H₂ ; de plus les auteurs ont détecté des radicaux en C₃, C₄ et C₅ (cyclopentadiényle). Pour les produits en C₅, le 2-pentène est en grande quantité.

I.1.3.2 Etudes en flamme non prémélangée

Sunderland *et al.* (1996) ont étudié la formation des suies dans les flammes laminaires de diffusion. Six flammes ont été étudiées, en utilisant de l'air comme comburant et le 1,3-butadiène, l'éthane, le propane, le n-butane, l'éthylène et le propylène comme combustibles.

Olten *et al.* (2001) ont étudié l'effet de l'addition de l'oxygène sur la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans une flamme à contre courant de 1,3-butadiène et d'oxygène. Les auteurs ont étudié deux flammes à contre courant : dans un premier temps, une flamme où le carburant était le 1,3-butadiène et le comburant l'oxygène, la deuxième

flamme était constituée par un mélange 1,3-butadiène/oxygène coté carburant et par de l'oxygène coté comburant. Les résultats obtenus montre que l'addition de l'oxygène diminue la quantité des espèces aromatiques, ainsi que celle des aromatiques polycycliques, ceux à deux cycles plus précisément. Par contre la formation des aromatiques polycycliques à trois cycles et plus augmente en présence d'oxygène. Les auteurs ont suggéré d'étudier de nouvelles voies réactionnelles pour la compréhension de la formation et de la destruction des HAP.

Parmi les études récentes, nous pouvons citer le travail de McEnally *et al.* (1998b) qui ont étudié une flamme de méthane/air à co-courant non prémélangée dopée par 7400 ppm de n-butane, de 1-butène, d'isobutène et de 1,3 butadiène, respectivement. Vingt quatre espèces ont été quantifiées allant du C₁ au C₁₂. Les résultats montrent que les molécules en C₄ sont formées en plus grande quantité dans la flamme dopée avec du 1,3-butadiène que dans celles dopées avec du 1-butène et de l'isobutène, où les espèces en C₃ sont majoritaires. La formation du premier noyau aromatique est quant à elle contrôlée principalement par la recombinaison des radicaux propargyles dans le cas du 1-butène, de l'isobutène et du 1,3-butadiène ; néanmoins, les réactions d'addition de l'acétylène sur le n-C₄H₃ et n-C₄H₅ sont plus importantes dans la flamme du 1,3-butadiène.

I.1.3.3 Etudes en tube à choc

Les travaux de Skinner *et al.* (1960) font partie des premières études menées sur la décomposition du 1,3-butadiène en tube à choc.

Hidaka *et al.* (1996) ont mené une étude expérimentale et théorique sur la pyrolyse du 1,3-butadiène en tube à choc avec une température allant de 1220-1700 K. Les espèces issues de la décomposition du 1,3-butadiène étaient quantifiées à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse et elles représentaient : C₂H₂, C₂H₄, C₄H₄ et CH₄. L'étude théorique a été réalisée à l'aide d'un modèle cinétique composé de 89 réactions. Un bon accord a été obtenu entre l'expérience et la simulation.

Fournet *et al.* (1999) ont quant à eux déterminé le délai d'auto inflammation du 1,3-butadiène à des températures allant de 1000-1650 K et des pressions de 850-1000 kPa. Le

modèle proposé reproduit correctement les résultats obtenus. Les auteurs ont également validé leur mécanisme grâce à des résultats de la littérature, notamment ceux de Cole *et al.* (1984).

I.1.3.4 Etude en réacteur

Brezinsky *et al.* (1984) ont étudié l'oxydation du 1,3-butadiène à haute température (1100 K) dans le réacteur à écoulement de Princeton, à trois richesses différentes : $\varphi = 0,55$; $\varphi = 1,18$; $\varphi = 1,65$, en conservant le même débit du combustible et du gaz diluant (azote). L'outil utilisé pour la détection des espèces était la chromatographie en phase gazeuse et la GC/MS. Les résultats obtenus montrent que la quantité des espèces en C₅ et du benzène sont proportionnelles à la richesse, tandis que la quantité des autres espèces reste constante.

En 1998, Dagaut *et al.* ont présenté une étude expérimentale en réacteur parfaitement agité entre 750-1250 K avec des pressions allant de 100 à 1000 kPa et des richesses variant entre 0,25 et 2. Par le biais de la chromatographie en phase gazeuse, 18 espèces ont été quantifiées : O₂, H₂, CO, CO₂, H₂CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄, C₃H₆, acroléine, 1-butène, 2-butène, butadiène, vinylacétyle, cyclopentadiène et benzène. De plus, le mécanisme réactionnel (91 espèces et 666 réactions) reproduit d'une manière satisfaisante les résultats obtenus. Les auteurs mettent en évidence le rôle de la réaction d'addition du radical vinyle sur le 1,3-butadiène pour former le 1,3-cyclohexadiène qui va ensuite se décomposer en benzène.

Plus récemment, Laskin *et al.* (2000) ont publié leurs travaux sur l'oxydation du 1,3-butadiène à haute température (1035 et 1185 K) en réacteur à écoulement sous pression atmosphérique. Les auteurs ont mis en évidence l'importance des réactions de formation de l'éthylène (Tsang *et al.*, 2000) et du radical vinyle issus principalement de la décomposition thermique du réactif. Les résultats expérimentaux ont été validés grâce à un modèle cinétique comprenant 92 espèces et 613 réactions. Par la suite Laskin *et al.* (2000) ont validé leur modèle sur plusieurs résultats expérimentaux obtenus sur le 1,3-butadiène à haute température en tube à choc (Fournet *et al.*, 1999) et en vitesse de flamme (Davis *et al.*, 1998b).

I.1.4 Travaux sur le cyclopentène

Le cyclopentène est un liquide extrêmement inflammable appartenant à la famille des composés cycliques insaturés. Toujours dans le contexte de la compréhension de la formation des suies et la mesure des délais d'auto-inflammation, le cyclopentène a fait l'objet de quelques études menées essentiellement en tube à choc et en flamme laminaire, afin de mieux appréhender son mécanisme d'oxydation.

I.1.4.1 Etude du cyclopentène en flamme laminaire de prémélange

La première étude sur l'oxydation du cyclopentène en flamme laminaire de prémélange a été menée par Lamprecht et al. (2000). En condition riche ($C/O=0,6 ; 0,77 ; 0,94$) et à basse pression 5 kPa, trente espèces stables et radicalaires ont été quantifiées grâce à la spectrométrie de masse, la température étant mesurée par fluorescence induite par laser. Les résultats obtenus montrent la présence en grandes quantités de cyclopentadiène et de radical cyclopentadiényle qui ont un rôle prédominant sur la formation du benzène. Un mécanisme cinétique a été proposé par Lindstedt *et al.* (2002) et a été validé sur les résultats expérimentaux de Atakan *et al.* (2000) conduisant à un accord satisfaisant. Ces auteurs ont aussi validé leur modèle sur une étude de la pyrolyse du méthylcyclopentadiène en tube à choc à une température de 1506 K et une pression de 201 Torr (Ideka *et al.*, 2000).

Hansen *et al.*, (2006b) ont récemment étudié trois flammes riches de prémélange sous basse pression. Tout d'abord, une flamme riche ($\phi=2,0$) de prémélange de cyclopentène/oxygène/argon sous une pression de 37,6 Torr. Ensuite une flamme riche ($\phi=1,8$) d'allène ou propyne/oxygène/argon sous une pression de 25 Torr. Enfin, une flamme riche ($\phi=1,66$) de benzène/oxygène/argon sous une pression de 35 Torr. Le but des auteurs était d'identifier les isomères des espèces dont la formule est de C_5H_x dans les trois flammes. Les résultats obtenus montrent, tout d'abord, la présence de deux isomères $i-C_5H_3$ ($H_2CCCCCH$) et $n-C_5H_3$ ($HCCCHCCH$). Ensuite, pour C_5H_4 , trois isomères ont été détectés dans les trois flammes étudiées : CH_2CCCCH_2 , $CH_2CCHCCH$ et CH_3CCCCH . De plus, le radical $CHCCH_2CCH$ a été identifié dans les flammes de benzène et de cyclopentène. Enfin, pour C_5H_6 les auteurs ont identifiés quatre isomères présents dans les flammes ; le cyclopentadiène, $CH_3CCCHCH_2$, $CH_3CHCHCCH$ et CH_2CHCH_2CCH .

I.1.4.2 Etudes en tube à onde de choc

Dès 1948, la décomposition moléculaire du cyclopentène, a suscité de nombreuses études en tube à choc (Vanas *et al.* (1948) Lewis *et al.* (1974), King (1978)). Dans l'étude de Lewis *et al.* (1978), le cyclopentène constitue 0,25 à 1% du volume d'argon, sous une pression de 1 atm et avec des températures allant de 1020 à 1189 K. Les auteurs ont proposé une constante de vitesse de décomposition du cyclopentène en cyclopentadiène. De plus, la même équipe a publié un travail sur la cinétique d'isomérisation du cyclopentène (Lewis *et al.*, 1990).

Concernant l'auto-inflammation du cyclopentène, Burcat *et al.* (1986), ont mené une étude expérimentale qui couvre un domaine de température allant de 1323 à 1816 K, avec une pression de 1,67 à 7,36 atm. Les auteurs proposent une approche statistique de leurs résultats, donnant une expression du délai inflammation sous la forme d'Arrhenius.

Yahyaoui *et al.* (2007) ont mené une étude expérimentale en tube à choc qui couvre un domaine de température de 1300 à 1700 K et une pression entre 7 et 9 atm. Un bon accord a été obtenu en comparant ces délais mesurés expérimentalement et ceux calculés en utilisant l'expression proposée par Burcat *et al.* (1985). Une simulation utilisant le modèle qui sera décrit au chapitre V permet de bien reproduire ces résultats expérimentaux.

I.2 La formation des premiers noyaux aromatiques dans les flammes laminaires de prémélange

En 1989, Glassman publie un article intitulé "Soot formation in combustion processes. "Ce travail montre le rôle important du benzène dans la formation des suies.

En 2003, McEnally et Pfefferle, ont confirmé l'importance du premier noyau benzénique dans la formation des suies. Ils ont étudié l'effet de l'ajout de n-heptane, du 3,3-dimethylpentane, du 2,3-dimethylpentane, du 3,4-dimethylpentane et du 2,2,3-dimethylpentane sur une flamme de méthane/air à co-courant non-prémélangée. La quantité ajoutée était de l'ordre de 5000 ppm, ce qui fait que la température restait la même pour les six flammes étudiées. La figure 1.3, représente l'évolution de la fraction volumique de suies

en fonction de la fraction molaire du benzène formée dans chaque flamme. La courbe tracée (Figure I-1) est linéaire, ce qui confirme la relation de proportionnalité entre les quantités de benzène et de suies.

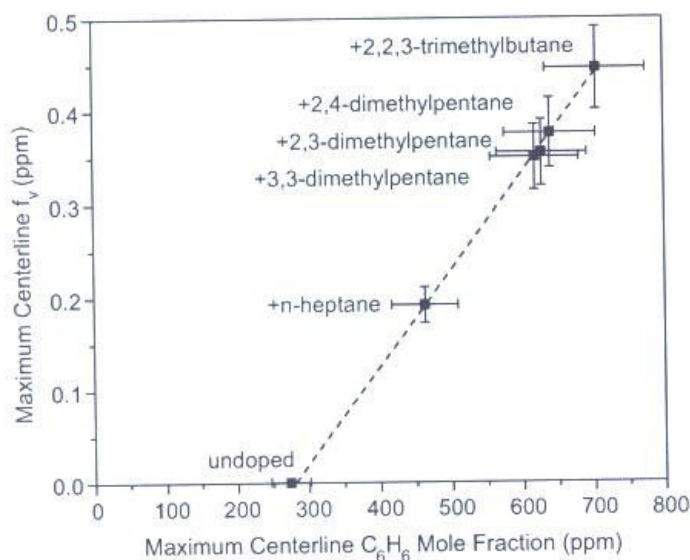


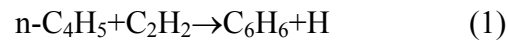
Figure I-1: Evolution de la fraction volumique de suies en fonction de la fraction molaire du benzène (McEnally 2006)

I.2.1 Différentes voies de formation du benzène

La connaissance des voies de formation du premier noyau aromatique est d'une grande importance puisqu'il représente la source principale la formation des aromatiques plus lourds. A partir de 1970, plusieurs études se sont focalisées sur la voie de formation du premier cycle benzénique : Crittenden et Long (1973), Weissman et Benson (1984, 1989), Bittner et Howard (1981), Cole *et al.* (1984), Bockhorn *et al.* (1983).

I.2.1.1 Voie en C₄+C₂

Bockhorn *et al.* (1983) sont parmi les premiers à avoir proposé une voie de formation du benzène par addition du radical éthyne (C_2H) sur le diacétylène (C_4H_2), en produisant le radical (C_6H_3) qui peut s'ajouter sur l'acétylène pour former le radical phenylacétylène. La formation du radical phényle et du benzène par addition de l'acétylène sur le radical n- C_4H_3 ou n- C_4H_5 (1,3-butadiényle) a été proposée principalement par Weissman et Benson (1984, 1989) et Cole *et al.* (1984).



Callear et Smith (1986), ont montré expérimentalement que la réaction (1) de cyclisation du benzène se produit effectivement. A basse température les auteurs ont étudié la réaction de l'atome H avec l'acétylène et ils ont obtenu une formation importante de benzène. Les réactions qui expliquent la formation du radical n-C₄H₅ dans ces conditions sont les suivantes :



Frenklach *et al.* (1985-1987) ont quant à eux étudié la pyrolyse et l'oxydation de l'acétylène en tube à onde de choc et en flamme laminaire de prémélange. Ils ont établi un modèle cinétique qui met en évidence l'importance de la réaction (4) dans la formation du benzène, en passant par la formation du radical phényle. Leur modèle cinétique a été le premier modèle quantitatif établi et validé à partir de l'étude de l'oxydation et la pyrolyse de plusieurs hydrocarbures avec différentes techniques.



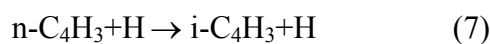
Westmoreland *et al.* (1989) se sont également intéressés à l'étude de l'oxydation de l'acétylène, du fait que cette molécule se trouve en grande quantité dans le milieu de flammes riches de prémélange. Ils ont calculé par des méthodes théoriques les constantes de vitesses de diverses réactions entre les espèces en C₄ et C₂ conduisant à des produits en C₆, en tenant compte des effets de pression.

I.2.1.2 Voie en C₃+C₃

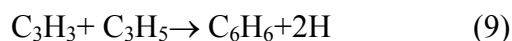
A la fin des années 80, différentes équipes ont étudié la formation du benzène par la voie des radicaux propargyles (C₃H₃) : Miller *et al.* (1992, 2003), Stein *et al.* (1991), Wu *et al.* (1987), Kern *et al.* (1988), Alkemade *et al.* (1989) et Westmoreland (1989). Ils suggèrent tous que la formation du benzène a lieu grâce à l'une des deux réactions suivantes :



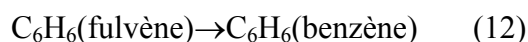
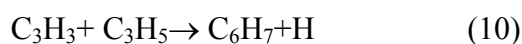
Lors de leur modélisation d'une flamme laminaire d'acétylène à basse pression, Miller et Melius (1992) ont trouvé que la voie de formation du benzène à partir des radicaux propargyles est prédominante par rapport à la voie en C₄. De plus, les radicaux n-C₄H₃ et n-C₄H₅ réagissent rapidement avec l'atome H qui se trouve en grande quantité dans le milieu riche de la flamme, pour former les deux radicaux stabilisés par résonance i-C₄H₃ et i-C₄H₅ suivant les réactions suivantes :



Marinov *et al.* (1996, 1997), proposent une voie de formation du benzène, suivant la réaction suivante :

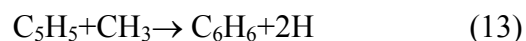


Cette réaction représente un processus qui peut se décomposer à partir des étapes élémentaires suivantes :

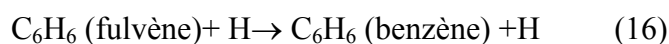
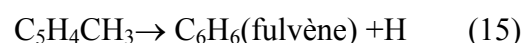


I.2.1.3 Voie en C₅+C₁

La formation du benzène à partir du radical cyclopentadienyle a suscité beaucoup d'intérêt (Moskaleva *et al.*, 1996, Melius *et al.*, 1996, Lamprecht *et al.*, 2000, Ideka *et al.*, 2000). La réaction globale s'écrit ;



Les réactions élémentaires passent par le cheminement suivant :



Tout d'abord, on obtient la formation du radical méthylcyclopentadienyle, qui va par la suite s'isomériser et perdre un atome H pour former du fulvène qui s'isomériser à son tour en benzène.

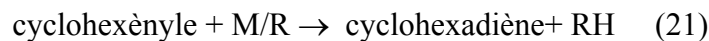
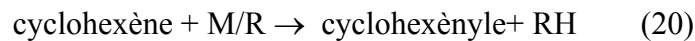
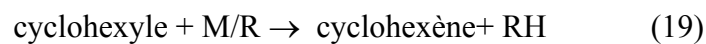
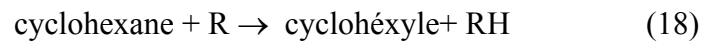
Récemment, Lifshitz *et al.*, 2005 ont étudié la décomposition du méthylcyclopentadiène en tube à choc avec des températures allant de 1070 à 1270 K. Pour les produits quantifiés issus de la décomposition thermique on trouve par quantités décroissantes : le cyclopentadiène, le benzène, le méthane, l'éthane, le naphtalène, l'acétylène, l'éthylène, le vinylacétylène, le toluène, l'allène/propyne et l'indène. Un mécanisme cinétique composé de 150 réactions élémentaires et 40 espèces a été élaboré ; il reproduit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux.

I.2.1.4 La voie de formation à partir du cyclohexadiène

Ellis et Frey (1966) et Benson *et al.* (1967) ont mesuré expérimentalement la vitesse de la réaction. Dans ce cas, le benzène est formé par déshydrogénation à partir de deux atomes d'hydrogène du cyclohexadiène (1,3-cyclohexadiène ou 1,4-cyclohexadiène). Plusieurs résultats expérimentaux ont confirmé l'importance de cette voie réactionnelle, notamment les travaux de Cole *et al.* (1984), Dagaut *et al.* (1998).



Dans une récente étude concernant l'étude de l'oxydation du cyclohexane en flamme laminaire de prémélange, Law *et al.* (2007) ont montré que le benzène est formé principalement à partir de la réaction d'arrachage de deux atomes H du cyclohexadiène qui est à son tour produit à partir du réactif, suivant le cheminement suivant :



I.3 Formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les flammes laminaires de prémélange

Une fois le premier noyau aromatique produit, la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) va pouvoir s'effectuer. Deux mécanismes sont proposés dans la littérature pour expliquer la formation de ces structures polyaromatiques : le mécanisme HACA et le mécanisme basé sur les radicaux cyclopentadiényles.

I.3.1 Mécanisme HACA

Le terme HACA "Hydrogen Abstraction-Carbon Addition" a été introduit par Frenklach *et al.* (1990), comme le montre la , il représente le processus de formation des composés aromatiques polycycliques par l'arrachage d'un atome d'hydrogène suivie de l'addition d'acétylène. Les auteurs ont mené leurs études sur la pyrolyse de l'acétylène en tube à onde de choc. Dans ce mécanisme, l'acétylène jouerait un rôle important dans les réactions de croissance des composés aromatiques polycycliques. Néanmoins, Takahashi et Glassman (1984) ont montré que dans des conditions de prémélange et de richesses élevées,

tous les hydrocarbures conduisent à des quantités importantes d'acétylène. Ces résultats ont été corroborés par Harris et Weiner (1983, 1984) à partir d'études sur l'éthylène et le toluène. Une autre voie de formation des composés polycycliques a été proposée par la même équipe (Frenklach *et al.*, 1986a, 1986b). Ces auteurs ont mis en évidence la réaction entre deux molécules aromatiques (benzène ou phényle) pour former d'autres composés polycycliques, ces derniers pouvant réagir avec l'acétylène suivant le mécanisme HACA ou même s'additionner avec un autre composé aromatique suivant le même processus.

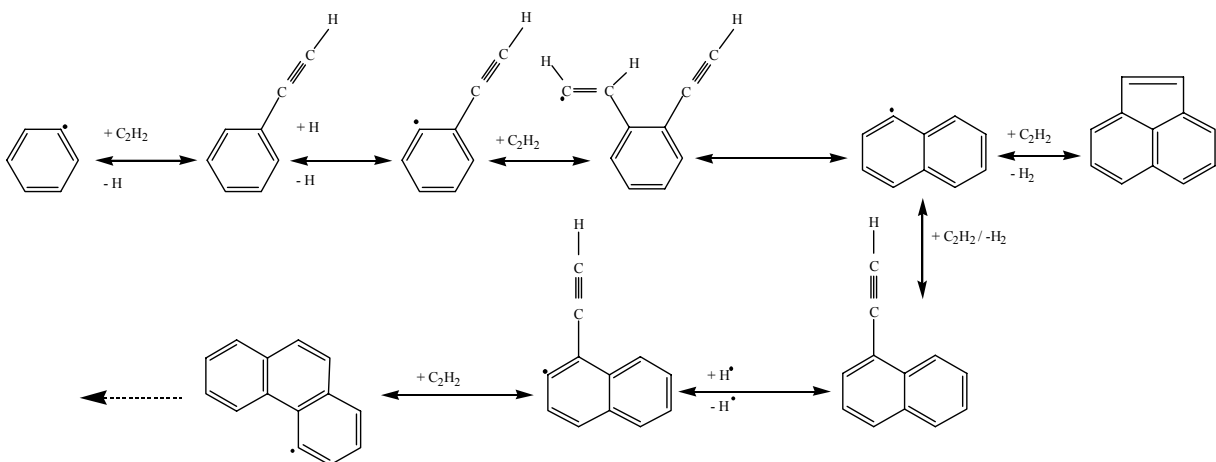


Figure I-2: Formation des HAP suivant le mécanisme HACA (Dias *et al.*, 2005)

I.3.2 Mécanisme de formation des HAP à partir des radicaux C_5H_5

Les radicaux cyclopentadiényles obtenus par oxydation du benzène, peuvent former du naphthalène (Figure I-3). Cette voie réactionnelle a été confirmée notamment par les études de Marinov *et al.* (1996) et Castaldi *et al.* (1996). De même, ce type de réaction peut s'étendre à la formation de composés plus lourds, notamment le phénanthrène ($C_{14}H_{10}$).

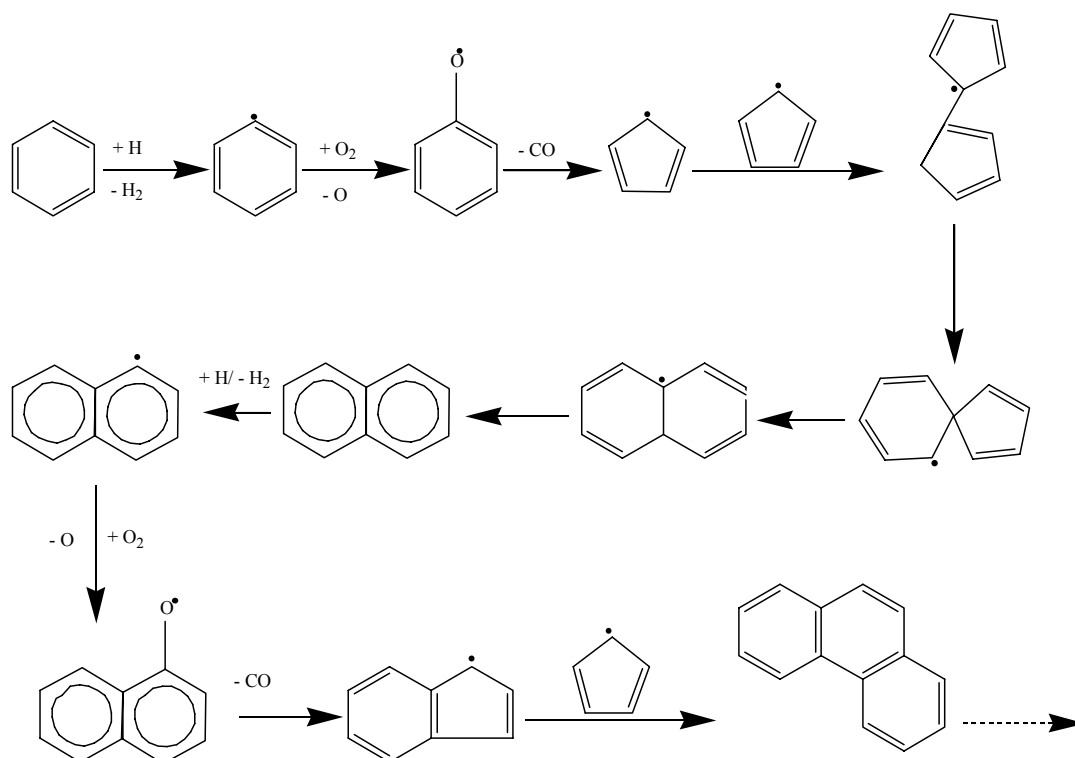


Figure I-3 : Formation des HAP à partir du radical cyclopentadienyle (Dias *et al.*, 2005)

I.4 Formation des suies dans les flammes laminaires de prémélange

La formation de particules lors de la combustion d'un combustible hydrocarboné avec un comburant (oxygène ou l'air) est observée lorsque deux conditions sont réunies simultanément : une température supérieure à 1500 K et un excès de combustible. La conversion d'une molécule d'hydrocarbure contenant quelques atomes de carbone en un matériau carboné en contenant des millions est un processus extrêmement complexe. Il s'agit d'une sorte de transition entre la phase gazeuse et la phase solide, où la phase solide n'a pas une structure physique et chimique unique. D'un point de vue fondamental, de nombreuses recherches ont été menées pour obtenir une connaissance détaillée des différents processus qui permettent de passer des molécules d'hydrocarbures aux particules de suies. Cependant, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de modèle qui soit capable de reproduire de manière

parfaitement correcte ce phénomène dans un large domaine de conditions expérimentales et encore moins d'expliquer la structure des particules obtenues en fonction des conditions observées dans un moteur. Cependant, il est communément admis que la suie se forme en trois étapes : une phase moléculaire où se forme les HAP, une phase de polymérisation des HAP et une phase particulaire. Ces trois étapes sont schématisées sur la Figure I-4

I.4.1 Phase moléculaire

Il est courant de considérer que cette première phase est une phase de croissance purement chimique. La taille des précurseurs aromatiques augmente par des successions de réactions chimiques. Tout d'abord l'hydrocarbure initial en présence d'oxygène forme des produits finaux, principalement CO, CO₂, H₂ et des espèces hydrocarbonées jusqu'à la formation du premier noyau aromatique le benzène, qui se produit par les différentes voies réactionnelles décrites dans les paragraphes précédents. Ensuite, les réactions de formation des HAP sont produites par trois des processus cités précédemment : le mécanisme HACA, l'addition des cycles aromatiques et les réactions avec les radicaux cyclopentadiényles.

I.4.2 Phase de polymérisation

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

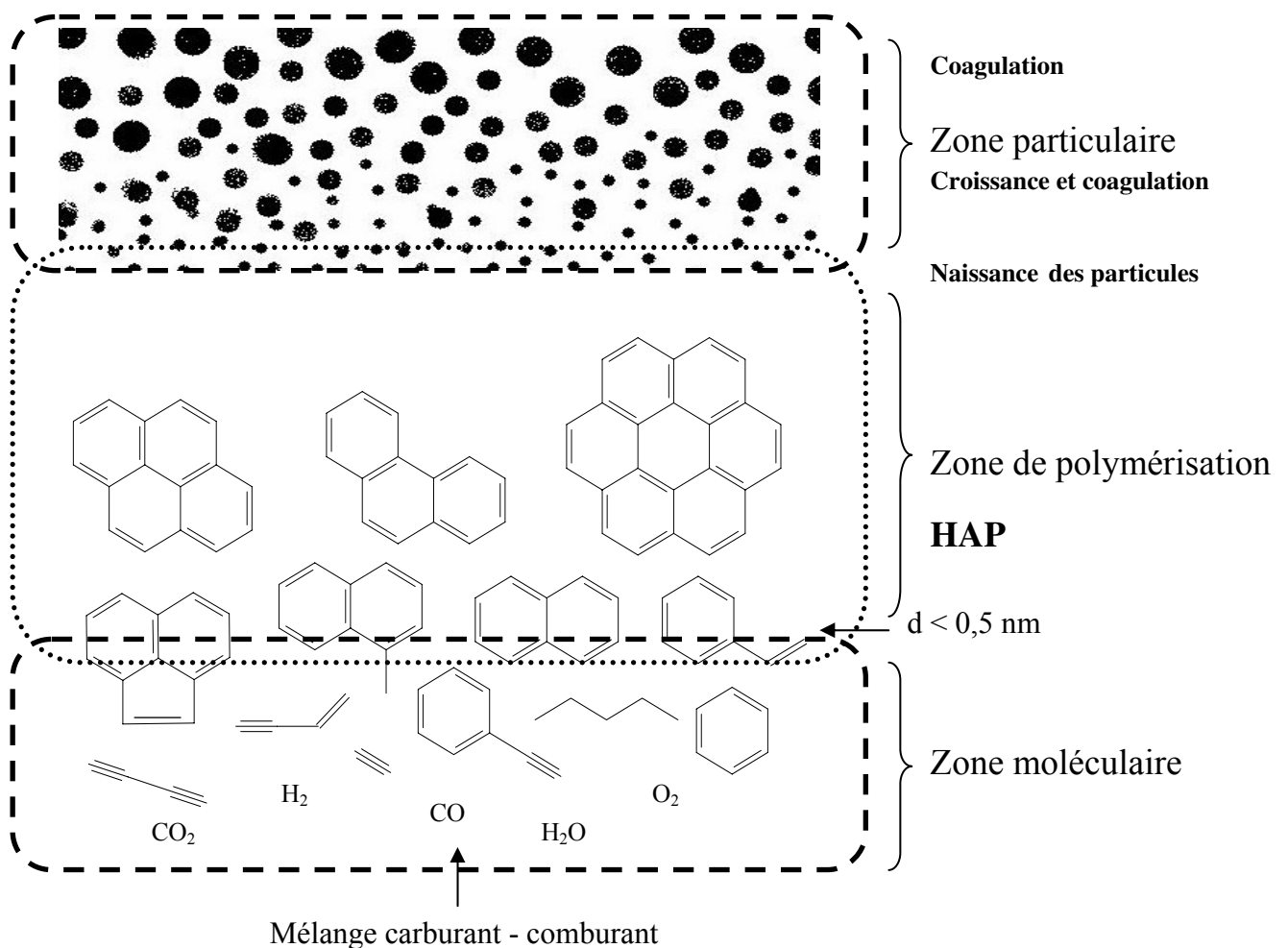


Figure I-4 : Schéma du principe de formation des suies (Pitz, 2003)

I.4.3 Phase particulaire

Cette troisième phase du processus de formation est une période d'agglomération et de croissance des noyaux précédemment formés. Cette croissance s'effectue par coagulation ou par réaction de surface. Les particules formées peuvent être considérées comme sphériques. Au-delà de cette période la fraction volumique de suies reste pratiquement constante. Cette partie peut également être traitée par des méthodes de cinétique stochastique et de dynamique moléculaire, avec comme données d'entrée, les résultats des deux étapes précédentes. Cependant, aucune étude approfondie n'a pour l'instant permis de modéliser cette zone du fait de la limitation des ressources informatiques. Néanmoins des études expérimentales sont

menées grâce à la microscopie électronique (Yazicioglu *et al.* (2001)) ou la microscopie à force atomique (Barone *et al.* (2003)) qui permettent de caractériser et de quantifier les suies.

I.5 Conclusion

A l'issu de ce chapitre nous avons pu observer en premier lieu, que peu de travaux concernant l'oxydation de l'allène, du propyne, du 1,3-butadiène et du cyclopentène ont été réalisés en flamme riche laminaire de prémélange. En second lieu, nous avons constaté l'importance et l'utilité d'étudier les différentes voies de formation du benzène afin d'avoir une idée complète et globale concernant la production de ce premier noyau aromatique. Ceci nous conduit à tenter d'approfondir nos recherches sur l'oxydation de molécules insaturées et sur la formation du benzène en milieu de flamme.

I.6 Références bibliographiques

ALATORRE G., BOHM H., ATAKAN B., KOHSE-HÖINGHAUS K. (2001)
Experimental and modeling study of 1-pentene combustion at fuel-rich conditions.
Z. Phys. Chem., 215, 981.

ALKEMADE U, HOMMAN K.H. (1989)
Formation of C₆H₆ isomers by recombination of propynyl.
Z. Phys. Chem., 161, 19.

ATAKAN B., HARTLIEB A.T., BRAND J., KOHSE-HÖINGHAUS K. (1998)
An experimental investigation of premixed fuel-rich low-pressure propene/oxygen/argon flames by laser spectroscopy and molecular-beam mass spectrometry.
Proc. Combust. Inst., 27, 435.

BARBÉ P., BATTIN-LECLERC F., CÔME G. M. (1995)
Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K.
J. Chem. Phys., 92, 1666.

BARONE A. C., D'ALESSIO A., D'ANNA A. (2003)
Morphological characterisation of the early process of soot formation by atomic force microscopy.
Combust. Flame, 132 (1-2), 181.

BAULCH D.L., COBOS C.J., COX R.A., FRANK P., HAYMAN G.D., JUST T., KERR J.A., MURRELS T. P., PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W., WARNATZ J. (1994)
Summary table of evaluated kinetic data for combustion modelling : supplement 1.
Combust. Flame, 98, 59.

BENSON S.W., SHAW R. (1967)
Kinetics and mechanism of the pyrolysis of 1,4-cyclohexadiene.
Trans. Faraday. Soc., 63, 985.

BERG P.A., HILL D.A, NOBLE A.R., SMITH G.P., JEFFRIES J.B., CROSLLEY D.R. (2000).
Absolute CH concentration measurements in low-pressure methane flames: comparisons with model results.
Combust. Flame, 121, 223.

BIET J. (2004)
Etude expérimentale et numérique de la combustion en mélange pauvre des hydrocarbures légers.
Thèse de l'université d'Orléans.

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

Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame.
Proc. Combust. Inst., 18, 1105.

BOCKHORN H., FETTING F., WENZ H.W. (1983)

Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames.
Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem., 87, 1067.

BORISOV A.A., DRAGALOVA E.V., ZAMANSKII V.M, LISYANSKII V.V,
SKACHKOV G. I. (1982)

Kinetics and mechanism of methane self-ignition.
Khim. Fizika., 4, 536.

BOWMAN C.T. (1970)

An experimental and analytical investigation of the high-temperature oxidation mechanisms of hydrocarbons fuels.
Combust. Sci. Tech., 2, 161.

BOWMAN C.T., HANSON R.K., DAVIDSON D.F., GARDINER W.C., LISSIANSKI V.,
SMITH G.P., GOLDEN D.M., FRENKLACH M., GOLDENBERG M. (1998)

GRI-Mech 2. 11
http://me.berkeley.edu/gri_mech/

BREZINSKY K., BURKE E.J., GLASSMAN I. (1984)

The high temperature oxidation of 1,3-butadiene.
Proc. Combust. Inst., 28, 613.

BURCAT A., SNYDER C., BRABBS T. (1985)

Shock waves and shock tubes; Proceedings of the Fifteenth International Symposium, Berkeley, CA; UNITED STATES; 28 July-2 Aug. 335.

CALLEAR A.B, SMITH G.B. (1986)

Recurring chains following addition of atomic hydrogen to acetylene.
J. Phys. Chem., 90, 3229.

CALLEAR A.B., SMITH G.B. (1984)

Addition of atomic hydrogen to acetylene. Chain reactions of the vinyl radical.
Chem. Phys. Lett., 105, 119.

CASTALDI M.J., MARINOV N.M., MELIUS C.F., HUANG J., SENKAN S.M., PITZ W.J.,
WESTBROOK C.K. (1996)

Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame.
Proc. Combust. Inst., 26, 693.

COLE J.A., BITTNER J.D., LONGWELL J.P., HOWARD J.B. (1984)
Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames.
Combust. Flame, 56, 51.

COOL T.E, NAKAJIMA K., TAATJES C.A., MCILROY A., WESTMORELAND P.R., E.
LAW M.E., MOREL A. (2005)
Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry.
Proc. Combust. Inst., 30, 1681.

COOKE D.F., WILLIAMS A. (1971)
Shock-tube studies of the ignition and combustion of ethane and slightly rich methane mixtures with oxygen.
Proc. Combust. Inst., 13, 757.

CRITTENDEN B.D, LONG R. (1973)
Formation of polycyclic aromatics in rich premixed acetylene and ethylene flames.
Combust. Flame, 20, 359.

CRUNELLE B. (1995)
Etude de flammes basse pression de méthane et d'éthane par couplage faisceau moléculaire-spectrométrie de masse avec ionisation par impact électronique ou multi photonique et par modélisation.
Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

CURRAN H.J., SIMMIE J.M., DAGAUT P., VOISIN D., CATHONNET M. (1996)
The ignition and oxidation of allene and propyne: experiments and kinetic modelling.
Proc. Combust. Inst., 26, 613.

DAGAUT P., CATHONNET M. (1998)
The oxidation of 1,3-Butadiene: experimental results and kinetic modelling.
Combust. Sci. Tech., 140 (1-6), 225.

DAGAUT P., CATHONNET M., ABOUSSI B., BOETTNER J.C. (1990)
Allene oxidation in a jet-stirred reactor: a kinetic modelling study.
Combust. Sci. Tech., 87, 1159.

D'ALESSIO A., DI LORENZO A., SAROFIM A. F., BERETTA F., MASI S., VENITOZZI C. (1975)
Soot formation in methane-oxygen flames.
Proc. Combust. Inst., 15, 1427.

D'ALESSIO A., GAMBI G., MINUTOLO P., RUSSO S. (1994)
Optical characterization of rich premixed CH₄/O₂ flames across the soot formation threshold.
Proc. Combust. Inst., 25, 645.

D'ANNA A., KENT J.H. (2003)
Aromatic formation pathways in non-premixed methane flames.
Combust. Flame, 132, 715.

DAVIS S.G., LAW C.K., WANG H. (1998a)

An experimental and kinetic modeling study of propyne oxidation.
Proc. Combust. Inst., 27, 305.

DAVIS S.G., LAW C.K. (1998b)

Determination of and fuel structure effects on laminar flame speeds of C₁ to C₈ hydrocarbons.
Combust. Sci. Tech., 140, 427.

DAYMA G. (2003)

Etude de l'oxydation et de la combustion des précurseurs de suies.
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

DEFOEUX F., DIAS V., RENARD C., VAN TIGGELEN P.J., VANDOOREN J. (2005)

Experimental investigation of the structure of a sooting premixed benzene/oxygen/argon flame burning at low pressure.
Proc. Combust. Inst., 30, 1407.

DIAS V., VANDOOREN J. (2005)

Chimie de la combustion.
Tech. d'Ingénieur, AF 6210.

DIAS V., VAN TIGGELEN P.J., VANDOOREN J. (2005)

Modeling of soot precursors in several rich hydrocarbon/oxygen/argon flames.
Proc. Europ. Combust. Meeting, Louvain-la-Neuve, P: 3.

DIXON-LEWIS G. et WILLIAMS A. (1967)

Some observations on the combustion of methane in premixed flames.
Proc. Combust. Inst., 11, 951.

DOUTE C., DELFAU J.L., AKRICH R., VOVELLE C. (1995)

Chemical structure of atmospheric pressure premixed n-decane and kerosene flames.
Combust. Sci. Tech., 106, 327.

DOUTE C., DELFAU J.L., AKRICH R., VOVELLE C. (1997)

Experimental study of the chemical structure of low-pressure premixed n-heptane O₂-Ar and iso-octane-O₂-Ar flames.
Combust. Sci. Tech., 124, 249.

DUPONT L., EL BAKALI A., PAUWELS J. F., DA COSTA I., MEUNIER P., RICHTER H. (2003)

Investigation of stoichiometric methane/air/benzene (1.5%) and methane/air low pressure flames.
Combust. Flame, 135, 171.

EL BAKALI A., DELFAU., J.L., VOVELLE C. (1998)

An experimental study of 1 atmosphere, rich, premixed n-heptane and iso-Octane flames.
Combust. Sci. Tech., 140, 69.

EL BAKALI A., RIBAUOUR M., SAYLAM A., VANHOVE G., THERSSEN E., PAUWELS J.F. (2005)

Benzene addition to a fuel-stoichiometric methane/O₂/N₂ flat flame and to n-heptane/air mixtures under rapid compression machine.

Combust. Flame, 85, 881.

ELLIS R.J., FREYS H.M. (1966)

The thermal unimolecular isomerisation of bicyclo[3,1,0]hex-2-ene and decomposition of cyclohexa-1,4-diene.

J. Chem. Soc. A., 553.

ERGUT A., GRANATA S., JORDAN J., CARLSON J., HOWARD J.B., RICHTER H. (2006)

PAH formation in one-dimensional premixed fuel-rich atmospheric pressure ethyl benzene and ethyl alcohol flames.

Combust. Flame, 144, 757.

FARAVELLI T., GOLDANIGA A., ZAPPELLA L., RANZI E., DAGAUT P., CATHONNET. M. (2000)

An experimental and kinetic modeling study of propyne and allene oxidation.

Proc. Combust. Inst., 28, 2601.

FOURNET R., BAUGÉ J.C., BATTIN-LECLERC F. (1999)

Experimental and modelling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiène.

Int. J. Chem. Kinet., 31, 361.

FRENKLACH M., WANG H., GOLDENBERG M., SMITH G.P., GOLDEN D.M., BOWMAN C.T., HANSON R.K., GARDINER W.C., LISSIANSKI V. (1995)

GRI-Mech-An optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion.

Report No. GRI-95/0058.

FRENKLACH M., WANG H., YU C.L., GOLDENBERG M., BOWMAN C.T., HANSON R. K., DAVIDSON D. F., CHANG E. J., SMITH G. P., GOLDEN D.M., GARDINER W.C., LISSIANSKI V. (1998)

GRI-Mech 1.2

http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

FRENCKLACH M., WANG H., (1990)

Detailed modeling of soot particle nucleation and growth.

Proc. Combust. Inst., 21, 1559.

FRENKLACH M., WARNATZ J. (1987)

Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame.

Combust. Sci. Tech., 51, 265.

FRENKLACH M, CLARY D. W, YUAN T, GARDINER W. C. (1986a)

Mechanism of soot formation in acetylene-oxygen mixtures.

Combust. Sci. Tech., 50, 79.

FRENKLACH M., CLARY D.W., GARDINER W.C., STEIN S.E. (1986b)

Effect of fuel structure on pathway to soot.

Proc. Combust. Inst., 21, 1067.

FRENKLACH M., CLARY D.W., GARDINER W.C., STEIN S.E. (1985)

Detailed Kinetic modelling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene.

Proc. Combust. Inst., 20, 887.

FRISTOM R.M., AVERY W.H., GRUNFELDER C. (1959)

Reactions of simple hydrocarbons in flame fronts microstructure of C₂ hydrocarbon-oxygen flames.

Proc. Combust. Inst., 7, 304.

FUKUTANI S., SAKAGUSHI K., KUNIOSHI N., JINNO H. (1991)

Combustion reactions in methane-air premixed flames.

Bull. Chem. Soc. Japon., 64, 1623.

GLASSMAN I. (1989)

Soot formation in combustion processes.

Proc. Combust. Inst., 22, 295.

HANSEN N., MILLER J.A., TAATJES C.A., WANG J., COOL T.A., LAW M.E., WESTMORELAND P.R. (2006a)

Photoionization mass spectrometric studies and modeling of fuel-rich allene and propyne flames.

Proc. Combust. Inst., 31, 1157.

HANSEN N., KLIPPENSTEIN S.J., MILLER J.A., WANG J., COOL T.A., LAW M.E., WESTMORELAND P.R., KASPER T., KOHSE-HOINGHAUS K. (2006b)

Identification of C₅H_x Isomers in fuel-rich flames by photoionization mass spectrometry and electronic structure calculations.

J. Phys. Chem. A., 110(13), 4376.

HARRIS S.J., WEINER A.M. (1983)

Surface growth of soot particles in premixed ethylene/air flames.

Combust. Sci. Tech., 31, 155.

HARRIS S.J., WEINER A.M. (1984)

Some constraints in soot particle inception in premixed ethylene flames.

Proc. Combust. Inst., 20, 969.

HARVEY R., MACCOLL A. (1979)

Formation of C₂ hydrocarbons within methane/oxygen flames.

Proc. Combust. Inst., 17, 864.

HAUSMANN M., HEBGEN P., HOMANN K.H. (1992)

Radicals in flames: analysis via scavenging reaction.

Proc. Combust. Inst., 24, 793.

HENNESSY R.J., ROBINSON C., SMITH D.B. (1986)

A comparative study of methane and ethane flame chemistry by experiment and detailed modelling.

Proc. Combust. Inst., 21,761.

HIDAKA Y., HIGASHIHARA T., NINOMIYA N., MASAOKA H., NAKAMURA T., KAWANO H. (1996)

Shock tube and modeling study of 1,3-butadiene pyrolysis.

Int. J. Chem. Kinet., 28, 137.

IDEKA E., TRANSTER R.S., KIEFER J.H., KERN R.D., SINGH H.J., ZHANG Q. (2000)

The pyrolysis of the methylcyclopentadiene: isomerization and formation of aromatics.

Proc. Combust. Inst., 28, 1725.

INAL F., SENKAN S.M. (2002)

Effects of equivalence ratio on species and soot concentrations in premixed n-heptane flames.

Combust. Flame, 131, 16.

INGEMARSSON A.T., PEDERSON J.R., OLSSON J.O.

Oxidation of n-heptane in a premixed laminar flame.

J. Phys. Chem A., 103, 8222.

JIAWEI H., SENKAN S.M. (1996)

Polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation in premixed flames of CH₃Cl/CH₄ and CH₄.

Proc. Combust. Inst., 21, 2335.

KAISER E.W., ROTHSCHILD W.G., LAVOIE G.A. (1983)

Effect of fuel-air equivalence ratio and temperature on the structure of laminar propane-air flames.

Combust. Sci. Tech., 33, 123.

KAISER E.W., ROTHSCHILD W.G., LAVOIE G.A. (1984)

Chemical species profiles of laminar propane-air flames.

Combust. Sci. Tech., 38, 271.

KARRA S.B., GUTMAN D., SENKAN S.M. (1988)

Chemical kinetic modelling of fuel-rich CH₃Cl/CH₄/O₂/Ar flames.

Combust. Sci. Tech., 60, 45.

KENT J.H. (1970)

A non catalytic coating for platinum-rhodium thermocouples.

Combust. Flame, 14, 279.

KERN R.D., SINGH H.J., WU C.H. (1988)

Thermal decomposition of 1,2-butadiene.

Int. J. Chem. Kinet., 20, 731.

KING K.D. (1978)

Very low-pressure pyrolysis (VLPP) of cyclopentene.

Int. J. Chem. Kinet., 10, 117.

KONNOV A.A., BARNES F., BROMLY, J., ZHU J., ZHANG D.K. (2005)

The pseudo-catalytic promotion of nitric oxide oxidation by ethane at low temperatures,

Combust. Flame, 141, 191.

LAMPRECHT A., ATAKAN B., KOHSE-HÖINGHAUS K. (2000)

Fuel-rich flame chemistry in low pressure cyclopentene flames.

Proc. Combust. Inst., 28, 1817.

LASKIN A., WANG H., LAW C.K. (2000)

Detailed kinetic modeling of 1,3-butadiene oxidation at high temperature.

Int. J. Chem. Kinet., 32, 589.

LAW M.E., CARRIÈRE T., WESTMORLAND P.R. (2005)

Allene addition to a fuel-lean ethylene flat flame.

Proc. Combust. Inst., 30, 1353.

LAW M.E., WESTMORELAND P.R., COOL T.A., WANG J., HANSEN NILS., TAATJES C.A., KASPER T. (2007)

Benzene precursors and formation routes in a stoichiometric cyclohexane flame.

Proc. Combust. Inst., 31, 565.

LEWIS D.K., BALDWIN J.E., CIANCIOSI S.J. (1990)

Kinetics of cyclopentene isomerisations at 1200 K.

J. Phys. Chem., 94, 7464.

LEWIS D.K., SARR M., KEIL M. (1974)

Cyclopentene decomposition in shock waves.

J. Phys. Chem., 78, 436.

LINDSTEDT R.P., RIZOS K.A. (2002)

The formation and oxidation of aromatics in cyclopentene and methyl-cyclopentadiene mixtures,

Proc. Combust. Inst., 29, 2291.

LIFSHITZ A., TAMBURU C., SUSLENSKY A., DUBNIKOVA F. (2005)

Decomposition and ring expansion in methylcyclopentadiene: single-pulse shock tube and modeling study.

Proc. Combust. Inst., 30, 1039

LOZOVSKY V.A., DERZY I., CHESKIS S. (1998)

Radical concentration profiles in a low-pressure methane/air flame measured by intracavity laser absorption and cavity ring-down spectroscopy.

Proc. Combust. Inst., 27, 445.

MARINOV N.M., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., VINCITORE A.M., CASTALDI M.J., SENKAN S.M. (1998)

Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed n-butane flame.

Combust. Flame, 114, 192.

MARINOV N.M., CASTALDI M.J., MELIUS C.F., TSANG W. (1997)

Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed propane flame.

Combust. Sci. Tech., 128, 295.

MARINOV N.M., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., CASTALDI M.J., SENKAN M.J. (1996)

Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in methane and ethane flames.

Combust. Sci. Tech., 116-117, 211.

MCENALLY C.S., PFEFFERLE L.D. (1998a)

Soot formation in methane/air non-premixed flames doped with small quantities of C₃ hydrocarbons.

Combust. Flame, 112, 545.

MCENALLY C.S., PFEFFERLE L.D. (1998b)

Species and soot concentrations measurements in methane/air non-premixed flame doped with C₄ hydrocarbons.

Combust. Flame, 115, 81.

MCENALLY C.S., CIUPARU D.M., PFEFFERLE L.D. (2003)

Experimental study of fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for practical fuel components.

Combust. Flame, 134, 339.

MCENALLY C.S., PFEFFERLE L.D., ATAKAN B., KOHSE-HÖINGHAUS K. (2006)

Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap.

Prog. Energy. Combust. Sci., 32, 247.

MELIUS C.F., COLVIN M.E., MARINOV N.M., PITZ W.J., SENKAN S.M. (1996)

Reactions mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C₅H₅ cyclopentadienyl moiety.

Proc. Combust. Inst., 26, 685.

MILLER J.A., KLIPPENSTEIN S.J. (2003)

The Recombination of Propargyl Radicals and Other Reactions on a C₆H₆ Potential.

J. Phys. Chem. A, 107, 7783.

MILLER J.A., VOLPONI J.V., PAUWELS J.F. (1996)

The effect of allene addition on the structure of a rich C₂H₂/O₂/Ar flame.

Combust. Flame, 105, 451.

MILLER J.A., MELIUS C.F. (1992)

Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames aliphatic fuels.

Combust. Flame, 91, 21.

MOSKALEVA L.V., MEBEL A.M., LIN M.C. (1996)

The $\text{CH}_3+\text{C}_5\text{H}_5$ reaction: a potential source of benzene at high temperatures.

Proc. Combust. Inst., 26, 521.

MUSICK M., VAN TIGGELEN P.J., VANDOOREN J. (1996)

Experimental study of the structure of several fuel-rich premixed flames of methane, oxygen and argon.

Combust. Flame, 105, 433.

NOGUEIRA M.F.F., FISHER E. M. (2003)

Effects of dimethyl methylphosphonate on premixed methane flames.

Combust. Flame, 132, 352.

OLTEN N., SENKAN S. (2001)

Effect of oxygen addition on polycyclic aromatic hydrocarbon formation in 1,3-butadiene counter-flow diffusion flames.

Combust. Flame, 125, 1032.

PAUWELS J.F., VOLPONI J.V., MILLER J.A. (1992)

The oxidation of allene in a low pressure $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}-\text{C}_3\text{H}_4$.

Combust. Sci. Tech., 24, 793.

PEETERS J., MAHNEN G. (1972)

Reaction mechanisms and rate constants of elementary steps in methane-oxygen flames.

Proc. Combust. Inst., 14, 133.

PEETERS J., MAHNEN G. (1973)

Structure of ethylene-oxygen flames. Reaction mechanism and rate constants of elementary reactions.

Combust. Inst. European Symp., 53.

PILLING M.J., TURANYI T., HUGHES K.J., CLAGUE A.R. (1996)

The Leeds methane oxidation mechanism, version 1.3.

<http://chem.leeds.ac.uk/Combustion/metan13.dat>

PITZ W.J. (2003)

Chemical kinetic modeling of hydrocarbon and oxygenated-hydrocarbon fuels in internal combustion engines.

Communication privée-Séminaire du DCPR.

POWLING J. (1949)

A new methode for determination of low burning velocities.

Fuel, 28, 25.

PURI I.K., SESHADRI K., SMOOKE M.D., KEYES D.E. (1987)

A comparison between numerical calculations and experimental measurements of the structure of a counterflow methane-air diffusion flame.
Combust. Sci. Tech., 1, 56.

QI F., MCILROY A. (2004)

Low pressure flame studies of 1,3-butadiène doped H₂/O₂/ar flames.
Poster-Int. Symp. Combustion. Inst., 30. P: 251.

RADHAKRISHNAN K., BURCAT A. (1987)

Kinetics of the ignition of fuels in artificial air mixtures. II: Oxidation of propyne.
Combust. Sci. Tech., 54, 85.

RANZI E., SOGARO A., GAFFURI P., PENNATI G., FARAVELLI T. (1994)

A wide range modeling study of methane oxidation.
Combust. Sci. Tech., 96, 279.

RAY H., ALLAN M., (1979)

Formation of C₂ hydrocarbons within methane-oxygen flames.
Proc. Combust. Inst., 857.

RICHTER H., GRIECO W.J., HOWARD J.B. (1998)

Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullrenes in premixed benzene flames.
Combust. Flame, 119, 1.

SANOGO O, DELFAU J.L., AKRICH R., VOVELLE C. (1997)

Experimental and modelling study of the effect of CF₃CHFCF₃ on the chemical structure of a methane/oxygen/argon flame.
Combust. Sci. Tech., 122, 33.

SENKAN S., CASTALDI M. (1996)

Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in methane combustion: Comparative new results from premixed flames.
Combust. Flame, 107,141.

SIDEBOTHAM G.W., SAITO K., GLASSMAN I. (1992)

Pyrolysis zone structure of allene, 1,3-butadiene and benzene smoke point.
Combust. Sci. Tech., 85, 283.

SKINNER G., SOKOLSKI E.M. (1960)

Shock tube experiments on the pyrolysis of ethylene.
Phys. Chem, 64, 1028.

STEIN S.E., WALKER J.A., SURYAN M.M., FAHR A. (1991)

A new path to benzene in flames.
Proc. Combust. Inst., 23, 85.

SUNDERLAND P.B., FAETH G.M. (1996)

Soot formation in hydrocarbon/air laminar jet diffusion flames.
Combust. Flame, 105, 132.

TAKAHASHI F., BONNI J., GLASSMAN I. (1984)

East. States Sect. Comb. Inst. Meet., paper n:98

TAN Y. (1994a)

Cinétique du combustion du gaz naturel: étude expérimentale et modélisation.

Thèse de Doctorat de l'université pierre et marie Curie, Paris VI : Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans.

TAN Y., DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C., BACHMAN J.S., CARLIER P. (1994b)

Natural gas and blend oxidation and ignition: experiments and modeling.
Proc. Combust. Inst., 25, 1563.

TREGROSSI A., CIAJOLO., BARBELLA R. (1999)

The combustion of benzene in rich premixed flames at atmospheric pressure.
Combust. Flame, 117, 553.

TSANG W., MOKRUSHIN V. (2000)

Mechanism and rate constants for 1,3-butadiène decomposition.
Proc. Combust. Inst., 28, 1717.

TURBIEZ A., EL BAKALI A., PAUWELS J.F., RIDA A., MEUNIER P. (2004)

Experimental study of a low pressure stoichiometric premixed methane, methane/ethane, methane/ethane/propane and synthetic natural gas flames.
Fuel, 83, 933.

TURBIEZ A., DESGROUX P., PAUWELS J.P., SOCHET L.R., POITOU S., PERRIN M. (1998)

GDF-KIN : a detailed kinetic mechanism for natural gas combustion modelling.
W-I-P poster, présenté au 27th Symposium (Int. On Combustion, Boulder).

VANAS D.W., WALTERS W.D. (1948)

The thermal decomposition of cyclopentene.
J. Amer. Chem. Soc., 70, 4035.

VAN DER LOOS A., VANDOOREN J., VAN TIGGELEN P.J. (1998)

Kinetic study of methyl tert-butyl ether (MTBE) oxidation in flames.
Proc. Combust. Inst., 27, 477.

VIOLI A., KUBOTA A., TRUONG T. N., PITZ W. J., WESTBROOK C. K., SAROFIM A. F. (2002)

A fully integrated kinetic Monte Carlo/molecular dynamics approach for the simulation of soot precursor growth.
Proc. Combust. Inst., 29, 2343.

WARNATZ J. (1983)

Hydrocarbon oxidation at high temperature.
Ber. Buns. Phy. Chem., 87, 1008.

WARNATZ J. (1984)

Rate coefficient in the C/H/O system.
In combustion chemistry, Gardiner W. C. ed., Springer-Verlag, 197.

WEISSMAN M., BENSON S.W. (1989)

Mechanism of soot initiation in methane systems.
Prog. Energy. Combust. Sci., 15, 273.

WEISSMAN M., BENSON S.W. (1984)

Pyrolysis of methyl chloride, a pathway in the chlorine-catalyzed polymerization of methane.
Int. J. Chem. Kinet., 16, 307.

WESTBROOK C.K. (1983)

Numerical Modeling of Flame Inhibition by CF_3Br .
Combust. Sci. Tech., 34, 201.

WESTBROOK C.K., DRYER F.L. (1981)

Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames.
Combust. Sci. Tech., 27, 31.

WESTMORELAND PR, DEAN A.M, HOWARD JB, LONGWELL JP. (1989)

Forming benzene in flames by chemically isomerisations.
J. Phys. Chem., 93, 8171.

WU C.H, KERN RD. (1987)

Shock-tube study of allene pyrolysis.
J. Phys. Chem., 91, 6291.

XU F., LIN K.C., FAETH G.M. (1998)

Soot formation in laminar premixed methane/oxygen flames at atmospheric pressure.
Combust. Flame, 115, 195.

YAZICIOGLU A.G., MEGARIDIS C.M., CAMPBELL A., LEE K.O., MUN Y.C. (2001)

Measurement of fractal properties of soot agglomerates in laminar co flow diffusion flames using thermophoretic sampling in conjunction with transmission electron microscopy and image processing
Combust. Sci. Tech., 171, 71.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Chapitre II

Dispositif expérimental

II.1	Phénomènes de la combustion	59
II.1.1	Classifications des flammes	59
II.1.2	Flammes laminaires de prémélanges.....	60
II.2	Dispositif expérimental utilisé et méthodologie associée	61
II.2.1	Description du dispositif expérimental	62
II.2.2	Techniques de mesures.....	69
II.3	Références bibliographiques	78

Durant ce travail de thèse nous avons utilisé la technique expérimentale de la flamme plate de prémélange afin d'étudier la structure de cinq flammes : méthane/oxygène, méthane/allène/oxygène, méthane/propyne/oxygène, 1,3-butadiène/méthane/oxygène et cyclopentène/méthane/oxygène. Ce chapitre détaille le montage expérimental utilisé ainsi que le mode opératoire et les améliorations apportées.

II.1 Phénomènes de la combustion

La combustion recouvre des phénomènes très variés et se décline sous deux approches :

- la première est très générale et se pose finalement comme une définition de l'oxydation qui se comprend comme l'arrachage d'électrons au corps qui est oxydé ;
- la seconde concerne plus notre champ d'activité et resserre la définition précédente aux réactions s'effectuant par l'intermédiaire d'une flamme, en milieu gazeux, avec un dégagement d'énergie dans ce milieu.

Les combustibles sont les nombreux réactifs subissant l'oxydation. Une place spéciale est naturellement ménagée aux hydrocarbures, mais tous les composés de la chimie organique, du fait de leur nature hydrogénée, sont recherchés pour leur valeur énergétique. Certains métaux, à l'état finement divisé, suscitent également l'intérêt pour renforcer les propergols solides. Le nombre de comburants est plus restreint. Cela à tout d'abord été l'oxygène de l'atmosphère, puis tout élément ou corps fortement électronégatif : halogènes, ozone....

II.1.1 Classifications des flammes

Généralement, on rencontre deux situations génériques idéales dans la classification des flammes :

- Les flammes de prémélange (les réactifs sont mélangés avant la zone de réaction),
- Les flammes non prémélangées ou les flammes de diffusion (les réactifs sont introduits séparément dans la zone de réaction).

Nos travaux se placent dans le cadre de la combustion prémélangée. En effet, la combustion prémélangée se rencontre dans diverses applications industrielles comme les turbines à gaz, moteurs automobiles à allumage commandé utilisant des technologies d'injection indirecte ou encore des systèmes de pré-vaporisation de type "LPP (Lean Premixed Prevaporized)" qui permettent à un combustible liquide de s'évaporer puis de se prémélanger avec le comburant.

II.1.2 Flammes laminaires de prémélanges

Nous rappelons ici quelques propriétés des flammes laminaires prémélangées. La structure de ce type de flammes est représentée sur la Figure II-1. Les gaz frais sont séparés des gaz brûlés par une mince zone de réaction.

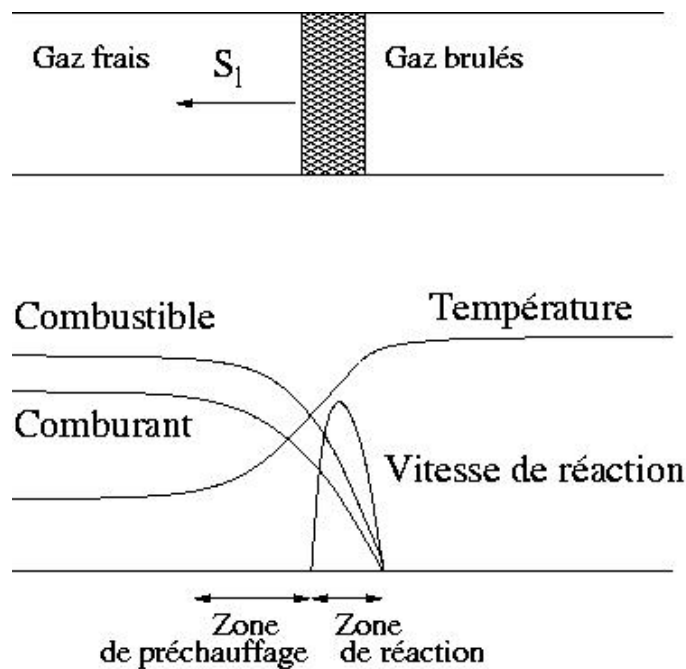


Figure II-1: Structure d'une flamme plate laminaire de prémélange

En suivant cette approche, la flamme laminaire de prémélange est déterminée par la connaissance de trois paramètres :

- ✓ La vitesse de flamme laminaire S_1 de l'ordre de 0,1 m/s à 1 m/s.

- ✓ L'épaisseur de flamme laminaire δ_l de l'ordre de 0,1 mm à 1 mm.
- ✓ Un facteur qui quantifie le saut de température à la traversée du front de la flamme :

$$\tau = (T_b - T_u) / T_u \quad (1)$$

où T_b est la température des gaz brûlés et T_u celle des gaz frais. L'ordre de grandeur de ce paramètre est de 5 à 7.

La structure interne de ces flammes comprend deux parties :

- ✓ une zone de réaction très mince où ont lieu les réactions chimiques,
- ✓ une zone plus épaisse de préchauffage associée aux gradients de température.
- ✓ une zone des gaz brûlés.

L'épaisseur de la flamme laminaire est donc la somme de ces deux épaisseurs. Parmi les différentes définitions de l'épaisseur de flamme, les plus utilisées sont :

- l'épaisseur thermique :
$$\delta_{ft} = \frac{T_b - T_u}{\max\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)}$$
- l'épaisseur de Zel'dovich :
$$\delta_{ft}^* = \frac{\nu}{PrSl}$$

où ν est la viscosité cinématique du fluide dans les gaz frais et Pr le nombre de Prandtl. Ce dernier s'exprime en fonction du coefficient de diffusivité thermique λ , de la viscosité laminaire du fluide μ et de la chaleur massique à pression constante C_p de la façon suivante : $Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda}$

Le nombre de Reynolds de la flamme est définie par $Re_f = \frac{\delta_{ft} S_l}{\nu}$.

II.2 Dispositif expérimental utilisé et méthodologie associée

Ce chapitre décrit le dispositif expérimental et le principe général des différentes méthodes de mesure utilisées durant ce travail de thèse pour étudier les flammes laminaires de prémélange à basse pression.

II.2.1 Description du dispositif expérimental

Une vue d'ensemble du montage est représentée sur la Figure II.2.

Ce dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la combustion des précurseurs de suies dans les flammes plates prémélangées sous basse pression, par le biais de la chromatographie en phase gazeuse se compose de trois parties principales, schématiquement représentées sur la Figure II-3 et qui sont :

- 1) le dispositif de mélange des gaz et l'alimentation du brûleur,
- 2) le brûleur et son enceinte,
- 3) le système de prélèvement pour la chromatographie en phase gazeuse (CPG) qui utilise une sonde en quartz,

Nous allons décrire maintenant chacun de ces trois éléments constitutifs du montage expérimental.



Figure II.2: Montage expérimental de la flamme laminaire prémélangée utilisé au D. C. P. R.

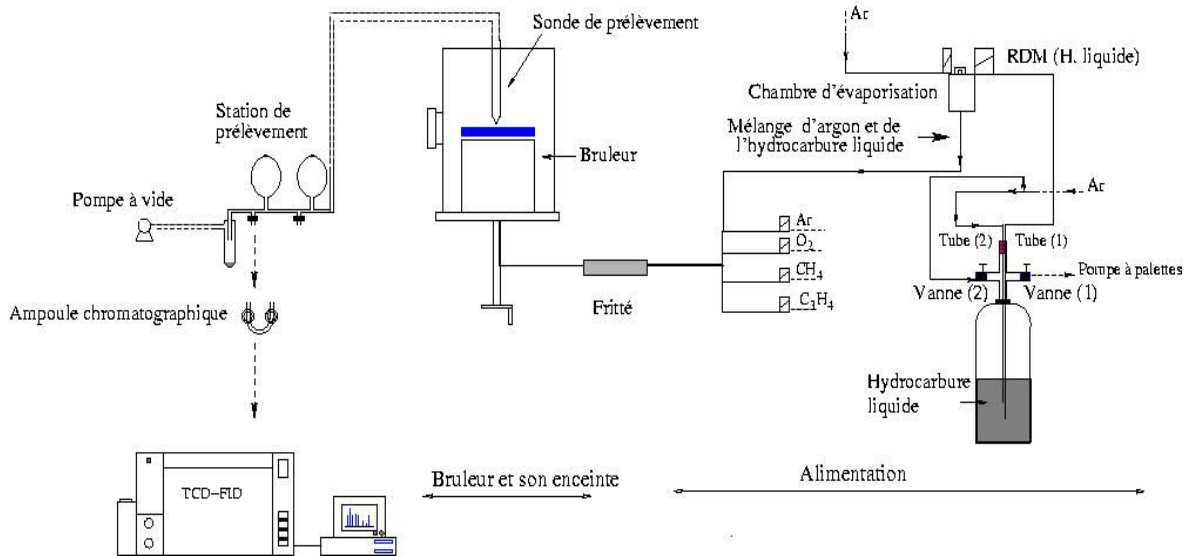


Figure II-3 : Schéma du dispositif expérimental de la flamme plate de prémélange

II.2.1.1 Le dispositif d'alimentation du brûleur et le mélange des gaz

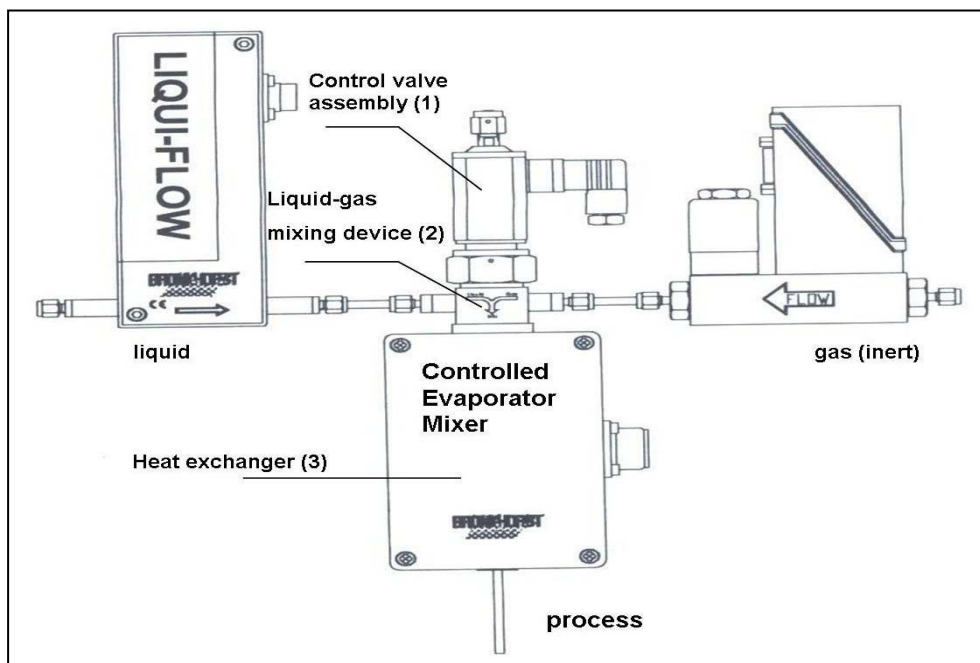
Le montage expérimental est conçu pour étudier la combustion des hydrocarbures gazeux et liquides. Le diluant et le comburant sont respectivement l'argon et l'oxygène, les cinq combustibles étudiés sont le méthane, l'allène, le propyne, le butadiène et le cyclopentène. L'alimentation en gaz est assurée par quatre régulateurs de débits massiques ; trois RDM 280 Alpha gaz (Tylan) et un régulateur Bronkhorst (El-Flow) pour les petits débits gazeux. De plus, sur chacune des lignes d'alimentation, un filtre et une vanne d'arrêt sont placés directement avant chaque RDM.

Pour étudier l'oxydation des hydrocarbures liquides, plus précisément du cyclopentène, un système a été mis en place durant ce travail de thèse, afin d'assurer l'alimentation du cyclopentène en phase gazeuse. Ce système se compose de deux parties principales:

➤ **Dispositif de mélangeage et d'évaporation**

Cette partie a été développée par la société Bronkhorst (HIGH-TECH B.V) et se compose de trois parties principales (Figure II-4):

- 1) un régulateur de débit massique thermique, pour contrôler le débit de l'hydrocarbure liquide,
- 2) une chambre de mélange liquide/gaz inerte,
- 3) une chambre d'évaporation où le mélange liquide/gaz (inerte) est évaporé pour pouvoir être introduit ensuite avec les autres gaz dans la chambre de combustion.



FigureII-4 : Dispositif de mélangeage et d'évaporation

➤ **Alimentation du régulateur de débit massique liquide**

La Figure II-5 montre les différentes étapes effectuées afin d'assurer correctement l'alimentation du cyclopentène dans la chambre d'évaporation. Tout d'abord on stocke l'hydrocarbure liquide dans le réservoir en Pyrex (a). Ensuite, on fait buller dans le liquide de l'argon introduit à travers le tube (2), les gaz dégagés par cette opération et l'air au dessus du liquide qui se trouve dans le réservoir au moment du remplissage de ce dernier sont ensuite aspirés par une pompe à palettes (b). Notons, que cette opération est effectuée à chaque fois que l'on remplit le réservoir dont le volume est d'environ 1L. Une fois les gaz aspirés au dessus du liquide (c), on fait passer de l'argon à une pression de l'ordre de 2 bar dans le réservoir, cette différence de pression permet d'introduire le cyclopentène liquide dans la chambre d'évaporation à travers le tube (1) (d).

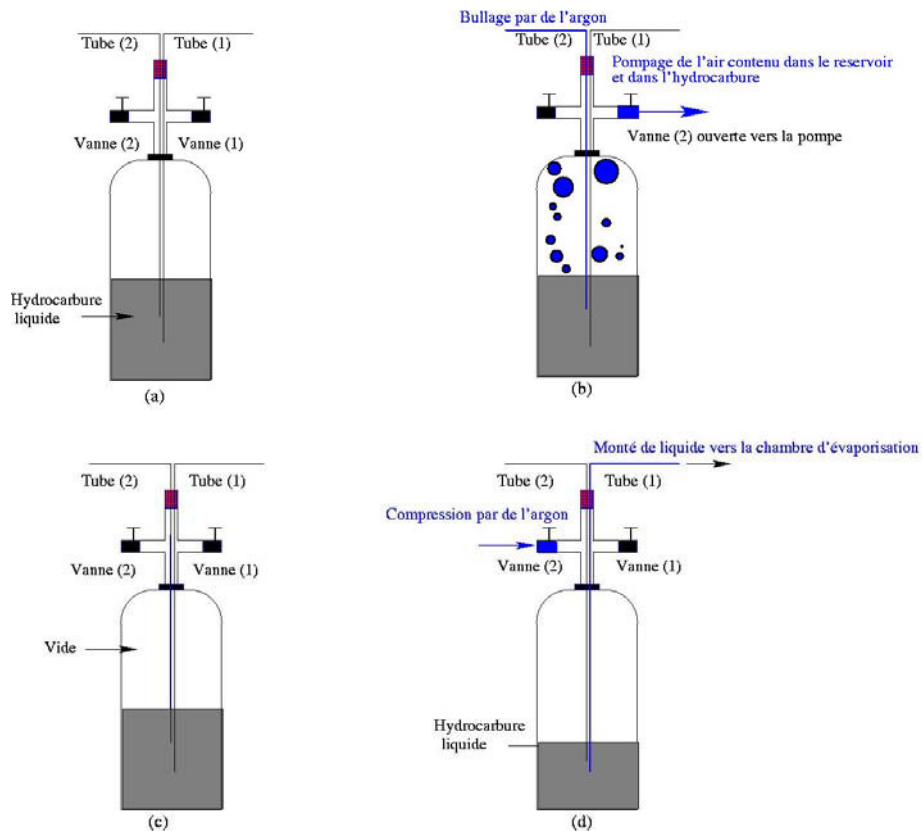


Figure II-5 : Différentes étapes effectuées afin d'assurer l'alimentation du cyclopentène dans le RDM liquide.

II.2.1.2 Le brûleur et son enceinte

Le brûleur fourni par McKenna products est constitué de trois parties principales. Le centre est un disque en bronze poreux de 63 mm de diamètre. Un anneau poreux entoure le disque central, pour l'introduction d'un gaz d'appoint permettant une meilleure stabilité de la flamme. Enfin, ces deux premières parties sont logées dans un assemblage en acier inoxydable de 120 mm de diamètre, permettant les connections des différents gaz. Le refroidissement du brûleur est assuré par un système de recirculation d'eau thermostatée à 60°C.

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

La flamme est allumée par un arc électrique qui se forme entre une tige métallique traversant l'enceinte et le brûleur. Cette flamme est stabilisée à 50 Torr, dans une enceinte en acier inoxydable qui est également refroidie à l'eau non thermostatée, et le pompage est assuré par deux pompes à palettes.

L'épaisseur de la flamme laminaire de prémélange est inversement proportionnelle à la pression dans l'enceinte, d'où l'intérêt de travailler à basse pression de façon que la flamme se trouve dilatée, permettant ainsi une analyse détaillée de sa structure. La pression dans l'enceinte est régulée grâce à une vanne d'équerre à soufflet (VAT) et mesurée au moyen d'un capteur de pression MKS de type Baratron (0-100 Torr). Les gaz issus de la combustion (essentiellement de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone) traversent un premier circuit de refroidissement maintenu à -15°C par un bain thermostaté, ensuite ils passent à travers deux pièges à azote liquide (un avant chaque entrée de pompe) afin d'éliminer le maximum d'eau possible. L'accès optique, pour l'étude visuelle et les mesures de la position de la sonde, se fait par quatre hublots disposés de façon symétrique autour de la chambre de combustion (enceinte). L'emplacement permettant l'introduction du thermocouple pour les mesures de température est situé dans le même plan que les hublots. Le thermocouple se glisse parallèlement à la surface du brûleur.

II.2.1.3 Le système de prélèvement par sonde pour la chromatographie en phase gazeuse

Le prélèvement des échantillons gazeux dans la flamme pour des mesures par chromatographie en phase gazeuse s'effectue au moyen d'une sonde en quartz (Figure II-6), qui est un élément déterminant pour la qualité de l'échantillonnage. Elle doit satisfaire différentes conditions :

➤ **Choix du matériau**

Le choix du quartz comme matériau s'impose par :

- 1) sa faible conductivité thermique permettant de réduire les pertes par transferts thermiques,
- 2) son très faible coefficient de dilatation de sorte que la sonde conserve la même géométrie en tout point de la flamme,
- 3) sa très grande stabilité aux agents chimiques qui le rendent chimiquement inerte vis à vis de l'échantillon gazeux prélevé. L'inertie chimique du quartz est également améliorée grâce à un traitement de la surface avec une solution diluée d'acide fluorhydrique à 5%.

➤ **Géométrie de la sonde de prélèvement**

Les paramètres tels que l'épaisseur des parois, le diamètre d'extraction et l'angle au sommet sont fixés selon les considérations suivantes :

- 1) les parois doivent être les plus fines possible pour réduire les transferts thermiques (cette condition est limitée par des considérations mécaniques),
- 2) l'angle au sommet de la sonde doit être suffisant pour réduire l'impédance du divergent.

Dans notre cas, le diamètre d'entrée de la sonde est de 0,05 mm, le diamètre supérieur vaut 6 mm et le divergent entre les deux est réalisé avec un angle de 40°. Alors que la pression d'étude est de l'ordre de plusieurs kPa (50 Torr), la pression dans la sonde est de l'ordre du pascal (0,01 Torr) au début du prélèvement pour atteindre environ 1kPa (10 Torr) à la fin de celui-ci ; cette détente permet de geler l'avancement des réactions.

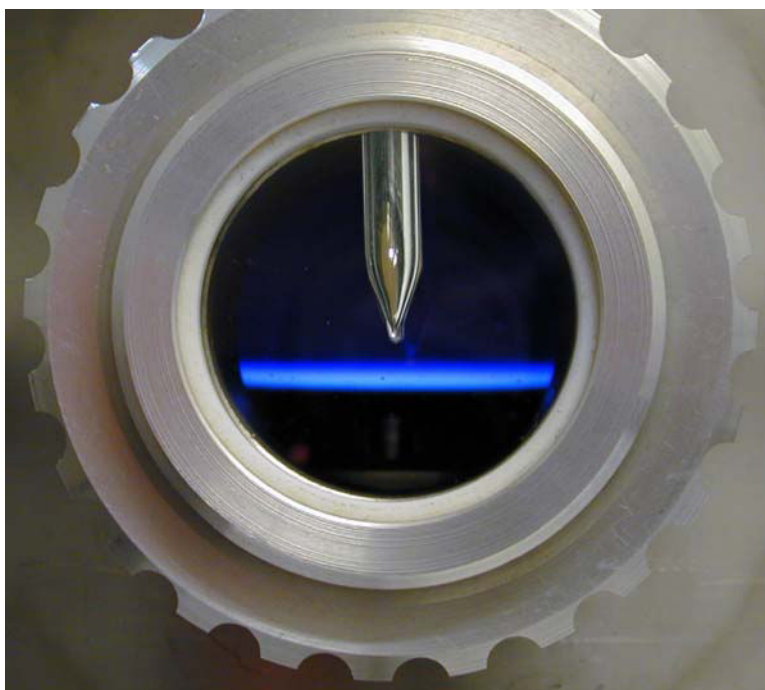


Figure II-6 : Flamme plate prémélangée méthane/oxygène/argon et sonde de prélèvement en quartz.

La sonde de prélèvement, placée perpendiculairement à la surface du brûleur, est fixe par rapport à l'enceinte. Le brûleur, monté sur une vis moletée, permet un échantillonnage de la flamme en fonction de la distance entre la sonde et la surface du brûleur : cette hauteur est dite distance au brûleur et est mesurée par une lunette de visée (précision 0,01 mm).

Les prélèvements gazeux sont recueillis sur une station de vide au moyen d'un tube en inox (inerte intérieurement) qui relie la sonde et la station de vide. Ce tube de 5 mm de diamètre est chauffé à l'aide d'un cordon chauffant jusqu'à 120°C pour limiter les phénomènes d'adsorption sur les parois des molécules lourdes (benzène, toluène,...).

Une colonne à mercure est reliée à la station de vide, où se trouve l'échantillon gazeux à une pression de l'ordre de 10 Torr, et permet de comprimer l'échantillon gazeux jusqu'à une valeur d'environ 100 Torr, de sorte de bien quantifier toutes les espèces qui se trouvent en faibles quantités dans la flamme. Les échantillons gazeux sont recueillis dans des ampoules chromatographiques en verre, fermées par deux robinets de type vestale à trois voies, et sont injectés dans les chromatographes par balayage de l'ampoule par le gaz vecteur (hélium, argon

ou azote). Le pompage de la station de vide, équipée de deux jauges de pression MKS de type baratron (0-10 Torr), et d'une jauge Alcatel (FA111) de type Penning (0,01- 10^{-7} mbar), est assuré par une pompe turbomoléculaire Alcatel (ATP80).

Avant la prise d'échantillon, une fois la hauteur du brûleur réglée par rapport à la sonde de prélèvement, un balayage de la station de vide de quelques minutes est effectué afin d'être sûr que le prélèvement corresponde bien à la composition qui se trouve à la hauteur échantillonnée dans la flamme. Après le balayage, l'accès à la pompe turbo moléculaire est fermé, l'échantillon gazeux s'accumule alors dans la station de prélèvement jusqu'à environ 10 Torr (1 kPa). L'ampoule est isolée sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-4} Torr et n'est ouverte que lorsque la compression par la colonne de mercure commence, cette compression nous permet d'avoir une pression de l'ordre de 100 Torr environ dans l'ampoule ; ensuite le prélèvement gazeux est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

II.2.2 Techniques de mesures

Deux techniques de mesures ont été utilisées durant cette étude :

- l'analyse des échantillons gazeux par chromatographie en phase gazeuse,
- la mesure de température de la flamme, à l'aide d'un thermocouple en platine rhodié.

II.2.2.1 Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse

➤ Dispositifs d'analyse chromatographique

On dispose de trois chromatographes en phase gazeuse, qui sont utilisés pour nos analyses.

Tout d'abord un chromatographe en phase gazeuse de type Agilent 6820 muni à la fois d'un détecteur à catharomètre (TCD) et un détecteur à ionisation de flamme (FID), équipé d'une colonne Carbosphere de type Hayesep, avec comme gaz vecteur l'hélium (pression de l'ordre 0.12 Mpa). Un chromatographe avec détecteur (FID), muni d'une colonne Carbosphere, avec comme gaz vecteur l'azote (pression 0.3 Mpa). Enfin, pour quantifier l'oxygène moléculaire et l'hydrogène, on utilise un chromatographe à catharomètre (TCD) de type Hawlett 5890 équipé

d'une colonne Carbosphere, avec comme gaz vecteur l'argon (pression 0.14 Mpa). Un spectromètre de masse couplé à un chromatographe en phase gazeuse de type Agilent 5973 est utilisé pour l'identification des espèces chimiques issues de la combustion.

Hélium, azote et argon sont les gaz vecteurs utilisés pendant nos analyses. Cependant, le choix du gaz vecteur pour un détecteur à conductivité thermique est d'une grande importance pour obtenir la plus grande réponse d'un soluté donné. Il est nécessaire qu'il y ait la plus grande différence possible entre la conductivité thermique du soluté et celle du gaz vecteur. Pour cette raison, on utilise pratiquement toujours l'hydrogène ou l'hélium comme gaz vecteur avec le catharomètre, car leur conductivité thermique est respectivement environ onze et dix fois plus grande que celle de presque tous les gaz ou vapeurs. Seulement, la conductivité thermique de l'hydrogène moléculaire étant trop proche de celle de hélium, l'argon a été utilisé comme gaz vecteur lors de la mesure de H₂ et de l'oxygène moléculaire.

➤ Acquisition des données chromatographiques

Le chromatographe à catharomètre (TCD) de type Hewlett 5890, dispose d'un intégrateur monocanal de type HP3396 Série II, tandis que les deux chromatographes Agilent 6820 (TCD+FID et FID), sont assistés par ordinateur, et l'intégration se fait à l'aide d'un logiciel Agilent-Cerity, qui est fourni avec les chromatographes.

II.2.2.2 Mesure de la température

Il s'agit de mesurer une grandeur indispensable à la compréhension des principaux mécanismes intervenant dans les processus d'oxydation du combustible hydrocarboné. Lors de la comparaison résultats expérimentaux/modélisation, le profil de température joue également un rôle crucial puisqu'il constitue une des variables d'entrée les plus sensibles du modèle. La marge d'erreur sur la mesure expérimentale ainsi que la précision au niveau de la résolution spatiale doivent donc être optimales afin de se placer dans les meilleures conditions pour le calcul.

Une flamme se caractérise par un gradient de température important au début de la zone réactionnelle, qui va servir à chauffer le prémélange combustible/comburant initialement froid.

La température se stabilise ensuite dans la région des gaz brûlés si les pertes thermiques ne sont pas trop importantes (conditions proches de l'adiabaticité).

Il existe deux types de méthodes expérimentales pour mesurer le profil de la température en milieu réactif. C'est d'abord les techniques in-situ (la spectrométrie d'absorption, d'émission, Rayleigh, spectroscopie Raman spontanée, CARS, fluorescences induites par laser), qui ont l'avantage de ne pas perturber le milieu réactionnel, mais qui peuvent être coûteuses et dont l'interprétation du signal est parfois délicate. Les techniques intrusives, pour lesquelles une sonde matérielle de mesure est introduite au sein de la flamme, sont utilisées à l'aide d'un thermocouple, pyromètre à aspiration, sonde pneumatique,...

La méthode du thermocouple est la méthode intrusive la plus utilisée. Il est possible de réaliser des thermocouples de faibles dimensions, de sorte que les perturbations liées à leurs introduction soient faibles. En revanche, il y a la perturbation de l'écoulement gazeux qui est susceptible d'entraîner des petites vibrations, et qui limite parfois l'utilisation de thermocouples de très faibles dimensions.

Ces thermocouples sont généralement à base de platine (Pt), possédant d'excellentes propriétés thermiques ($T_{\text{fusion}} = 2045\text{K}$) auquel on ajoute une quantité variable de rhodium (Rh) ($T_{\text{fusion}} = 2233\text{K}$). Le thermocouple que nous avons utilisé est en platine rhodié (6%) et platine rhodié (30%) (PtRh6%-PtRh30% / type B), et constitue la seule combinaison normalisée au niveau international. Ce couple a d'abord été proposé par Degussa en Allemagne il y a plus de cinquante ans. On peut l'utiliser jusqu'à 2123 K pour des mesures ponctuelles et à 1673 K pour des mesures continues, sa sensibilité est à peu près comparable avec celle d'un couple de type S au-dessus de 1273 K.

Une bonne tenue mécanique du thermocouple à la chaleur est obtenue au moyen de fourches, au bout desquelles est tendu le filament. Les extrémités de la fourche sont à 20mm environ de la jonction, ce qui semble suffisant pour ne pas perturber l'écoulement gazeux au point de mesure. Mis à part la perturbation de l'écoulement lors de la mesure de température et la

tenue mécanique à la chaleur, la méthode intrusive du thermocouple est dictée par les considérations suivantes :

➤ **Pertes par conduction**

Elles se produisent sous l'effet d'un gradient de température. Comme les flammes étudiées sont unidimensionnelles, les variables macroscopiques et notamment la température, sont indépendantes de la position radiale pour une distance fixée par rapport à la surface du brûleur. Les branches de 500 μm , le filament de 100 μm sont donc placés dans un plan perpendiculaire à l'écoulement gazeux, c'est à dire parallèle à la surface du brûleur. Ce qui signifie que le système de mesure est ainsi placé le long d'une isotherme et les pertes par conduction sont minimisées. De même, plus le thermocouple sera fin et plus les pertes par conduction seront réduites.

➤ **Position de la jonction par rapport à la sonde de prélèvement en quartz**

Il est admis que la température est représentative du point de prélèvement pour une distance entre la jonction et l'extrémité de la sonde de prélèvement équivalente à deux fois le diamètre du trou d'extraction. On a réalisé deux mesures de température pour chaque flamme étudiée, avec et sans la présence de la sonde de prélèvement.

➤ **Correction des effets catalytiques**

Le platine peut jouer un rôle de catalyseur vis-à-vis de nombreuses réactions, en particulier les recombinaisons radicalaires, ce qui peut engendrer une surestimation de la température réelle de la flamme. Afin que ces réactions ne se produisent pas à la surface du fil par effet catalytique, Kent (1970) a proposé une méthode de recouvrement du fil en platine par un matériau réfractaire.

Cette technique consiste à déposer une fine couche de matériau céramique $\text{BeO-Y}_2\text{O}_3$ afin de réaliser une isolation chimique du platine. Ce matériau doit être non-catalytique, mais également inerte vis-à-vis du fil du thermocouple, qui est composé de platine et de rhodium. Il doit également être un mauvais conducteur électrique afin de ne pas court-circuiter le

thermocouple, surtout à haute température. Enfin cette couche réfractaire doit être appliquée de façon bien uniforme sur tout le long du fil. Une méthode de recouvrement consiste tout d'abord, à tremper le filament dans une solution d'acide chlorhydrique à 100°C, dans laquelle on a dilué un mélange de cristaux de $Y_2(CO_3)_3$ (93% massique) et de BeO (7% massique). Ensuite, le fil est séché à l'aide d'un Bec Meker. Enfin, un renouvellement des deux opérations précédentes est effectué jusqu'au recouvrement total de la surface.

➤ **Correction des effets dûs au rayonnement et à la convection**

Contrairement aux pertes par conduction, les pertes par radiation ne peuvent être évitées. Celles-ci se manifestent par un rougeoiement, puis un blanchiment du filament lorsque la température dépasse les 1000 K et elles s'accompagnent de l'émission d'une lumière rouge, puis dans tout le spectre visible au niveau du fil et de la jonction du thermocouple. Cette émission de radiation abaisse la température du thermocouple qui devient alors inférieure à la température réelle de la flamme.

En considérant l'équilibre thermique, l'énergie reçue par convection est alors égale à l'énergie cédée par radiation au niveau du filament du thermocouple :

$$h(T_g - T_t) = \varepsilon \sigma (T_t^4 - T_0^4) \quad (2)$$

avec :

h = coefficient d'échange de chaleur par convection,

ε = coefficient d'émissivité du thermocouple,

σ = constante de Stephan-Boltzmann,

T_g = température réelle des gaz environnants la paroi qui absorbe l'énergie rayonnée,

T_t = température de thermocouple,

T_0 = température de la paroi qui absorbe l'énergie rayonnée.

En 1960, Bonne *et al.* ont proposé une solution dite méthode de compensation électrique pour corriger les pertes par rayonnement. Le principe consiste à faire circuler un courant

alternatif dans le thermocouple afin que l'apport énergétique par effet joule compense exactement les pertes occasionnées par les radiations. Ce courant doit être de très haute fréquence (entre 8 et 10 khz) car il nécessite l'application d'une différence de potentiel de l'ordre du volt, alors que la différence de potentiel créée par effet Seebeck dans le thermocouple plongé dans la flamme est de l'ordre du millivolt. Il n'est alors possible de séparer la tension liée à l'alimentation de la tension due à la température qu'avec un courant de haute fréquence. Une calibration sous vide est tout d'abord réalisée, le thermocouple étant préalablement placé dans une enceinte maintenue sous un vide poussé ($\sim 10^{-4}$ Pa) par une pompe turbo moléculaire de type Alcatel (ATP 80) afin d'éliminer les pertes par convection. On fait alors circuler un courant dont on connaît l'intensité I et que l'on contrôle au moyen d'un ampèremètre. Cette technique nous permet de réaliser une courbe donnant le carré de l'intensité parcourant le filament en fonction de la température lue : cette courbe est notée (enceinte sous vide), voir Figure II-7.

Dans le vide l'apport extérieur d'énergie par le gaz est nul. L'énergie électrique fournie au thermocouple par unité de longueur est donc égale à la perte de chaleur par radiation :

$$RI^2 = \varepsilon\sigma(T_t^4 - T_0^4) \quad (3)$$

avec :

R = la résistance électrique du thermocouple,

I = la valeur de l'intensité du courant parcourant le thermocouple.

Dans la flamme, l'équation du bilan devient :

$$RI^2 + h(T_g - T_t) = \varepsilon\sigma(T_t^4 - T_0^4) \quad (4)$$

La Figure II-7 montre l'évolution du carré de l'intensité mesurée en fonction de la température T_t , respectivement dans l'enceinte où règne un vide poussé ($\sim 10^{-4}$ Torr) et dans la flamme riche ($\phi = 1,25$) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$.

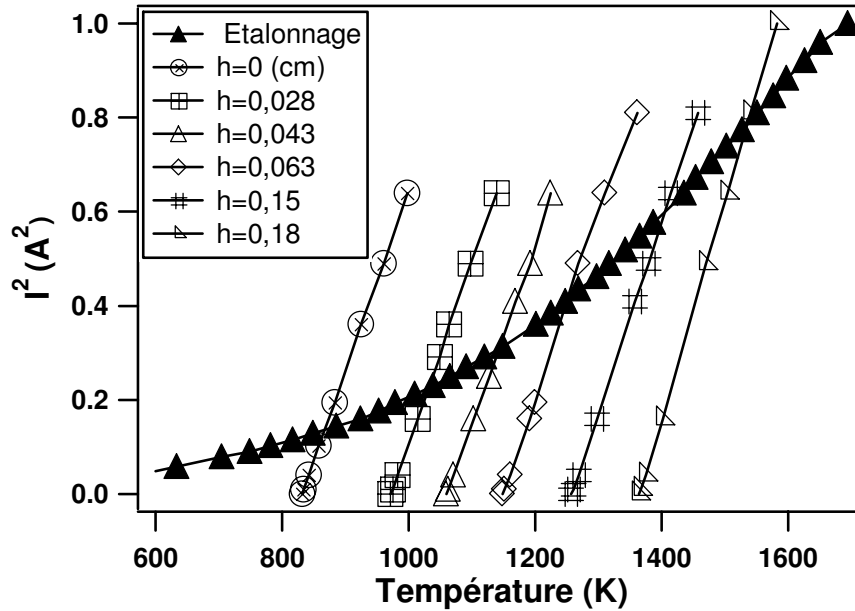


Figure II-7 : Courbes d'étalonnage sous vide du thermocouple et de compensation à différentes positions dans une flamme.

Quand l'énergie apportée par effet Joule compense exactement l'énergie perdue par radiation, on a $T_g = T_t$, ce qui correspond au point d'intersection des deux courbes tracées. La température réelle du gaz (T_g) est donc déterminée en chaque point de la flamme, en reportant l'abscisse du point d'intersection des courbes $I^2 = f(T_t)$ obtenues dans le vide et dans la flamme. Cependant, malgré une température de fusion élevée, le filament ne peut supporter un environnement à plus de 2000 K environ, auquel on ajouterait une compensation par effet Joule. En effet, sans atteindre réellement le point de fusion, le thermocouple flue lors d'une exposition prolongée à haute température, faussant ainsi la précision sur la distance au brûleur et augmentant les pertes par conduction. On peut cependant constater une corrélation entre la température lue et la température corrigée, ce qui permet d'évaluer la température réelle dans la zone la plus chaude de la flamme, là où le thermocouple ne résisterait pas à la compensation. Il est alors possible d'effectuer une régression linéaire basée sur les températures basses dans la flamme que l'on extrapôle aux températures élevées comme l'illustre la Figure II-8.

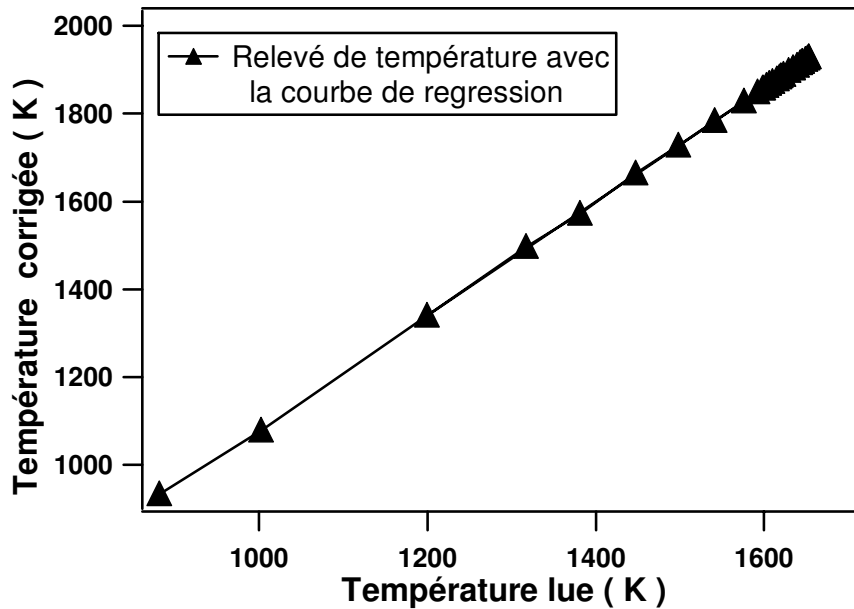


Figure II-8: Droite de régression de la température corrigée en fonction de la température réelle dans une flamme de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ riche ($\phi=1,25$) à 50 Torr.

Cette étude a été menée pour chaque flamme étudiée durant ce travail de thèse (méthane, allène, propyne, butadiène, cyclopentène). A titre d'exemple, la Figure II-9 montre les profils de température corrigés et non corrigés des pertes par radiations, avec et sans la présence de la sonde de prélèvement. Les résultats sont obtenus dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ riche ($\phi=1,25$) stabilisée à 50 Torr. On remarque sur cette figure que, la correction entraîne un écart de température de l'ordre de 200 K dans les gaz brûlés.

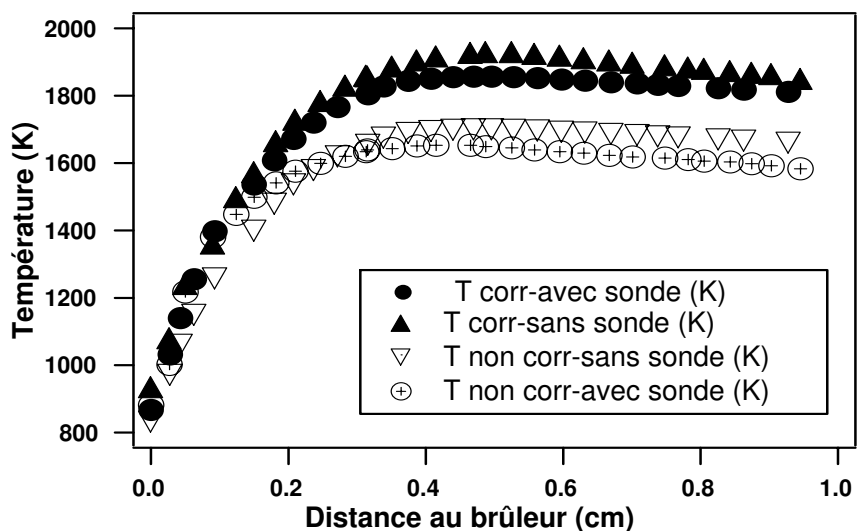


Figure II-9 : Profils de température corrigés et non corrigés des pertes par radiation dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ riche ($\phi=1,25$) à 50 Torr, avec et sans la présence de la sonde de prélèvement.

II.3 Références bibliographiques

BONNE U., GREWE T., WAGNER H.G. (1960)

Messungen in der reaktionszone von wasserstoff- sauerstoff- und methan-sauerstoff flammen
Z. Phys. Chem. Neue Folge, 26, 93.

KENT J.H. (1970)

A non catalytic coating for platinum-rhodium thermocouples.
Combust. Flame, 14, 279.

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'OXYDATION DU METHANE, DE L'ALLENE ET DU PROPYNE EN FLAMME LAMINAIRE DE PREMELANGE

Chapitre III

Etude expérimentale et modélisation de l’oxydation du méthane, de l’allene et du propyne en flamme laminaire de prémélange

Rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons. Part I : allene and propyne 85

III.1 **Abstract** 85

III.2 **Introduction** 85

III.3 **Experimental procedure** 86

III.4 **Experimental Results** 88

III.5 **Description of the proposed mechanism** 95

 III.5.1 Reaction base for the oxidation of C₃-C₄ unsaturated hydrocarbons 96

 III.5.2 Reactions related to allene, propyne, propargyl radicals and related C₄ species .. 96

III.6 **Comparison between experimental and simulated results** 100

III.7 **Discussion** 101

III.8 **Conclusion** 106

III.9 **Acknowledgements** 107

III.10 **References** 108

III.11 **Addendum** 113

Chapitre III – Etude expérimentale et modélisation de l’oxydation du méthane, de l’allène et du propyne en flamme laminaire de prémélange

Avec ce chapitre, nous entrons dans le cœur de nos travaux. L'étude expérimentale porte sur l'analyse de trois flammes riches de prémélange. Le mélange gazeux pour chacune de ces trois flammes contient 20.9% (volume) de méthane et 33.4 % d'oxygène correspondant à une richesse de 1,25 pour la flamme de méthane pur. Pour les deux flammes dopées, une quantité de 2.49 % d'allène ou de propyne a été ajoutée à la flamme de méthane pure, correspondant à un rapport C_3H_4/CH_4 de 12% et une richesse de 1,55. Ces trois flammes ont été stabilisées au dessus du brûleur sous une pression de 6.7 kPa (50 Torr) en utilisant de l'argon comme diluant.

La concentration des espèces stables a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse après un prélèvement par une sonde conique en quartz. Les espèces quantifiées incluent le monoxyde et le dioxyde de carbone, le méthane, l'oxygène, l'hydrogène, l'éthane, l'acétylène, le propyne, l'allène, le propyne, le cyclopropane, le 1,2-butadiène, le 1,3-butadiène, le 1-butène, l'iso-butène, le 1-butyne, le vinylacétylène et le benzène. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple en platine rhodié PtRh (6%)-PtRh (30%) et varie entre 700 K à proximité du brûleur à 1850 K au maximum. Les résultats obtenus montrent une similarité concernant la réactivité et les espèces formées pour les deux composés en C_3 .

Afin de modéliser nos résultats expérimentaux, quelques modifications ont été apportées au mécanisme développé précédemment au laboratoire concernant plus précisément à la base C_3 - C_4 des espèces insaturées. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et la simulation a été obtenu et cela pour les 17 espèces quantifiées.

Les chemins réactionnels de consommation de l'allène, du propyne et de la formation du benzène ont été obtenus à partir de l'analyse des flux. Cette analyse a permis de déduire que le benzène est formé majoritairement par la réaction de recombinaison de deux radicaux propargyles qui produit le radical phényle et un atome d'hydrogène, c'est-à-dire que la formation du benzène dans les flammesensemencées avec de l'allène et du propyne est contrôlée par la voie en C_3 .

Cependant, la quantité de benzène produite est plus importante dans la flamme d’allène que dans la flamme de propyne, ceci est peut être expliqué par le fait que les radicaux propargyles ne possèdent pas les mêmes caractéristiques au niveau de leurs vitesses de formation et de consommation dans les deux flammes dopées.

Ces travaux ont fait l’objet d’une publication dans le journal *Combustion and Flame* (**146**, 620-634 (2006)) dont nous reproduisons ici le manuscrit avec les figures et les tableaux insérés dans le texte et les références indexées par le nom du premier auteur et incluant le titre de l’article. Au-delà de cet article, d’autres remarques, sont proposées en addendum.

Rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons. Part I: allene and propyne

III.1 Abstract

The structures of three laminar premixed rich flames have been investigated: a pure methane flame and two methane flames doped by allene and propyne, respectively. The gases of the three flames contain 20.9% (molar) of methane and 33.4 % of oxygen corresponding to an equivalent ratio of 1.25 for the pure methane flame. In both doped flames, 2.49 % of C_3H_4 was added, corresponding to a ratio C_3H_4 / CH_4 of 12 % and an equivalent ratio of 1.55. The three flames have been stabilized on a burner at a pressure of 6.7 kPa using argon as dilutant. The concentration profiles of stable species were measured by gas chromatography after sampling with a quartz probe. Quantified species included carbon monoxide and dioxide, methane, oxygen, hydrogen, ethane, ethylene, acetylene, propyne, allene, propene, cyclopropane, 1,2-butadiene, 1,3-butadiene, 1-butene, iso-butene, 1-butyne, vinylacetylene and benzene. The temperature was measured using a thermocouple in PtRh (6%)-PtRh (30%) settled inside the enclosure and ranged from 700 K close to the burner up to 1850K. In order to model these new results, some improvements have been made to the mechanism previously developed in our laboratory for the reactions of C_3 - C_4 unsaturated hydrocarbons. The main reaction pathways of consumption of allene and propyne and of formation of C_6 aromatic species have been derived from flow rate analyses.

Keywords : Premixed laminar flame, methane, allene, propyne, modeling.

III.2 Introduction

Soots and polyaromatic hydrocarbons (PAH), which are present in the exhaust gas of diesel engine, represent a high part of the urban pollution. Many efforts have then been focused on reducing the emissions of these compounds. The formation of soot precursors and PAH in combustion involves small unsaturated hydrocarbons the chemistry of which is still very uncertain. Different reaction pathways have been proposed for the formation and the oxidation of

the first aromatic compounds, involving the reactions of C₂ (acetylene), C₃ or C₄ unsaturated species (Cole *et al.*, 1984, Westmoreland *et al.*, 1989, Miller *et al.*, 1992, Marinov *et al.*, 1996, Wang *et al.*, 1997).

As the determinant role of propargyl radicals in forming benzene, the first aromatic ring, is now well accepted, it is important to well understand their reactions. In that purpose, the oxidation of allene (propadiene) and propyne has been already studied in several oxidation conditions: shock tubes (Radhakrishnan *et al.*, 1987 and Fournet *et al.*, 1999), flow reactor (Davis *et al.*, 1998-1999), jet-stirred reactor (Curran *et al.*, 1996 and Faravelli *et al.*, 2000) and premixed flames (Davis *et al.*, 1998, Faravelli *et al.*, 2000). Previous works in flames include studies of the influence of the addition of allene on H₂/O₂/Ar (Pauwels *et al.*, 1995), C₂H₂/O₂/Ar (Miller *et al.*, 1996) and C₂H₄/O₂/Ar (Law *et al.*, 2005) mixtures.

The purpose of the present paper is to experimentally investigate the structures of two premixed laminar methane flames containing propadiene and propyne, respectively, and to compare them with that of a pure methane flame containing the same mole fractions of methane and oxygen. These results have been used to improve the mechanism previously developed in our laboratory for the reactions of C₃-C₄ unsaturated hydrocarbons (propyne, allene, 1-butyne, 2-butyne, 1,3-butadiene) (Fournet *et al.*, 1999, Belmekki *et al.*, 2002).

III.3 Experimental procedure

The experiments were performed using an apparatus newly developed in our laboratory to study temperature and stable species profiles in a laminar premixed flat flame at low pressure. The body of the flat flame matrix burner, provided by McKenna Products, was made of stainless steel, with an outer diameter of 120 mm and a height of 60 mm (without gas/water connectors). The burner, used in this investigation, was built with a bronze disk (95% copper, 5% tin). The porous plate (60 mm diameter) for flame stabilization was water cooled (water temperature: 60°C) with a cooling coil sintered into the plate. The burner could be operated with an annular co-flow of argon to favor the stabilization of the flame.

This burner was housed in a water-cooled vacuum chamber evacuated by two primary

pumps and maintained at 6.7 kPa by a regulation valve. This chamber was equipped of four quartz windows for an optical access, a probe for samples taking and a thermocouple for temperature measurements. The burner could be vertically translated, while the housing and its equipments were kept fixed. A sighting telescope measured the position of the burner relative to the probe or the thermocouple with an accuracy of 0.01 mm. The flame was lighted on using an electrical discharge. Gas flow rates were regulated by RDM 280 Alphagaz and Bronkhorst (El-Flow) mass flow regulators. The C₃ reactants and methane (99.95 % pure) were supplied by Alphagaz - L'Air Liquide. Oxygen (99.5% pure) and argon (99.995% pure) were supplied by Messer.

Temperature profiles were obtained using a PtRh (6%)-PtRh (30%) type B thermocouple (diameter 100 µm). The thermocouple was coated with an inert layer of BeO-Y₂O₃ to prevent catalytic effects (Kent, 1970). Radiative heat losses are corrected using the electric compensation method (Bonne *et al.*, 1960).

Stable species profiles were determined by gas chromatography. Gas samples were collected in a pyrex loop and directly obtained by connecting through a heated line the quartz probe to a volume, which was previously evacuated by a turbo molecular pump down to 10⁻⁷ kPa and which was then filled up to a pressure of 1.3 kPa. Chromatographs with a Carbosphere packed column and helium or argon as carrier gas were used to analyse O₂, H₂, CO and CO₂ by thermal conductivity detection and CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ by flame ionisation detection (FID). Heavier hydrocarbons (a-C₃H₄, p-C₃H₄, c-C₃H₆, C₃H₆, C₄H₄, 1,2-C₄H₆, 1,3-C₄H₆, 1-C₄H₆, 1-C₄H₈, i-C₄H₈ and C₆H₆) were analysed on a haysep packed column by FID and nitrogen as gas carrier gas. The identification of these compounds was performed using GC/MS and by comparison of retention times when injecting the product alone in gas phase. Figure III-1 presents a typical chromatogram of C₃-C₆ compounds obtained for the flame doped with allene. Contrary to what is observed due to the scale of the figure, the separation between the peaks of iso-butene, 1-butene and 1,3-butadiene and those of vinylacetylene and 1-butyne is acceptable. Water, and small oxygenated compounds as methanol and formaldehyde were not quantitatively analysed.

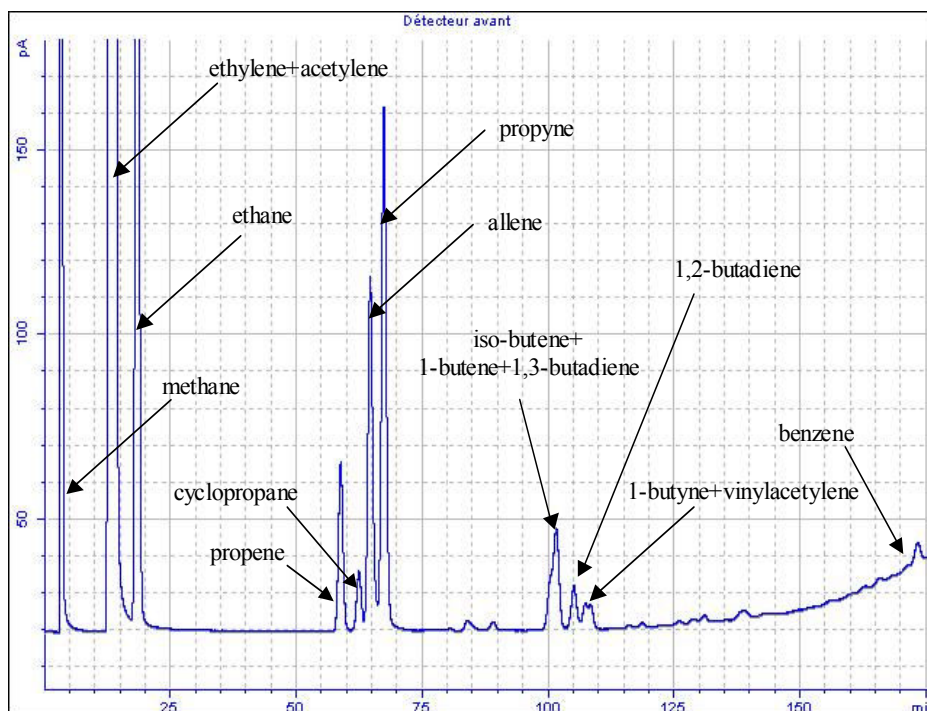


Figure III-1: Typical chromatogram of C₃-C₆ compounds obtained for the flame doped with allene at a distance of 0.48 cm from the burner (oven temperature program: 40°C during 22 min, then a rise of 1°C/min until 250°C).

III.4 Experimental results

Three flames stabilized on the burner at 6.7 kPa with a gas flow rate of 3.29 l/min and mixtures containing 20.9% methane and 33.4% oxygen have been investigated:

- ◆ A pure methane flame supplied with a mixture containing also 45.7% argon and corresponding to an equivalent ratio of 1.25.
- ◆ Two doped flame supplied with mixtures containing also 43.2% argon and 2.4 % of allene or propyne and corresponding to an equivalent ratio of 1.51. C₃ compounds represented then 12% of the amount of methane. Chromatographic analysis showed that allene was 98.4% pure, containing propyne (1.2%), propene (0.25) cyclopropane (0.08%), 1-butene (0.04%), 1,3-butadiene (0.04%), 1,2-butadiene (0.01%) and 1-butyne (0.04%) as major impurities. Propyne was 98.3% pure, but contained also allene (0.44%), propene (0.04) cyclopropane (0.05%), 1-butene (0.6%), 1,3-butadiene (0.2%), 1,2-butadiene (0.3%) and 1-butyne (0.05%) as major impurities.

Figure III-2 (a) presents the temperature profiles measured for the three flames. The results are similar for both doped flames and different from those in the unseeded flame due to the difference in equivalence ratios. The lowest temperatures measured the closest to the burner are around 700 K. In the pure methane flame, the highest temperatures are reached between 0.4 and 0.6 cm above the burner and are around 1850K. For the doped flames, temperature peaks between 0.75 and 0.95 cm above the burner at around 1880K and decreases thereafter because of heat losses.

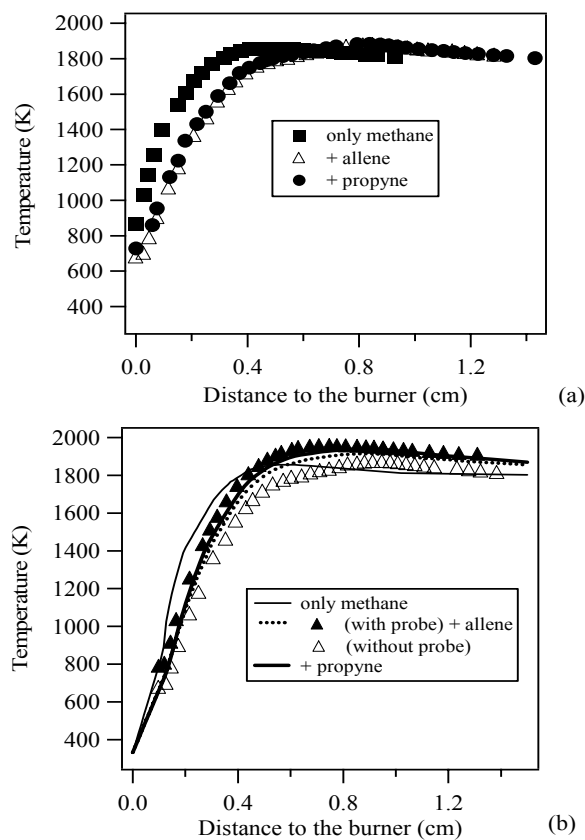


Figure III-2: Temperature profiles in the three flames: (a) experimental measurements performed without the sampling probe, (b) profiles used for simulation compared in the case of allene to the experimental profiles obtained with and without the probe.

Figure III-3 and 4 present the profiles of the main species involved in the combustion of methane vs. the height above the burner for the three flames. Figure III-3 displays the profiles of

methane (Figure III-3 a) and oxygen (Figure III-3 b) and shows that the consumption of these species occurs further in the flames containing of allene and propyne. A displacement of the position of the maximum concentrations is also observed for carbon monoxide and C_2 compounds as shown in Figure III-3 and Figure III-4. Ethane (Figure III-4 d) is produced promptly in the three flames and reaches its maximum concentration close to the burner, around 0.2 cm in the pure methane flame and around 0.3 cm in the doped flames. The profile of ethylene (Figure III-4 c) peaks around 0.3 cm in the pure methane flame and around 0.4 cm in the doped flames, that of acetylene (Figure III-4 b) around 0.35 cm in the pure methane flame and around 0.5 cm in the doped flames and that of carbon monoxide (Figure III-4 c) around 0.45 cm in the pure methane flame and around 0.6 cm in the doped flames. While the maximum concentration of acetylene is strongly increased by the addition of allene and still more by that of propyne, the maximum concentrations reached for carbon oxides (Figure III-3 c and Figure III-3 d) and hydrogen (Figure III-4 a) are changed by a more limited factor and those for ethylene and ethane are unmodified.

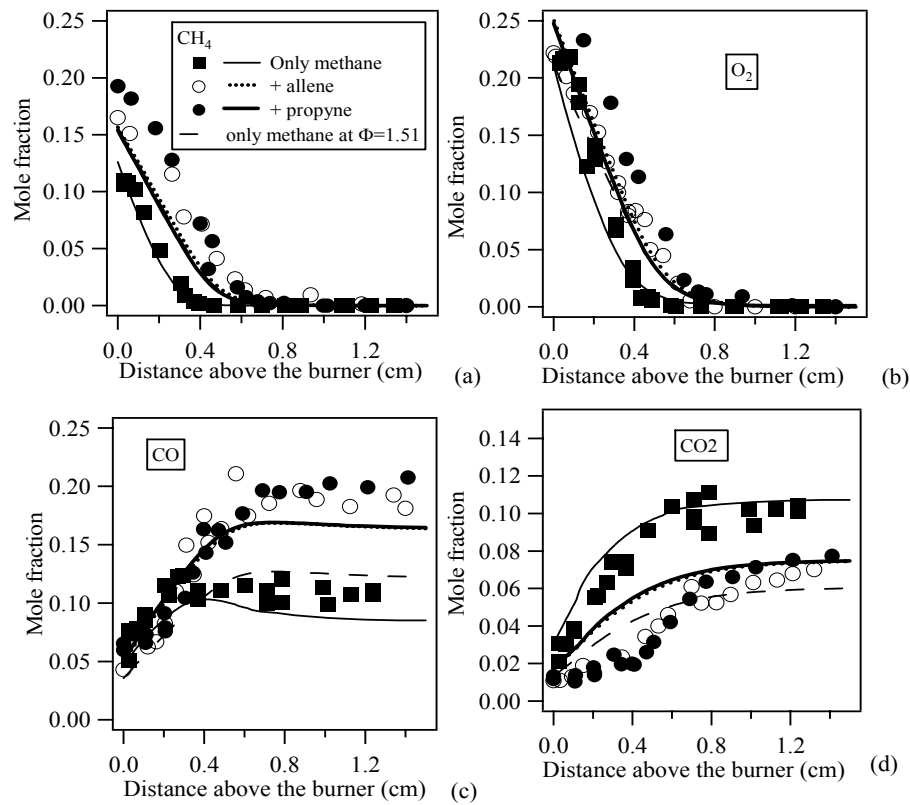


Figure III-3: Profiles of the mole fractions of oxygen and C_1 species in the three flames. Points are experiments and lines simulations. Black squares and thin lines correspond to the flame of pure methane, white circles and dotted lines to the flame doped with allene and black circles and full lines to the flame seeded with propyne. The broken line is related to a simulated flame of pure methane at $\Phi=1.55$ (see text).

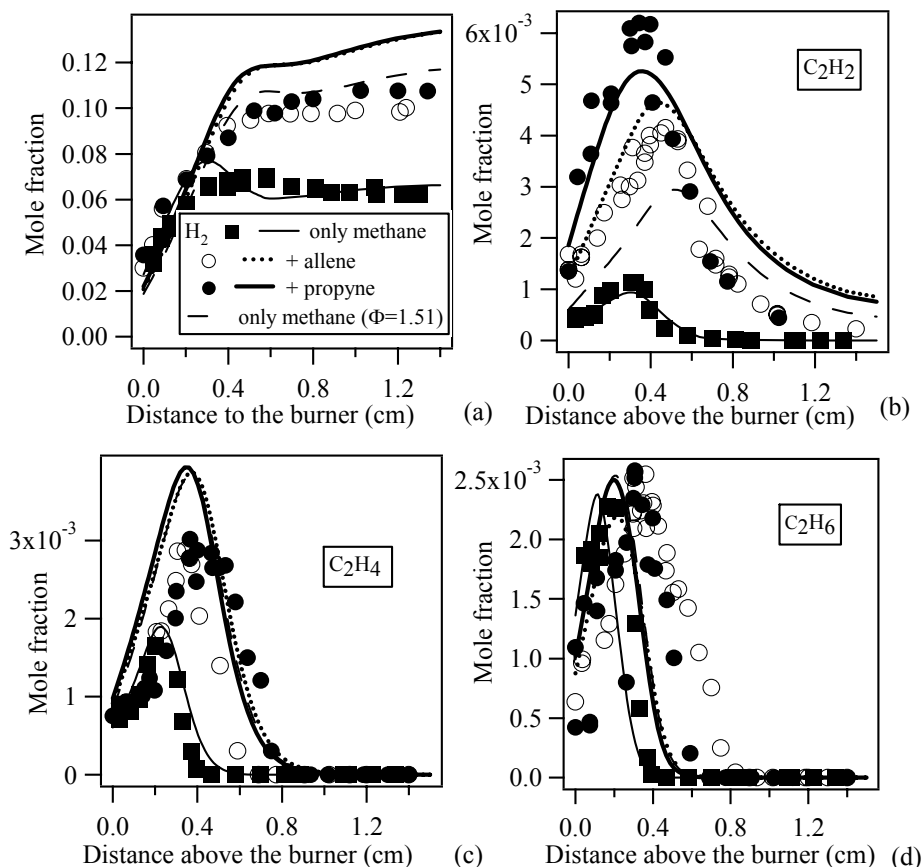


Figure III-4 : Profiles of the mole fractions of hydrogen and C₂ species in the three flames. Points are experiments and lines simulations. Black squares and thin lines correspond to the flame of pure methane, white circles and dotted lines to the flame doped with allene and black circles and full lines to the flame seeded with propyne. The broken line is related to a simulated flame of pure methane at $\Phi=1.55$ (see text).

Figure III-5 presents the profiles of the observed C₃ products and shows that very small amounts of these products are also observed in the pure methane flame. The consumptions of allene and propyne (Figure III-5 a), as reactant, are the same in both doped flame. The most important C₃ products are allene in the propyne flame and propyne in the allene flame (Figure III-5 b). An important formation of propene (Figure III-5 c) is also encountered. The maximum concentrations of these products are located at around 0.2 cm from the burner. The fact that larger amounts of propyne and propene are observed in the allene flame in comparison with allene and propene in the propyne flame, as displayed in Figure III-5 b and Figure III-5 c, is

partially due to the presence of larger concentrations of propyne (1.2%) and propene (0.25%) as an impurity in allene than it is the case for allene (0.4%) and propene (0.04%) in propyne. The presence of a minor C₃ species, cyclopropane (Figure III-5 d), which is also present as an impurity in both reactants, is also observed.

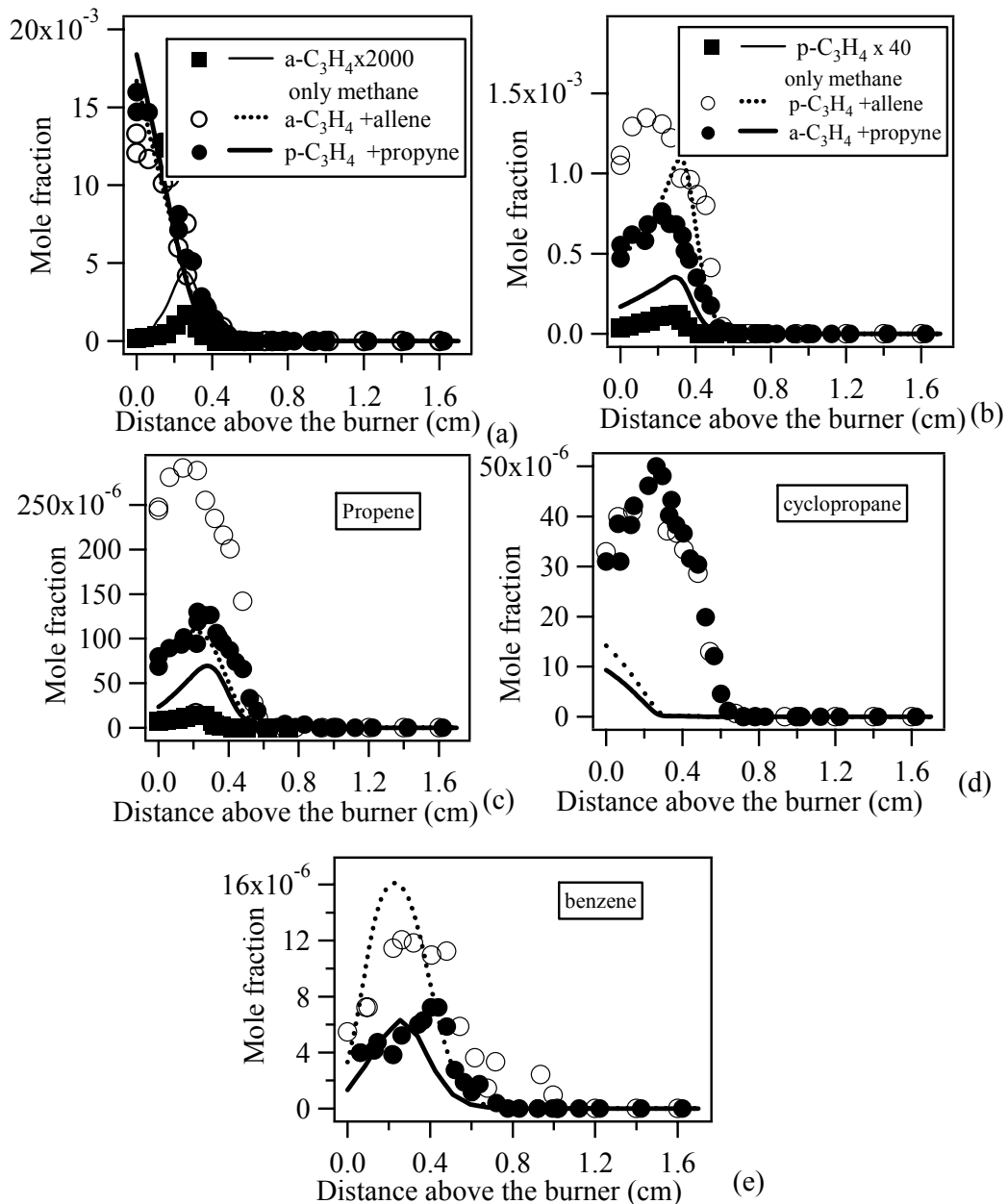


Figure III-5 : Profiles of the mole fractions C₃ species and benzene in the three flames. Points are experiments and lines simulations. Black squares and thin lines correspond to the flame of pure methane, white circles and dotted lines to the flame doped with allene and black circles and full lines to the flame seeded with propyne.

Figure III-5 also displays the profiles of benzene (Figure III-5 e), which present a maximum at around 0.25 cm from the burner. It shows that a larger maximum concentration of benzene is obtained in the propyne flame than in the allene flame (around a factor 2.5); this difference between both C₃ hydrocarbons, as that concerning acetylene, is in agreement with previous experimental results obtained in a jet stirred reactor operating between 800 and 1200 K, at 10 atm with stoichiometric mixtures Faravelli *et al.*, 2000).

Figure III-6 presents the profiles of C₄ products and shows that 1-butene (Figure III-6 c), iso-butene (Figure III-6 e) and 1-butyne (Figure III-6 d) are formed close to the burner with maximum concentrations at around 0.2 cm, while 1,3-butadiene (Figure III-6 a), 1,2-butadiene (Figure III-6 b) and vinylacetylene (Figure III-6 f) are formed further in the flame. While the formations of 1-butyne and vinylacetylene are similar in both doped flames and that of iso-butene is larger in the allene flame, it is difficult to conclude for 1-butene, 1,3-butadiene and 1,2-butadiene, which, as stated previously, are present as an impurity in more important amounts in propyne than in allene.

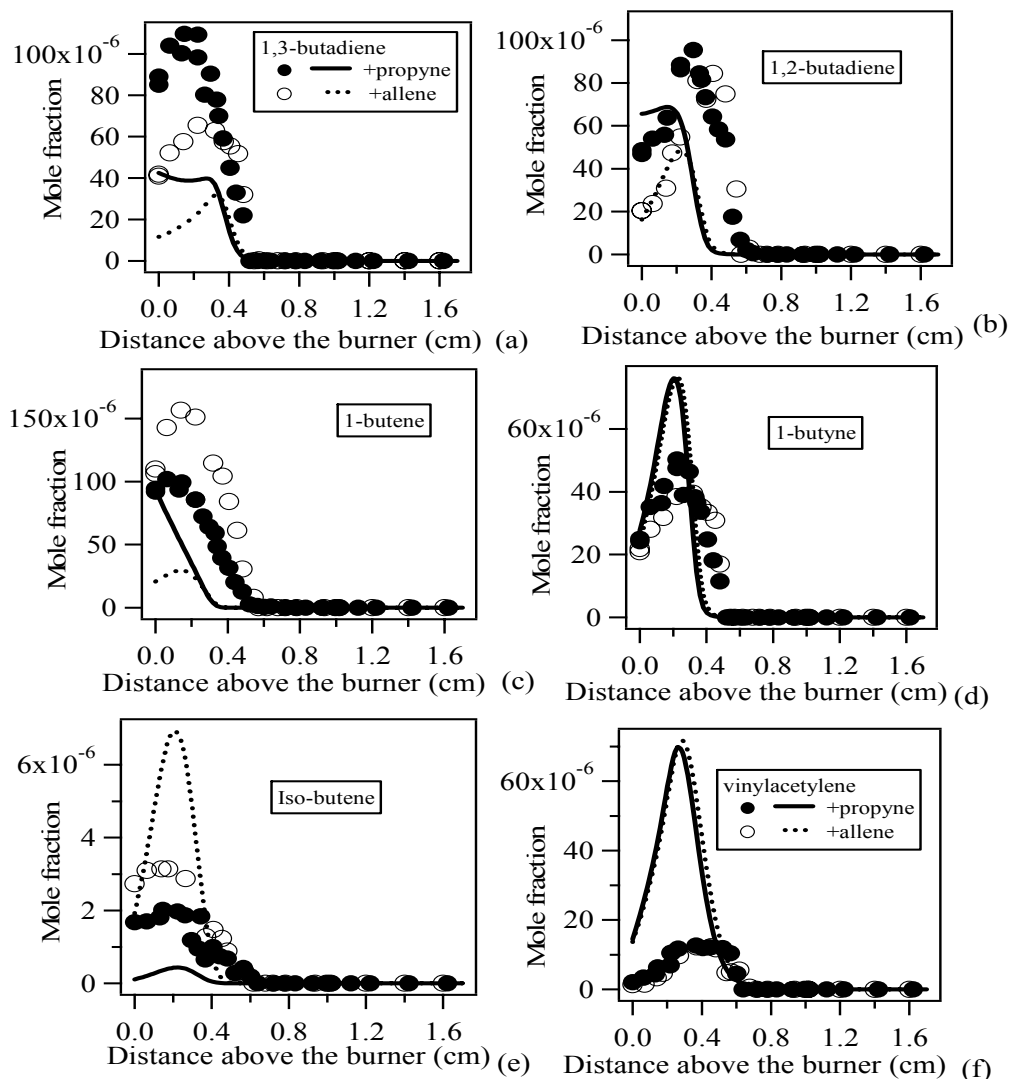


Figure III-6 : Profiles of the mole fractions C₄ species in the two doped flames. Points are experiments and lines simulations. White circles and dotted lines correspond to the flame doped with allene and black circles and full lines to the flame seeded with propyne.

III.5 Description of the proposed mechanism

This mechanism is an improvement of our previous mechanism that was built to model the oxidation of C₃-C₄ unsaturated hydrocarbons (Fournet., 1999, Belmekki *et al.*, 2002) to better take into account the reactions of allene, propyne and propargyl radicals.

III.5.1 Reaction base for the oxidation of C₃-C₄ unsaturated hydrocarbons

This C₃-C₄ reaction base was built from a review of the recent literature and is an extension of our previous C₀-C₂ reaction base (Barbé, 1995). This C₀-C₂ reaction base includes all the unimolecular or bimolecular reactions involving radicals or molecules including carbon, hydrogen and oxygen atoms and containing less than three carbon atoms. The kinetic data used in this base were taken from the literature and are mainly those proposed by Baulch *et al.* (1994) and Tsang *et al.* (1986). The C₀-C₂ reaction base was first presented in the paper of Barbé *et al.* (1995) and has been up-dated recently (Fournet *et al.*, 1999).

The C₃-C₄ reaction base includes reactions involving C₃H₂••, •C₃H₃, C₃H₄ (allene and propyne), •C₃H₅ (three isomers), C₃H₆, C₄H₂, •C₄H₃ (2 isomers), C₄H₄, •C₄H₅ (5 isomers), C₄H₆ (1,3-butadiene, 1,2-butadiene, methyl-cyclopropene, 1-butene and 2-butyne), as well as the formation of benzene. Pressure-dependent rate constants follow the formalism proposed by Troe (Troe *et al.*, 1974) and efficiency coefficients have been included. This reaction base was built in order to model experimental results obtained in a jet-stirred reactor for methane and ethane (Barbé *et al.*, 1995), profiles in laminar flames of methane, acetylene and 1,3-butadiene (Fournet *et al.*, 1999) and shock tube auto-ignition delays for acetylene, propyne, allene, 1,3-butadiene (Fournet *et al.*, 1999), 1-butene and 2-butyne (Belmekki *et al.*, 2002).

Thermochemical data are estimated by the software THERGAS developed in our laboratory (Muller *et al.*, 1995), which is based on the methods proposed by Benson (1976).

III.5.2 Reactions related to allene, propyne, propargyl radicals and related C₄ species

The part of mechanism, described below and given in Table I, is included in a file which also contains the two reactions bases described above and which can be used to run simulations using CHEMKIN (Kee *et al.*, 1993). In order to correctly model the consumption of benzene, our recent primary and secondary mechanisms for the oxidation of this species (Da Costa *et al.*, 2003) should also be added. A short mechanism of 1-butene and iso-butene has also been considered based on our work on alkenes (Heyberger *et al.*, 2002), as well as four reactions of cyclopropane (isomerisation to propene, H-abstraction to give allyl radical). The whole

mechanism, which is available on request, includes 795 reactions involving 114 species.

Table III-1: Reactions of Allene, Propyne, Propargyl and derived C₄ species

The rate constants are given ($k=A T^n \exp(-E_a/RT)$) in cc, mol, s, kcal units. Reference numbers are given in brackets when they appear for the first time. The reactions in bold have been added or involve a modified rate constant compared to our last mechanism (Fournet *et al.*, 1999)

Reactions	A	n	E _a	References	No
Reactions of aC₃H₄ (CH₂=C=CH₂, allene)					
aC₃H₄ = pC₃H₄	2.5x10¹²	0.0	59.0	Hidaka 89	(1)
aC ₃ H ₄ +M = C ₃ H ₃ +H+M	2.0x10 ¹⁸	0.0	80.0	Hidaka 89	(2)
aC₃H₄+aC₃H₄ = C₃H₅+C₃H₃	5.0x10¹⁴	0.0	64.8	Dagaut 92	(3)
C ₂ H ₄ +CH = aC ₃ H ₄ +H	1.3x10 ¹⁴	0.0	-0.3	Baulch 94	(4)
C ₂ H ₃ + ³ CH ₂ = aC ₃ H ₄ +H	3.0x10 ¹³	0.0	0.0	Miller 92	(5)
aC ₃ H ₄ +H = aC ₃ H ₅ (high pressure limit)	4.0x10 ¹²	0.0	2.7	Wagner 72	(6)
(low pressure limit)	5.6x10³³	-5.0	4.44	Marinov 96	
aC ₃ H ₄ +H = tC ₃ H ₅ (high pressure limit)	8.5x10 ¹³	0.0	2.0	Wagner 72	(7)
(low pressure limit)	1.1x10³⁴	-5.0	4.44	Marinov 96	
iC ₄ H ₃ + ³ CH ₂ = aC ₃ H ₄ +C ₂ H	2.0x10 ¹³	0.0	0.0	Miller 92	(8)
aC₃H₄+O = H+C₂H₃+CO	6.6x10¹²	0.0	3.0	Aleksandrov 80	(9)
aC ₃ H ₄ +OH = CH ₂ CO+CH ₃	2.0x10 ¹²	0.0	-0.2	Liu 88	(10)
aC ₃ H ₄ +OH = HCHO+C ₂ H ₃	2.0x10 ¹²	0.0	-0.2	Liu 88	(11)
aC₃H₄+CH₃ = C₄H₇-2	0.8x10¹¹	0.0	7.4	Estimated^a	(12)
aC₃H₄+ CH₃ = iC₄H₇	0.4 x10¹¹	0.0	5.0	Estimated^b	(13)
aC₃H₄+O₂ = C₃H₃+HO₂	2.8x10¹³	0.0	39.0	Estimated^c	(14)
aC₃H₄+H = C₃H₃+H₂	1.3x10⁶	2.53	9.2	Estimated^d	(15)
aC₃H₄+O = C₃H₃+OH	6.2x10¹²	0.0	1.9	Estimated^e	(16)
aC₃H₄+OH = C₃H₃+H₂O	6.2x10⁶	2.0	0.4	Estimated^d	(17)
aC₃H₄+CH₃ = C₃H₃+CH₄	2.0x10¹²	0.0	7.7	Wu 87	(18)
aC₃H₄+C₂H = C₃H₃+C₂H₂	1.0x10¹³	0.0	0.0	Wu 87	(19)
aC₃H₄+C₂H₅ = C₃H₃+C₂H₆	5.0x10¹⁴	0.0	19.8	Estimated^d	(20)
aC₃H₄+C₂H₃ = C₃H₃+C₂H₄	5.0x10¹⁴	0.0	19.8	Estimated^d	(21)
aC₃H₄+C₃H₅ = C₃H₃+C₃H₆	2.0x10¹²	0.0	7.7	Dagaut 92	(22)
Reactions of pC₃H₄ (CH≡CCH₃, propyne)					
pC ₃ H ₄ +M = C ₃ H ₃ +H+M	4.7x10 ¹⁸	0.0	80.0	Hidaka 89	(23)
C ₂ H ₂ + ³ CH ₂ = pC ₃ H ₄	3.5x10 ¹²	0.0	0.0	Tsang 86	(24)
pC₃H₄ = C₂H+CH₃	4.2x10¹⁵	0.0	125.0	Estimated^f	(25)
pC₃H₄+H = C₂H₂+CH₃	1.3x10⁵	2.5	1.0	Hidaka 89	(26)
pC ₃ H ₄ +H = tC ₃ H ₅ (high pressure limit)	8.5E12	0.0	1.7	Wagner 72	(27)
(low pressure limit)	5.6x10²⁵	-7.27	6.58	Marinov96	
pC ₃ H ₄ +H = sC ₃ H ₅ (high pressure limit)	5.8E12	0.0	3.1	Wagner 72	(28)
(low pressure limit)	3.8x10²⁵	-7.27	7.98	Estimated^g	
pC ₃ H ₄ +O = CHCO+CH ₃	1.5x10 ¹³	0.0	2.1	Warnatz 84	(29)
pC ₃ H ₄ +OH = CH ₂ CO+CH ₃	4.3x10 ¹¹	0.0	-0.8	Boodaghians 87	(30)
pC₃H₄+OH =H+C₂H₃CHO	4.3 x10¹¹	0.0	-0.8	Estimated^h	(31)
pC ₃ H ₄ +HO ₂ = C ₂ H ₄ +CO+OH	6.0x10 ⁹	0.0	8.0	Estimated ⁱ	(32)
pC₃H₄+O₂ = C₃H₃+HO₂	2.1x10¹²	0.0	40.8	Estimated^c	(33)
pC ₃ H ₄ +H = C ₃ H ₃ +H ₂	1.7x10 ⁵	2.5	2.5	Estimated ^j	(34)
pC ₃ H ₄ +CH ₃ = C ₃ H ₃ +CH ₄	2.2	3.5	5.7	Estimated ^j	(35)
pC ₃ H ₄ +C ₂ H = C ₃ H ₃ +C ₂ H ₂	3.6x10 ¹²	0.0	0.0	Estimated ^j	(36)

Chapitre III – Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du méthane, de l'allene et du propyne en flamme laminaire de prémélange

$pC_3H_4 + C_2H_3 = C_3H_3 + C_2H_4$	2.2	3.5	4.7	Estimated ^j	(37)
$pC_3H_4 + C_2H_5 = C_3H_3 + C_2H_6$	2.2	3.5	6.6	Estimated ^j	(38)
$pC_3H_4 + O = OH + C_3H_3$	3.4×10^4	2.16	4.8	Adusei 96	(39)
$pC_3H_4 + OH = C_3H_3 + H_2O$	3.1×10^6	2.0	-0.3	Estimated ^j	(40)
$pC_3H_4 + HO_2 = C_3H_3 + H_2O_2$	9.6×10^3	2.6	13.9	Estimated ^j	(41)

Reactions of C_3H_3 ($CH \equiv CCH_2\bullet$, resonance stabilized propargyl radicals)

$C_3H_2 + H = C_3H_3$	1.0E14	0.0	0.0	Estimated^k	(42)
$^1CH_2 + C_2H_2 = C_3H_3 + H$	1.8E14	0.0	0.0	Fournet 99	(42)
$C_3H_3 + H = C_3H_2 + H_2$	2.0E13	0.0	0.0	Fournet 99	(43)
$C_3H_3 + O = C_2H + HCHO$	1.4E14	0.0	0.0	Fournet 99	(44)
$C_3H_3 + OH = C_3H_2 + H_2O$	2.0E13	0.0	0.0	Miller 92	(45)
$C_3H_3 + OH = C_2H_3 + CHO$	4.0E13	0.0	0.0	Wang 97	(46)
$C_2H_2 + CHCO = C_3H_3 + CO$	1.0E11	0.0	3.0	Miller 92	(47)
$C_3H_3 + O_2 = CH_2CO + CHO$	3.0E10	0.0	2.9	Miller 92	(48)
$C_3H_3 + OOH = OH + C_2H + HCHO$	1.0×10^{15}	-0.8	0.0	Estimated^l	(49)
$C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_5\# + H$	1.0E12	0.0	0.0	Stein 90	(50)
$C_3H_3 + C_3H_5 = C_6H_5\# + 2H$	5.6E20	-2.54	1.7	Marinov 96	(51)

^a : Rate constant of this addition of methyl radicals considered as twice the value proposed by Tsang (1991) for propene assuming a fall-off effect of a factor 4 to take into account the experimental pressure of 6.7 kPa.

^b : Rate constant of this addition of methyl radicals taken equal to the value measured by Tsang (1973) at pressures between 1.5 and 5 bar assuming the same fall-off effect as for reaction (12).

^c : Rate constant of the bimolecular initiation with oxygen molecule calculated as proposed by Ingham *et al.* (1994) (see text).

^d : Rate constant estimated as that of the similar reaction in the case of 1,3-butadiene (Fournet *et al.*, 1999).

^e : Rate constant for the H-abstraction calculated at 1000 K from the values proposed by Aleksandrov *et al.* (1980) for rate constants of the global reaction and of the addition.

^f : Rate constant of this unimolecular initiation calculated by the modified collision theory at 1500 K using software KINGAS (Warth *et al.*, 1998).

^g : Rate constant at low pressure limit deduced from the rate constant at low pressure limit proposed by Marinov *et al.* (1996) for reaction (27) and from the ratio between the rate constants at high pressure limit of reactions (27) and (28).

^h : Rate constant of this addition taken equal to that of reaction (30).

ⁱ : Rate constant estimated as that of the similar reaction in the case of acetylene (Tsang *et al.*, 1986).

^j : Rate constant estimated as that of the similar reaction in the case of propene as proposed by Tsang (1991).

^k : Rate constant taken equal to that of the recombination of $\bullet H$ atoms with allyl radicals as proposed by Allara *et al.* (1980).

^l : Rate constant estimated according to the correlation proposed by Heyberger *et al.* (2002).

For both propyne and allene, the pressure dependence of the rate constants of the additions of H-atoms to give C_3H_3 radicals (reactions 6, 7, 27, 28 in Table 1) has been taken into account by considering high and low pressure limits. We have reevaluated the rate constants of the bimolecular initiations with oxygen molecule based on the work of Ingham *et al.* (1994). For allene (reaction 14), A was taken equal to $2 \times 7.10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, as there are two abstractable vinylic hydrogen atoms, while for propyne (reaction 33), A was taken equal to $3 \times 7.10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, as there are three abstractable allylic hydrogen atoms; for both compounds, the activation energy was set equal to the enthalpy of reaction.

The main change about the reactions of allene was to consider the reactions of abstraction of a hydrogen atom by H atoms and OH, CH₃, C₂H, C₂H₃, C₂H₅ and a-C₃H₅ radicals (reactions 15-22). These reactions, involving the abstraction of vinylic H-atoms, had been neglected in our previous work (Fournet *et al.*, 1999), but were found important here to correctly reproduce the profile of allene in the flame doped with this compound. For the rate constants, which were not available in the literature, we have used the same value as for the abstraction of hydrogen atoms from 1,3-butadiene to give the resonance stabilized iC₄H₅ radicals (8).

Concerning allene, the isomerization to propyne (reaction 1) has been written reversible and the bimolecular initiation between two allene molecules to give allyl and propargyl radicals (reaction 3) has taken into account as proposed by Dagaut *et al.* (1992). We have also considered the additions of methyl radicals to the double bonds to give 1-buten-2-yl (reaction 12) and isobutenyl (reaction 13) radicals. According to Aleksandrov *et al.* (1980), the products of the addition of oxygen atom to allene (reaction 9) are hydrogen atoms and C₂H₃CO radicals which decomposed rapidly to give carbon monoxide and vinyl radicals, instead of ethylene and carbon monoxide.

The unimolecular initiation of propyne to give C₂H and CH₃ radicals (reaction 25) have been revisited using the software KINGAS (Warth *et al.*, 1998), because the activation energy proposed by Wu and Kern (1987) (100 kcal/mol) was too weak compared to the enthalpy of reaction (125 kcal/mol). To improve our modeling of the formation of acetylene, we have considered the addition of H-atoms to propyne to give acetylene and methyl radicals (reaction 26) in the direct way with the rate constant proposed by Hidaka *et al.* (1989). A second channel giving acroleine and H-atoms has been considered for the addition of OH radicals to propyne (reaction 31). For the abstraction of hydrogen atoms from propyne by oxygen atoms (reaction 39), we have used the recent rate constant calculated by Adusei *et al.* (1996) using the transition state theory.

Concerning propargyl radicals, we have added the decomposition to give H-atoms C₃H₂ (reaction 42) and the combination with HO₂ radicals (reaction 49). In the case of the reactions leading to aromatic compounds, we have kept, the previous value of $1.10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for the

recombination of two propargyl radicals to give phenyl radicals and H-atoms (reaction 50), as it is in good agreement with what has been recently proposed by Miller *et al.* (2003) and Rasmussen *et al.* (2005), as well as the recombination between allene and propargyl radicals to produce phenyl radicals and two H-atoms as proposed by Marinov *et al.* (1996) (reaction 51). But, we have removed the addition of propargyl radicals to allene leading to benzene and H-atoms, which was not considered by Rasmussen *et al.* (2005) and which induces an overprediction of benzene in the case of the flame doped with allene.

III.6 Comparison between experimental and simulated results

Simulations were performed using PREMIX from CHEMKIN II (kee *et al.*, 1993). The presence of hydrocarbon impurities in the C₃ reactants was taken into account in the simulations. To compensate the perturbations induced by the quartz probe and the thermocouple, the temperature profile used in calculations is an average between the experimental profiles measured with and without the quartz probe, shifted 0.1 cm away from the burner surface, as shown in Figure 1b in the case of the flame doped with allene.

Figure III-3 and 4 show that the model reproduces satisfactorily enough the consumption of reactants and the formation of main products related to the consumption of methane in the case of the three flames. The slower consumption of methane and oxygen when added a C₃ compound is well captured, as well as the similar reactivity in the two doped flames. Calculations predict well the increase in the formation of acetylene when added allene and the still higher one when added propyne. To decouple the effect due to the increase of equivalence ratio (Φ) and that induced by the presence of a C₃ unsaturated compound, these figures display also the results of a simulation performed for a flame containing 20.9% methane and 27.6% oxygen (with no C₃ additive) for $\Phi = 1.51$, i.e. equal to that of our doped flames. As the temperature rise is mainly influenced by Φ , we have used the same temperature profile as to model the flame containing allene. This simulation shows that the experimental differences encountered for the profiles of methane, oxygen, ethane and ethylene when added allene or propyne are only to the increase of Φ (the profiles can not be distinguished from those obtained in the flame doped with allene). The profiles of carbon oxides and hydrogen are also modified by

the change of Φ , but they are different in the doped and pure methane flames at $\Phi=1.51$ due to a difference in the C/O ratio. In the case of acetylene, the increase between pure methane and doped flames is a factor 4 for allene and 5 for propyne, while the difference of Φ would only explain a factor around 3. There is then a specific way of formation of this species involving our C_3 additives.

Figure III-5 shows that the consumption of the C_3 reactants in the doped flames is well predicted and that the formation of propyne in the flame doped with allene and of allene and propene in the flame seeded with propyne are captured within a factor better than 2. The prediction of the formation of propene in the flame containing allene is underestimated by a factor up to 5. The formation of cyclopropane is strongly underestimated in both doped flames.

The simulated profiles of C_4 compounds are displayed in Figure III-6. The prediction is better than a factor 3 for butadienes, 1-butyne and iso-butene in both seeded flames, which is acceptable concerning the uncertainties in the rate constants used in our model. Despite butadienes are present as an impurity in the C_3 reactant, simulations clearly show a formation of these compounds in the flame seeded with propyne. The consumption of 1-butene in the propyne flame is well captured, but the formation of this compound in the allene flame is underestimated by a factor up to 5. Simulations overpredict the formation of vinylacetylene by a factor 5 in both doped flames, but reproduce well that the same amount is obtained in both doped flames.

The model reproduces very correctly the formation of benzene in the two doped flames and the differences observed between both C_3 additives, especially.

III.7 Discussion

Figure III-7 displays the flows of consumption of the C_3 reactant in the two doped flames at a temperature about 720 K corresponding to a 35% conversion. The two main pathways of consumption for both compounds are additions and H-abstractions to give propargyl radicals, H-abstractions accounting for 20% of the consumption of allene and for 40% of that of propyne. This faster production of propargyl radicals in the case of propyne can be slightly seen

on the simulated profile of these radicals displayed in Figure III-8, even if this effect is compensated by a more rapid consumption of these radicals. At low temperature, in the zone close to the burner, resonance stabilized propargyl radicals are mainly consumed by combinations with H atoms to give back the initial reactant or its isomer, with HO₂ radicals to give formaldehyde and C₂H and OH radicals, with methyl radicals to produce 1-butyne or 1,2-butadiene or with themselves to form H atoms and phenyl radicals, while at higher temperature, further in the flame, these combinations become less favoured and propargyl radicals are less consumed. Finally the integrated amount of propargyl radicals is larger in the allene flame, in which they are formed further in the flame, than in the propyne flame, as shown in fig. 8, and consequently larger amounts of benzene are obtained in the allene flame as it can be seen in fig. 5e. At low temperature, in the case of allene, a small fraction of the formation of benzene is also due to the reaction between allyl and propargyl radicals.

Under the conditions of Figure III-7, the branching ratio of the combination of H atoms with propargyl radicals is more than 90 % of formation of propyne, that explains why the formation of propyne in the allene flame is larger than that of allene in the propyne flame as shown in fig. 5b. Other reactions of propargyl radicals include H-abstraction by H atoms and OH radicals to give C₃H₂, which react with oxygen molecules, and reaction with oxygen molecules to give ketene and HCO radicals. 1,3-butadiene is obtained from 1,2-butadiene. Vinyl acetylene is a degradation product from 1-butyne and 1,2-butadiene and uncertainties in the kinetics of the reactions consuming these species could explain a deteriorated prediction.

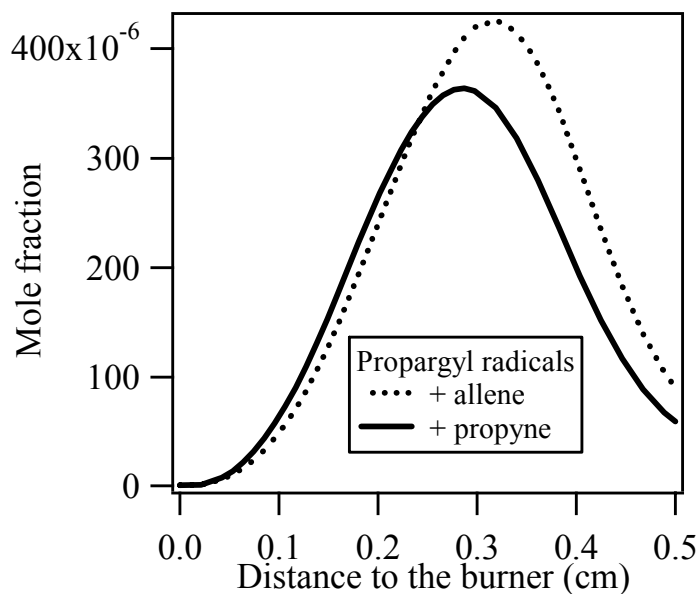


Figure III-8 : Simulated profiles of propargyl radicals in the doped flames.

The main additions to allene or propyne are that of OH radicals and that of H atoms. The additions of OH radicals lead to oxygenated products and account for 26 % of the consumption of propyne and to 13% of that of propyne. The additions of H atoms to allene lead to $t\text{-C}_3\text{H}_5$ radicals (40% of the consumption), which react rapidly with oxygen molecules to give carbon monoxide, formaldehyde and methyl radicals, and to allyl radicals (14% of the consumption). The resonance stabilized allyl radicals react mainly by combination with H atoms to produce propene, with HO_2 radicals to give acroleine, H atoms and OH radicals and with methyl radicals to produce 1-butene. Taking into account that the rate constants concerning allyl radicals are amongst the best established in our model (Tsang, 1991), it is surprising that the formation of the two main compounds deriving from their combinations is so strongly overestimated by our model. That let us think to possible experimental artefacts, such as reactions forming these species in the quartz probe. The addition of H atoms to propyne leads to methyl radical and acetylene and explains why the maximum of the profile of this last species is higher in the propyne flame than in the allene flame. In the allene flame, acetylene is 50% obtained from the addition of H atoms to propyne, which is formed by combination of H atoms and propargyl

radicals, and 50% obtained from reactions of C_2H (deriving from propargyl radicals) and vinyl radicals (deriving from acroleine). Very minor channels involve also the addition of methyl radicals to allene to form i-butyl and 2-butyl radicals, which lead to iso-butene and 1-butene, respectively. Cyclopropane is consumed to give allyl radicals, but there is no production channel.

Figure III-9 displays the reaction flows of phenyl radicals in the flame seeded with allene at the position of the maximum of the benzene profile, corresponding to a temperature about 1290 K and a 75% conversion of allene. Under these conditions, phenyl radicals are almost exclusively formed by the combination of propargyl radicals (the H abstractions from benzene are still slow) and only 4% of them are consumed by combination with H atoms to form benzene. The main consumption of phenyl radicals are due to reactions with oxygen molecules to give O atoms and phenoxy radicals or H atoms and benzoquinone, which decomposes to form cyclopentadienone and carbon monoxide. Resonance stabilized phenoxy radicals react by combination with H atoms to give phenol or by decomposition to give carbon monoxide and cyclopentadienyl radicals and then cyclopentadiene, which was certainly present in too low amount to be detected in our C_3 - C_6 analysis.

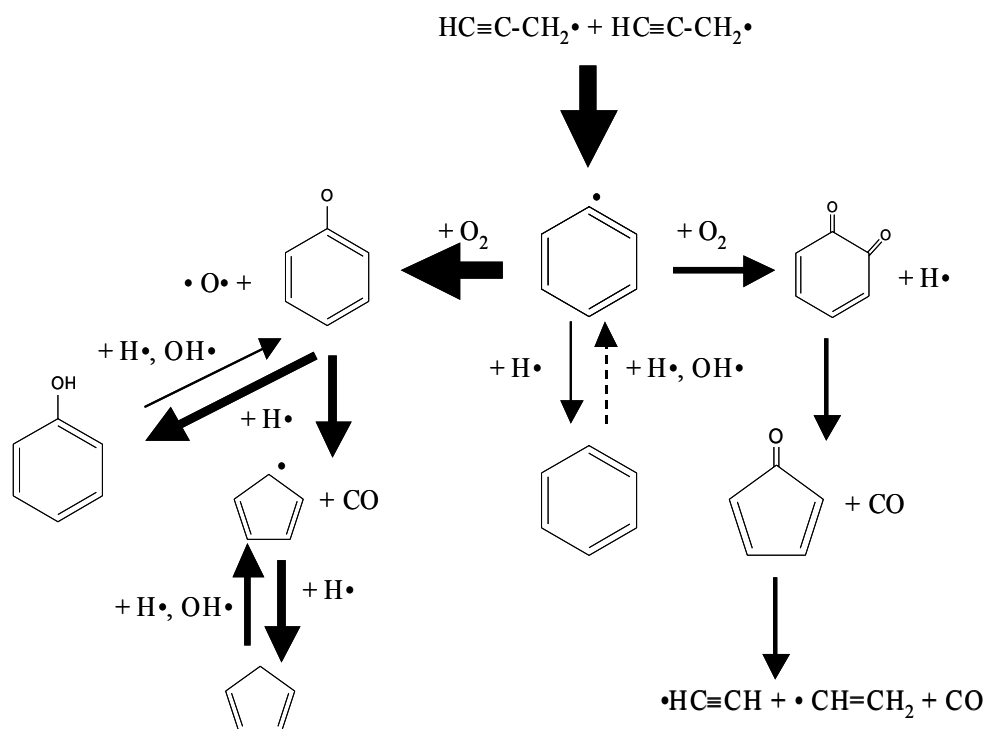


Figure III-9 : Flow rate analysis for the formation and consumption of phenyl radicals in the flame seeded with allene for a distance of 0.25 cm from the burner corresponding to a temperature of 1290 K, a conversion of 75% of the C_3 reactant and to the peak of benzene profile.

III.8 Conclusion

This paper presents new experimental results for a rich premixed laminar flame of methane seeded or not with allene and propyne, as well as some improvements made to the mechanism previously developed in our laboratory for the reactions of C_3 - C_4 unsaturated hydrocarbons. Profiles of temperature have been measured and profiles of stable species have been obtained for 17 products, including benzene and C_4 unsaturated compounds that are soot precursors. The presence of C_3 additives strongly promotes the formation of acetylene, which can be mainly attributed to the addition of hydrogen atoms to propyne. Many similarities exist between allene and propyne flames in both reactivity and products formation. Nevertheless, the formation of benzene is more important in the flame seeded by allene, that in that doped with propyne. This difference is connected to differences of rates of formation and consumption of propargyl radicals between both flame.

In line with this work, studies of flames doped with 1,3-butadiene and cyclopentene are in progress using the same methodology.

III.9 Acknowledgements

The authors thank J.F. Pauwels and P. Desgroux from the Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A-CNRS) of Villeneuve d'Asq and C. Vovelle and J.L. Delfau from the Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR-CNRS) of Orléans from their useful advices in the experimental part.

III.10 References

- ADUSEI G.Y., BLUE A.S., FONTIJN A.J. (1996)
The O(³P) Methylacetylene Reaction over Wide Temperature and Pressure Ranges
Phys. Chem., 100, 16921.
- ALEKSANDROV E.N., ARUTYUNOV V.S., KOZLOV S.N. (1980)
Study of the Reaction of Oxygen Atoms with Allene.
Kinet. Catal. 21, 1327.
- ALLARA D.L., SHAW R.J. (1980)
A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules.
Phys. Chem. Ref. Data., 9, 523.
- BARBÉ P., BATTIN-LECLERC F., CÔME G.M. (1995)
Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K.
J. Chim. Phys., 92, 1666.
- BAULCH D.L., COBOS C.J., COX R.A., FRANK P., HAYMAN G.D., JUST T., KERR J.A., MURRELLS T.P., PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W., WARNATZ J. (1994)
Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement I.
Combust. Flame 98, 59.
- BELMEKKI N., GLAUDE P.A., DA COSTA I., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2002)
Experimental and modelling study of the oxidation of 1-butyne, 2-butyne.
Int. J. Chem., 34, 172.
- BENSON S.W. (1976)
Thermochemical kinetics, 2nd ed. John Wiley, New York.
- BONNE U., GREWER T., WAGNER H.W. (1960)
Messungen in der reaktionszone von wasserstoff – sauerstoff - und methan - sauerstoff-flammen.
Zeit. Phys. Chem., 26, 93.
- BOODAGHIANS R.B., HALL I.W., TOBY F.S., WAYNE R.P. (1987)
Absolute determinations of the kinetics and temperature dependences of the reactions of OH with a series of alkynes
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 83, 2073.
- COLE J.A., BITTNER J.D., LONGWELL J.P., HOWARD J.B. (1984)
Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames.
Combust. Flame, 56, 51.

CURRAN H., SIMMIE J.M., DAGAUT P., VOISIN D., CATHONNET M. (1996)
The ignition and oxidation of allene and propyne: experiments and kinetic modeling.
Proc. Combust. Inst., 26, 613.

DA COSTA I., FOURNET R., BILLAUD F., BATTIN-LECLERC F. (2003)
Experimental and modeling study of the oxidation of benzene.
Int. J. Chem. Kinet., 35, 503.

DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1992)
A kinetic modeling study of propene oxidation in JSR and flame.
Combust. Sci. Tech., 83, 167.

DAVIS S.G., LAW C.K., WANG H. (1999)
Propene pyrolysis and oxidation kinetics in a flow reactor and laminar flames.
Combust. Flame, 119, 375.

DAVIS S.G., LAW C.K., WANG H. (1998)
An experimental and kinetic modeling of propyne oxidation.
Proc. Combust. Inst., 28, 305.

FARAVELLI T., GOLDANIGA A., ZAPPELLA L., RANZI E., DAGAUT P., CATHONNET M. (2000)
An Experimental and modelling study of propyne and allene oxidation.
Proc. Combust. Inst., 28, 2601.

FOURNET R., BAUGÉ J.C., BATTIN-LECLERC F. (1999)
Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene.
Int. J. Chem. Kin., 31, 361.

HEYBERGER B., BELMEKKI N., CONRAUD V., GLAUDE P.A., R. FOURNET, BATTIN-LECLERC F.. (2002)
Oxidation of small alkenes at high temperatures.
Int. J. Chem. Kinet., 34, 666.

HIDAKA Y., NAKAMURA T., MIYAUCHI A., SHIRAISHI T. AND KAWANO H. (1989)
Thermal decomposition of allene and propyne in shock waves.
Int. J. Chem. Kinet., 21, 643.

INGHAM T., WALKER R.W., WOOLFORD R.E. (1994)
Kinetic parameters for the initiation reaction $\text{RH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{R} + \text{HO}_2$
Proc. Combust. Inst., 25, 767.

KEE R.J., RUPLEY F.M., MILLER J.A. (1993)
Chemkin II. A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics.
Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B.

KENT J.H. (1970)

A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples.
Combust. Flame, 14, 279.

LAW M.E., CARRIÈRE T., WESTMORELAND P.R. (2005)

Allene addition to a fuel-lean ethylene flat flame.
Proc. Combust. Inst., 30, 1353.

LIU A., MULAC W.A., JONAH C.P. (1988)

Rate constants for the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with 1,3-butadiene and allene at 1 atm in argon and over the temperature range 305-1173 K.
J. Phys. Chem., 92, 131.

MARINOV N.M., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., CASTALDI M.J., SENKAN S.M. (1996)

Modelling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames.
Combust. Sci. Tech., 116-117, 211.

MILLER J.A., KLIPPENSTEIN S.J. (2003)

The Recombination of Propargyl Radicals and Other Reactions on a C₆H₆ Potential
J. Phys. Chem. A., 1007, 7783.

MILLER J.A., VOLPONI V., PAUWELS J.F. (1996)

The effect of allene addition on the structure of a rich C₂H₂/O₂/Ar flame.
Combust. Flame, 105, 451.

MILLER J.A., MELIUS C.F. (1992)

Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels.
Combust. Flame, 91, 21.

MULLER C., MICHEL V., SCACCHI G., CÔME G.M. (1995)

Thergas: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in gas phase.
J. Chim. Phys., 92, 1154.

PAUWELS J.F., VOLPONI J.V., MILLER J.A. (1995)

The oxidation of allene in a low pressure H₂/O₂/Ar-C₃H₄ flame
Combust. Sci. Tech., 110-11, 249.

RADHAKRISHNAN K., BURCAT A. (1987)

Kinetics of the ignition of fuels in artificial air mixtures II: Oxidation of propyne.
Combust. Sci. Tech., 64, 85.

RASMUSSEN C.L., SKJOTH-RASMOSSEN M.S., JENSEN A.D., GLARBORG P. (2005)
Propargyl recombination: estimation of the high temperature, low pressure rate constant from flame measurements.
Proc. Combust. Inst., 30, 1023.

STEIN S.E., WALKER J.A., SURYAN M.M., FAHR A. (1990)
A new pathway to benzene in flames.
Proc. Combust. Inst., 23, 85.

TROE J. (1974)
Fall-off curves of unimolecular reaction.
Ber. Buns. Phys. Chem., 78, 478.

TSANG W. (1973)
Comparisons between experimental and calculated rate constants for dissociation and combination reactions involving small polyatomic molecules.
Int. J. Chem. Kin., 5, 661.

TSANG W., HAMPSON R.F. (1986)
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 15, 1087.

TSANG W. (1991)
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 5: propene.
J. Phys. Chem. Ref. Data 20, 221.

WAGNER H.G., ZELLNER R. (1972)
Reactions of hydrogen atoms with unsaturated C₃ hydrocarbons.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 518.

WANG H., FRENKLACH M. (1997)
A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames.
Combust. Flame, 110, 173.

WARNATZ J. (1984)
Combustion Chemistry, Ed. W.C. Gardiner, Jr., Springer-Verlag, N.Y., 197, 1984.

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, 81.

Chapitre III – Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du méthane, de l'allene et du propyne en flamme laminaire de prémélange

WESTMORELAND P.R., DEAN A.M., HOWARD J.B., LONGWELL J.P. (1989)
Forming benzene in flames by chemically activated isomerization.
J. Phys. Chem., 93, 8171.

WU C.H., KERN R.D. (1987)
Shock-tube study of allene pyrolysis
J. Phys. Chem. 91, 6291.

III.11 Addendum

Afin d'apprécier la fiabilité des résultats expérimentaux, les bilans de matière en atome de carbone ont été calculés pour chacune des flammes expérimentales à partir des fractions molaires des produits présents dans le front de flamme et dans la zone des gaz brûlés. Ce bilan de matière en carbone traduit l'égalité qui doit théoriquement exister entre le flux d'atomes de carbone entrant $F_{C_{entrée}}$ et le flux d'atomes de carbone sortant $F_{C_{sortie}}$.

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

$$F_{C_{entrée}} = F_{CH_4} + 3 \times [F_{a-C_3H_4} + F_{p-C_3H_4} + F_{C_3H_6} + F_{C_3H_8}]$$

- Le flux d'atomes de carbone sortant, $F_{C_{sortie}}$, est égal à la somme des flux molaires de tous les produits identifiés pondérés par leurs nombres d'atomes de carbone respectifs, ce qui donne dans le cas de la flamme laminaire de prémélange de méthane/allène :

$$F_{C_{sortie}} = F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4} + 2 \times [F_{C_2H_2} + F_{C_2H_4} + F_{C_2H_6}] + 3 \times [F_{C_3H_6} + F_{C_3H_8} + F_{a-C_3H_4} + F_{p-C_3H_4}] + 4 \times [F_{C_4H_2} + F_{C_4H_4} + F_{1,3-C_4H_6} + F_{1,2-C_4H_6} + F_{1-C_4H_6} + F_{1-C_4H_8} + F_{Iso-C_4H_8}] + 6 \times F_{C_6H_6}$$

Cependant, nos analyses nous donnent uniquement accès aux fractions molaires et le flux molaire total varie en fonction de la hauteur au dessus du brûleur dans des proportions qui nous sont inconnues expérimentalement. Pour remédier à ce problème, il faudrait mesurer expérimentalement l'évolution de la fraction molaire d'argon avec suffisamment de précision compte tenu de la faible amplitude de la variation du flux molaire total. Nous avons donc choisi d'utiliser la variation de la fraction molaire d'argon obtenue par la simulation X_{Ar} . Le tableau propose une comparaison de deux bilans de matière réalisés pour chacune des trois flammes étudiées dans ce chapitre, méthane, méthane/allène, méthane/propyne. Ces bilans ont été effectués à partir des résultats obtenus expérimentalement.

Le tableau III-1 propose une comparaison de deux bilans de matière réalisés dans la zone de réaction, puis dans la zone des gaz brûlés, pour les trois flammes étudiées expérimentalement.

$[F_{\text{Csortie}}/X_{\text{Ar}}]/ [F_{\text{Centrée}}/X_{\text{Ar}}]_0$ présente le rapport entre le flux d’atomes de carbone sortant divisé par la fraction molaire de l’argon et le flux d’atomes de carbone entrant fractionné par la fraction molaire de l’argon à l’entrée.

Tableau III-1: Bilan de carbone pour les trois flammes étudiées

Mélange d’hydrocarbures	Conditions expérimentales	$[F_{\text{Csortie}}/X_{\text{Ar}}]/ [F_{\text{Centrée}}/X_{\text{Ar}}]_0$ (Zone de réaction)	$[F_{\text{Csortie}}/X_{\text{Ar}}]/ [F_{\text{Centrée}}/X_{\text{Ar}}]_0$ (Zone des gaz brûlés)
Méthane	6 .7 kPa, $\varphi=1,25$	1,03	1,08
Méthane/allène	6 .7 kPa, $\varphi=1,55$	1,01 (h= 0,32cm)	1.02 (h= 1,18cm)
Méthane/propyne	6 .7 kPa, $\varphi=1,55$	1,03 (h= 0,405cm)	1.11 (h= 1,18cm)

D’après le Tableau III-1, On constate que notre bilan de carbone boucle correctement, dans la zone de réaction ainsi que la zone des gaz brûlés. L’écart obtenu entre le flux à l’entrée et à la sortie est tout à fait dans l’incertitude de nos analyses par chromatographie en phase gazeuse. Il est important de noter, qu’on n’a pas pu faire le calcul de bilan pour l’hydrogène et l’oxygène à cause de l’absence de résultats sur la molécule d’eau qu’on n’a pas mesuré expérimentalement.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'OXYDATION DU 1,3-BUTADIENE EN FLAMME LAMINAIRE DE PREMELANGE

Chapitre IV

Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du 1,3-butadiène en flamme laminaire de prémélange.

Rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons part II:

1,3-butadiene.....	120
IV.1 Abstract	120
IV.2 Introduction	120
IV.3 Experimental Results	121
IV.4 Description of the proposed mechanism	130
IV.4.1 Reaction base for the oxidation of C ₃ -C ₄ unsaturated hydrocarbons	130
IV.4.2 Reactions related to 1,3-butadiene, C ₄ and C ₅ species.....	131
IV.5 Comparison between experimental and simulated results	139
IV.6 Discussion	141
IV.7 Conclusion.....	145
IV.8 References	147
IV.9 Addendum.....	152

Chapitre IV- Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du 1,3-butadiène en flamme laminaire de prémélange.

Dans la poursuite de nos investigations sur la formation des précurseurs de suies dans les flammes laminaires de méthane de prémélange, il convient maintenant d'étudier des molécules composées de quatre atomes de carbone, plus précisément le 1,3-butadiène.

Le flux gazeux contient 20,7% (volume) de méthane, 31,4% d'oxygène et 3,3% de 1,3-butadiène, correspondant à une richesse de 1,8 et un rapport C_4H_6/CH_4 de 16%. La flamme a été stabilisée sous une pression réduite de 6,7 kPa (50 Torr) et en utilisant l'argon comme gaz diluant. Par ailleurs, la vitesse du flux gazeux à la sortie du brûleur est égale à 36 cm/s à une température de 333 K. La température de la flamme varie entre 600 K à la surface du brûleur et 2150 K dans les gaz brûlés. Les espèces quantifiées présentent les produits usuels C_0-C_2 résultants de l'oxydation du méthane, ainsi que le 1,3-butadiène, le propyne, l'allène, le propène, le propane, le 1,2-butadiène, les butynes, le vinylacétylène, le diacétylène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le benzène et le toluène.

Afin de modéliser nos résultats expérimentaux des modifications ont été apportés à un mécanisme développé précédemment au laboratoire pour l'oxydation des espèces insaturées en C_3-C_4 .

Après une comparaison des résultats expérimentaux et des simulations qui montre un bon accord, nous avons réalisé une analyse de flux qui nous a permis de déduire que la formation du benzène est contrôlée par la voie en C_4 , alors que la voie en C_3 est dominante dans les flammes dopées par l'allène et le propyne. Dans ce cas, la source majeure de la formation du benzène est la réaction d'addition/cyclisation du radical vinyle sur le 1,3-butadiène qui produit du cyclohexadiène ; ce dernier réagit ensuite par déshydrogénation ou par métathèse avec les radicaux H ou OH, afin de former le radical cyclique C_6H_7 . Ces travaux ont fait l'objet d'une publication soumise dans le journal *Combustion and Flame* dont nous reproduisons ici le manuscrit soumis avec les figures et les tableaux insérés dans le texte et les références indexées par le nom du premier auteur et incluant le titre de l'article. Au-delà de cet article, un bilan massique est proposé en addendum.

Rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons part II: 1,3-butadiene

IV.1 Abstract

In line with the study presented in the part I of this paper, the structure of a laminar rich premixed methane flame doped with 1,3-butadiene has been investigated. The flame contains 20.7% (molar) of methane, 31.4% of oxygen and 3.3% of 1,3-butadiene, corresponding to an equivalence ratio of 1.8, and a ratio C_4H_6 / CH_4 of 16 %. The flame has been stabilized on a burner at a pressure of 6.7 kPa using argon as dilutant, with a gas velocity at the burner of 36 cm/s at 333 K. The temperature ranged from 600 K close to the burner up to 2150 K. Quantified species included usual methane C_0 - C_2 combustion products and 1,3-butadiene, but also propyne, allene, propene, propane, 1,2-butadiene, butynes, vinylacetylene, diacetylene, 1,3-pentadiene, 2-methyl-1,3-butadiene (isoprene), 1-pentene, 3-methyl-1-butene, benzene and toluene.

In order to model these new results, some improvements have been made to a mechanism previously developed in our laboratory for the reactions of C_3 - C_4 unsaturated hydrocarbons. The main reaction pathways of consumption of 1,3-butadiene and of formation of C_6 aromatic species have been derived from flow rate analyses. In this case, the C_4 route to benzene formation plays an important role in comparison to the C_3 pathway.

Keywords : Premixed laminar flame, methane, butadiene, modeling.

IV.2 Introduction

With respect for the demand for much lower particulates emission from engines, especially diesel engines, an in-dept understanding of the chemistry involved in the formation of soots and polyaromatic hydrocarbons (PAH) is absolutely necessary. The chemistry leading from small unsaturated hydrocarbons to soot precursors and PAH in combustion reactive mixtures has been the subject of many studies (Simmie *et al.*, 2003), but involves some parts which are still

uncertain. Different reaction pathways have been proposed for the formation and the oxidation of the first aromatic compounds, involving the reactions of C₂ (acetylene), C₃ or C₄ unsaturated species (Cole *et al.*, 1984, Westmoreland *et al.*, 1989, Miller *et al.*, 1992, Marinov *et al.*, 1996, Wang *et al.*, 1997). In a first part of this paper (Gueniche *et al.*, 2006), we have investigated the reactions of allene and propyne, as they are precursors of propargyl radicals, which have an important role in benzene formation. In line with this work, it is interesting to study the reactions of 1,3-butadiene, which is a source of C₄ radicals.

The oxidation of 1,3-butadiene has been already experimentally studied in several conditions: a shock tube (Fournet *et al.*, 1999), flow reactors (Bresinsky *et al.*, 1984 and Skjøth-Rasmussen *et al.*, 2002), a jet-stirred reactor (Dagaut *et al.*, 1998), diffusion flames (Olten *et al.*, 2001 and Granata *et al.*, 2002), a non-premixed co-flow flame (McEnally *et al.*, 2002), and a premixed flame (Cole *et al.*, 1984). The work in a laminar premixed near-sooting flame was performed with 1,3-butadiene as only fuel. While the influence of the addition of 1,3-butadiene on the oxidation of methane in a flow reactor has been studied by Skjøth-Rasmussen *et al.*, (2002), no similar investigation in a flame has been published. Several models have also been published to reproduce some of these experimental data (Fournet *et al.*, 1999, Olten *et al.*, 2001, Lindstedt *et al.*, 1996 and Laskin *et al.*, 2000).

Using the same methodology and similar experimental conditions as in part I, the purpose of the present paper is to experimentally investigate the structure of a premixed laminar methane flames containing 1,3-butadiene. That will allow comparisons with the structures of the pure methane flame and the flames doped by allene and propyne containing the same mole fractions of methane and oxygen, which has been presented in part I (Gueniche *et al.*, 2006). These results have been used to improve the mechanism previously developed in our laboratory for the reactions of 1,3-butadiene and related species (Fournet *et al.*, 1999 and Belmekki *et al.*, 2002).

IV.3 Experimental Results

In line with our previous study (Gueniche *et al.*, 2006), a laminar premixed flat flame has been stabilized on the burner at 6.7 kPa with a gas flow rate of 3.32 l/min corresponding to a gas

velocity at the burner of 36 cm/s at 333 K and mixtures containing 42.8% of argon, 20.7% of methane, 33.1% of oxygen and 3.3% of 1,3-butadiene corresponding to an equivalence ratio of 1.8. The same apparatus, the same method to measure temperature, and the same analytical techniques as what is extensively described in the part I of this paper (Gueniche *et al.*, 2006) have been used and they are not presented here again. While species containing 3 or less atoms or carbons were the same as in the case of flames doped by allene or propyne (Gueniche *et al.*, 2006), differences were encountered for heavier hydrocarbons which were analysed on a Haysep packed column by FID and nitrogen as gas carrier gas. The identification of these compounds was performed using GC/MS and by comparison of retention times when injecting the product alone in gas phase.

Figure IV-1 presents a typical chromatogram of C₁-C₆ compounds obtained for the flame doped with 1,3-butadiene. The observed C₄ compounds were 1,3-butadiene (1,3-C₄H₆), which was the reactant and the peak of which was so large that it masked those of iso-butene or 1-butene which had been previously observed, 1,2-butadiene (1,2-C₄H₆), vinylacetylene (C₄H₄), diacetylene (C₄H₂) and butynes (1-C₄H₆ and 2-C₄H₆). The separation between the peaks of diacetylene, vinylacetylene and butynes is acceptable, but the peaks of 1-butyne and 2-butyne cannot be distinguished. Four C₅ species were also identified by GC-MS: 2-methyl-1,3-butadiene (isoprene, iC₅H₈), 3-methyl-1-butene (iC₅H₁₀), 1,3-pentadiene (1,3-C₅H₈) and 1-pentene (1-C₅H₁₀). The peaks of the two linear C₅ species cannot be distinguished. Two aromatic compounds are quantified, benzene (C₆H₆) and toluene (C₇H₈). Diacetylene, C₅-species and toluene were not detected in the flames doped by allene or propyne (Gueniche *et al.*, 2006).

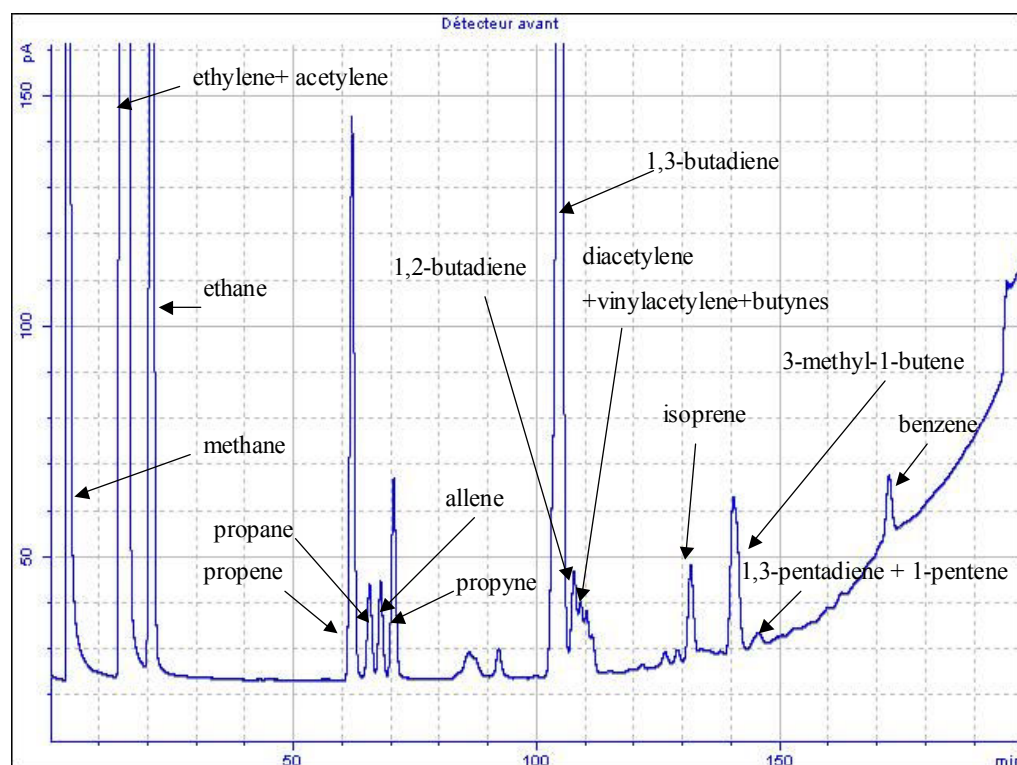


Figure IV-1: Typical chromatogram of C₁-C₆ compounds obtained at a distance of 0.38 cm from the burner (oven temperature program: 313 K during 22 min, then a rise of 1 K/min until 523 K).

Water and small oxygenated compounds, such as acetaldehyde, formaldehyde, acrolein, were detected by GC-MS but not quantitatively analysed.

1,3-butadiene (99.5% pure) and methane (99.95 % pure) were supplied by Alphagaz - L'Air Liquide. Oxygen (99.5% pure) and argon (99.995% pure) were supplied by Messer. Chromatographic analysis showed that 1,3-butadiene contained also allene (0.05%), propyne (0.05%), propene (0.2%) and 1,2-butadiene (0.05%).

Figure IV-2 displays the experimental temperature profiles obtained with and without the probe showing as previously that the presence of the probe induced a thermal perturbation involving a lower temperature. Without the probe, the lowest temperatures measured the closest to the burner were around 600 K. The highest temperatures were reached between 0.7 and 0.9 cm above the burner and were around 2150 K, i.e. around 200 K higher than in our previous flames

(the maximum temperature was around 1850 K in the pure methane flame and around 1880 K in the flames doped by C₃ compounds). The temperature decreased thereafter because of the heat losses.

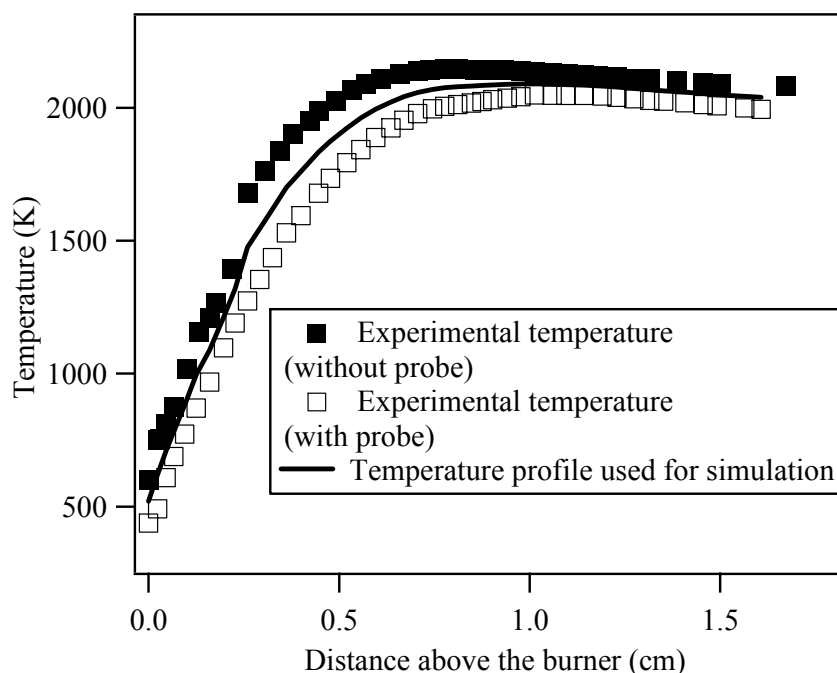


Figure IV-2 : Temperature profiles in the three flames: experimental measurements performed without and with the sampling probe and profile used for simulation

Figure IV-3 and Figure IV-4 present the profiles of the C₀-C₂ species involved in the combustion of methane vs. the height above the burner. In the flame doped with 1,3-butadiene, the consumption of methane (Figure IV-3 a) and oxygen (Figure IV-3 b) and the position of the maximum concentrations of for carbon monoxide (Figure IV-3 c) and C₂ compounds (Figure IV-4 b, c, d) occur further from the burner than in the flames containing propyne and allene (Gueniche *et al.*, 2006) and still more further compared to the pure methane flame. The profile of carbon dioxide (Figure IV-3 d) shows a marked inflexion point as in the propyne and allene flame.

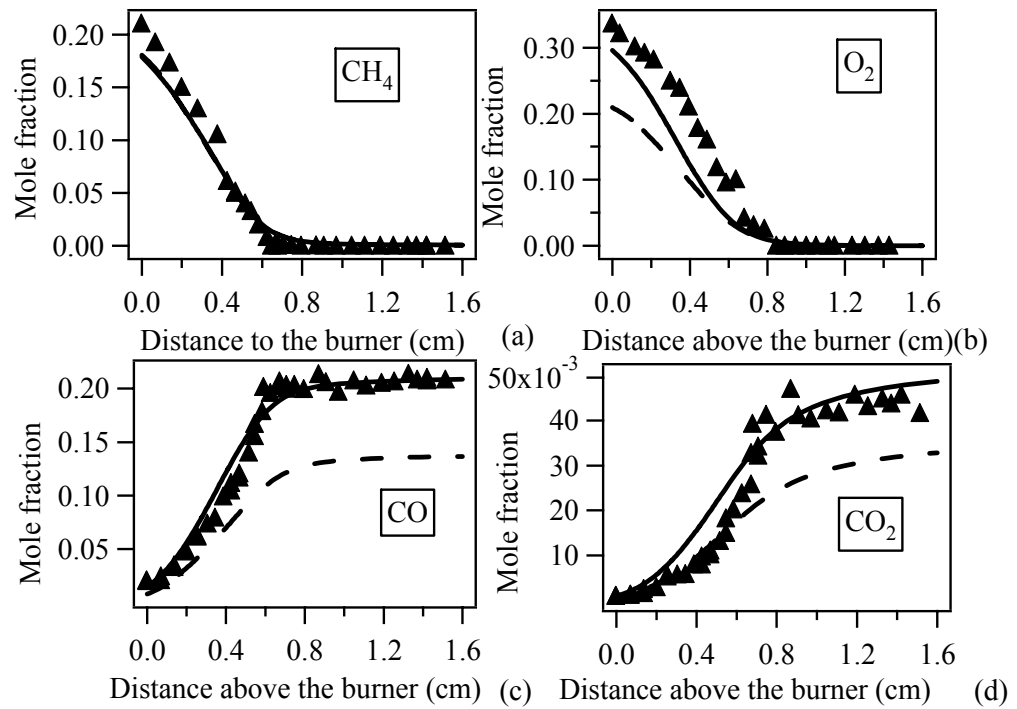


Figure IV-3 : Profiles of the mole fractions of oxygen and C₁ species. Points are experiments and lines simulations. Full lines correspond to the flame seeded with 1,3-butadiene and broken lines to a simulated flame of pure methane at $\Phi=1.8$ (see text), but cannot be seen in Figure IV-3 a.

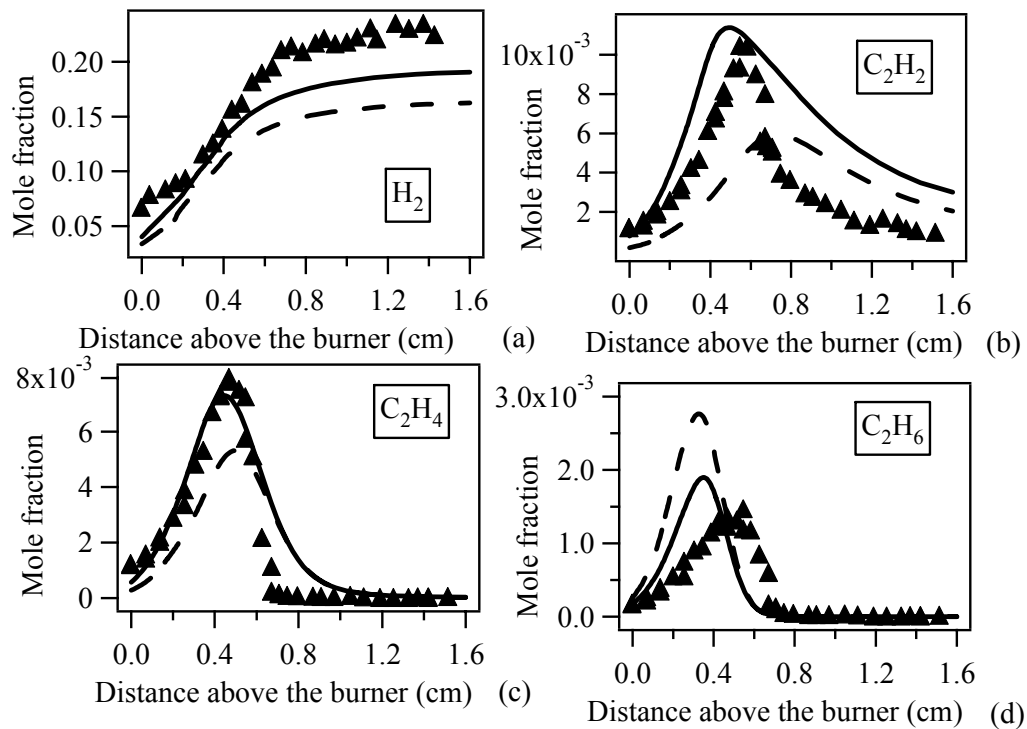


Figure IV-4 : Profiles of the mole fractions of hydrogen and C_2 species. Points are experiments and lines simulations. Full lines correspond to the flame seeded with 1,3-butadiene and the broken lines to a simulated flame of pure methane at $\Phi=1.8$ (see text).

As in the reference pure methane flame and in the flames doped with allene and propyne (Gueniche *et al.*, 2006), ethane (Figure IV-4 d) is experimentally produced promptly and reaches its maximum concentration close to the burner, around 0.4 cm (≈ 0.2 cm in the pure methane flame, ≈ 0.3 cm in the C_3 doped flames). The profile of ethylene (Figure IV-4 c) peaks around 0.5 cm (≈ 0.3 cm in the pure methane flame, ≈ 0.4 cm in the C_3 doped flames), that of acetylene (Figure IV-4 b) around 0.6 cm (≈ 0.35 cm in the pure methane flame, ≈ 0.5 cm in the C_3 doped flames) and that of carbon monoxide around 0.7 cm (≈ 0.45 cm in the pure methane flame, ≈ 0.6 cm in the C_3 doped flames). While the maximum value reached by the mole fraction of ethane is not much affected by the addition of 1,3-butadiene, those of ethylene (0.007 compared to 0.002 in the pure methane flame) and acetylene (0.01 compared to 0.001) are strongly increased.

Figure IV-5 presents the profiles of the observed C₃ products, which all peak around 0.4 cm above the burner. While the formation of propane (Figure IV-5 d) is close to that observed in the pure methane flame, the formation of allene (Figure IV-5a), propyne (Figure IV-5 b) and propene (Figure IV-5 c) are much increased by the presence of the additive. The formation of propene is higher than in the C₃ doped flames. This figure presents also the profiles of benzene (Figure IV-5 e) and toluene (Figure IV-5 f), which peak at the same location, around 0.5 cm above the burner. The maximum value reached by the mole fraction of benzene is around twice that measured in the flame doped with allene.

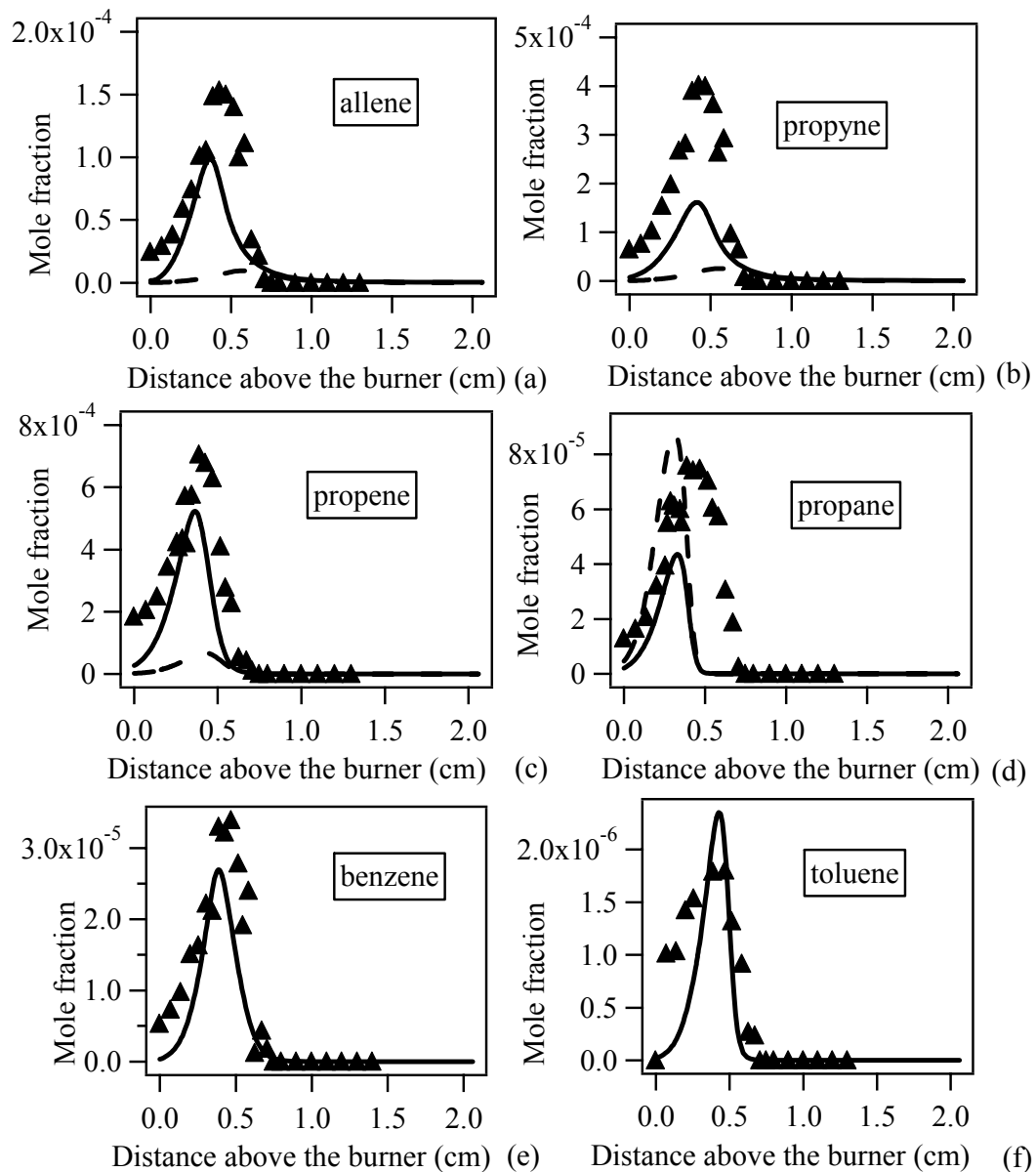


Figure IV-5 : Profiles of the mole fractions C₃ species and aromatic compounds. Points are experiments and lines simulations. Full lines correspond to the flame seeded with 1,3-butadiene and the broken lines to a simulated flame of pure methane at $\Phi=1.8$ (see text).

Figure IV-6 and Figure IV-7 present the profiles of C₄ and C₅ species, respectively. As methane, 1,3-butadiene is consumed in the first stage of the flame, but the total consumption of the C₄ reactant occurs closer to the burner, at 0.5 cm height, while some methane remains up to 0.7 cm. Vinylacetylene (Figure IV-6 d) is produced promptly and reaches its maximum concentration close to the burner, around 0.2 cm. The profiles of 1,2-butadiene (Figure IV-6 b)

and of 3-methyl-1-pentene (Figure IV-7 b) peaks around 0.3 cm, those of butynes (Figure IV-6 c) and isoprene (Figure IV-6 a) around 0.35 cm, those of diacetylene (Figure IV-6 e) and linear C₅ (Figure IV-7 c) species around 0.4 cm. The maximum values reached by the mole fractions of branched C₅ compounds are much higher than that of the linear ones.

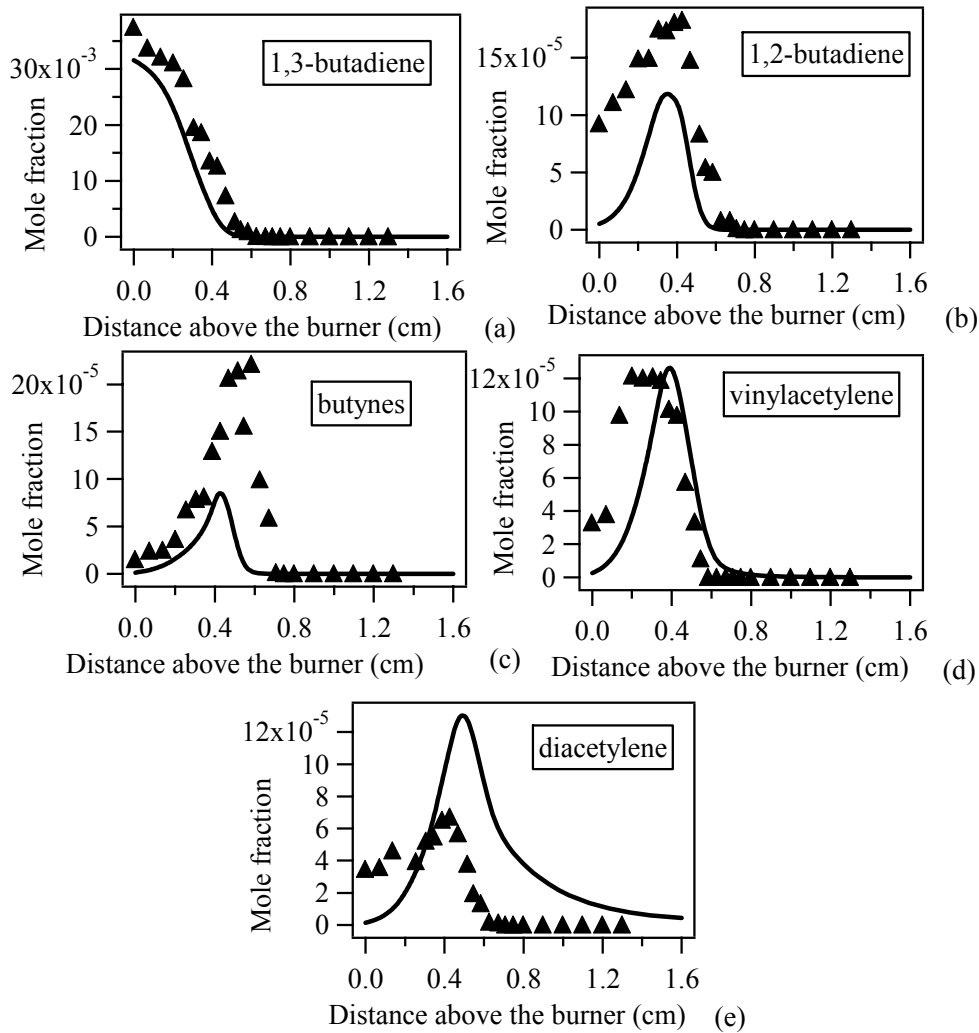


Figure IV-6 : Profiles of the mole fractions C₄ species. Points are experiments and lines simulations.

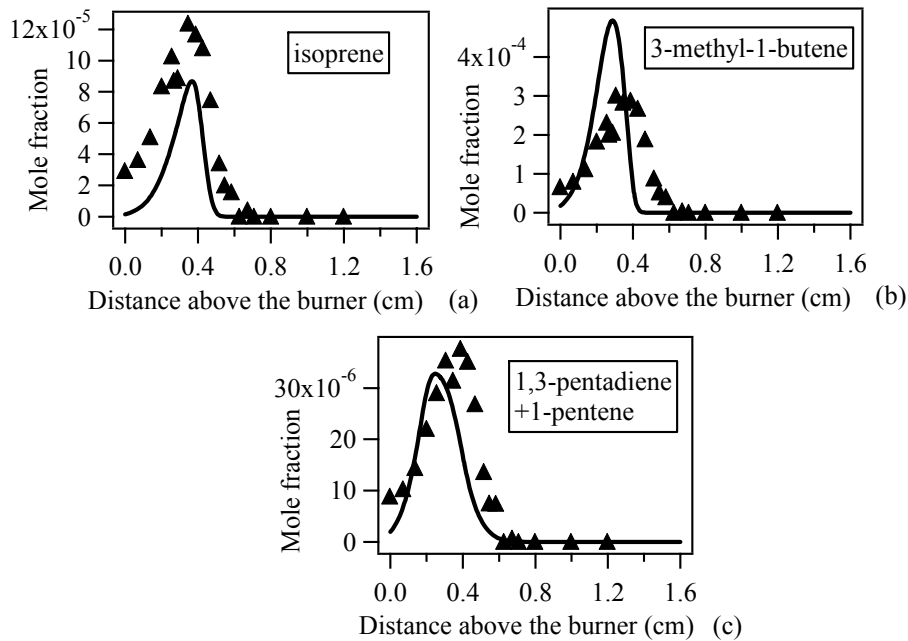


Figure IV-7 : Profiles of the mole fractions C₅ species. Points are experiments and lines simulations.

IV.4 Description of the proposed mechanism

This mechanism is an improvement of our previous mechanism that was built to model the oxidation of C₃-C₄ unsaturated hydrocarbons (Gueniche *et al.*, 2006, Fournet *et al.*, 1999 and Belmekki *et al.*, 2002) to better take into account the reactions of allene, propyne and propargyl radicals.

IV.4.1 Reaction base for the oxidation of C₃-C₄ unsaturated hydrocarbons

This C₃-C₄ reaction base was built from a review of the recent literature and is an extension of our previous C₀-C₂ reaction base (Barbé *et al.*, 1995). This C₀-C₂ reaction base includes all the unimolecular or bimolecular reactions involving radicals or molecules including carbon, hydrogen and oxygen atoms and containing less than three carbon atoms. The kinetic data used in this base were taken from the literature and are mainly those proposed by Baulch *et*

al., (1994) and Tsang *et al.*, (1986). The C₀-C₂ reaction base was first presented by Barbé *et al.*, (1995) and has been up-dated (Fournet *et al.*, 1999).

The C₃-C₄ reaction base includes reactions involving C₃H₂ (CH≡CCH••), C₃H₃ (CH≡CCH₂•), C₃H₄ (allene and propyne), C₃H₅ (3 isomers (aC₃H₅: •CH₂CH=CH₂, sC₃H₅: CH₃CH=CH•, tC₃H₅: CH₃C•=CH₂)), C₃H₆, C₄H₂, C₄H₃ (2 isomers (nC₄H₃: •CH=CHC≡CH, iC₄H₃: CH₂=C•-C≡CH)), C₄H₄, C₄H₅ (5 isomers (nC₄H₅: •CH=CHCH=CH₂, iC₄H₅: CH₂=CHC•=CH₂, C₄H₅-1s: CH₃CH•-C≡CH, C₄H₅-1p : CH₂•CH₂C≡CH, C₄H₅-2: CH₂•C≡CCH₃)), C₄H₆ (1,3-butadiene, 1,2-butadiene, methyl-cyclopropene, 1-butyne and 2-butyne), as well as the formation of benzene. Pressure-dependent rate constants follow the formalism proposed by Troe (1974) and efficiency coefficients have been included. This reaction base was built in order to model experimental results obtained in a jet-stirred reactor for methane and ethane (Barbé *et al.*, 1995), profiles in laminar flames of methane, acetylene and 1,3-butadiene (Fournet *et al.*, 1999) and shock tube auto-ignition delays for acetylene, propyne, allene, 1,3-butadiene (Fournet *et al.*, 1999), 1-butyne and 2-butyne (Belmekki *et al.*, 2002). An improved version has recently been used to model structure of laminar premixed flames of methane doped with allene and propyne (Gueniche *et al.*, 2006).

Thermochemical data are estimated by the software THERGAS developed in our laboratory (Muller *et al.*, 1995), which is based on the additivity methods proposed by Benson (1976).

IV.4.2 Reactions related to 1,3-butadiene, C₄ and C₅ species

The sub-mechanism, described below and displayed in Table I, is included in a mechanism which also contains the two reactions bases described above and which can be used to run simulations using CHEMKIN II (Kee *et al.*, 1993). In order to correctly model the consumption of benzene and toluene, our recent primary and secondary mechanisms for the oxidation of these species (Da Costa *et al.*, 2003 and Bounaceur *et al.*, 2005) have also been added.

Table IV-1: Reactions of 1,3-Butadiene and of derived linear unsaturated C₄ and C₅ species

The rate constants are given ($k=A T^n \exp(-E_a/RT)$) in cc, mol, s, kcal units. Reference numbers are given in brackets when they appear for the first time. The reactions in bold have been added or involve a modified rate constant compared to our last mechanism (Gueniche et al., 2006 and Fournet et al., 1999).

Reactions	A	n	E _a	References	No
Reactions of C₄H₂ (CH≡CC≡CH, diacetylene)					
C ₂ H+C ₂ H = C ₄ H ₂	1.8x10 ¹³	0.0	0.0	Tsang 86	(1)
2C ₂ H ₂ = C ₄ H ₂ +H ₂	1.5x10 ¹³	0.0	42.7	Leung 95	(2)
C ₂ H ₂ +C ₂ H => C ₄ H ₂ +R ₁ H	9.0x10 ¹³	0.0	0.0	Baulch 94	(3)
C ₄ H ₂ +O = C ₃ H ₂ +CO	2.7x10 ¹³	0.0	1.72	Warnatz 84	(4)
C ₄ H ₂ +OH = CHO+C ₃ H ₂	6.7x10 ¹²	0.0	-0.4	Perry 84	(5)
C₄H₂+O₂ = HCCO+HCCO	9.6x10¹²	0.0	31.1	Hidaka02	(6)
C ₄ H ₂ +C ₂ H => C ₆ H ₂ +H	4.0x10 ¹³	0.0	0.0	Colket 86	(7)
C ₆ H ₂ +H => C ₄ H ₂ +C ₂ H	9.3x10 ¹⁴	0.0	15.1	Colket 86	(-7)
Reactions of nC₄H₃ (CH≡CCH=CH•)					
nC ₄ H ₃ = C ₄ H ₂ +H (high pressure limit)	1.0x10 ¹⁴	0.0	36.0	Miller 92	(8)
(low pressure limit)	1.0x10 ¹⁴	0.0	30.0		
(Troë's coefficients)	/1.0 1.0		1.0x10 ⁸ /		
C ₃ H ₃ +CH = nC ₄ H ₃ +H	7.0x10 ¹³	0.0	0.0	Miller 92	(9)
nC₄H₃+H = iC₄H₃+H	2.4x10¹¹	0.79	2.41	Wang97	(10)
nC₄H₃+H = C₄H₂+H₂	6.0x10¹²	0.0	0.0	Estimated^a	(11)
2C ₂ H ₂ = nC ₄ H ₃ +H	1.0x10 ¹²	0.0	64.1	Leung 95	(12)
C ₂ H+C ₂ H ₃ = nC ₄ H ₃ +H	1.8x10 ¹³	0.0	0.0	Tsang 86	(13)
nC₄H₃+OH = C₄H₂+H₂O	1.5x10¹³	0.0	0.0	Estimated^a	(14)
nC ₄ H ₃ +C ₂ H ₂ = C ₆ H ₄ +H	1.64x10 ⁹	0.73	12.2	Westmoreland 89	(15)
nC ₄ H ₃ +C ₂ H ₂ = IC ₆ H ₄ +H	29.6	3.33	9.6	Westmoreland 89	(16)
nC ₄ H ₃ +C ₂ H ₂ = IC ₆ H ₅	1.73x10 ¹¹	-0.41	4.0	Westmoreland 89	(17)
nC ₄ H ₃ +C ₂ H ₂ = C ₆ H ₅	3.33x10 ²⁴	-3.89	9.2	Westmoreland 89	(18)
Reactions of iC₄H₃ (CH≡C•C=CH₂↔•CH=C=C=CH₂, resonance stabilized radicals)					
iC ₄ H ₃ = nC ₄ H ₃	1.5x10 ¹³	0.0	67.8	Leung 95	(19)
iC ₄ H ₃ = C ₄ H ₂ +H (high pressure limit)	1.0x10 ¹⁴	0.0	55.0	Miller 92	(20)
(low pressure limit)	2.0x10 ¹⁵	0.0	48.0/		
(Troë's coefficients)	/1.0 1.0		1.0x10 ⁸ /		
C ₃ H ₂ + ³ CH ₂ = iC ₄ H ₃ +H	1.2x10 ¹⁴	0.0	0.8	Fournet99	(21)
iC₄H₃+H= 2C₂H₂	2.4x10¹⁹	-1.6	2.8	Wang97	(22)
C ₃ H ₃ +CH = iC ₄ H ₃ +H	7.0x10 ¹³	0.0	0.0	Miller 92	(23)
iC₄H₃+H = C₄H₂+H₂	1.2x10¹³	0.0	0.0	Estimated^b	(24)
iC ₄ H ₃ +O = CH ₂ CO+C ₂ H	2.0x10 ¹³	0.0	0.0	Miller 92	(25)
iC₄H₃+OH = C₄H₂+H₂O	3.0x10¹³	0.0	0.0	Estimated^b	(26)
iC ₄ H ₃ +O ₂ = CH ₂ CO+CHCO	1.0x10 ¹²	0.0	0.0	Miller 92	(27)
iC₄H₃+C₂H₃ = 2C₃H₃	4.0x10¹²	0.0	0.0	Miller 92	(28)
iC₄H₃+C₂H₃ = IC₆H₅+H	6.0x10¹²	0.0	0.0	Miller 92	(29)
Reactions of C₄H₄ (CH≡CCH=CH₂, vinylacetylene)					
C ₃ H ₃ + ³ CH ₂ = C ₄ H ₄ +H	4.0x10 ¹³	0.0	0.0	Miller 92	(30)
C ₂ H ₃ +C ₂ H ₂ => C ₄ H ₄ +H	2.0x10 ¹³	0.0	25.1	Douté 95	(31)
C ₄ H ₄ +H = C ₂ H ₃ +C ₂ H ₂	2.0x10 ¹³	0.0	12.4	Douté 95	(32)
C ₂ H ₄ +C ₂ H => C ₄ H ₄ +H	1.2x10 ¹³	0.0	0.0	Tsang 86	(33)

C4H4+H = nC4H3+H2	2.0x10⁷	2.0	15.5	Miller 92	(34)
C4H4+H = iC4H3+H2	3.0x10⁷	2.0	5.0	Miller 92	(35)
C2H+C4H4 => C2H2+iC4H3	4.0x10 ¹³	0.0	0.0	Colket 86	(36)
C2H2+iC4H3 => C2H+C4H4	3.0x10 ¹³	0.0	27.9	Colket 86	(37)
C2H3+C4H4 => C2H4+nC4H3	5.0x10 ¹¹	0.0	16.3	Colket 86	(38)
nC4H3+C2H4 => C2H3+C4H4	3.5 x10 ¹¹	0.0	13.4	Colket 86	(39)
C2H3+C4H4 => C2H4+iC4H3	5.0 x10 ¹¹	0.0	16.3	Colket 86	(40)
iC4H3+C2H4 => C2H3+C4H4	1.3 x10 ¹¹	0.0	24.1	Colket 86	(41)
C4H4+C2H2=C6H5+R1H	1.0x10⁹	0.0	3.02	Benson92	(42)
C4H4+C2H3 = C6H6#+H	1.9 x10 ¹²	0.0	2.5E3	Lindstedt 96	(43)
C4H4+O = aC3H4+CO	3.0x10 ¹³	0.0	1.8	Leung 95	(44)
C4H4+OH = nC4H3+H2O	7.5x10 ⁶	2.0	5.0	Miller 92	(45)
C4H4+OH = iC4H3+H2O	1.0x10 ⁷¹	2.0	2.0	Miller 92	(46)
aC3H4+aC3H4 = C2H4+C4H4	1.0x10 ¹⁵	0.0	48.0	Hidaka 89	(47)

Reactions of nC4H5 (CH2=CHCH=CH•)

nC4H5= H+C4H4 (high pressure limit)	1.0x10 ¹⁴	0.0	37.0	Miller 92	(48)
(low pressure limit)	1.0x10 ¹⁴	0.0	30.0		
nC4H5+H = C4H4+H2	1.5x10 ¹³	0.0	0.0	Wang 97	(49)
nC4H5+H = iC4H5+H	1.0x10 ¹⁴	0.0	0.0	Miller 92	(50)
nC4H5+CH3 = C5H8	1.0x10¹³	0.0	0.0	Estimated^c	(51)
nC4H5 = C2H2+C2H3	1.0x10 ¹⁴	0.0	43.9	Hidaka 96	(52)
nC4H5+C2H2 = IC6H6+H	1.17x10 ⁻¹⁵	7.84	2.0	Westmoreland 89	(53)
nC4H5+C2H2 = C6H6#+H	1.90x10 ⁷	1.47	4.2	Westmoreland 89	(54)
nC4H5+C2H2 = IC6H7	8.74x10 ¹²	-1.27	3.6	Westmoreland 89	(55)
nC4H5+C2H2 = C6H7#	1.96x10 ¹⁹	-3.35	5.2	Westmoreland 89	(56)
nC4H5+C2H3 = IC6H7+H	8.28x10 ⁻²⁸	11.89	5.0	Westmoreland 89	(57)
nC4H5+C2H3 = IC6H8	2.90x10 ¹⁵	-0.78	1.0	Westmoreland 89	(58)
nC4H5+C2H3 = C6H8#	5.50x10 ¹⁵	-1.67	1.5	Westmoreland 89	(59)
nC4H5+C2H3 = C6H6#+H2	2.80x10 ⁻⁷	5.63	-1.9	Westmoreland 89	(60)
nC4H5+OH = C4H4+H2O	2.5x10 ¹²	0.0	0.0	Wang 97	(61)
nC4H5+O2 = C2H3CHO+CHO	4.5x10¹⁶	-1.39	1.0	Estimated^b	(62)
nC4H5+O2 = C4H4+HO2	4.5x10⁶	1.61	-0.4	Estimated^b	(63)

Reactions of iC4H5 (CH2=CH•C=CH2 ↔ CH2CH=C=CH2, resonance stabilized radicals)

iC4H5 = nC4H5	1.5x10 ¹³	0.0	67.8	Leung 95	(64)
iC4H5= H+C4H4 (high pressure limit)	1.0x10 ¹⁴	0.0	50.0	Miller 92	(65)
(low pressure limit)	2.0x10 ¹⁵	0.0	42.0		
iC4H5+H = C4H4+H2	3.0x10 ¹³	0.0	0.0	Wang 97	(66)
2C2H3 = iC4H5+H	1.5x10 ³⁰	-4.95	13.7	Wang 97	(67)
iC4H5+CH3 = iC5H8	1.0x10¹³	0.0	0.0	Estimated^c	(68)
iC4H5+OH = C4H4+H2O	5.5x10 ¹²	0.0	0.0	Wang 97	(69)
iC4H5+O2 = CH2CHCO+HCHO	4.5x10¹⁶	-1.39	1.0	Estimated^b	(70)
iC4H5+O2 = C4H4+HO2	4.5x10⁶	1.61	-0.4	Estimated^b	(71)

Reactions of 1,3-C4H6 (CH2=CHCH=CH2, 1,3-butadiene)

C2H3+C2H3 = 1,3-C4H6	9.8x10 ¹⁴	-0.5	0.0	Hidaka 96	(72)
1,3-C4H6 = C4H4+H2	2.5x10 ¹⁵	0.0	94.7	Hidaka 96	(73)
1,3-C4H6 = iC4H5+H	1.4x10 ¹⁵	0.0	98.0	Hidaka 96	(74)
C2H4+C2H3 = 1,3-C4H6+H	5.0x10 ¹¹	0.0	7.3	Tsang 86	(75)
1,3-C4H6+H = nC4H5+H2	1.3x10 ⁶	2.53	12.2	Wang 97	(76)
1,3-C4H6+H = iC4H5+H2	6.6x10 ⁵	2.53	9.2	Wang 97	(77)
1,3-C4H6+H = 1C4H7-1	2.6x10¹³	0.0	3.2	Estimated^d	(78)
1,3-C4H6+H = 1C4H7Y	2.6x10¹³	0.0	1.6	Estimated^d	(79)
1,3-C4H6+CH3 = nC4H5+CH4	7.0x10 ¹³	0.0	18.5	Wu 87	(80)
1,3-C4H6+CH3 = iC4H5+CH4	7.0x10 ¹³	0.0	15.5	Fournet99	(81)

1,3-C4H6+CH3 = C5H9Y	6.3x10¹⁰	0.0	7.5	Perrin88	(82)
1,3-C4H6+CH3 = iC5H9	1.8x10¹¹	0.0	8.0	Estimated^d	(83)
1,3-C4H6+C2H3 = nC4H5+C2H4	5.0x10 ¹⁴	0.0	22.8	Hidaka 96	(84)
1,3-C4H6+C2H3 = iC4H5+C2H4	5.0x10 ¹⁴	0.0	19.8	Fournet99	(85)
1,3-C4H6+C2H2 = C6H8#	2.3x10 ¹²	0.0	35.0	Westmoreland 89	(86)
1,3-C4H6+C2H3 = C6H8#+H	2.28x10 ¹²	-0.24	9.9	Westmoreland 89	(87)
1,3-C4H6+C2H3 = IC6H8+H	1.0x10 ¹⁰	1.05	14.0	Westmoreland 89	(88)
1,3-C4H6+C2H3 = IC6H9	5.48x10 ²⁸	-5.31	9.3	Westmoreland 89	(89)
1,3-C4H6+C2H3 = C6H9#	1.64x10 ²⁹	-6.12	9.6	Westmoreland 89	(90)
1,3-C4H6+C2H4 = C6H10#	2.3x10 ¹⁰	0.0	27.0	Westmoreland 89	(91)
1,3-C4H6+O = aC3H5+H+CO	6.0x10 ⁸	1.45	0.9	Fournet99	(92)
1,3-C4H6+OH = nC4H5+H2O	6.2x10 ⁶	2.0	3.4	Wang 97	(91)
1,3-C4H6+OH = iC4H5+H2O	3.1x10 ⁶	2.0	0.4	Wang 97	(94)
1,3-C4H6+OH = aC3H5+HCHO	2.8x10 ¹²	0.0	-0.9	Lindstedt 96	(95)
1,3-C4H6+OH = CH3CHO+C2H3	5.6x10 ¹²	0.0	-0.9	Lindstedt 96	(96)
1,3-C4H6+O2 = iC4H5+HO2	4.0x10 ¹³	0.0	57.9	Leung 95	(97)
1,3-C4H6+C3H3 = nC4H5+aC3H4	1.0x10 ¹³	0.0	22.5	Hidaka 96	(98)
1,3-C4H6+C3H3 = iC4H5+aC3H4	1.0x10 ¹³	0.0	19.5	Fournet99	(99)
Reactions of 1,2-C4H6 (CH2=C=CHCH3, 1,2-butadiene)					
1,2-C4H6 = 1,3-C4H6	3.0x10 ¹³	0.0	65.0	Hidaka 96	(100)
1,2-C4H6 = C3H3+CH3	7.3x10¹⁴	0.0	75.4	Estimated^e	(101)
1,2-C4H6 = iC4H5+H	4.2x10 ¹⁵	0.0	92.6	Leung 95	(102)
1,2-C4H6+H = C2H3+C2H4	4.0x10 ¹¹	0.0	0.0	Leung 95	(103)
1,2-C4H6+H = 2C4H7	1.3x10¹³	0.0	1.6	Estimated^d	(104)
1,2-C4H6+H = 1C4H7Y	1.2x10¹¹	0.69	3.0	Estimated^e	(105)
1,2-C4H6+H = 1C4H7T	1.3x10¹³	0.0	3.2	Estimated^d	(106)
1,2-C4H6+H = iC4H5+H2	1.7x10 ⁵	2.5	2.5	Fournet99	(107)
1,2-C4H6+CH3 = iC4H5+CH4	2.2	3.5	5.7	Fournet99	(108)
1,2-C4H6+C2H5 = iC4H5+C2H6	2.2	3.5	6.6	Fournet99	(109)
1,2-C4H6+O = iC4H5+OH	1.7x10 ¹¹	0.7	5.9	Fournet99	(110)
1,2-C4H6+OH = iC4H5+H2O	3.1x10 ⁶	2.0	-0.3	Fournet99	(111)
1,2-C4H6+HO2 = iC4H5+H2O2	9.6x10 ³	2.6	13.9	Fournet99	(112)
Reactions of 1C4H7-1 (CH2=CH-CH2-CH2•)					
1C4H7-1 = 1C4H7Y	3.3x10⁹	1.0	39.1	Estimated^f	(113)
1C4H7-1 = 1C4H7V	3.3x10⁹	1.0	20.7	Estimated^f	(114)
1C4H7-1 = C2H4+C2H3	2.0x10¹³	0.0	35.5	Estimated^g	(115)
1C4H7-1+H=C4H8	2.0x10¹³	0.0	0.0	Estimated^d	(116)
1C4H7-1+CH3=C5H10	1.0x10¹⁴	0.0	0.0	Estimated^h	(117)
Reactions of 1C4H7Y (CH2=CH-CH•-CH3 ↔ •CH2-CH=CH-CH3, resonance stabilized radicals)					
1C4H7Y+H = C4H8Y	2.0x10¹³	0.0	0.0	Estimated^d	(118)
1C4H7Y+H = 1,3-C4H6+H2	0.9x10¹³	0.0	0.0	Estimated^d	(119)
1C4H7Y+H = 1,2-C4H6+H2	0.9x10¹³	0.0	0.0	Estimated^d	(120)
1C4H7Y+HO2=R2OH+C2H3CHO+CH3	1.0x10¹⁵	-0.8	0.0	Estimated^g	(121)
1C4H7Y+CH3 = iC5H10	0.5x10¹³	0.0	0.0	Estimated^d	(122)
Reactions of 1C4H7V (CH3-CH2-CH=CH•)					
1C4H7V = 1C4H7Y	1.9x10¹⁰	1.0	36.3	Estimated^f	(123)
1C4H7V = C2H5+C2H2	2.0x10¹³	0.0	33.0	Estimated^g	(124)
Reactions of 1C4H7T (CH2=C•-CH2-CH3)					
1C4H7T = 1C4H7-1	3.3x10⁹	1.0	43.3	Estimated^f	(125)

1C4H7T = 1C4H7Y	2.0x10 ¹³	0.0	47.0	Estimated ^g	(126)
1C4H7T =CH3+aC3H4	2.0x10 ¹³	0.0	32.5	Estimated ^g	(127)
<i>Reactions of 2C4H7 (CH3-C•=CH-CH3)</i>					
2C4H7 = 1C4H7Y	2.9x10 ¹⁰	1.0	37.8	Estimated ^f	(128)
2C4H7 = CH3+pC3H4	2.0x10 ¹³	0.0	31.5	Estimated ^g	(129)
<i>Reactions of C5H7Y (CH2=CH-CH=CH-CH2•↔ CH2=CH-CH•-CH=CH2, resonance stabilized radicals)</i>					
C5H7Y+R1H=C5H8	1.0x10 ¹⁴	0.0	0.0	Estimated ^h	(130)
<i>Reactions of iC5H7Y (CH2=C (CH2•)-CH=CH2, resonance stabilized radicals)</i>					
iC5H7Y=C2H3+aC3H4	2.0x10 ¹³	0.0	50.0	Estimated ^e	(131)
iC5H7Y+R1H=iC5H8	1.0x10 ¹⁴	0.0	0.0	Estimated ^h	(132)
<i>Reactions of C5H8 (CH2=CH-CH=CH-CH3)</i>					
C5H8+H=C5H7Y+H2	1.7 x10 ⁵	2.50	2.5	Estimated ^g	(133)
C5H8+CH3=C5H7Y+CH4	2.2	3.50	5.7	Estimated ^g	(134)
C5H8+OH=H2O+C5H7Y	3.0x10 ⁶	2.0	-0.3	Estimated ^g	(135)
<i>Reactions of iC5H8 (CH2=C (CH3)-CH=CH2)</i>					
iC5H8+H=iC5H7Y+H2	1.7 x10 ⁵	2.50	2.5	Estimated ^g	(136)
iC5H8+CH3=iC5H7Y+CH4	2.2	3.50	5.7	Estimated ^g	(137)
iC5H8+OH=H2O+iC5H7Y	3.0x10 ⁶	2.0	-0.3	Estimated ^g	(138)
<i>Reactions of C5H9Y (CH2=CH-CH•-CH2-CH3↔CH2-CH=CH-CH2-CH3, resonance stabilized radicals)</i>					
C5H9Y=H+C5H8	3.0x10 ¹³	0.0	50.5	Estimated ^e	(139)
C5H9Y+H= C5H10	2.0x10 ¹³	0.0	0.0	Estimated ^d	(140)
C5H9Y+H= C5H8+H2	1.8x10 ¹³	0.0	0.0	Estimated ^d	(141)
<i>Reactions of iC5H9 (CH2•-CH (CH3)-CH=CH2)</i>					
iC5H9=iC5H9Y	1.7x10 ⁹	1.0	38.1	Estimated ^f	(142)
iC5H9=C3H6+C2H3	2.0x10 ¹³	0.0	35.5	Estimated ^e	(143)
iC5H9=iC5H8+H	1.6x10 ¹³	0.0	34.3	Estimated ^e	(144)
<i>Reactions of iC5H9Y (CH2=C•(CH3)-CH=CH2↔ CH2=C(CH3)=CH-CH2•, resonance stabilized radicals)</i>					
iC5H9Y= iC5H8+H	1.0x10 ¹³	0.0	51.5	Estimated ^g	(145)
iC5H9Y+H= iC5H10	2.0x10 ¹³	0.0	0.0	Estimated ^d	(146)
iC5H9Y+H= iC5H8+H2	1.8x10 ¹³	0.0	0.0	Estimated ^d	(147)
iC5H9Y+aC3H5 = C3H6+iC5H8	8.4x10 ¹⁰	0.0	0.0	Estimated ^d	(148)
iC5H9Y+ iC5H9Y = iC5H10+iC5H8	8.4x10 ¹⁰	0.0	0.0	Estimated ^d	(149)
<i>Reactions of C5H10 (CH2=CH-CH2-CH2-CH3)</i>					
C5H10+H=C5H9Y+H2	5.4x10 ⁴	2.5	-1.9	Estimated ^g	(150)
C5H10+CH3=C5H9Y+CH4	1.0x10 ¹¹	0.0	7.3	Estimated ^g	(151)
C5H10+OH=C5H9Y+H2O	3.0x10 ⁶	2.0	-1.5	Estimated ^g	(152)
<i>Reactions of iC5H10 (CH3-CH (CH3)-CH=CH2)</i>					
iC5H10+H=iC5H9Y+H2	2.5x10 ⁴	2.5	-1.9	Estimated ^e	(153)
iC5H10+CH3=iC5H9Y+CH4	5.0x10 ¹⁰	0.0	5.6	Estimated ^e	(154)
iC5H10+OH=iC5H9Y+H2O	1.3x10 ⁶	2.0	-2.6	Estimated ^e	(155)

^a : Rate constant considered as half of that of the similar reaction on the case of vinyl radicals (Barbé *et al.*, 1995).

^b : Rate constant taken equal as that of the similar reaction on the case of vinyl radicals (Barbé *et al.*, 1995).

^c : Rate constant of this unimolecular initiation calculated by the modified collision theory at 1500 K using software KINGAS (Warth *et al.*, 1998).

^d : Rate constant estimated by analogy with the values proposed by Tsang (1991) for propene or allyl radicals, taking into account the number of bonds for additions.

^e : Rate constant of this reaction estimated according to the correlations proposed by Heyberger (2002).

^f : Rate constant of this isomerization estimated as explained in the text and in Table II.

^g : Rate constant of this reaction estimated according to the correlations for linear alkenes proposed by Heyberger *et al.* (2002).

^h : Rate constant taken equal to that of the recombination of •H atoms with alkyl radicals as proposed by Allara *et al.* (1980).

The reaction of species lighter than butadienes have been slightly up-dated. The reactions of diacetylene have not been modified except from the addition of the bimolecular initiation with oxygen molecules (reaction 6 in table 1) proposed by Hidaka *et al.* (2002). The rate constants of the disproportionations of nC_4H_3 and iC_4H_3 radicals with H atoms and OH radicals (reactions 11, 14, 24, 26) have been estimated from that of vinyl radicals taking into account the number of abstractable H-atoms as proposed by Wang *et al.* (1997). Values proposed by Wang *et al.* (1997) have also been considered for the rate constants of the other channels of the reactions of nC_4H_3 and iC_4H_3 radicals with H atoms (reactions 10, 22). Reactions of iC_4H_3 and vinyl radicals have been added (reactions 28-29). The rate constants of the reaction of vinylacetylene with H atoms (reactions 34-35) have been up-dated and the reaction of vinylacetylene with acetylene to give phenyl radicals and H-atoms (reaction 42) has been added as proposed by Benson (1992). The reactions of nC_4H_5 and iC_4H_5 radicals with oxygen molecules include now the formation of both aldehydes and oxygenated radicals (reactions 62, 70) and vinylacetylene and HO_2 radicals (reactions 63-71), with rate constants estimated from that of vinyl radicals. This new set of rate constant favors the formation of aldehydes and should decrease the formation of vinylacetylene, which was strongly overestimated in the modeling of the flames doped by C_3 compounds. The combinations between nC_4H_5 (reaction 51) and iC_4H_5 (reaction 68) radicals and methyl radicals have been added.

The reactions of 1,3-butadiene have been kept unchanged, only additions of H-atoms and CH_3 radicals to the double bonds are now considered (reactions 78, 79, 82, 83). The rate constant of the addition of methyl radicals to 1,3-butadiene to give a linear C_5 species (reaction 82) is that proposed by Perrin *et al.* (1988). For the other additions, for which no direct data is given in the literature, the rate constants have been estimated as twice that of the similar reactions of propene (1991). The unimolecular initiation of 1,2-butadiene to give C_3H_3 and CH_3 radicals (reaction

101) has been revisited using the software KINGAS (1998), because the activation energy proposed by Leung and Lindstedt (1995)(59.5 kcal/mol) was too weak compared to the enthalpy of reaction. For the addition of H-atoms to 1,2-butadiene, we have considered the formation of the three possible butenyl radicals (reactions 104-106).

It is worth noting that, as proposed by Westmoreland *et al.* (1989), all the reactions between C_2 species and $n-C_4H_3$ (reactions 15-18), $n-C_4H_5$ radicals (reactions 53-60) or 1,3-butadiene molecules (reactions 86-91) and leading to aromatic and linear C_6 species have been considered. New reactions of cyclic C_6 compounds have been considered: the dehydrogenation of 1,4-cyclohexadiene to give benzene with a rate constant proposed by Ellis and Freys (1966), the H-abstractions from 1,4-cyclohexadiene by H-atoms and OH radicals to give C_6H_7 radicals with rate constants proposed by Dayma *et al.* (2003) and the additions of H-atoms to benzyne (C_6H_4) to give phenyl radicals with a rate constant proposed by Wang *et al.* (1997).

The additions of hydrogen atoms and methyl radicals to 1,3-butadiene, lead to the formations of butenyl (reactions 78-79) and pentenyl (reactions 82-83) radicals, respectively. The reactions of these C_4 and C_5 radicals had to be added. We have considered 5 different isomers of linear butenyl radicals, the formulae of which are given in Table 1; we have considered all the possible isomerisations between these radicals (reactions 113, 114, 123, 125, 126, 128), their decomposition by beta-scission (reactions 115, 124, 127, 129) and the termination steps with H-atoms (combination and disproportionation), CH_3 and HO_2 radicals of the resonance stabilized ones (reactions 118-122). As 2-butene and 2-pentene were not detected in our experimental analysis, we have only considered reactions of the mesomer form including a secondary radical, the probability of formation of which is certainly higher than that of the mesomer form involving a primary radical.

As shown in Table 1, a linear resonance stabilized and a branched pentenyl radicals are obtained by addition of methyl radicals to 1,3-butadiene. We have considered the decomposition of these radicals by beta-scission (reactions 139, 143-145), the isomerisation of the obtained branched pentenyl radicals to give the resonance stabilized branched pentenyl radicals iC_5H_9Y (reaction 142) and the combinations (reactions 140, 146) and the disproportionations (reactions

141, 147) of both resonance stabilized radicals with H-atoms. The disproportionations of the very stable branched resonance stabilized iC_5H_9Y radicals with allyl radicals (reaction 148) and with themselves (reaction 149) have also been written. We have only considered the formation of the C_5 molecules observed in our experiments: 1-pentene C_5H_{10} , 3-methyl-1-butene iC_5H_{10} , 1,3-pentadiene C_5H_8 and isoprene iC_5H_8 . Metathesis involving the abstraction of an allylic H-atoms have been written for these molecules (reactions 133-138, 150-155). The obtained linear and branched resonance stabilized pentadienyl radicals can react by decomposition by beta-scission (reactions 131) or by combinations with H-atoms (reactions 130-132). The formation of trienes or C_6 compounds has not been considered.

Apart from reaction 126, activation energy (E) for isomerisations is set equal to the sum of the activation energy for H-abstraction from the substrate by analogous radicals ($E_{abs.}$) and the strain energy of the cyclic transition state (E_{cycle}) and A-factor (A) is mainly based on the changes in the number of internal rotations as the reactant moves to the transition state; the equation uses a mean value of $3.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for each lost rotor (Warth *et al.*, 1998) :

$$A = e \times \frac{k_B T}{h} \times \text{rpd} \times \exp \left[\frac{(\Delta n_{i, \text{rot}}^{\neq}) \times 3.5}{R} \right] \text{ s}^{-1}$$

with : $\Delta n_{\text{int. rot.}}$: Change in the number of internal rotations as reactant moves to the transition state,

- e : Base of natural logarithms,
- h : Planck constant,
- k_B : Boltzmann constant
- R : Gas constant ($\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),
- rpd : Reaction path degeneracy = number of identical abstractable H atoms,
- T : Temperature.

Table 2 presents the calculation of these rate coefficients for the isomerisations of butenyl and pentenyl radicals.

Table IV-2 : Estimated Rate coefficients for isomerizations of butenyl and pentenyl radicals

A-factors are given in s^{-1} and energy in kcal/mol.

N° in Table 1	Structure of the transition state	$\Delta n_{int. rot.}$	rpd	A/T	$E_{abst.}$ [39]	E_{cycle} [23]	E
113		-2	2	3.3×10^9	6.5 (secondary allylic H-atom)	27.6+5 ^a (Unsaturated C3 cycle)	39.1
114		-2	2	3.3×10^9	14.8 (secondary vinylic H-atom)	5.9 (Unsaturated C5 cycle)	20.7
123		-1	2	1.9×10^{10}	6.5 (secondary allylic H-atom)	29.8 (Unsaturated C4 cycle)	36.3
125		-2	3	3.3×10^9	13.5 (primary alkyl H-atom)	27.2 ^b	40.7
128		-1	3	2.9×10^{10}	8.0 (primary allylic H-atom)	29.8 (Unsaturated C4 cycle)	37.8
142		-2	1	1.7×10^9	5.0 (tertiary allylic H-atom)	27.6+5 ^a (Unsaturated C3 cycle)	38.1

^a : A correction of 5 kcal/mol is applied to take into account the difference in the ring strain energy between a C-H-C and the reference C₃ ring.

^b : The ring strain energy is that of methylcyclobutane (Heyberger, 2002).

The other rate constants used are mainly derived from the values given by Tsang (1991) for propene or from the proposed correlations by Heyberger *et al.* for alkenes (Heyberger *et al.*, 2002).

IV.5 Comparison between experimental and simulated results

Simulations were performed using PREMIX from CHEMKIN II taken into account the presence of hydrocarbon impurities in 1,3-butadiene. To compensate the perturbations induced by the quartz probe and the thermocouple, the temperature profile used in calculations is an average between the experimental profiles measured with and without the quartz probe, shifted

0.15 cm away from the burner surface, as shown in Figure IV-2.

Figure IV-3 and Figure IV-4 show that the model reproduces satisfactorily the consumption of reactants and the formation of the main C₀-C₂ products related to the consumption of methane in the flame doped with 1,3-butadiene.

To decouple the effect due to the increase of equivalence ratio (Φ) and that induced by the presence of 1,3-butadiene, figures 3 and 4 display also the results of a simulation performed for a flame containing 20.7% methane and 23.0% oxygen (with no C₄ additive) for $\Phi= 1.8$, i.e. equal to that of the doped flame. As the temperature rise is mainly influenced by Φ , we have used the same temperature profile as to model the doped flame. As in the previous study, the profiles of methane are very similar for the doped and undoped flames at the same Φ . The profiles of oxygen, carbon oxides and hydrogen are different in the doped and pure methane flames at $\Phi=1.8$ due to a difference in the C/O and C/H ratios. At the same equivalence ratio, the maximum of ethane mole fraction is lower in the doped flame than in the pure methane flame; that could indicate a channel involving 1,3-butadiene and consuming methyl radicals, the recombination of which is the major channel of formation of ethane. The maximum of ethylene mole fraction is slightly increased by the addition of 1,3-butadiene, while that of acetylene is almost multiplied by a factor 2. As in the case of the C₃ additives, there is then a specific way of formation of acetylene involving 1,3-butadiene.

The simulated profiles of C₃ compounds and aromatic compounds (benzene, toluene) are displayed in Figure IV-5. The profiles of allene, propene and propane are well reproduced by simulations, while the maximum of the mole fraction of propyne is underestimated by a factor around 3. Comparison with the simulation of a pure methane flame at $\Phi=1.8$ shows that allene, propyne and propene are much more abundant (factors around 10) in the doped flame, while the maximum of propane mole fraction is lower. Specific reactions leading to unsaturated C₃ products are then also induced by the presence of the C₄ additive. The decrease of the concentration of propane in the doped flame could confirm the possibility of a channel involving 1,3-butadiene and consuming methyl radicals (the main way of formation of propane is the combination between ethyl and methyl radicals). The profiles of benzene and toluene are also well simulated. The mole fraction of C₄, C₅ and aromatic species predicted in the pure methane

flame at $\Phi=1.8$ are always lower than 1×10^{-6} .

Figure IV-6 and Figure IV-7 present the comparison between experimental and simulated data for C_4 and C_5 species respectively. The consumption of 1,3-butadiene is satisfactorily reproduced, as well as the profiles of 1,2-butadiene, vinylacetylene and C_5 species. The maximum mole fraction of butynes is underpredicted by a factor 2 and that of diacetylene overpredicted by the same factor. Simulations show that similar amounts of 1-butyne and 2-butyne are obtained and that the mole fraction of 1-pentene is about 10 times higher than that of 1,3-pentadiene.

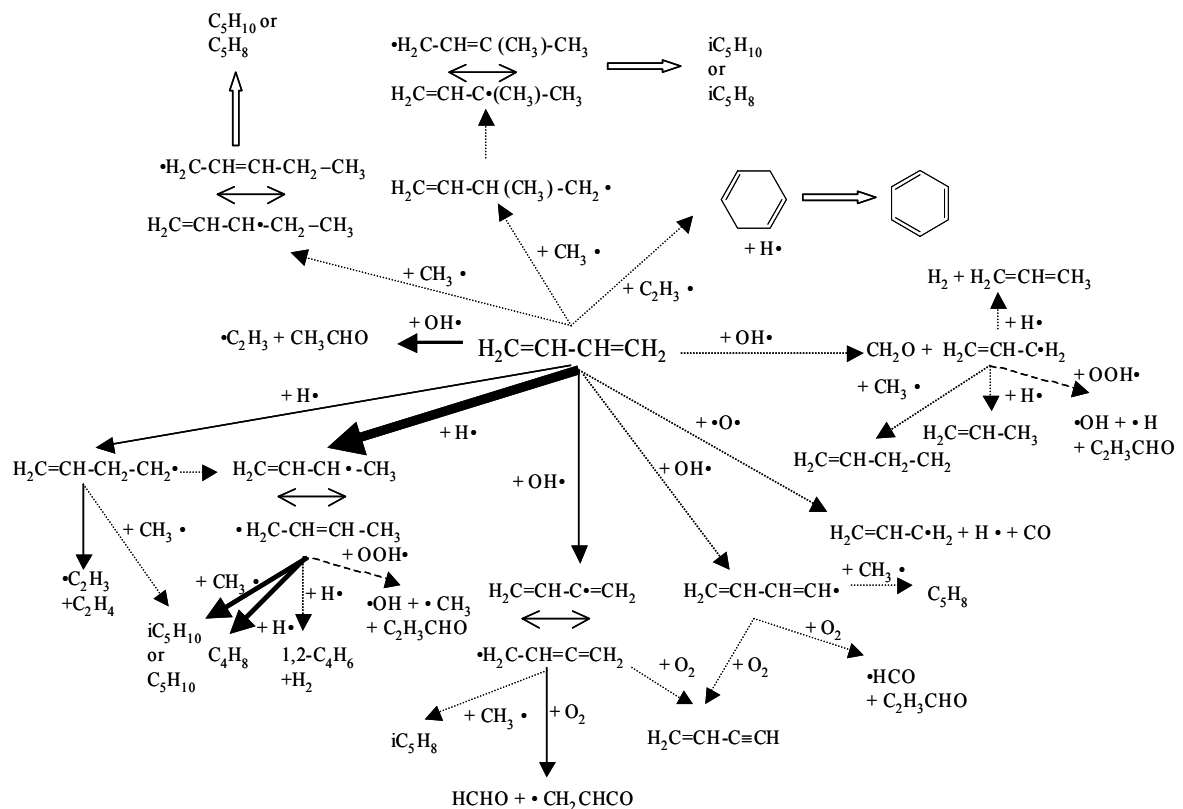


Figure IV-8: Flow rate analysis for the consumption of the 1,3-butadiene for a distance of 0.27 cm from the burner corresponding to a temperature of 980 K and a conversion of 47 % the C_4 reactant.

IV.6 Discussion

Figure IV-8 displays the flows of consumption of the 1,3-butadiene at a temperature

about 980 K corresponding to a 47% conversion. Under these conditions, 1,3-butadiene is mainly consumed by additions of H-atoms (67 %) to give butenyl radicals ($1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Y}$ and $1\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1}$ in Table I), of O-atoms (3%) to produce allyl radicals, H-atoms and carbon monoxide and of OH radicals (18%) to form acetaldehyde and vinyl radicals or formaldehyde and allyl radicals. While a small fraction of $1\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1}$ radicals leads to 1-pentene by combination with methyl radicals or to $1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Y}$ radicals by isomerisation, the main reaction of these radicals is a beta-scission decomposition to give vinyl radicals and ethylene. This reaction explains the increase of the mole fraction of this last compound observed in Figure IV-7 (c) when 1,3-butadiene is added. Vinyl radicals, which are obtained both from 1,3-butadiene by OH addition and by decomposition of $1\text{-C}_4\text{H}_7\text{-1}$ radicals, react mainly with oxygen molecules and yield acetylene that increases the amount of acetylene in the doped flame. Diacetylene is obtained from the addition of C_2H radicals to acetylene. Resonance stabilized $1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Y}$ radicals react mainly by termination steps and are the major source of 3-methyl-1-butene by combination with methyl radicals, of 1,2-butadiene by disproportionation with H-atoms and 1-butene (which cannot be analysed in our study) by combination with H-atoms. The combination of $1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Y}$ and methyl radicals accounts for 26% of the consumption of this species and explains then the decrease in the formation of ethane and propane observed in the doped flames. The combination and the disproportionation of the resonance stabilized allyl radicals with H-atoms are the main ways of formation of propene and allene, respectively. A small fraction of allene and propyne are formed from $1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Y}$ and $2\text{-C}_4\text{H}_7$ radicals, respectively, which are both obtained by H-abstraction from 1,2-butadiene. The additions of methyl radicals have a very small flow rate (0.2 % of the consumption of 1,3-butadiene) and are then a minor source of C_5 compounds.

1,3-butadiene is also consumed by H-abstraction to give $i\text{-C}_4\text{H}_5$ radicals (6 % of its consumption) and $n\text{-C}_4\text{H}_5$ radicals (1.5). These radicals react mainly with oxygen molecules to give aldehydes and oxygenated radicals and to a much lower amount of vinylacetylene. The new rate constants that we have considered here for these reactions allow us to better reproduce the profile of vinylacetylene in the flames doped with propyne and allene, as shown in Figure IV-9a and increase slightly the calculated amount of benzene in the C_3 flames (Figure IV-9 b) Addition of H-atoms to vinylacetylene leads to other isomers of C_4H_5 radicals, which can give butynes. Minor channels from $i\text{-C}_4\text{H}_5$ and $n\text{-C}_4\text{H}_5$ radicals include the combination with methyl radicals to

form isoprene and 1,3-pentadiene, respectively.

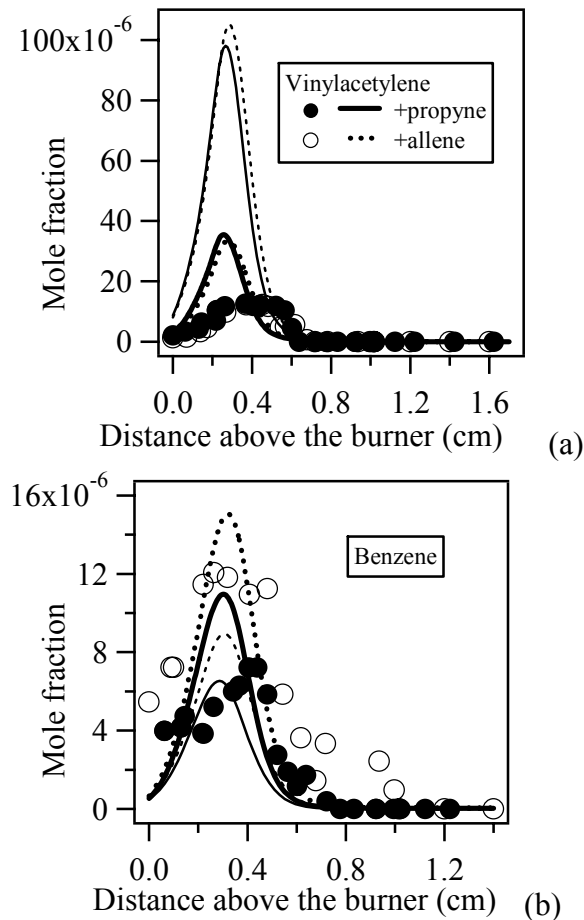


Figure IV-9: Modified simulated profiles of the mole fractions vinylacetylene and benzene in the flame doped by propyne and allene. Points are experiments (Gueniche *et al.*, 2006), thick lines previous simulations and thin lines new simulations.

A last minor channel of consumption of 1,3-butadiene is the addition/cyclization of vinyl radicals to produce cyclohexadiene (0.14 % of the consumption of 1,3-butadiene). Figure 10 presents a flow rate analysis for the production and consumption of aromatic compounds.

which lead to cyclopentadiene. About 20% of the formation of phenyl radicals is also due to the combination of propargyl radicals. Phenyl radicals are consumed by combination with methyl radicals to give toluene (65 % of its consumption) and by reactions with oxygen molecules (30 % of its consumption) to give O atoms and phenoxy radicals or H atoms and benzoquinone, which decomposes to form cyclopentadienone and carbon monoxide. Toluene react either by ipso-addition of H-atoms to give benzene and methyl radicals or by H-abstraction with H-atoms and OH radicals to form resonance stabilized benzyl radicals, which mainly decompose to produce acetylene and resonance stabilized cyclopentadienyl radicals or react with O-atoms to form benzaldehyde. H-abstractions from benzaldehyde gives carbon monoxide and phenyl radicals. Figure 9b shows that this new mechanism, including the formation of toluene, leads to higher maxima for the mole fraction of benzene in the flames doped with allene and propyne than the previous mechanism, but still keeps an acceptable agreement with experimental results. In this case, an important fraction of phenyl radicals obtained by recombination of propargyl radicals is consumed by recombination with methyl radicals to give toluene molecules, which by ipso-addition of H-atoms produce benzene and methyl radicals.

IV.7 Conclusion

This paper presents new experimental results for rich premixed laminar flames of methane seeded with 1,3-butadiene, as well as some improvements made to the mechanism previously developed in our laboratory for the reactions of C₄ unsaturated hydrocarbons. Profiles of temperature have been measured and profiles of stable species have been obtained for 24 products, including benzene, toluene and C₃, C₄ and C₅ unsaturated compounds. The use of methane as the background and consequently of a flame rich in methyl radicals favors the formation of C₅ compounds from the C₄ compounds.

The presence of 1,3-butadiene promotes the formation of ethylene and acetylene. The increase of the formation of this C₂ compounds is due to the decomposition of a butenyl radical obtained by addition of H-atoms to 1,3-butadiene. The increase in the formation of acetylene can be also attributed to the addition of OH radicals to 1,3-butadiene.

The presence of 1,3-butadiene is also responsible for the formation of benzene and toluene, which cannot be detected in the pure methane flame. A particular interest of this flame is that the production of benzene is mainly due to reactions of C₄ compounds (reaction between 1,3-butadiene and vinyl radicals) and not only to the C₃ pathway as it is usually the case in the flames of the literature (Rasmussen *et al.*, 2005). This study has also allowed us to underline the role of the combination of methyl and phenyl radicals giving toluene in the formation of benzene, through the ipso-addition of H-atoms.

To finish completely this work, a study of flames doped with cyclopentene is in progress using the same methodology.

IV.8 References

ALLARA D.L., SHAW R.J. (1980)

A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules.
Phys. Chem. Ref. Data., 9, 523.

BARBÉ P., BATTIN-LECLERC F., CÔME G.M. (1995)

Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K.
J. Chim. Phys., 92, 1666.

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

Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement I.
Combust. Flame, 98, 59.

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

Experimental and modelling study of the oxidation of 1-butyne, 2-butyne.
Int. J. Chem., 172-183.

BENSON S.W. (1992)

Radical processes in the pyrolysis of acetylene.
Int. J. Chem. Kinet., 24, 217.

BENSON S.W. (1976)

Thermochemical kinetics, 2nd ed. John Wiley, New York.

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. Kin., 37 (2005) 25-49.

BREZINSKY K., BURKE E.J., GLASSMAN I. (1984)

The high temperature oxidation of butadiene.
Proc. Combust. Inst., 28, 613.

COLE J.A., BITTNER J.D., LONGWELL J.P., HOWARD J.B. (1984)

Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames.
Combust. Flame, 56, 51.

COLKET M.B. (1986)

The Pyrolysis of Acetylene and Vinylacetylene in a Single Pulse Shock Tube.
Proc. Combust. Inst., 21, 851.

DA COSTA I., FOURNET R., BILLAUD F., BATTIN-LECLERC F. (2003)

Chemical Kinetic Study of Toluene Oxidation under Premixed and Nonpremixed Conditions.
Int. J. Chem. Kinet., 35, 503.

DAGAUT P, CATHONNET M. (1998)

The Oxidation of 1,3-Butadiene: Experimental Results and Kinetic Modelling.
Combust. Sci. Tech., 140 (1-6), 225.

DAYMA G., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2003)

Experimental and modeling study of the oxidation of cyclohexene.
Int. J. Chem. Kinet., 35, 273.

DOUTÉ A. (1995)

Ph.D. thesis of the University of Orléans.

ELLIS R.J., FREYS H.M. (1966)

The thermal unimolecular isomerisation of bicyclo[3,1,0]hex-2-ene and decomposition of cyclohexa-1,4-diene
J. Chem. Soc. A., 553.

FOURNET R., BAUGE J.C., BATTIN-LECLERC F. (1999)

Experimental and modelling of oxidation of acetylene, propyne, allène and 1,3-butadiène.
Int. J. Chem. Kinet., 31, 361.

GUENICHE H.A., GLAUDE P.A., DAYMA G., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2006)
Rich methane premixed laminar flames doped with light unsaturated hydrocarbons: I. Allene and propyne.

Combust. Flame, 146, 620.

GRANATA S., FARAVELLI T., RANZI E., OLTEN N., SENKAN S. (2002)

Kinetic modeling of counterflow diffusion flames of butadiene.
Combust. Flame, 131, 273.

HEYBERGER B. (2002a)

Ph.D. thesis of the INPL, Nancy.

HEYBERGER B., BELMEKKI N., CONRAUD V., GLAUDE P.A., R. FOURNET, BATTIN-LECLERC F. (2002b)

Oxidation of small alkenes at high temperatures.
Int. J. Chem. Kinet., 34, 666.

HIDAKA Y., HENMI Y., OHONISHI T., OKUNO T., KOIKE T. (2002)

Shock-tube and modeling study of diacetylene pyrolysis and oxidation.
Combust. Flame, 130, 62.

HIDAKA Y., NAKAMURA T., MIYAUCHI A., SHIRAITSU T. AND KAWANO H. (1996)

Shock tube and modeling study of 1,3-butadiene pyrolysis.
Int. J. Chem. Kinet., 28, 137.

HIDAKA Y., NAKAMURA T., MIYAUCHI A., SHIRAISHI T. AND KAWANO H. (1989)
Thermal decomposition of propyne and allene in shock waves.
Int. J. Chem. Kinet., 21, 643.

KEE R.J., RUPLEY F.M., MILLER J.A. (1993)
Chemkin II. A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics.
Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B.

LASKIN A., WANG H., LAW C.K. (2000)
Detailed kinetic modeling of 1, 3-butadiene oxidation at high temperatures.
Int. J. Chem. Kin., 32, 589.

LEUNG K.M., LINSTEDT R.P. (1995)
Detailed Kinetic Modeling of C-C₃ Alkane Diffusion Flames.
Combust. Flame, 102, 129.

LINDSTEDT R. P., SKEVIS G. (1996)
Benzene formation chemistry in premixed 1,3-butadiene flames.
Proc. Combust. Inst., 26, 703.

MARINOV N.M., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., CASTALDI M.J., SENKAN M.J. (1996)
Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in methane and ethane flames.
Combust. Sci. Tech., 116-117, 211.

MCENALLY C. S., PFERFFERLE L.D. (2002)
The effects of premixing on soot production in non-premixed flames fuelled with unsaturated hydrocarbons.
Proc. Combust. Inst., 29, 2407.

MILLER J.A., MELIUS C.F. (1992)
Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames aliphatic fuels.
Combust. Flame, 91, 21.

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 gas phase.
J. Chim. Phys., 92, 1154.

OLTEN N., SENKAN S. (2001)
Effect of oxygen addition on polycyclic aromatic hydrocarbon formation in 1,3 butadiene counter-flow diffusion flames.
Combust. Flame, 125, 1032.

PERRIN A., RICHARD C., MARTIN R. (1988)

H₂S-promoted thermal isomerization of cis-2-pentene to 1-pentene and trans-2-pentene around 800 K.

Int. J. Chem. Kinet., 20, 621.

PERRY R.A. (1984)

Absolute rate measurements for the reaction of the OH radical with diacetylene over the temperature range of 296–688K.

Combust. Flame, 58, 221.

RASMUSSEN C.L., SKJOTH-RASMOSSEN M.S., JENSEN A.D., GLARBORG P. (2005)

Propargyl recombination: estimation of the high temperature, low pressure rate constant from flame measurements.

Proc. Combust. Inst., 30, 1023.

SIMMIE J.M. (2003)

Detailed chemical kinetic model for the combustion of hydrocarbons fuels.

Prog. Energ. Combust. Sci., 29, 599.

SKJØTH-RASMUSSEN M.S., GLARBORG P., OSTBERG M., LARSEN M.B., SORESENSEN S.W., JOHANSSON J.E., JENSEN A.D., CHRISTENSEN T.S.. (2002)

Proc. Combust. Inst., 29, 1329.

TROE J. (1974)

Fall-off curves of unimolecular reaction.

Ber. Buns. Phys. Chem., 78, 478.

TSANG W., HAMPSON R.F. (1986)

Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds.

J. Phys. Chem. Ref. Data, 15, 1087.

TSANG W. (1991)

Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 5: propene.

J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, 221.

WANG H., FRENKLACH M. (1997)

A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames.

Combust. Flame, 110, 173.

WARNATZ J. (1984)

Rate coefficient in the C/H/O system.

In combustion chemistry, Gardiner W. C. ed., Springer-Verlag, 197.

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, 81-102.

WESTMORELAND P.R., DEAN A.M., HOWARD J.B., LONGWELL J.P. (1989)

Forming benzene in flames by chemically isomerisations.

J. Phys. Chem. 93, 8171.

IV.9 Addendum

De même que pour la flamme d'allène et de propyne, et afin d'apprécier la fiabilité des résultats expérimentaux, le bilan de matière en atome de carbone a été calculé pour la flamme de 1,3-butadiène. En utilisant la méthode décrite dans le chapitre précédent (III) on obtient les résultats représentés sur le tableau V-4.

$[F_{C\text{sortie}}/X_{Ar}]/ [F_{C\text{centrée}}/X_{Ar}]_0$ présente le rapport entre le flux d'atomes de carbones sortant divisé par la fraction molaire de l'argon et le flux d'atomes de carbone entrant fractionné par la fraction molaire de l'argon à l'entrée.

Tableau IV-3: Bilan de carbone pour la flamme de 1,3-butadiène

Mélange d'hydrocarbures	Conditions expérimentales	$[F_{C\text{sortie}}/X_{Ar}]/ [F_{C\text{centrée}}/X_{Ar}]_0$ (Zone de réaction)	$[F_{C\text{sortie}}/X_{Ar}]/ [F_{C\text{centrée}}/X_{Ar}]_0$ (Zone des gas brûlés)
Méthane/1,3-butadiène	P=50 Torr, $\Phi= 1,8$	1,05 (h= 0,202cm, T= 1189)	0.92 (h= 11,85cm, T= 2043)

D'après les résultats obtenus, on constate que notre bilan de matière boucle correctement dans le cas de la flamme de méthane dopée par du 1,3-butadiène, puisque l'écart de dépasse pas 8% entre l'entrée et la sortie.

CHAPITRE V

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'OXYDATION DU CYCLOPENTENE EN FLAMME LAMINAIRE DE PREMELANGE

Chapitre V

Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du cyclopentène en flamme laminaire de prémélange

Rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons. Part III: cyclopentene.....	158
V.1 Abstract.....	158
V.2 Introduction.....	158
V.3 Experimental Results.....	159
V.4 Description of the proposed mechanism.....	167
V.4.1 Reaction base for the oxidation of C ₃ -C ₄ unsaturated hydrocarbons.....	168
V.4.2 Mechanisms for the oxidation of benzene and toluene.....	169
V.4.3 New mechanism proposed for the oxidation of cyclopentene.....	169
V.5 Comparaison between experimental and simulated results.....	175
V.6 Discussion.....	177
V.7 Conclusion.....	182
V.8 References.....	184
V.9 Addendum.....	188

Après avoir étudié la formation des précurseurs de suies en flamme laminaire de méthane de prémélange dopée par des composés insaturés contenant trois et quatre atomes de carbone, il est important de compléter nos travaux expérimentaux et numériques par l'étude de la formation du benzène à travers la voie en C_5+C_1 . Dans ce but, une flamme laminaire de cyclopentène/méthane/oxygène/argon a été étudiée expérimentalement avec une richesse de 1,79 et sous une pression réduite de 6,7 kPa.

Le flux gazeux contient 15,3% de méthane, 26,7% d'oxygène et 2,4% de cyclopentène. Ces pourcentages ont été choisis afin de garder la même richesse dans la flamme dopée avec du 1,3-butadiène tout en gardant une bonne stabilité de flamme. La concentration des espèces stables a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse après un prélèvement par une sonde conique en quartz. Les espèces quantifiées sont le monoxyde et le dioxyde de carbone, le méthane, l'oxygène, l'hydrogène, l'éthane, l'acétylène, le propyne, l'allène, le propène, le propane, le 1-butène, le 1,3-butadiène, le 1,2-butadiène, le vinylacétylène, le diacétylène, le cyclopentadiène, le 1,3-pentadiène, le benzène et le toluène. Par ailleurs, la température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple en platine rhodié PtRh (6%)-PtRh (30%) et varie entre 627 K et 2020 au dessus du brûleur.

De plus un mécanisme cinétique détaillé a été élaboré au cours de cette thèse, afin de reproduire correctement l'oxydation du cyclopentène. Les voies de formation du benzène et du toluène ont été déduites à partir de l'analyse de flux. La source majeure du benzène dans ce cas est l'isomérisation du radical cyclopentadiényle méthylène, qui est obtenu par la réaction d'arrachage d'un atome d'hydrogène à partir du radical méthylcyclopentadiène ou par la réaction d'isomérisation du radical stabilisé par résonance, le méthyle cyclopentadiényle, qui est à son tour obtenu par arrachage d'un atome d'hydrogène par un radical H ou OH à partir du méthylcyclopentadiène.

Ces travaux font l'objet d'une publication soumise dans le journal *Combustion and Flame* dont nous reproduisons ici le manuscrit soumis avec les figures et les tableaux insérés dans le texte et les références indexées par le nom du premier auteur et incluant le titre de

l'article. Au-delà de l'article, d'autres remarques, plus à propos dans un mémoire de thèse, sont proposées en addendum.

Rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons. Part III: cyclopentene

V.1 Abstract

In line with the study presented in the parts I and II of this paper, the structure of a laminar rich premixed methane flame doped with cyclopentene has been investigated. The gases of this flame contains 15.3% (molar) of methane, 26.7% of oxygen and 2.4% cyclopentene corresponding to an equivalence ratio of 1.79 and a ratio C_5H_8 / CH_4 of 16 % and an equivalence ratio of 1.79. The flame has been stabilized on a burner at a pressure of 6.7 kPa using argon as dilutant, with a gas velocity at the burner of 36 cm/s at 333 K. The temperature ranged from 627 K close to the burner up to 2027 K. Quantified species included usual methane C_0 - C_2 combustion products, but also propyne, allene, propene, propane, 1-butene, 1,3-butadiene, 1,2-butadiene, vinylacetylene, diacetylene, cyclopentadiene, 1,3-pentadiene, benzene and toluene.

In order to model these new results, a new mechanism for the oxidation of cyclopentene has been proposed. The main reaction pathways of consumption of cyclopentene and of formation of benzene and toluene have been derived from flow rate analyses.

Keywords : Premixed laminar flame, methane, cyclopentene, modeling

V.2 Introduction

While the formation of PAHs and soot represents an important area of interest for kineticists for two decades, questions still remain even concerning the formation and the oxidation of the first aromatic compounds. In previous studies, the formation of benzene is mostly related to the reactions of C_2 (acetylene), C_3 or C_4 unsaturated species (Cole *et al.*, 1984,

Westmoreland *et al.*, 1989, Miller *et al.*, 1992, Marinov *et al.*, 1996, Wang *et al.*, 1997).. Nevertheless, some papers suggest a link between C₆ and C₅ cyclic species (Ritter *et al.*, 1990 and Lifshitz *et al.*, 2005). In a first part of this paper (Gueniche *et al.*, 2006a), we have investigated the reactions of allene and propyne, as they are precursors of propargyl radicals, which have an important role in forming benzene. In a second part (Gueniche *et al.*, 2006b), we have analyzed the reaction of 1,3-butadiene in a methane flame and putted in evidence an important production of benzene due to reactions of C₄ compounds in this particular conditions. To finish this work, it is interesting to study the reactions of cyclopentene, which is a source of C₅ radicals.

The oxidation of cyclopentene has already been experimentally investigated in a shock tube (Burcat *et al.*, 1985) and in a laminar premixed flame with cyclopentene as only fuel (Lamprecht *et al.*, 2000). Lindstedt and Rizos (2002) have proposed a model to simulate the results obtained in flames.

Using the same methodology and similar experimental conditions as in parts I and II, the purpose of the present paper is to experimentally investigate the structure of a premixed laminar methane flames containing 1,3-butadiene. That will allow comparisons with the structures of the pure methane flame and the flames doped by allene, propyne and 1,3-butadiene. These results have been used to develop a new mechanism for the oxidation of cyclopentene.

V.3 Experimental results

In line with our previous studies (Gueniche *et al.*, 2006a-2006b), a laminar premixed flat flame has been stabilized on the burner at 6.7 kPa with a gas flow rate of 3.32 l/min corresponding to a gas velocity at the burner of 36 cm/s at 333 K and mixtures containing 55.6% argon, 15.3% methane (99.95 %, pure supplied by Alphagaz - L'Air Liquide), 26.7% oxygen and 2.4% cyclopentene corresponding to an equivalence ratio of 1.79. Methane (99.95 % pure) was supplied by Alphagaz - L'Air Liquide), oxygen (99.5% pure) and argon (99.995% pure) were obtained from Messer and liquid cyclopentene was purchased from Fluka, with a purity of 99%. Problems of stability of the flame explain why a slightly higher dilution (55.6% argon instead of 42.9%) has been used compared to our previous flames containing all 20.9% of methane

(Gueniche *et al.*, 2006a-2006b). As we have used the same apparatus, the same method to measure temperature and the same analytical techniques as what is extensively described in the part I of this paper (Gueniche *et al.*, 2006a), they are not presented again here. A single improvement was made to allow a liquid reactant to be injected in the gaseous mixture feeding the flame. Liquid cyclopentene was contained in a glass vessel pressurized with argon. After each load of the vessel, argon bubbling and vacuum pumping were performed in order to remove oxygen traces dissolved in the liquid hydrocarbon fuel. The liquid reactant flow rate was controlled by using a liquid mass flow controller, mixed to the carrier gas and then evaporated by passing through a single pass heat exchanger whose temperature was set above the boiling point of the mixture. Carrier gas flow rate was controlled by a gas mass flow controller located before the mixing chamber.

Aromatic (benzene and toluene) species and linear species containing 4 or less atoms or carbons were common to those observed in the flames doped by allene, propyne (Gueniche *et al.*, 2006a) and 1,3-butadiene (Gueniche *et al.*, 2006b), apart from the absence of butynes. C₅ compounds were also analysed on a Haysep packed column by FID and nitrogen as gas carrier gas. The identification of these compounds was performed using GC/MS and by comparison of retention times when injecting the product alone in gas phase. Figure 1 presents a typical chromatogram of C₁-C₆ compounds obtained for the flame doped with cyclopentene. The observed C₅ compounds were cyclopentene, which was the reactant, cyclopentadiene and 1,3-pentadiene. Unfortunately, the peaks of cyclopentene and cyclopentadiene cannot be distinguished. Compounds containing more than 7 atoms of carbon, such as naphthalene, could not be analysed with our apparatuses.

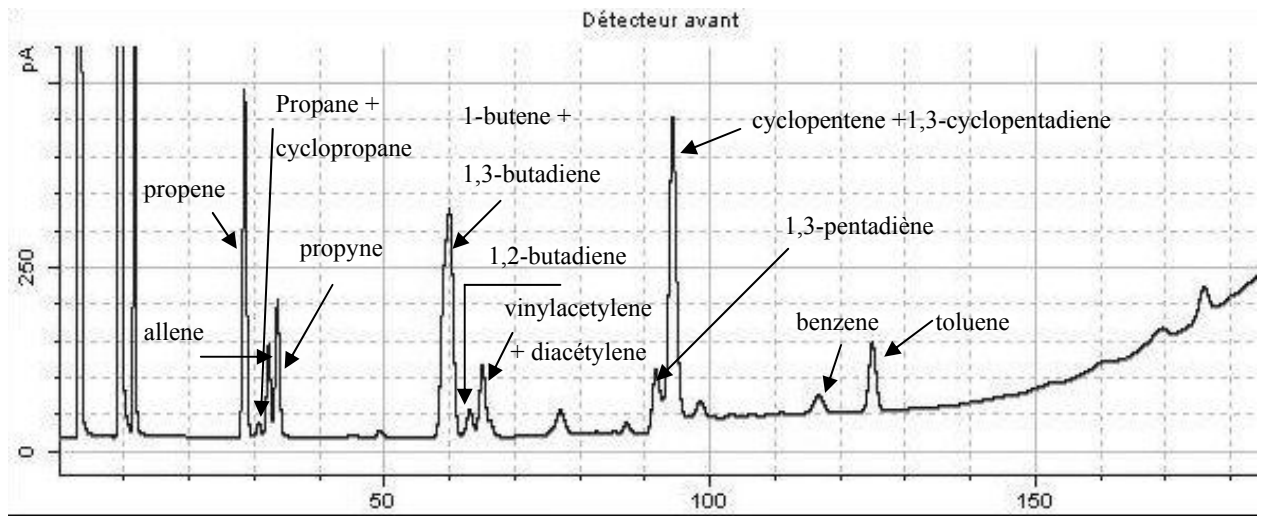


Figure V-1: Typical chromatogram of C₁-C₆ compounds obtained at a distance of 0.59 cm from the burner (oven temperature program: 313 K during 22 min, then a rise of 1 K/min until 523 K).

Water and small oxygenated compounds, such as formaldehyde and acetone, were detected by GC-MS but not quantitatively analysed.

Figure V-2 displays the experimental temperature profiles obtained with and without the probe showing as previously that the presence of the probe induced a thermal perturbation involving a lower temperature. Without the probe, the lowest temperatures measured the closest to the burner were around 627 K. The highest temperatures were reached between 0.68 and 0.89cm above the burner and were around 2020 K.

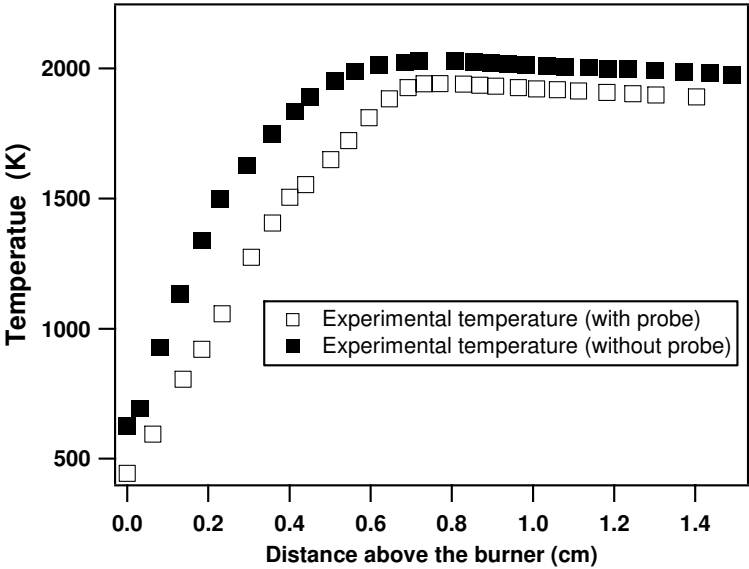


Figure V-2 : Temperature profiles in the three flames: experimental measurements performed without and with the sampling probe and profile used for simulation.

Figures V-3 and V-4 present the profiles of the C_0 - C_2 species involved in the combustion of methane vs. the height above the burner. The profile of carbon dioxide (Figures V-3 d) shows a marked inflexion point as in our previous doped flames

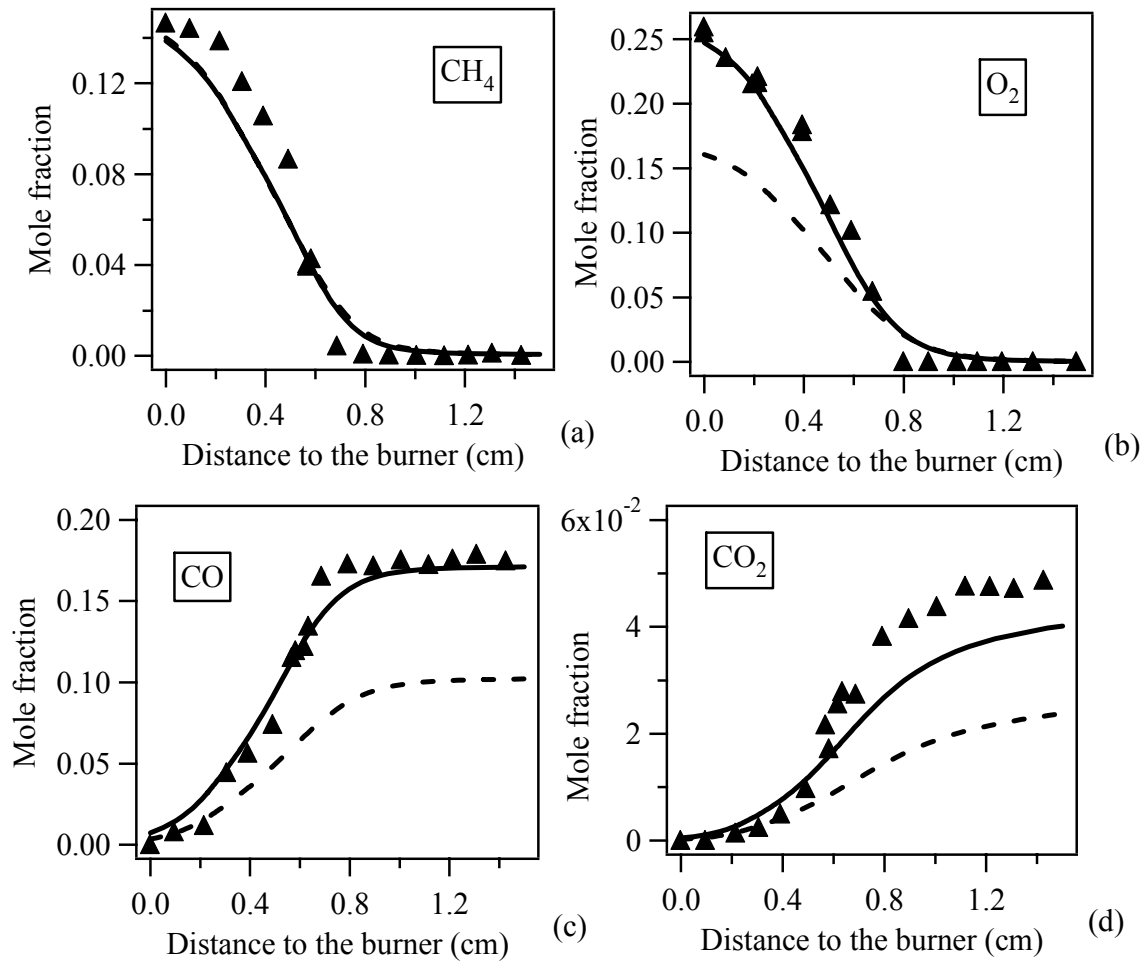


Figure V-3: Profiles of the mole fractions of oxygen and C₁ species. Points are experiments and lines simulations. Full lines correspond to the flame seeded with cyclopentene and broken lines to a simulated flame of pure methane at $\Phi=1.79$ (see text), but cannot be seen in fig. 3a.

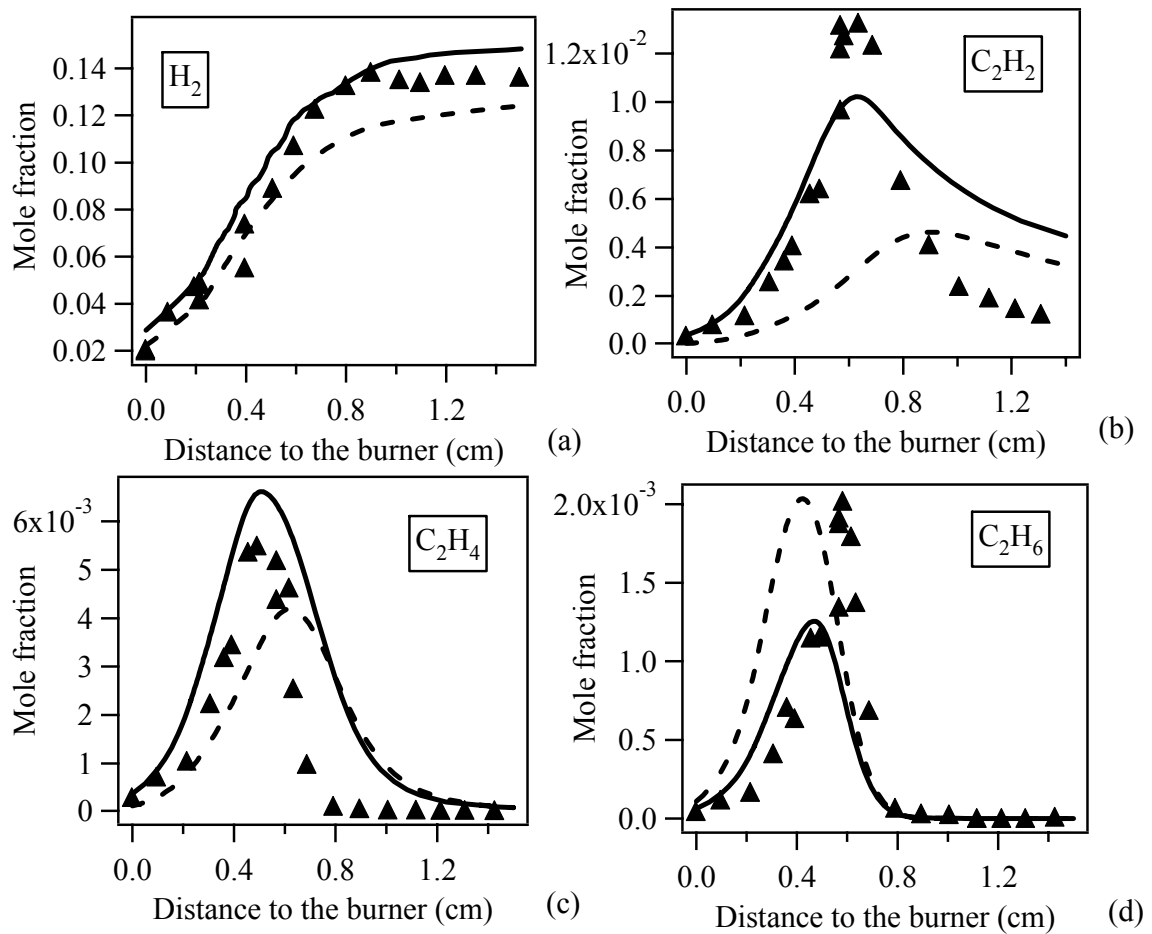


Figure V-4 : Profiles of the mole fractions of hydrogen and C₂ species. Points are experiments and lines simulations. Full lines correspond to the flame seeded with cyclopentene and the broken lines to a simulated flame of pure methane at $\Phi=1.79$ (see text).

Contrary to the four previous flames (Gueniche *et al.*, 2006a-2006b), ethylene (Figure V-4 c) is produced first and reaches its maximum concentration close to the burner, around 0.5 cm. The profiles of ethane (Figure V-4 d) and of acetylene (Figure V-4 b) peak around 0.6 cm, and that of carbon monoxide around 1.3 cm. While the maximum value reached by the mole fraction of ethane is not much affected by the addition of cyclopentene, those of ethylene (0.006 compared to 0.002 in the pure methane flame) and acetylene (0.012 compared to 0.001) are strongly increased, but are close to the value obtained with the addition of 1,3-butadiene (Gueniche *et al.*, 2006b).

Figure V-5 presents the profiles of the observed C₃ products, which all peak around 0.5 cm above the burner. While the formation of propane (Figure V-5 d) is close to that observed in the pure methane flame, the formation of allene (Figure V-5 a), propyne (Figure V-5 b) and propene (Figure V-5 c) are much increased by the presence of the additive. The amounts of C₃ species is close to what was observed in the flame doped by 1,3-butadiene (Gueniche *et al.*, 2006b).

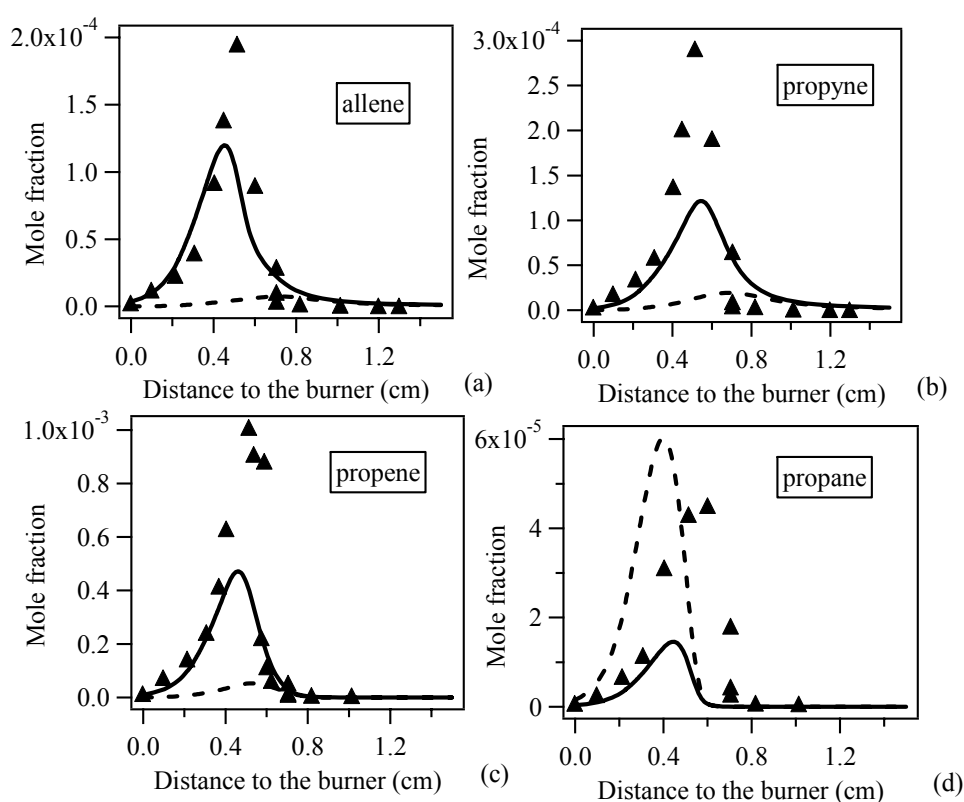


Figure V-5 : Profiles of the mole fractions C₃ species. Points are experiments and lines simulations. Full lines correspond to the flame seeded with cyclopentene and the broken lines to a simulated flame of pure methane at $\Phi=1.79$ (see text).

Figure V-6 present the profiles of C₄ species. 1-butene (Figure V-6 a) and 1-3 butadiene (Figure V-6 b) are produced first and reaches their maximum concentration close to the burner, around 0.5 cm. The profiles of vinylacetylene (Figure V-6 c) and 1,2-butadiene (Figure V-6 d) peak around 0.55 cm and that of diacetylene (Figure V-6 e) around 0.6 cm. While the amount

diacetylene is almost unchanged, the maximum of the peak of 1,2-butadiene is much lower and that of vinylacetylene much higher than what was observed in the flame doped by 1,3-butadiene (Gueniche *et al.*, 2006b).

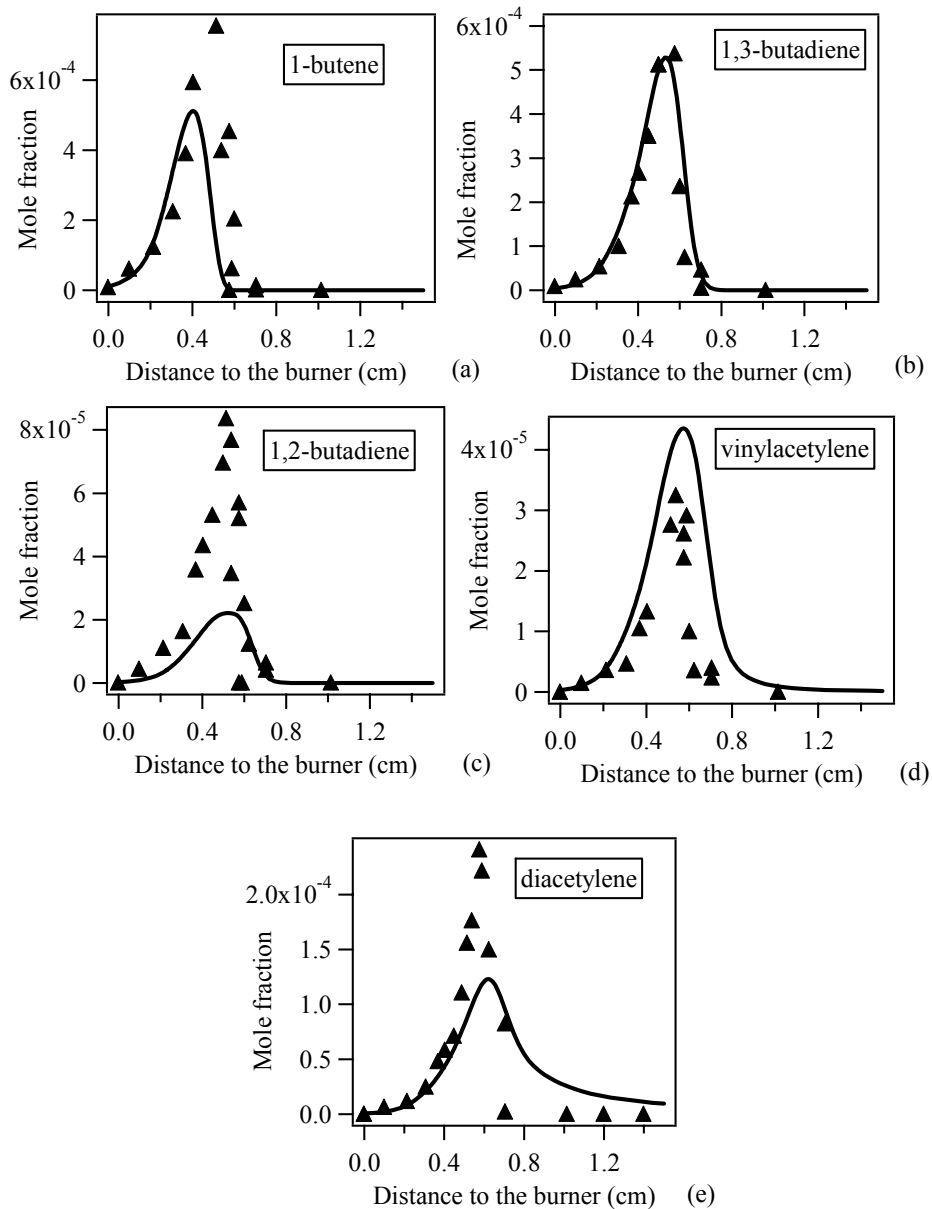


Figure V-6 : Profiles of the mole fractions C₄ species. Points are experiments and lines simulations.

Figure V-7 present the profiles of C₅ species. As methane, cyclopentene (Figure V-7 a) is consumed in the first stage of the flame, but the total consumption of the C₅ cyclic species

occurs closer to the burner, at 0.5 cm height, while some methane (Figure V-3a) remains up to 0.7 cm. The profile of 1,3-pentadiene peaks around 0.5 cm from the burner. Figure 7 presents also the profiles of benzene (Figure V-7 c) and toluene (Figure V-7 d). The maximum of the peak of benzene is obtained around 0.4 cm above the burner and that of toluene around 0.6 cm. The maximum value reached by the mole fraction of benzene is around three times that measured in the flame doped by 1,3-butadiene (Gueniche *et al.*, 2006b) ten times that measured in the flame doped with allene (Gueniche *et al.*, 2006a). The amount of toluene is more than fifty times higher than in the flame doped by 1,3-butadiene.

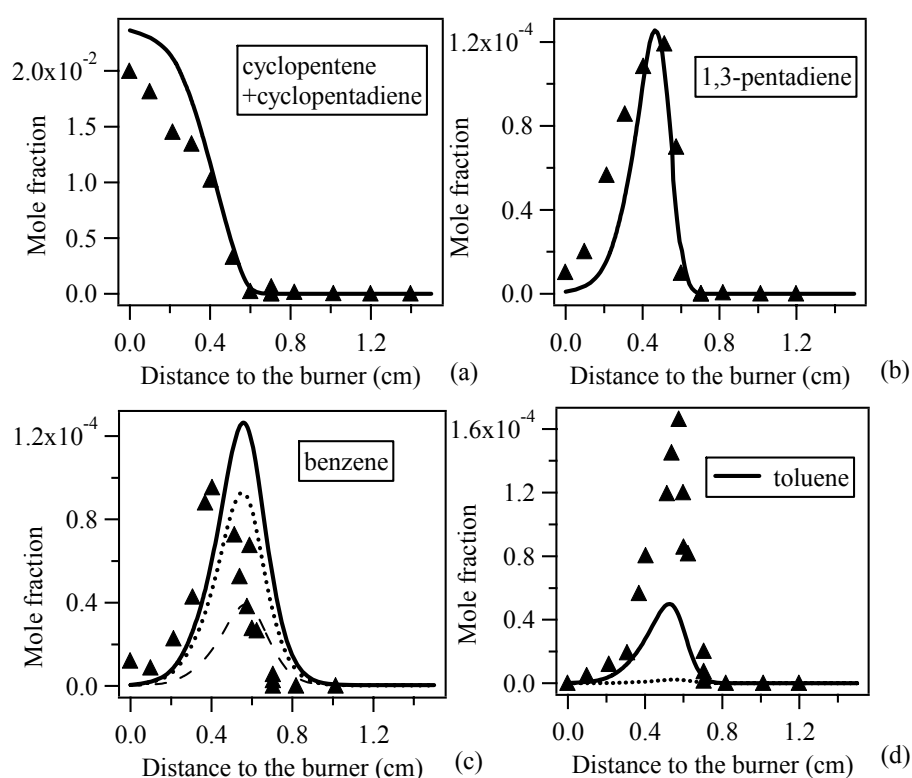


Figure V-7: Profiles of the mole fractions C_5 species and aromatic compounds. Points are experiments and lines simulations. Full lines correspond to simulations with the full mechanism, dotted lines to the mechanism without reaction 83 and thin broken lines to the mechanism without reaction 81.

V.4 Description of the proposed mechanism

The mechanism that we propose here to model the oxidation of cyclopentene includes the

previous mechanism that was built to model the oxidation of C₃-C₄ unsaturated hydrocarbons (Gueniche *et al.*, 2006a-2006b, Fournet *et al.*, 1999, Belmekki *et al.*, 2002), benzene (Da Costa *et al.*, 2003) and toluene (Bounaceur *et al.*, 2005). Thermochemical data are estimated by the software THERGAS developed in our laboratory (Muller *et al.*, 1995), which is based on the additivity methods proposed by Benson (Barbé *et al.*, 1995).

V.4.1 Reaction base for the oxidation of C3-C4 unsaturated hydrocarbons

This C₃-C₄ reaction base, which is described in details in the previous parts of this paper, was built from a review of the recent literature and is an extension of our previous C₀-C₂ reaction base (Barbé *et al.*, 1995). This C₀-C₂ reaction base includes all the unimolecular or bimolecular reactions involving radicals or molecules including carbon, hydrogen and oxygen atoms and containing less than three carbon atoms. The kinetic data used in this base were taken from the literature and are mainly those proposed by Baulch *et al.* (1994) and Tsang *et al.* (1986). The C₀-C₂ reaction base was first presented in the paper of Barbé *et al.* (1995) and has been up-dated (Fournet *et al.*, 1999).

The C₃-C₄ reaction base includes reactions involving C₃H₂, C₃H₃, C₃H₄ (allene and propyne), C₃H₅, C₃H₆, C₄H₂, C₄H₃, C₄H₄, C₄H₅, C₄H₆ (1,3-butadiene, 1,2-butadiene, methylcyclopropene, 1-butyne and 2-butyne), C₄H₇ (6 isomers), as well as some reactions for linear and branched C₅ compounds and the formation of benzene. It has been comprehensively described in the two first parts of this paper (Gueniche *et al.*, 2006a-2006b).

In these reactions bases, pressure-dependent rate constants follow the formalism proposed by Troe (1974) and efficiency coefficients have been included. They have been validated by modeling experimental results obtained in a jet-stirred reactor for methane and ethane (Benson, 1976), profiles in laminar flames of methane, acetylene and 1,3-butadiene (Fournet *et al.*, 1999) and shock tube autoignition delay times for acetylene, propyne, allene, 1,3-butadiene (Fournet *et al.*, 1999), 1-butyne and 2-butyne (Belmekki *et al.*, 2002). An improved version has recently been used to model structure of laminar premixed flames of methane doped with allene, propyne and 1,3-butadiene (Gueniche *et al.*, 2006a-2006b).

V.4.2 Mechanisms for the oxidation of benzene and toluene

Our mechanism for the oxidation of benzene contains 135 reactions and includes the reactions of benzene and of cyclohexadienyl, phenyl, phenylperoxy, phenoxy, hydroxyphenoxy, cyclopentadienyl, cyclopentadienoxy and hydroxycyclopentadienyl free radicals, as well as the reactions of ortho-benzoquinone, phenol, cyclopentadiene, cyclopentadienone and vinylketene, which are the primary products yielded (Da Costa *et al.*, 2003). Validations have been made using for comparison experimental results obtained in a jet-stirred (Da Costa *et al.*, 2003) and a plug flow (Emdee *et al.*, 1992) reactors, profiles in a laminar flame of benzene (Bittner *et al.*, 1981) and shock tube autoignition delay times (Da Costa *et al.*, 2003).

The mechanism for the oxidation of toluene contains 193 reactions and includes the reactions of toluene and of benzyl, tolyl, peroxybenzyl (methylphenyl), alcoxybenzyl and cresoxy free radicals, as well as the reactions of benzaldehyde, benzyl hydroperoxyde, cresol, benzylalcohol, ethylbenzene, styrene and bibenzyl (Bounaceur *et al.*, 2005). Validations have been made using for comparison experimental results obtained in a jet-stirred (Bounaceur *et al.*, 2005) and a plug flow (Emdee *et al.*, 1992) reactors, and shock tube autoignition delay times (Bounaceur *et al.*, 2005).

V.4.3 New mechanism proposed for the oxidation of cyclopentene

The part of mechanism, described below and given in Table I, is included in a file which also contains mechanisms described above and which can be used to run simulations using CHEMKIN (Kee *et al.*, 1993). Table II presents the names, the formulae and the heats of formation of the species specific to this mechanism.

Table V-1 : Reactions of cyclopentene and of derived C₅ and C₆ species

The rate constants are given ($k=A T^n \exp(-E_a/RT)$) in cc, mol, s, kcal units. Reference numbers are given in brackets when they appear for the first time.

Reactions	A	n	E _a	References	No
Reactions of cyclopentene					
C5H8#=C5H6#+H2	2.2x10 ¹³	0.0	60.0	LEWIS 74	(1)
C5H8-12=C5H8#	1.8x10 ¹¹	0.0	51.9	HERZLER 01	(2)
C5H8-12=C5H8	2.2x10 ¹⁴	0.0	67.4	HERZLER 01	(3)
C5H8-12=C2H4+pC3H4	6.6x10 ¹²	0.0	58.1	HERZLER 01	(4)
C5H7#+H=C5H8#	1.0x10 ¹⁴	0.0	0.0	Estimated ^a	(5)
C5H7#Y+H=C5H8	1.0x10 ¹⁴	0.0	0.0	Estimated ^a	(6)
C5H7#V+H=C5H8	1.0x10 ¹⁴	0.0	0.0	Estimated ^a	(7)
C5H8#+O2=C5H7#+HO2	1.4x10 ¹³	0.0	47.6	Estimated ^b	(8)
C5H8#+O2=C5H7#Y+HO2	2.8x10 ¹²	0.0	35.6	Estimated ^b	(9)
C5H8#+O2=C5H7#V+HO2	4.0 x10 ¹²	0.0	55.6	Estimated ^b	(10)
C5H8#+H=C5H9#	1.0x10 ¹⁴	0.0	3.2	Estimated ^c	(11)
C5H8#+OH=2C2H4+CHO	2.7x10 ¹²	0.0	-1.1	Estimated ^d	(12)
C5H8#+H=C5H7#+H2	9.0x10 ⁶	2.0	5.0	Estimated ^e	(13)
C5H8#+H=C5H7#Y+H2	1.08x10 ⁵	2.5	-1.9	Estimated ^d	(14)
C5H8#+H=C5H7#V+H2	8.2x10 ⁵	2.5	9.8	Estimated ^d	(15)
C5H8#+OH=C5H7#+H2O	2.6x10 ⁶	2.0	-0.8	Estimated ^e	(16)
C5H8#+OH=C5H7#Y+H2O	6.0x10 ⁶	2.0	-1.5	Estimated ^d	(17)
C5H8#+OH=C5H7#V+H2O	2.2x10 ⁶	2.0	1.4	Estimated ^d	(18)
C5H8#+CH3=C5H7#+CH4	2.0 x10 ¹¹	0.0	9.6	Estimated ^e	(19)
C5H8#+CH3=C5H7#Y+CH4	2.0 x10 ¹¹	0.0	7.3	Estimated ^d	(20)
C5H8#+CH3=C5H7#V+CH4	1.96	3.5	11.7	Estimated ^d	(21)
C5H8#+O=C5H7#+R2OH	2.6x10 ¹³	0.0	5.2	Estimated ^e	(22)
C5H8#+O=C5H7#Y+R2OH	1.7x10 ¹¹	0.7	3.2	Estimated ^d	(23)
C5H8#+O=C5H7#V+R2OH	1.2x10 ¹¹	0.7	7.6	Estimated ^d	(24)
C5H8#+C2H5=C5H7#+C2H6	2.0x10 ¹¹	0.0	11.0	Estimated ^e	(25)
C5H8#+C2H5=C5H7#Y+C2H6	8.8	3.5	4.1	Estimated ^d	(26)
Reactions of cyclopentenyl and derived radicals					
C5H7#=C5H7#Y	2.3x10 ¹¹	1.0	44.1	estimated ^f	(27)
C5H7#V=C5H7#Y	6.7x10 ¹²	0.0	49.5	estimated ^g	(28)
C5H7#=C5H7-1s	2.0 x10 ¹³	0.0	35.5	Estimated ^d	(29)
C5H7-1s=C2H2+C3H5Y	2.0 x10 ¹³	0.0	33.0	Estimated ^d	(30)
C5H7#Y=C5H7Y	1.3x10 ¹³	0.0	35.0	Estimated ^d	(31)
C5H7-1s=C5H7Y	3.4x10 ¹³	0.0	34.5	Estimated ^d	(32)
C5H7-2s=C5H7Y	1.3x10 ¹³	0.0	44.5	Estimated ^d	(33)
C5H7-3t=C5H7Y	5.0x10 ¹³	0.0	37.0	Estimated ^d	(34)
C5H7-4s=C5H7Y	2.0x10 ¹³	0.0	47.0	Estimated ^d	(35)
C5H7-2s=C2H3V+aC3H4	2.0x10 ¹³	0.0	35.5	Estimated ^d	(36)
C5H7-3t=CH3+C4H4	2.0x10 ¹³	0.0	31.5	Estimated ^d	(37)
C5H7-4s=C2H3V+pC3H4	2.0x10 ¹³	0.0	31.0	Estimated ^d	(38)
C5H7#V=C5H7-5p	2.0x10 ¹³	0.0	33.0	Estimated ^d	(39)
C5H7#V=C5H7-12-5p	2.0x10 ¹³	0.0	31.0	Estimated ^d	(40)
C5H7-5p=C2H4+C3H3	2.0x10 ¹³	0.0	22.5	Estimated ^d	(41)
C5H7-12-5p=C2H4+C3H3	2.0x10 ¹³	0.0	35.5	Estimated ^d	(42)
C5H7#=C5H6#+H	6.4x10 ¹³	0.0	34.8	Estimated ^d	(43)
C5H7#Y=C5H6#+H	3.0x10 ¹³	0.0	50.5	Estimated ^d	(44)
C5H7#+O2=C5H6#+HO2	5.2E11	0.0	2.5	Estimated ^h	(45)
C5H7#Y+O2=C5H6#+HO2	1.6x10 ¹²	0.0	15.2	Estimated ^h	(46)

C5H7#Y+HO2=C2H4+CH2CHCO+OH	1.0x10 ¹³	0.0	0.0	Estimated ⁱ	(47)
C5H7#Y+R1H=C5H6#+H2	1.8x10 ¹³	0.0	0.0	Estimated ⁱ	(48)
C5H7#Y+R2OH=C5H6#+H2O	6.0x10 ¹²	0.0	0.0	Estimated ⁱ	(49)
C5H7#Y+CH3=MCP	5.0x10 ¹²	0.0	0.0	Estimated ^j	(50)
Reactions of cyclopentyl and derived radicals					
C5H9#=C5H9	2.0x10 ¹²	0.005	36.5	SIRJEAN 06	(51)
C5H9=C5H9Y	3.3x10 ⁹	1.0	32.3	estimated ^f	(52)
C5H9=C3H5Y+C2H4	3.3x10 ¹³	0.0	22.5	Estimated ^d	(53)
C5H9=H+C5H8	3.0x10 ¹³	0.0	38.0	Estimated ^d	(54)
C5H9+O2=>C5H8+HO2	1.6x10 ¹²	0.0	5.0	estimated ^e	(55)
Reactions of methylcyclopentene and derived radicals					
MCP+H=RMCP1+H2	9.0x10 ⁶	2.0	5.0	Estimated ^e	(56)
MCP+H=RMCPY1+H2	5.0x10 ⁴	2.5	-1.9	Estimated ^d	(57)
MCP+H=RMCP2+H2	2.9x10 ⁷	2.0	7.7	Estimated ^e	(58)
MCP+H=RMCPY2+H2	2.5x10 ⁴	2.5	-2.8	Estimated ^g	(59)
MCP+OH=RMCP1+H2O	2.6x10 ⁶	2.0	-0.8	Estimated ^e	(60)
MCP+OH=RMCPY1+H2O	3.0x10 ⁶	2.0	-1.5	Estimated ^d	(61)
MCP+OH=RMCP2+H2O	2.7x10 ⁶	2.0	0.4	Estimated ^e	(62)
MCP+OH=RMCPY2+H2O	1.3x10 ⁶	2.0	-2.6	Estimated ^d	(63)
RMCP1=C2H2+C4H7Y	2.0x10 ¹³	0.0	33.0	Estimated ^d	(64)
RMCP1=CH3+C5H6#	2.0x10 ¹³	0.0	31.0	Estimated ^e	(65)
RMCP2=C2H4+nC4H5	2.0x10 ¹³	0.0	28.7	Estimated ^e	(66)
RMCP1+O2=MCPD+HO2	2.6x10 ¹¹	0.0	2.5	Estimated ^h	(69)
RMCPY1+O2=MCPD+HO2	1.6x10 ¹²	0.0	15.2	Estimated ^h	(70)
RMCPY1+H=MCP	1.0x10 ¹⁴	0.0	0.0	Estimated ^a	(71)
RMCPY2+H=MCP	1.0x10 ¹⁴	0.0	0.0	Estimated ^a	(72)
Reactions of methylcyclopentadiene and derived radicals					
C5H5#+CH3=MCPD	0.5x10 ¹³	0.0	0.0	Estimated ^j	(73)
MCPD+H=RMCP1	2.6x10 ¹³	0.0	3.2	Estimated ^d	(74)
MCPD+H=RMCPY1	2.6x10 ¹³	0.0	3.2	Estimated ^d	(75)
MCPD+H=RMCPD+H2	2.9x10 ⁷	2.0	7.7	Estimated ^e	(76)
MCPD+OH=RMCPD+H2O	2.7x10 ⁶	2.0	0.4	Estimated ^e	(77)
MCPD+H=RMCPDY+H2	2.5 x 10 ⁴	2.5	-2.7	Estimated ^g	(78)
MCPD+OH=RMCPDY+H2O	1.3x10 ⁶	2.0	-2.7	Estimated ^g	(79)
RMCPDY=RMCPD	3.0x10 ¹²	0.0	50.4	LIFSHITZ 05	(80)
RMCPD=C6H7#	1.4x10 ¹³	0.0	17.4	LIFSHITZ 05	(81)
RMCPDY+H=MCPD	1.0x10 ¹⁴	0.0	0.0	Estimated ^a	(82)
Reaction leading to toluene					
C5H5#+C2H2=>benzyl	1.0x10 ¹²	0.0	7.0	Estimated ^k	(83)

^a : Rate constant taken equal to that of the recombination of •H atoms with alkyl radicals as proposed by Allara *et al.* (1980).

^b: The rate constant of this bimolecular initiation with oxygen molecule has been calculated as proposed by Ingham *et al.* (1994): A is taken equal to $n \times 7 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, where n is the number of allylic hydrogen atoms abstractable, to $n \times 7 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, where n is the number of allylic hydrogen atoms abstractable or to $n \times 1 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, where n is the number of vinylic hydrogen atoms abstractable, and the activation energy to the reaction enthalpy.

^c: Rate constant multiplied by 4 compared to the value estimated by using the correlations proposed by Heyberger *et al.* (2002a) in the case of alkenes.

^d: Rate constant estimated by using the correlations proposed by Heyberger *et al.* (2002a, 2002b) in the case of alkenes.

^e: Rate constant estimated by using the correlations proposed by Buda *et al.* (2005) in the case of alkanes.

^f: The rate constant for this isomerisation has been calculated by using the method described in the part II of this paper (Gueniche *et al.*, 2006b), with an increase of 5 kcal/of the activation energy to take into account the formation of a bicyclic transition state in the case of reaction 27.

^g: Rate constant estimated by using the correlations proposed by Heyberger *et al.* (2002a, 2002b) in the case of alkenes, with an increase of 5 kcal/of the activation energy to take into account the formation of a bicyclic transition state.

^h: Rate constant estimated by using the correlations proposed by Touchard *et al.* (2005) in the case of 1-pentene and 1-hexene.

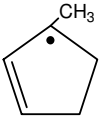
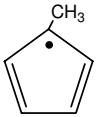
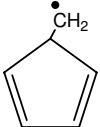
ⁱ: Rate constant estimated by analogy with the values proposed by Tsang (1991) for allyl radicals.

^j : Rate constant of this recombination calculated by the modified collision theory at 1500 K using software KINGAS (Warth *et al.*, 1998). ^k: see text.

Table V-2 : Names, formulae and heats of formation for C₅ and C₆ species involved in Table II

The heats of formation have been calculated by software THERGAS (Tsang *et al.*, 1986) at 300 K in kcal.mol⁻¹.

Species	Structure	ΔH_f (300K)	Species	Structure	ΔH_f (300K)
Cyclopentene (C5H8#)		8.31	Cyclopentadiene (C5H6#)		32.0
Cyclopentyl radical (C5H9#)		23.9	Alkylcyclopentenyl radical (C5H7#)		50.7
Allylic cyclopentenyl radical (C5H7#Y)		38.5	Vinylcyclopentenyl radical (C5H7#V)		64.9
1,4-pentadien-1-yl radical (C5H7-1s)		84.2	1,3-pentadien-5-yl or 1,4-pentadien-3-yl radical (C5H7Y)		49.6
1,4-pentadien-2-yl radical (C5H7-2s)		81.8	1,3-pentadien-3-yl radical (C5H7-3t)		74,93
1,3-pentadien-4-yl radical (C5H7-4s)		74,93	1-pentyn-5-yl (C5H7-5p)		83.7
1,2-pentadien-5-yl radical (C5H7-12-5p)		82.9	1-penten-5-yl (C5H9)		43.7
1-penten-3-yl (C5H9Y)		26.4	1,2-cyclopentadiene (C5H8-12)		34.1
1,3-cyclopentadiene (C5H8)		18.7	Methylcyclopentene (MCP)		2.27
Methylcyclopentadiene (MCPD)		25.0	3-methyl cyclopenten-4-yl (RMCP1)		44.7
3-methyl cyclopenten-5-yl (RMCPY1)		32.5	Cyclopentenylmethylene (RMCP2)		50.4

3-methyl cyclopenten-3yl (RMCPY2)		32.5	Methyl cyclopentadienyl (RMCPDY)		56.8
Cyclopentadienyl methylene (RMCPD)		73.1			

We have considered the unimolecular reactions of cyclopentene, the additions to the double bonds and the H-abstractions by oxygen molecules, hydrogen and oxygen atoms and hydroxyl, methyl and ethyl radicals. Unimolecular reactions include dehydrogenation (reaction 1 in Table I) with a rate constant proposed by Lewis *et al.* (1974), decompositions by breaking of a C-H bond and isomerization to give 1,2-pentadiene (reaction 2), which leads to 1,3-pentadiene (reaction 3) and to propyne and ethylene (reaction 4). The rate constants of the unimolecular decompositions to give H atoms and cyclopentenyl radicals (reactions 5-7) have been deduced from that of the reverse reaction, $k = 1.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ according to Allara *et al.* (1980). The reactions of 1,2-pentadiene have been studied by Herzler *et al.* (2001). We have written the addition of H-atoms to give cyclopentyl radicals (reaction 8) and the addition of OH radicals (reaction 9) to give ethylene and HCO radicals. The unimolecular initiations and the H-abstractions (reactions 10-26) involved the formation of the three possible types of cyclopentenyl radicals (alkylic, allylic and vinylic). The rate constants of the bimolecular initiations with oxygen molecule have been calculated as proposed by Ingham *et al.* (1994), the rate constants for the abstractions of alkylic H-atoms were deduced from the correlations proposed by Buda *et al.* for alkanes (Buda *et al.*, 2005) and the rate parameters for additions and abstractions of allylic and vinylic H-atoms were obtained from the structure-reactivity relationships proposed by Heyberger *et al.* for alkenes (Heyberger *et al.*, 2002a-2002b). For the addition of H-atoms, the high pressure limit value calculated by Sirjean *et al.* (2006) by theoretical methods for the reverse reaction leads to a overestimation of the formation of ethylene. That can be explained by a fall-off effect at the low pressure used for the present study.

The reactions of cyclopentenyl radicals involved isomerizations (reactions 26, 27), decompositions by breaking of a C-C bond to form linear C_5 radicals including two double bonds (reactions 29, 31, 40) or a triple bond (reaction 39), the formation of cyclopentadiene by

decompositions by breaking of a C-H bond (reactions 43, 44) or by oxidation with oxygen molecules (reactions 45, 46) and terminations steps (reactions 47, 50). Termination steps were written only for the resonance stabilized cyclopentenyl radicals: disproportionations with H-atoms and OH radicals gave cyclopentadiene, combinations with HO₂ radicals led to ethylene and CH₂CHCO and OH radicals, and combinations with CH₃ radicals formed methylcyclopentene. The isomerizations (for the radical stabilized isomer, reactions 32-35) and the decompositions by breaking of a C-C bond of the linear C₅ radicals including two double bonds (reactions 30, 36-38, 42), or a triple bond (reaction 41) were also written, while those by breaking of a C-H bond were not considered. The rate parameters of the isomerizations and the decompositions of cyclic and linear radicals were estimated using the structure-reactivity relationships proposed for alkenes by Heyberger *et al.* (2002a-2002b). The activation energies of the isomerizations of cyclic radicals have been increased by 5 kcal/mol to take into account the formation of a bicyclic transition state. In the case of the decompositions, the A-factors and activation energies depended on the types of reacting radicals, bonds broken and products obtained. As previous work (Sirjean *et al.*, 2006) have shown that the ring strain energy is not recovered during the opening of a cycle by beta-scission decomposition, the rate constants of these reactions have been taken equal to that of the similar beta-scission decompositions of linear radicals.

The decomposition by breaking of a C-H bond of cyclopentyl radicals (reaction 51) led to the formation of 1-penten-5-yl radicals with a rate constant proposed by Sirjean *et al.* (2006). These linear radical can isomerise to give the resonance stabilized 1-penten-3-yl radicals (reaction 52), the reactions of which were considered in C₃-C₄ reaction base (Gueniche *et al.*, 2006b), decompose to give ethylene and allyl radicals (reactions 53), or give back cyclopentene by decompositions by breaking of a C-H bond (reactions 54) or by oxidation with oxygen molecules (reactions 55).

The reactions of cyclopentadiene were part of the mechanism for the oxidation of benzene, but reactions for the consumption of methylcyclopentene and methylcyclopentadiene, obtained by recombination of cyclopentadienyl and methyl radicals (reaction 73), had to be added. The H-abstractions by H-atoms (reactions 56-59 and 76-77) and OH radicals (reactions

60-63 and 78-79) have been written, but the abstractions of vinylic H-atoms have been neglected. The additions of H-atoms to cyclopentadiene have also been considered (reactions 74-75). The reactions of the radicals deriving from methylcyclopentene included decompositions by breaking of a C-H bond (reactions 64-66), oxidation with oxygen molecules to give methylcyclopentadiene and HO₂ radicals (reactions 69-70) and combinations of the two allylic radicals with H-atoms (reactions 71-72). For the radicals deriving from methylcyclopentadiene, we have considered, as proposed by Lifshitz *et al.* (2005), the isomerization between both radicals (reaction 80) and the formation of cyclohexadienyl radicals from cyclopentadienyl methylene radicals, which are precursors of benzene (reaction 81). We have not considered the formation of cyclohexadienyl radicals from the resonance stabilized methyl cyclopentadienyl radicals, as proposed by Marinov *et al.* (1996), but their recombination with H-atoms (reaction 82) was also added.

In order to reproduce the important formation of toluene experimentally observed, we have considered the formation of benzyl radicals from the addition of acetylene to cyclopentadienyl radicals (reaction 83) with a rate constant around three times higher than what is usually considered for such an addition (Heyberger *et al.*, 2002a-2002b) NON. While the decomposition of benzyl radicals to form acetylene and cyclopentadienyl radicals, which was considered in our mechanism for the oxidation of toluene, has been studied by several authors (Colket *et al.*, 1994 and Jones *et al.*, 1997) and has been shown to occur through a several steps mechanism, the reverse addition has never been directly investigated.

V.5 Comparaison between experimental and simulated results

Simulations were performed using PREMIX from CHEMKIN II taken into account the presence of hydrocarbon impurities in 1,3-butadiene. To compensate the perturbations induced by the quartz probe and the thermocouple, the temperature profile used in calculations is an average between the experimental profiles measured with and without the quartz probe, as shown in Figure V-2.

Figures V-3 and V-4 show that the model reproduces satisfactorily the consumption of reactants and the formation of the main C₀-C₂ products related to the consumption of methane in

the flame doped with cyclopentene. Only the formation of ethane is underpredicted by a factor almost 2.

To decouple the effect due to the increase of equivalence ratio (ϕ) and that induced by the presence of cyclopentene, figures 3 and 4 display also the results of a simulation performed for a flame containing 15.3% methane and 23.0% oxygen (with no C₅ additive) for $\phi = 1.8$, i.e. equal to that of the doped flame. As the temperature rise is mainly influenced by ϕ , we have used the same temperature profile as to model the doped flame. As in the previous study, the profiles of methane are very similar for the doped and undoped flames at the same ϕ . The profiles of oxygen, carbon oxides and hydrogen are different in the doped and pure methane flames at $\Phi = 1.8$ due to a difference in the C/O and C/H ratios. At the same equivalence ratio, the maximum of ethane mole fraction is lower by almost a factor 2 in the doped flame than in the pure methane flame; that could indicate a deficit of methyl radicals, the recombination of which is the major channel of formation of ethane. The maximum of ethylene mole fraction is slightly increased by the addition of cyclopentene, while that of acetylene is multiplied by a factor 2.5.

Figures V-5 and V-6 present the comparison between experimental and simulated data for C₃ and C₄ species respectively. The formation of unsaturated C₃ compounds are modeled within a factor around 2, but the formation of propane is underestimated by a factor up to 3. Comparison with the simulation of a pure methane flame at $\Phi = 1.8$ shows that allene, propyne and propene are much more abundant (factors around 10) in the doped flame, while the maximum of propane mole fraction is lower by a factor around 4. Specific reactions leading to unsaturated C₃ products are then also induced by the presence of the cyclic additive. The decrease of the concentration of propane in the doped flame could confirm the deficit in methyl radicals. The formation of 1-butene, 1,3-butadiene, vinylacetylene and diacetylene are satisfactorily modeled, while that of 1,2-butadienes is underestimated by a factor 4.

Figure V-7 displays the profiles of C₅ and aromatic compounds. The consumption of the cyclic C₅ compounds is well reproduced, as well as the formation of 1,3-pentadiene and benzene. Toluene underestimated by a factor about three.

V.6 Discussion

Figure V-8 displays the flows of consumption of the cyclopentene at a temperature about 990 K corresponding to a 47% conversion. Under these conditions, cyclopentene is mainly consumed by additions of H-atoms (reaction 11 in Table I, 53 % of its consumption) to give cyclopentyl radicals and of OH radicals (reaction 12, 3%) to form ethylene and HCO radicals and by H-abstraction by H atoms and OH radicals to give the resonance stabilized cyclopentenyl radicals ($C_5H_7\#Y$ in table II) (reactions 14 and 17, 35%), the alkenyl cyclopentenyl radicals ($C_5H_7\#$) (reactions 13 and 16, 5%) and the vinylic cyclopentenyl radicals ($C_5H_7\#V$) (reactions 15 and 18, 1.5%).

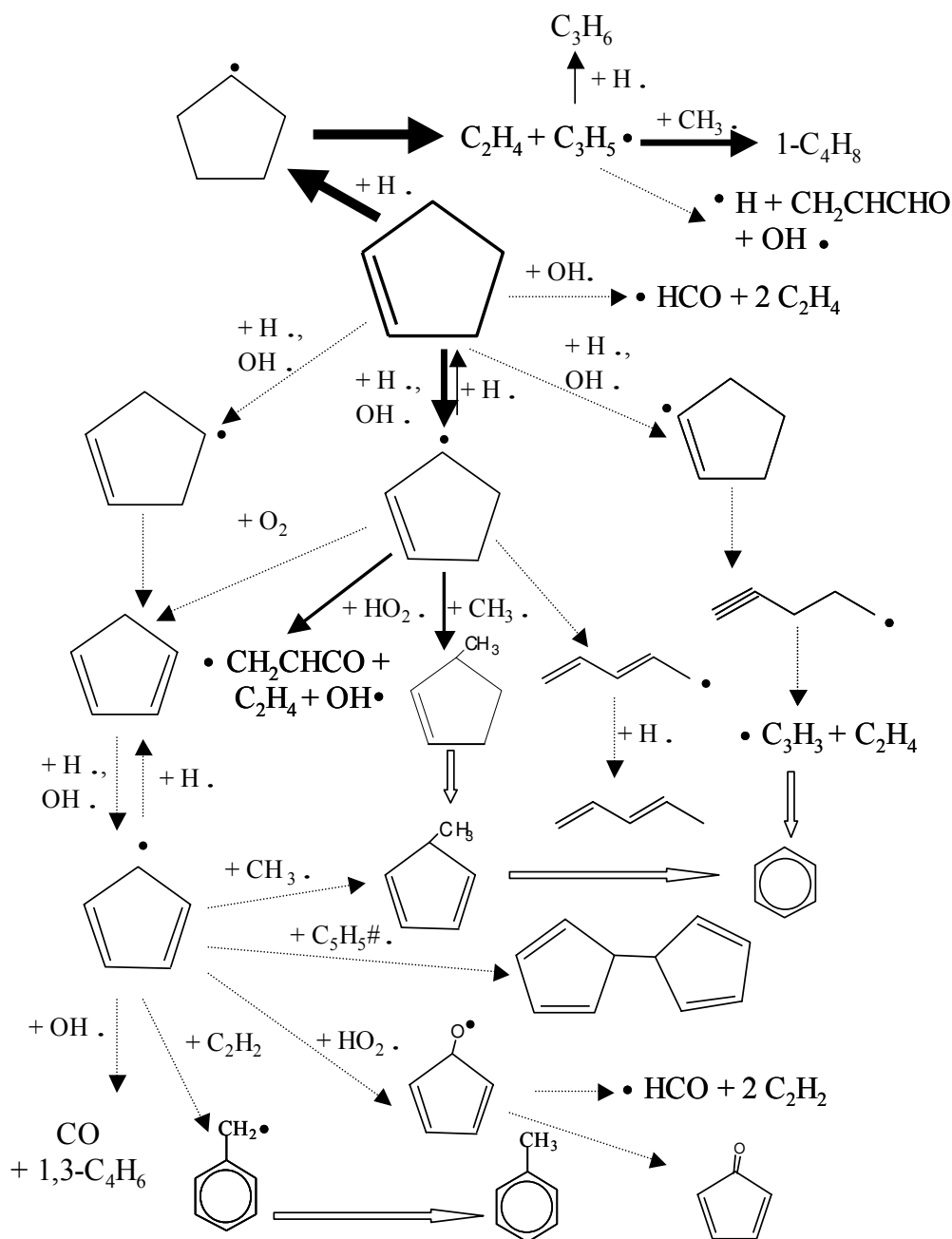


Figure V-8 : Flow rate analysis for the consumption of the cyclopentene for a distance of 0.36 cm from the burner corresponding to a temperature of 990 K and a conversion of 47 % of cyclopentene. The size of the arrows is proportional to the relative flow rates.

Cyclopentyl radicals are almost completely decomposed to give ethylene and resonance stabilized allyl radicals (reaction 53), which react mainly by termination steps. Their combination and their disproportionation with H-atoms are the main ways of formation of

propene and allene, respectively. The combination of allyl radicals with methyl radicals leads to 1-butene and that with HO₂ to acrolein, the reactions of which involve the formation of ethylene and HCO radicals or carbon monoxide and vinyl radicals. The rate constant of the additions of H-atoms to cyclopentene is a sensitive parameter for the formation of ethylene, propene and allene. The fact that the addition of H-atoms to cyclopentene traps these reactive radicals to form resonance stabilized allyl radicals makes the concentration of radicals to be lower at the beginning of the reactive zone in the doped flame than in the pure methane flame as shown in fig. 9a. That explains why the concentration of ethane and propane are much lower in the doped flame.

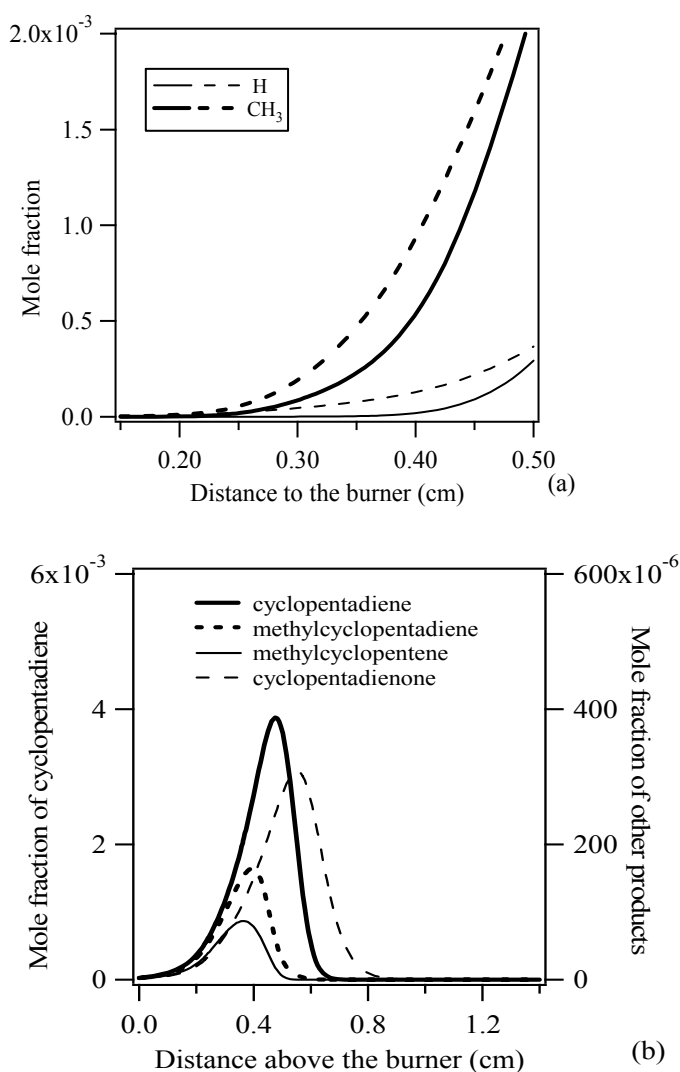


Figure V-9 : Simulated mole fractions of (a) H-atoms and methyl radicals (full lines correspond to the flame seeded with cyclopentene and broken lines to a simulated flame of pure methane at $\Phi=1.79$) and of (b) cyclohexadiene and other important cyclic compounds.

Resonance stabilized cyclopentenyl radicals react mainly by combination with hydrogen atoms to give back cyclopentene (reaction 6), with methyl radicals to produce methyl cyclopentene (reaction 50) and with HO₂ radicals to form ethylene and CH₂CHCO and OH radicals (reaction 47). Minor channels include the breaking of a C-H bond (reaction 44) and the oxidation with oxygen molecules (reaction 46) to give cyclopentadiene and the opening of the cycle (reaction 31), which is the main source of 1,3-pentadiene. The almost only reaction of alkenyl cyclopentenyl radicals is their decomposition to give cyclopentadiene and H-atoms (reaction 43). Vinylic cyclopentenyl radicals react by the opening of the cycle (reaction 39) leading ultimately to ethylene and propargyl radicals (reaction 40) which are a source of propyne and benzene.

As shown in Figure V-9 b, cyclopentadiene is an important product of this doped flame which reacts mainly by H-abstraction by H atoms and OH radicals to give the resonance stabilized cyclopentadienyl radicals, which react mainly by termination steps. Their combination with methyl radicals produce methylcyclopentadiene (reaction 73), which is a second source of benzene, that with themselves lead to bicyclopentadienyl, which could rearrange to give naphthalene, which was not considered here, that with HO₂ radicals give OH and cyclopentadienyl radicals, which decompose to give HCO and acetylene or H-atoms and cyclopentadienone and that with OH radicals lead to carbon monoxide and 1,3-butadiene. The combinations of cyclopentadienyl radicals with oxygenated radicals are the main sources of acetylene and 1,3-butadiene. The H-abstraction by H-atoms from cyclopentadiene leads to vinylacetylene. Another important reaction of cyclopentadienyl radicals is their addition to acetylene (reaction 83), which is a source of toluene. As displayed in Figure V-9 b, simulation show the formation of some important cyclic species, which was not detected in our analysis, i.e. methyl cyclopentene, methylcyclopentadiene and cyclopentadienone.

Figure V-10 presents a flow rate analysis for the production and consumption of aromatic compounds. The major source of benzene is the isomerization of cyclopentadienyl methylene radicals (reaction 81), which are obtained either directly from the H-abstractions by H-atoms or OH radicals from methylcyclopentadiene (reactions 76 and 77) or by isomerisation from the

resonance stabilized methyl cyclopentadienyl radicals (reaction 80) obtained also from the H-abstractions by H-atoms or OH radicals from methylcyclopentadiene (reactions 78 and 79). Figure 7c shows that simulations using a mechanism in which reactions 81 been removed lead to a maximum of benzene 3 times lower than with the full mechanism. Benzene is mainly consumed by H-abstractions by H-atoms or OH radicals to give phenyl radicals or by addition of O-atoms to produce phenoxy radicals, which lead to phenol or decompose to form carbon monoxide and cyclopentadienyl radicals. Others sources of phenyl radicals include the combination of propargyl radicals and the ipso-addition of H-atoms to toluene or ethylbenzene, involving the elimination of methyl radicals, reactions of benzyl radicals with O-atoms, involving the elimination of HCO radicals and the decomposition of benzaldehyde. The major reaction of phenyl radicals is with oxygen and lead to benzoquinone or to phenoxy radicals. The combination of phenyl radicals with methyl radicals is a very minor source of toluene. The second important source of aromatic compounds is the addition of cyclopentadienyl radicals to acetylene (reaction 83), which leads to benzyl radicals. These resonance stabilized radicals react mainly by combination with H-atoms to form toluene, with methyl radical to produce ethylbenzene or with O-atoms to give benzaldehyde. Simulations using a mechanism in which only reaction 83 has been removed (see Fig. 7c and 7d) show that the addition of cyclopentadienyl radicals to acetylene is the most important way to give toluene and is also of importance for the formation benzene, as one way of consumption of toluene is the ipso-addition of H-atoms to give benzene and methyl radicals. The major channel of consumption of toluene it by H-abstraction by H-atoms and OH radicals to give benzyl radicals.

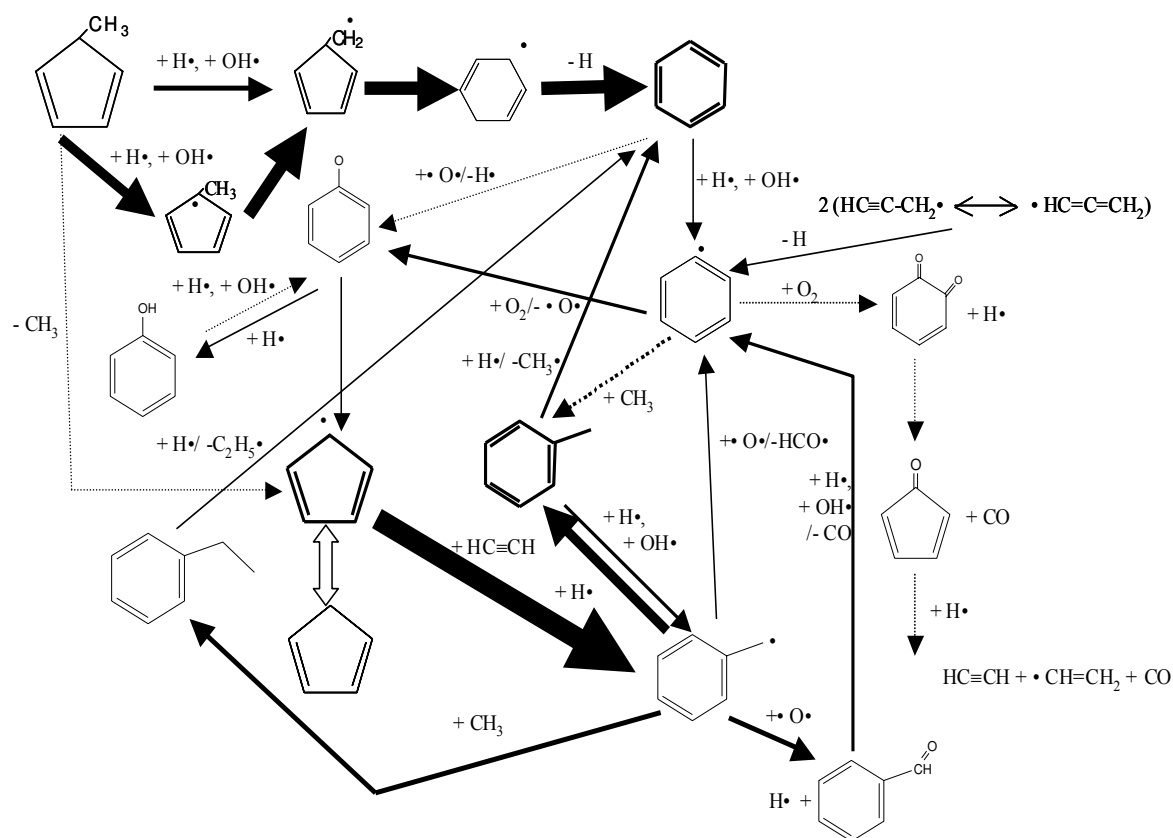


Figure V-10 : Flow rate analysis for the formation and consumption of benzene and toluene for a distance of 0.48 cm from the burner corresponding to a temperature of 1350 K, a conversion of 90% of cyclopentene and close to the peak of benzene profile. The size of the arrows is proportional to the relative flow rates.

V.7 Conclusion

This paper presents new experimental results for rich premixed laminar flames of methane seeded with cyclopentene, as well as a new mechanism developed to reproduce the combustion of this unsaturated cyclic species. Profiles of temperature have been measured and profiles of stable species have been obtained for 21 products, including benzene, toluene and C₃, C₄ and C₅ compounds. The presence of cyclopentene promotes the formation of ethylene and acetylene. The increase of the formation of this first C₂ compound is due to the cyclopentenyl radical obtained by addition of H-atoms to cyclopentene and the increase in the formation of the second one can be attributed to combination of cyclopentadienyl and HO₂ radicals. Cyclopentadiene is the main cyclic species obtained and the formation of the resonance stabilized cyclopentadienyl radicals is then very important.

This important concentration of cyclopentadienyl radicals is responsible for the formation of benzene and toluene, which cannot be detected in the pure methane flame. The use of methane as the background and consequently of a flame rich in methyl radicals favors the formation of methylcyclopentadiene and then the production of benzene from the derived cyclopentadienyl methylene radicals. This flame is then another example of a flame in which the formation of benzene through the C_3 pathway is not preponderant, in contrary to most cases of the literature. This study has also allowed us to suggest a potential formation of toluene through the addition of cyclopentadienyl radicals to acetylene.

V.8 References

ALLARA D.L., SHAW R.J. (1980)

A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules.
Phys. Chem. Ref. Data, 9, 523.

BARBÉ P., BATTIN-LECLERC F., CÔME G.M. (1995)

Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K.
J. Chem. Phys., 92, 1666.

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

Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement I.
Combust. Flame, 98, 59.

BENSON S.W. (1976)

Thermochemical kinetics, 2nd ed. John Wiley, New York.

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

Experimental and modelling study of the oxidation of 1-butyne, 2-butyne.
Int. J. Chem., 172-183.

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

Composition profiles and reaction mechanisms in a nearsooting premixed benzene/oxygen/argon flame
Proc. Combust. Inst., 8, 1105.

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. Kin., 37, 25.

BRAUN-UNKHOFF M., FRANK P., JUST T.H. (1988)

A shock tube study on the thermal decomposition of toluene and of the phenyl radical at high temperature.
Proc. Combust. Inst., 22, 1053.

BUDA F., BOUNACEUR R., WARTH V., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005)

Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C₄ to C₁₀ between 600 and 1200 K.
Combust. Flame, 142, 170.

BURCAT A., SNYDER C., BRABBS T. (1985)

Shock waves and shock tubes; Proceedings of the Fifteenth International Symposium, Berkeley, CA; UNITED STATES; 28 July-2 Aug. 335.

COLE J.A, BITTNER J.D., LONGWELL J.P., HOWARD J.B. (1984)

Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames.

Combust. Flame, 56, 51.

COLKET M.B., SEERY D.J. (1994)

Reaction mechanisms for toluene pyrolysis

Proc. Combust. Inst., 25, 883.

DA COSTA I., FOURNET R., BILLAUD F., BATTIN-LECLERC F. (2003)

Experimental and modeling study of the oxidation of benzene.

Int. J. Chem. Kinet., 35, 503.

EMDEE J.L, BREZINSKY K. AND GLASSMAN I. (1992)

A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K.

J. Phys. Chem., 96, 2151.

FOURNET R., BAUGÉ J.C., BATTIN-LECLERC F. (1999)

Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene.

Int. J. Chem. Kinet., 31, 361.

GUENICHE H.A., GLAUDE P.A., DAYMA G., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2006a)

Rich methane premixed laminar flames doped with light unsaturated hydrocarbons: I. Allene and propyne.

Combust. Flame, 146, 620.

GUENICHE H.A., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2006b)

rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons part ii: 1,3-butadiene.

Combust. Flame (2006b) submitted.

HEYBERGER B., BELMEKKI N., CONRAUD V., GLAUDE P.A., R. FOURNET, BATTIN-LECLERC F. (2002a)

Oxidation of small alkenes at high temperatures.

Int. J. Chem. Kinet., 34, 666.

B. HEYBERGER. (2002b)

PhD de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

HERZLER J., MANION J.A., TSANG W. (2001)

Kinetics of the cyclopentadiene decay and the recombination of cyclopentadienyl radicals with H-atoms: Enthalpy of formation of the cyclopentadienyl radical.

Int. J. Chem. Kinet., 33, 755.

INGHAM T., WALKER R.W., WOOLFORD R.E. (1994)

Kinetic parameters for the initiation reaction $RH+O_2 \longrightarrow R+HO_2$

Proc. Combust. Inst., 25, 767.

JONES J., BACSKAY G.B., MACKIE J.C. (1997)

Decomposition of the Benzyl Radical: Quantum Chemical and Experimental (Shock Tube) Investigations of Reaction Pathways.

J. Phys. Chem. A, 101, 7105.

KEE R.J., RUPLEY F.M., MILLER J.A.. (1993)

In Sandia Laboratories Report, S 89-8009B.

LAMPRECHT A., ATAKAN B., KOHSE-HÖINGHAUS K. (2000)

Fuel-rich flame chemistry in low pressure cyclopentene flames.

Proc. Combust. Inst., 28, 1817.

LEWIS D.K, SARR M., KEIL M, (1974)

Cyclopentene decomposition in shock waves.

J. Phys. Chem., 78, 436.

LIFSHITZ A., C. TAMBURU, A. SUSLENSKY, F. DUBNIKOVA. (2005)

Decomposition and ring expansion in methylcyclopentadiene: single-pulse shock tube and modeling study.

Proc. Combust. Inst., 30, 1039.

LINDSTEDT R.P., RIZOS K.A. (2002)

The formation and oxidation of aromatics in cyclopentene and methyl-cyclopentadiene mixtures.

Proc. Combust. Inst., 29, 2291.

MARINOV N.M., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., CASTALDI M.J., SENKAN S.M.. (1996)

Modelling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames.

Combust. Sci. Tech., 116-117, 211.

MILLER J.A., MELIUS C.F. (1992)

Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels.

Combust. Flame, 91, 21.

MULLER C., MICHEL V., SCACCHI G., CÔME G.M. (1995)

Thergas: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in gas phase.

J. Chem. Phys., 92, 1154.

- RASMUSSEN C.L., SKJOTH-RASMOSSEN M.S., JENSEN A.D., GLARBORG P. (2005)
Propargyl recombination: estimation of the high temperature, low pressure rate constant from flame measurements.
Proc. Combust. Inst., 30, 1023.
- RITTER E.R., BOZZELLI J.W., DEAN A.M. (1990)
Kinetic study on thermal decomposition of chlorobenzene diluted in hydrogen.
J. Phys. Chem. 94, 2493.
- SIRJEAN B., BUDA F., HAKKA H., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2006)
The autoignition of cyclopentane and cyclohexane in a shock tube.
Proc. Combust. Inst. 31, 277.
- TOUCHARD S., FOURNET R., GLAUDE P.A., WARTH V., BATTIN-LECLERC F., G. VANHOVE, M. RIBAUOUR, R. MINETTI. (2005)
Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature.
Proc. Combust. Inst. 30, 1073.
- TROE J. (1974)
Fall-off curves of unimolecular reaction.
Ber. Buns. Phys. Chem., 78, 478.
- TSANG W., HAMPSON R.F. (1986)
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 15, 1087.
- TSANG W. (1991)
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 5: propene.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, 221.
- WANG H., FRENKLACH M. (1997)
A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames.
Combust. Flame, 110, 173.
- 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, 81.
- WESTMORELAND P.R., DEAN A.M., HOWARD J.B., LONGWELL J.P. (1989)
Forming benzene in flames by chemically activated isomerization.
J. Phys. Chem., 93, 8171.

V.9 Addendum

Pour le calcul de bilan de carbone dans le cas de la flamme de méthane/cyclopentène, le tableau V-3 nous regroupe les résultats obtenus.

Tableau V-3: Bilan de carbone pour la flamme de méthane/ cyclopentène.

Mélange d'hydrocarbures	Conditions expérimentales	$[F_{\text{Csortie}}/X_{\text{Ar}}]/$ $[F_{\text{Centrée}}/X_{\text{Ar}}]_0$ (Zone de réaction) température	$[F_{\text{Csortie}}/X_{\text{Ar}}]/$ $[F_{\text{Centrée}}/X_{\text{Ar}}]_0$ (Zone des gaz brûlés)
Méthane/cyclopentène	P=50 Torr, $\Phi= 1,79$	1,02 (h= 0,392cm, T=1406 K)	0.998 (h=1,18cm, T=1907 K)

On constate qu'une fois de plus, que notre bilan de matière boucle correctement, ce qui reflète la fiabilité des résultats obtenus expérimentalement.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif initial de ce travail de thèse était double. Tout d'abord, l'étude de la formation des précurseurs de suies dans les flammes laminaires de prémélanges. Ensuite, les résultats obtenus devaient permettre de faire une comparaison entre les importantes voies réactionnelles dans la formation du benzène et toluène et d'avoir un modèle global pour reproduire l'oxydation des précurseurs de suies. Par conséquent, cette conclusion sera traitée sous trois axes. Tout d'abord un résumé du travail qui a été réalisé durant cette thèse. Ensuite, nous allons tirer les conclusions concernant les voies importantes dans la formation des précurseurs de suies et cela en confrontant la simulation et l'expérience et en comparant les quatre flammes étudiées. Enfin, une approche de ce qui peut être réalisé dans un futur proche et lointains afin de trouver des solutions adaptées au phénomènes de suies.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de la combustion des précurseurs de suies dans les flammes laminaires de prémélange. Pour cela, nous avons utilisé un dispositif expérimental précédemment développé au laboratoire et mis au point un nouveau modèle cinétique détaillé. Dans un premier temps, une étude bibliographique nous a permis de mettre en évidence le fait que très peu de travaux ont été consacrés à l'oxydation des molécules insaturées (allène, propyne, 1,3-butadiène et cyclopentène) en flamme laminaire riche de prémélange.

Nous avons en premier lieu réalisé une étude expérimentale de trois flammes riches laminaires de prémélange alimentées par des mélanges $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{a-C}_3\text{H}_4/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{p-C}_3\text{H}_4/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Vingt espèces intermédiaires et finales ont été détectées et quantifiées dans le cas des deux flammesensemencées par l'allène et le propyne. Les résultats expérimentaux nous ont permis, tout d'abord, d'observer que l'allène et le propyne ont beaucoup de similarités, tant concernant la nature des espèces formées qu'au niveau de l'ordre de grandeur des fractions molaires de ces espèces. Ensuite, nous avons pu valider notre modèle cinétique après amélioration et mise à jour d'un certain nombre de voies réactionnelles et de constantes cinétiques. Enfin, une analyse de vitesse nous a donné un aperçu sur les voies importantes dans la formation du benzène dans les voies d'oxydation de l'allène et du propyne. Ce travail a été publié dans *Combustion and Flame* en 2006 (Vol. 146, p. 620)

Nous avons ensuite réalisé une étude expérimentale et numérique sur l'ajout du 1,3-butadiène dans une flamme laminaire riche de prémélange à basse pression de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$.

Avec vingt trois espèces quantifiées, dont le benzène et le toluène, nous avons pu mener un important travail de modélisation afin de compléter notre modèle cinétique et le valider sur nos résultats expérimentaux, notre simulation donnant un accord satisfaisant avec l'expérience. Ce travail est soumis au journal *Combustion and Flame*.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'oxydation des molécules en C₅, plus précisément du cyclopentène. Afin de mener à bien cette étude, nous avons procédé au développement du montage expérimental pour permettre l'alimentation du brûleur en hydrocarbure liquide à température ambiante. L'étude d'une flamme riche laminaire alimentée par un mélange cyclopentène/méthane/oxygène/argon à basse pression, nous a permis en premier lieu de quantifier vingt et une espèces, dont le benzène et le toluène. Ensuite, nous avons écrit un nouveau mécanisme réactionnel concernant l'oxydation du cyclopentène afin, d'une part, de simuler nos résultats expérimentaux et d'autre part, de comprendre les principales voies réactionnelles. Les résultats obtenus montrent un bon accord entre l'expérience et la modélisation. Ce travail est également soumis sous forme de publication au journal *Combustion and Flames*. Le tableau 1 récapitule les conditions expérimentales utilisées et cela pour les cinq flammes étudiées durant cette thèse.

Tableau 1 : Conditions expérimentales des flammes étudiées.

<i>Hydrocarbure</i>	\emptyset	<i>C/H</i>	<i>C/O</i>	X_{ar} (en entrée)	<i>Pression</i> (Torr)
<i>CH₄</i>	1,25	0,25	0,344	0,45	50
<i>CH₄/a-C₃H₄</i>	1,55	0,303	0,425	0,43	50
<i>CH₄/p-C₃H₄</i>	1,55	0,303	0,425	0,43	50
<i>CH₄/l-C₄H₆</i>	1,80	0,330	0,513	0,428	50
<i>CH₄/C₅H₈</i>	1,79	0,341	0,516	0,556	50

Dans ce qui suit, nous allons tout d'abord résumer les principales modifications apportés au mécanisme réactionnel afin de reproduire correctement la formation du benzène et du toluène dans les flammes étudiées ici. Ensuite, nous établirons une comparaison entre les quantités d'espèces aromatiques formées dans chaque flamme.

Afin de comprendre l'importance des différents chemins réactionnels, la formation des espèces aromatiques a été considérée suivant les voies de formation en C₃, en C₄ et en C₅ :

Pour la voie en C₃: Dans le cas de la formation du radical phényle à partir de la réaction de recombinaison de deux radicaux propargyles, on a pris comme valeur $1 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ qui est en bon accord avec les valeurs proposées par Miller *et al.* (2003) et Rasmussen *et al.* (2005). De plus, nous avons supprimé du mécanisme précédent (Dayma *et al.*, 2003) la réaction d'addition du radical propargyle (C₃H₃) sur l'allène pour former du benzène et un atome d'hydrogène, ainsi que la réaction de recombinaison du radical propargyle avec l'allène produisant le radical phényle et deux atomes d'hydrogène. Ces deux réactions conduisent à une surestimation de la formation de benzène dans le cas de la flamme ensemencée avec de l'allène. Il est important de préciser que ces modifications sont en bon accord avec les travaux Rasmussen *et al.*, (2005).

Pour la voie en C₄:

Tout d'abord, nous avons tenu compte de toutes les réactions proposées par Westmoreland *et al.* (1989) entre les espèces en C₂ et les deux radicaux n-C₄H₃ et n-C₄H₅, ainsi que la molécule de 1,3-butadiène, pour former des espèces linéaires en C₆. Ensuite, nous avons considéré la voie de formation du benzène par la déshydrogénation du 1,4-cyclohexadiène qui est issu de l'addition du C₂H₃ sur le 1,3-butadiène ; la constante utilisée pour la réaction de déshydrogénation est celle proposée par Ellis et Freys (1966). Enfin, la réaction d'arrachage d'un atome d'hydrogène à partir du 1,4-cyclohexadiène par le biais d'un atome d'hydrogène ou d'un radical OH afin de former le radical C₆H₇ a été prise en compte ; la constante de vitesse utilisée est celle proposée par Dayma *et al.* (2003) . Nous avons aussi considéré la réaction d'addition d'un atome d'hydrogène sur le benzyne (C₆H₄) pour former un radical phényle avec une constante de vitesse proposée par Wang *et al.* (1997).

Pour la voie en C₅:

Dans la lignée des travaux de Lifshitz *et al.* (2005), nous avons considéré la réaction d'isomérisation entre les deux radicaux dérivés de la molécule de méthylcyclopentadiène (les radicaux cyclopentadiénylméthylènes et méthylcyclopentadiényles), ainsi que la formation du radical cyclohexadiényle à partir du radical cyclopentadiénylméthylène. Par contre, la réaction proposée par Marinov *et al.* (1996) pour la formation du radical cyclohexadiényle à partir du radical stabilisé par résonance méthylcyclopentadiényle n'a pas été prise en compte.

Par contre la recombinaison de ce radical avec l'atome d'hydrogène est incluse dans notre mécanisme.

Dans le but de reproduire correctement la quantité importante de toluène obtenue expérimentalement dans la flammeensemencée avec du cyclopentène, nous avons considéré la formation du radical benzyle par l'addition de l'acétylène sur le radical cyclopentadiényle avec une constante de vitesse environ trois fois supérieure à celle habituellement proposée pour ce type d'addition (Heyberger *et al.* (2002)). Alors que la réaction inverse de décomposition, qui est considérée dans notre mécanisme de l'oxydation du toluène a été étudiée par plusieurs équipes (Colket *et al.*, 1994, Braun-Unkloff *et al.*, 1988) qui ont montré qu'elle se produit en plusieurs étapes la réaction d'addition n'a jamais été étudiée directement.

La Figure 1 montre les comparaisons entre les résultats expérimentaux et la simulation concernant le premier noyau aromatique dans les quatre flammesensemencées avec de l'allène, du propyne, de 1,3-butadiène et de cyclopentène. D'après cette figure, la quantité du benzène dépend fortement de la nature de l'additif : on atteint un maximum pour la flammeensemencée avec du cyclopentène (fig. 1c), la quantité du benzène produite étant 3 fois supérieure à celle formée dans la flammeensemencée avec du 1,3-butadiène (fig 1b), dix fois supérieure à celle de la flammeensemencée avec de l'allène (fig 1a) et quinze fois supérieure à celle de la flammeensemencée avec du propyne (fig 1a).

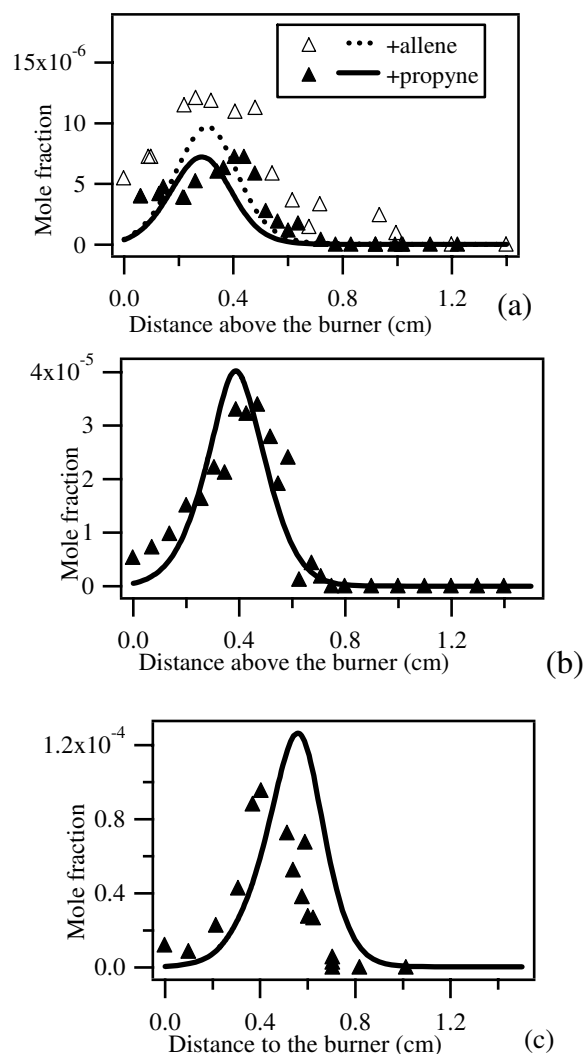


Figure 1: Profil expérimental et modélisation de la formation du benzène dans la flamme de méthane ensemencée par de l'allène/propyne (a), du 1,3-butadiène (b) et du cyclopentène (c) .

La simulation reproduit correctement la formation du benzène dans les quatre flammes ensemencées.

La figure 2 présente l'analyse de flux de la formation et la consommation des espèces aromatiques pour les flammes ensemencées avec de l'allène (le même résultat est obtenu pour la flamme ensemencée avec du propyne), du 1,3-butadiène et du cyclopentène. Cette figure montre clairement que les voies de formation de benzène dépendent fortement de la nature de l'hydrocarbure dopant utilisé :

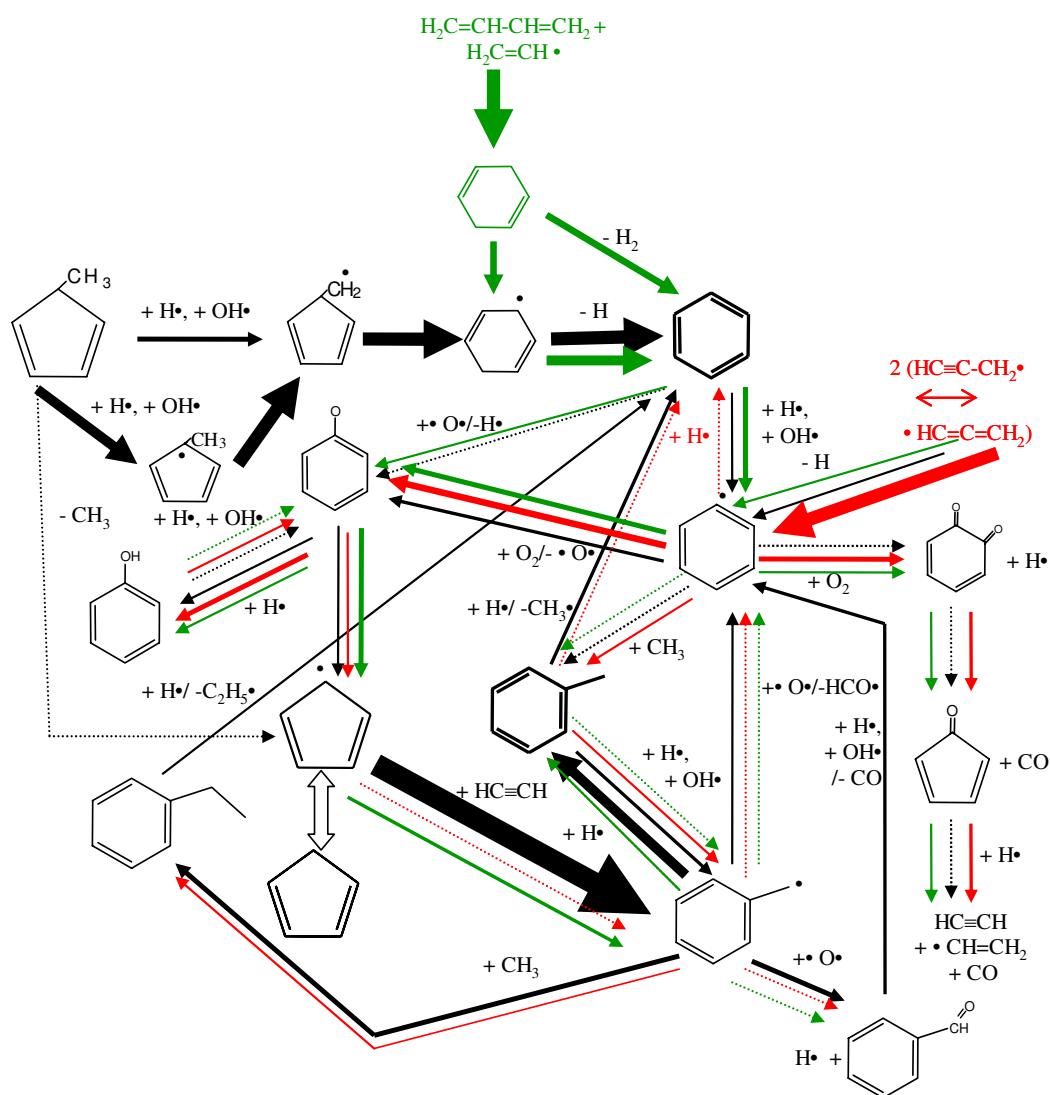


Figure 2: principales voies réactionnelles déduites de l'analyse de vitesse pour la formation et la consommation du benzène et du toluène pour une hauteur au dessus du brûleur correspondant au maximum du benzène dans la flamme. L'épaisseur des flèches est proportionnelle aux flux. Les flèches rouges représentent la flamme ensémençée par l'allène ($T = 1236$ K, les flèches vertes celle ensémençée par le 1,3-butadiène ($T = 1483$ K) et les flèches noires celle ensémençée par du cyclopentène ($T = 1354$ K, la température est plus basse que dans le cas du 1,3-butadiène ce qui est dû à la légère différence de dilution).

- **Formation du benzène dans le cas de la flamme d'allène/ propyne :**

Le benzène est produit principalement par la combinaison entre un atome d'hydrogène et le radical phényle, qui est le fruit de la combinaison entre deux radicaux propargyles.

Cependant, la quantité de benzène formée est relativement faible par rapport aux autres flammes, du fait que le radical phényle réagit rapidement avec l'oxygène.

- **Formation du benzène dans le cas de la flamme de 1,3-butadiène :**

Le benzène est rapidement formé par l'addition/cyclisation d'un radical vinyle sur le 1,3-butadiène pour produire du cyclohexadiène, qui réagit ensuite par déshydrogénation ou par métathèse avec les radicaux H ou OH, afin de former le radical cyclique C₆H₇.

- **Formation du benzène dans le cas de la flamme du cyclopentène:**

La majeure source du benzène, dans ce cas, est l'isomérisation du radical cyclopentadiényle méthylène, qui est obtenu par l'arrachage d'un atome d'hydrogène à partir du méthylcyclopentadiène ou par isomérisation du radical stabilisé par résonance méthylcyclopentadiényle, qui est à son tour obtenu par l'arrachage d'un atome d'hydrogène par un radical H ou OH à partir du méthylcyclopentadiène.

La Figure 3 présente les comparaisons entre les résultats expérimentaux et la simulation concernant le toluène dans les quatre flammesensemencées avec de l'allène, du propyne, de 1,3-butadiène et de cyclopentène et montre que la formation de ce composé dépend aussi fortement de la nature de l'additif

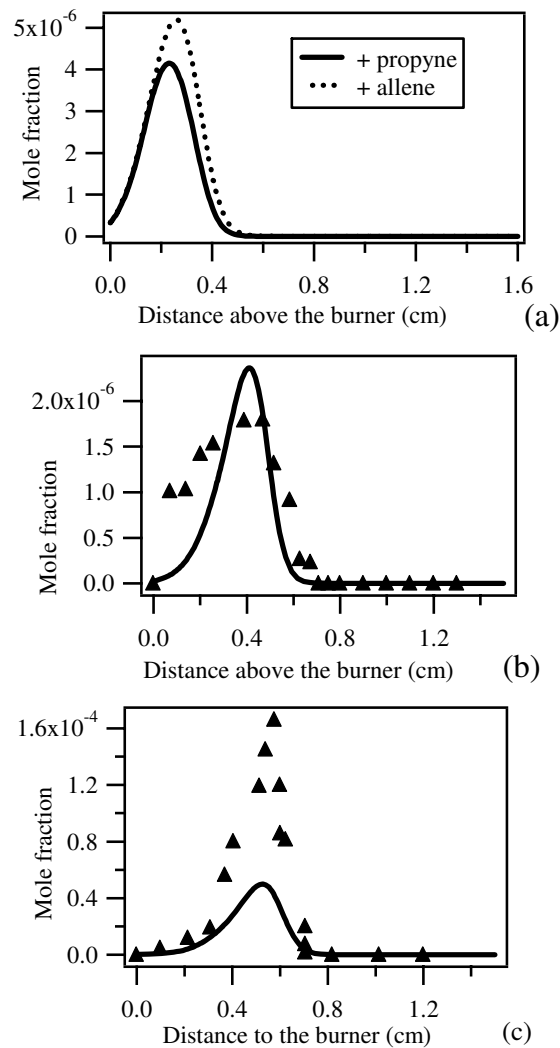


Figure 3: Profil expérimental et modélisation de la formation du toluène dans la flamme de méthane ensemencée par de l'allène/propyne (a), du 1,3-butadiène (b) et du cyclopentène (c) .

La flamme ensemencée avec le 1,3-butadiène (Figure 3) produit moins de toluène que les autres flammes (allène, propyne et cyclopentène). La quantité obtenue dans ce cas est deux fois moins importante que celle dans les flammes de C_3 et dix fois moins importantes pour la flamme de cyclopentène.

La figure 2 montre aussi que les voies de formation du toluène dépendent fortement de la nature de l'additif utilisé :

- **Dans le cas de la flamme d'allène/propyne :**

Le toluène est produit majoritairement par la recombinaison entre le radical méthyle et un radical phényle.

- **Dans le cas des flammes de 1,3-butadiène et cyclopentène :**

La plus importante voie de formation du toluène est l'addition du radical cyclopentadiényle stabilisé par résonance sur l'acétylène.

Dans le cas des flammesensemencées par les molécules en C₃, le benzène et le toluène sont des produits issus directement des deux radicaux propargyle et phényle. Cela explique pourquoi leur formation est produite beaucoup plus rapidement que dans les autres flammes.

Les radicaux cyclopentadiényles sont formés rapidement par la décomposition des radicaux phénoxy, qui sont des produits de la réaction des radicaux phényles avec les molécules d'oxygène. De part leur stabilisation par résonnance, ces radicaux sont présents en quantité importante dans tout milieu contenant des composés aromatiques. La formation du toluène par addition du radical cyclopentadiényle sur l'acétylène pourrait donc être importante en dans de nombreux systèmes de combustion riches en acétylène.

Les perspectives de ce travail de doctorat résident tout d'abord, dans une plus large validation de notre modèle cinétique. Ce modèle a été validé sur l'ensemble de nos travaux expérimentaux, avec un bon accord entre l'expérience et la simulation. Il serait donc intéressant de le valider sur les résultats obtenus par d'autres équipes, notamment Westmoreland *et al.* (2005). Par la suite, il est intéressant d'étudier les réactions d'autres cycles aromatiques tels que le naphthalène ou le styrène, afin de comprendre l'oxydation de ces précurseurs de suies encore mal connus. Enfin il serait utile de mesurer les fractions molaires des espèces oxygénées présentes dans la flamme, qui n'ont pu être analysés dans cette étude.

Notons, qu'une étude sur le même montage expérimental est en cours (E. Pousse 2006) concernant l'oxydation du butylbenzène en flamme de méthane pauvre laminaire de prémélange à basse pression.

Références bibliographiques

BRAUN-UNKHOFF M., FRANK P., JUST T.H. (1988)

A shock tube study on the thermal decomposition of toluene and of the phenyl radical at high temperature.

Proc. Combust. Inst., 22, 1053.

COLKET M.B., SEERY D.J. (1994)

Reaction mechanisms for toluene pyrolysis

Proc. Combust. Inst., 25, 883.

DAYMA G. (2003)

Etude de l'oxydation et de la combustion des précurseurs de suies.

Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

ELLIS R.J., FREYS H.M. (1966)

The thermal unimolecular isomerisation of bicyclo[3,1,0]hex-2-ene and decomposition of cyclohexa-1,4-diene.

J. Chem. Soc. A., 553.

HEYBERGER B., BELMEKKI N., CONRAUD V., GLAUDE P.A., R. FOURNET, BATTIN-LECLERC F.. (2002)

Oxidation of small alkenes at high temperatures.

Int. J. Chem. Kinet., 34, 666.

LIFSHITZ A., C. TAMBURU, A. SUSLENSKY, F. DUBNIKOVA. (2005)

Decomposition and ring expansion in methylcyclopentadiene: single-pulse shock tube and modeling study.

Proc. Combust. Inst., 30, 1039.

MARINOV N.M., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., CASTALDI M.J., SENKAN S.M.. (1996)

Modelling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames.

Combust. Sci. Tech., 116-117, 211.

MILLER J.A AND KLIPPENSTEIN S.J. (2003)

The Recombination of Propargyl Radicals and Other Reactions on a C₆H₆ Potential.

J. Phys. Chem. A, 107, 7783.

RASMUSSEN C.L., SKJOTH-RASMOSSEN M.S., JENSEN A.D., GLARBORG P. (2005)

Propargyl recombination: estimation of the high temperature, low pressure rate constant from flame measurements.

Proc. Combust. Inst., 30, 1023.

WESTMORELAND PR, DEAN A.M, HOWARD JB, LONGWELL JP. (1989)

Forming benzene in flames by chemically isomerisations.

J. Phys. Chem., 93, 8171.

WANG H., FRENKLACH M. (1997)

A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames.

Combust. Flame, 110, 173.

ANNEXES

Processus élémentaires importants pour expliquer la cinétique de combustion en flamme

La combustion d'un hydrocarbure dans un milieu de flamme riche peut se dilater sous trois voies principales :

Réactions de Métathèses :

Elles consistent en l'arrachage d'un atome d'hydrogène par un radical. Les principales espèces impliquées dans les métathèses sont les petits radicaux tels que R^\bullet (H^\bullet , $O H^\bullet$, $C H_3^\bullet$, ...).

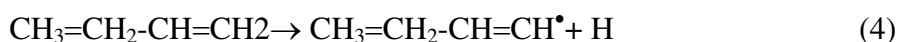
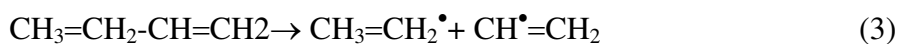
L'énergie d'arrachage d'un radical H dépend essentiellement de l'énergie de liaison C-H ; la réaction (1), correspond à l'arrachage d'un H allylique (énergie de liaison 370 kJ/mole) cette réaction est beaucoup plus rapide que la réaction (2) de l'arrachage d'un atome H alkylique (énergie de liaison 410 kJ/mole).

Le même principe est appliqué aux réactions qui suivent (amorçage unimoléculaire)



Amorçages unimoléculaires :

Ces réactions se déterminent en la coupure d'une liaison (C-C) ou (C-H), ce type de réaction produit des radicaux.



Il est important de noter que la décomposition de l'hydrocarbure dans la flamme dépend essentiellement des conditions de la combustion (notamment de la richesse) et de la structure de la molécule d'hydrocarbure (chaîne longue ou courte de l'hydrocarbure). Le milieu de haute température favorise la décomposition unimoléculaire, car ces réactions possèdent des énergies d'activation beaucoup plus élevées que les métathèses. La haute teneur

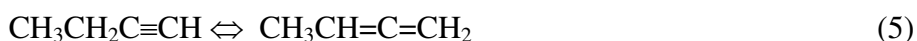
en petit radicale favorise plutôt les réactions de métathèse en milieu de flamme, sauf pour les hydrocarbures à longue chaîne hydrocarbonée où les réactions d'amorçages peuvent être plus importantes.

Réactions d'additions :

Les additions ne sont possibles que pour les hydrocarbures insaturés, alcènes, alcynes, diènes ou composés aromatiques, et consistent en l'insertion d'un radical sur la liaison double ou triple ou sur le cycle aromatique. Les principales espèces impliquées dans les additions sont les petits radicaux, H^\bullet , CH_3^\bullet , $\cdot O^\bullet$, OH^\bullet , HO_2^\bullet et, dans une moindre mesure, les radicaux peroxy et ceux dans lesquels il y a une délocalisation électronique.

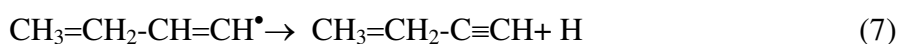
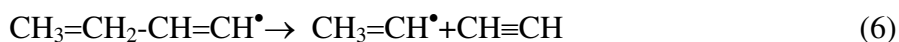
Réactions moléculaires :

Certaines réactions ne mettent en jeu que des molécules, ainsi les isomérisations et les réactions ènes et rétro-ènes. Les isomérisations moléculaires sont possibles dans le cas des alcènes, des diènes et des alcynes. On a ainsi :



Réactions unimoléculaires des radicaux :

La décomposition par β -scission des radicaux dans le milieu de la flamme est un processus important, qui consiste en la coupure d'une liaison en β du point radicalaire. Les réactions considérées prennent en compte la cassure d'une liaison entre deux atomes de carbone (C-C) et entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène (C-H).



Les réactions entre radicaux, dismutation ou terminaison, jouent un rôle important, car elles ont une influence importante sur la réactivité du milieu de la flamme.

Description du matériel

I. Analyses chromatographiques

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

Tableau II-1 : Etude de l'oxydation du méthane, allène, propyne, 1,3-butadiène et de cyclopentène en flamme laminaire de prémélangeé. Conditions d'analyse en chromatographie en phase gazeuse pour la séparation et la quantification de O₂, CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆.

Appareil utilisé	Type de détecteur	Type de colonne	Température du four	Température du détecteur	Gaz vecteur
Agilent 6820	ionisation de flamme+ catharomètre FID+ TCD	carbosphère 80-100 mesh 2m	45°C→250°C 45°C→3min 10°/min→250°C	250°C	He/Ar

Tableau II-2 : Etude de l'oxydation du méthane, allène, propyne, 1,3-butadiène et de cyclopentène en flamme laminaire de prémélangeé. Conditions d'analyse en chromatographie en phase gazeuse pour la séparation et la quantification des espèces en C₃, C₄, C₅, C₆ et C₇.

Appareil utilisé	Type de détecteur	Type de colonne	Température du four	Température du détecteur	Gaz vecteur
Agilent 6820	ionisation de flamme FID	Haysep 100/120 mesh, 3m	40°C→250°C 40°C→22min 1°/min→250°C	250°C	N ₂

II. Temps de rétention des espèces détectées

Le tableau II-3 présente les temps de rétention pour les produits analysés dans les conditions décrites ci-avant :

Composés	Temps de rétention	
	Colonne carbosphère (80-100 mesh)	Colonne Haysep
O ₂	3	
CO	4,5	
CO ₂	12	
H ₂	5	
CH ₄	7,5	
C ₂ H ₂	19	
C ₂ H ₄	21	
C ₂ H ₆	23	
C ₃ H ₆		58
C ₃ H ₈		63
aC ₃ H ₄		65
pC ₂ H ₆		69
iso-C ₄ H ₈		100
1-C ₄ H ₈		101
1,3-C ₄ H ₆		103
1,2-C ₄ H ₆		105
1-C ₄ H ₆		107
C ₄ H ₄		108
C ₆ H ₆		175
C ₇ H ₈		185

Tableau II-3 : Temps de rétention des espèces formées lors de l'oxydation de l'allène selon le type de colonne de séparation.

Annexe II- Description du matériel

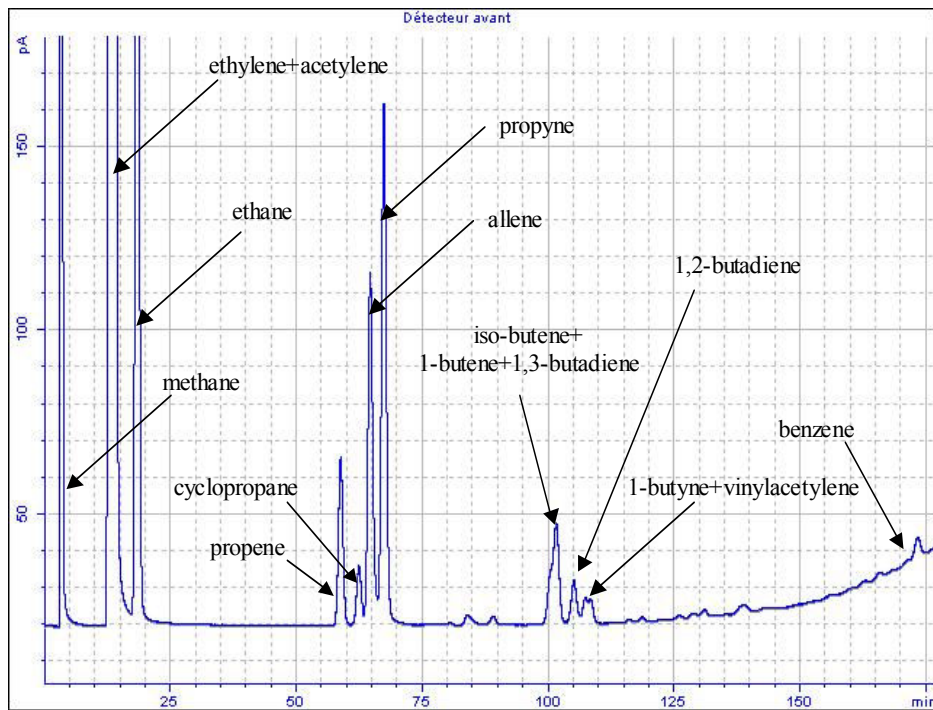


Figure I : Chromatographe des espèces en C₃-C₆ obtenu pour la flamme de l'allène à une distance de 0,48 au dessus du brûleur.

Tableau 1 : Comparaison entre le maximum des fractions molaire X_{\max} pour des positions h_{\max} au dessus du brûleur concernant les espèces intermédiaires obtenus pour les cinq flammes étudiées.

	CH ₄ pur		CH ₄ / <i>a</i> -C ₃ H ₄		CH ₄ / <i>p</i> -C ₃ H ₄		CH ₄ /1,3-C ₄ H ₆		CH ₄ /C ₅ H ₈	
	X_{\max}	h_{\max} (mm)	X_{\max}	h_{\max} (mm)	X_{\max}	h_{\max} (mm)	X_{\max}	h_{\max} (mm)	X_{\max}	h_{\max} (mm)
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₂	1,13 E-03	0,327	4,05 E-03	0,45	6,2 E-03	0,344	1,04 E-02	0,58	<u>1,27E-02</u>	<u>0,58</u>
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄	1,65 E-03	0,204	2,83 E-03	0,466	2,9 E-03	0,344	<u>7,09E-03</u>	<u>0,47</u>	5,4E-03	0,492
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆	2,28 E-03	0,164	2,21 E-03	0,297	2,35 E-03	0,299	1,04E-03	0,55	<u>2,01E-03</u>	<u>0,583</u>
<i>a</i> -C ₃ H ₄	8,66 E-07	0,266	0*		<u>7,62 E-04</u>	<u>0,222</u>	1,7E-04	0,47	1,9E-04	0,515
<i>p</i> -C ₃ H ₄	3,03 E-06	0,306	1,35 E-04	0,14	0*		<u>4,4E-04</u>	<u>0,47</u>	2,9E-04	0,515
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆	1,43 E-05	0,209	2,91 E-04	0,14	1,3 E-04	0,222	7,05E-04	0,389	<u>1,01E-03</u>	0,515
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈	6,26 E-05	0,209	6,15 E-05	0,063	<u>7,60 E-05</u>	<u>0,295</u>	<u>7,6E-05</u>	<u>0,389</u>	4,5E-05	0,602
<i>C</i> ₄ <i>H</i> ₂	-	-	-	-	-	-	<u>6,71E-05</u>	<u>0,428</u>	2,75E-05	0,515
<i>C</i> ₄ <i>H</i> ₄	-	-	1,26E-05	0,36	1,22E-05	0,371	<u>1,2E-04</u>	<u>0,257</u>	5,82E-05	0,405
1-C ₄ H ₆	-	-	3,95E-05	0,32	5,02E-05	0,222	<u>2,1 E-04</u>	<u>0,518</u>	0*	
1,3-C ₄ H ₆	-	-	5,75E-05	0,14	1,04 E-04	0,062	0*		<u>5,2E-04</u>	<u>0,515</u>
1,2-C ₄ H ₆	-	-	-	-	-	-	<u>1,8E-04</u>	<u>0,428</u>	8,36E-05	0,515
1-C ₄ H ₈	-	-	1,56E-04	0,14	1,02E-04	0,062	-	-	<u>7,5E-04</u>	<u>0,515</u>
<i>i</i> -C ₄ H ₈	-	-	<u>3,14E-06</u>	<u>0,14</u>	2,01 E-06	0,145	-	-	-	-
<i>C</i> ₅ <i>H</i> ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	0*	
<i>C</i> ₅ <i>H</i> ₆	-	-	-	-	-	-	-	-	1,2E-04	0,515
Isoprene	-	-	-	-	-	-	<u>1,25E-05</u>	<u>0,347</u>	-	-
<i>C</i> ₅ <i>H</i> ₁₀	-	-	-	-	-	-	<u>3,0E-04</u>	<u>0,307</u>	-	-
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₆	-	-	1,04E-05	0,264	6,29E-06	0,44	3,5E-05	0,47	<u>7,26E-05</u>	<u>0,515</u>
<i>C</i> ₇ <i>H</i> ₈	-	-	-	-	-	-	1,7E-06	0,4	<u>5,0E-05</u>	<u>0,55</u>

*: présente comme réactif au départ

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Jean-François PAUWELS, Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille,
Villeneuve d'Ascq**

Monsieur Jacques VANDOOREN, Professeur, Université Catholique de Louvain, Belgique

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur GUENICHE Hadj Ali

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Compréhension de la formation des suies - Etude de la combustion de précurseurs des
cycles aromatiques en flamme laminaire prémélangée"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 21 mai 2007

Le Président de l'I.N.P.L.

F. LAURENT



Etude de la combustion de précurseurs de suies en flamme laminaire de prémélange.

Les suies et les hydrocarbures polyaromatiques, qui sont émis à l'échappement des moteurs Diesel, constituent une part importante de la pollution urbaine. Depuis plusieurs années, de nombreuses recherches ont permis de progresser dans le domaine de la cinétique de la combustion des hydrocarbures qui est maintenant relativement bien connue. Il reste néanmoins des zones d'ombre concernant la formation des composés aromatiques (benzène, toluène,...) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont la formation provient d'espèces composées de deux à six atomes de carbone et qui mènent directement ou indirectement à la formation des suies.

L'allène, le propyne, le butadiène et le cyclopentène sont des produits intermédiaires importants de la combustion dans les moteurs. Dans ce contexte, ce travail de thèse a permis de mieux comprendre les voies réactionnelles importantes dans la formation du benzène et du toluène. Le chapitre I de ce mémoire présente une revue bibliographique des travaux antérieurs sur l'oxydation du méthane, de l'allène, de propyne, de 1,3-butadiène et du cyclopentène. Le chapitre II présente une description détaillée du montage expérimental utilisé durant cette étude afin d'étudier la structure de la flamme laminaire de prémélange. Les chapitres III, IV et V présentent les résultats expérimentaux obtenus en flamme laminaire de prémélange, ainsi qu'une comparaison avec des simulations effectuées à l'aide de mécanismes réactionnels élaborés durant ce travail de thèse.

Mots clés : flamme laminaire de prémélange, combustion, méthane, allène, propyne, 1,3-butadiène, cyclopentène, suies.

Study of the combustion of soot precursors in laminar premixed flat flames.

Soots and polyaromatic hydrocarbons (PAH), which are present in the exhaust gas of diesel engines, represent a large part of the urban pollution. Many efforts have then been focused on reducing the emissions of these compounds. The formation of soot precursors and PAH in combustion involves small unsaturated hydrocarbons the chemistry of which is still very uncertain.

Allene, propyne, 1,3-butadiene and cyclopentene are intermediate products in the combustion in cars engines. This work has led to a better understanding of several important paths in the formation of benzene and toluene. The chapter I of this report presents a bibliographic review of former work on the oxidation of methane, allene, propyne, 1,3-butadiene and cyclopentene. Chapter II gives a detailed description of the experimental set up used during this work to study the structure of the premixed flat laminar flames. Chapters III, IV and V present our experimental results obtained in laminar premixed flat flames and also the comparison with simulations.

Key words : premixed laminar flat flame, combustion, methane, allene, propyne, 1,3-butadiene, cyclopentene, soot.