

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE DOCTORALE RP2E
E.N.S.I.C. – NANCY
DEPARTEMENT DE CHIMIE PHYSIQUE DES REACTIONS

THESE

Présentée à l'I.N.P.L.

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

par

Frédéric BUDA

Sujet :

MECANISMES CINETIQUES POUR L'AMELIORATION DE LA SECURITE DES PROCEDES D'OXYDATION DES HYDROCARBURES

Soutenue publiquement le 29 mars 2006 devant la Commission d'Examen composée de :

<i>Président :</i>	M.	D. THOMAS
<i>Rapporteurs :</i>	MM.	J.-P. SAWERYSYN P. GILLARD
<i>Examineurs :</i>	Mme	F. BATTIN-LECLERC MM. J. GRIFFITHS P.A. GLAUDE
<i>Invités :</i>	MM.	H. PASMAN B. LABEGORRE

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Département de Chimie Physique des Réactions, Unité Mixte 7630 du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. Je remercie Monsieur Wild, Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire qu'il dirige, ainsi que Madame Viriot et Messieurs Scacchi et Marquaire qui l'ont précédé.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à Madame Frédérique Battin-Leclerc pour m'avoir intégré au sein de l'équipe de Combustion Carburants-Cinétique Informatique, avoir su orienter mes recherches quand le besoin s'en est fait sentir et m'avoir fait confiance durant ces trois années. Mes remerciements vont également tout naturellement à Monsieur Pierre-Alexandre Glaude pour l'encadrement, les conseils avisés et l'aide précieuse qu'il a su me donner tout au long de cette thèse. Ce travail à la fois théorique et expérimental n'aurait pu aboutir sans leur participation et leur savoir-faire.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Monsieur Thomas pour avoir accepté de présider le jury de thèse ainsi qu'à Messieurs Sawerysyn et Gillard qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Monsieur Labégorre qui a accepté de participer à mon jury de thèse. La présence de Messieurs Griffiths et Pasman à la fois au sein de ce jury et parmi (respectivement) les participants et l'organisation du projet européen SAFEKINEX auquel ce travail a contribué a été un honneur et une joie pour lesquels je tiens à les remercier chaleureusement. J'en profite pour saluer l'ensemble des membres de ce projet pour notre collaboration aussi enrichissante scientifiquement qu'humainement.

Je tiens à remercier Monsieur Pierre Pommier, sans l'aide de qui le tube à onde de choc n'aurait pas vu le jour et n'aurait pas survécu au déménagement du laboratoire, et Mademoiselle Warth pour son aide dans le développement d'EXGAS. Je tiens de même à associer Monsieur Sébastien Hupont au bon fonctionnement quotidien du système d'acquisition du tube à onde de choc. Que soient également remerciés les membres du personnel technique et administratif qui ont participé au bon déroulement de cette thèse par leur disponibilité et leur bonne humeur.

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous les chercheurs et étudiants que j'ai pu côtoyer pendant ces trois années et avec lesquels j'ai partagé de si bons moments, notamment mes colocataires de bureau et amis Fanny, Mehdi, Sylvain, Julien, Nico et Mohamed. Leur présence a rendu cette aventure, d'abord scientifique, tout aussi mémorable d'un point de vue humain.

Enfin, je remercie chaleureusement mes parents, ma famille et mes amis pour leur soutien tout au long de ces trois années.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : SECURITE DES PROCEDES D'OXYDATION D'HYDROCARBURES	7
1. Problèmes de sécurité dans l'industrie des procédés d'oxydation d'hydrocarbures	9
1.1. Exemples de procédés d'oxydation	9
1.2. Accidents dans l'industrie chimique impliquant des hydrocarbures	11
2. Généralités sur les explosions de gaz	14
2.1. Combustion et explosion	14
<i>2.1.1. Définition de la combustion</i>	14
<i>2.1.2. Définition et propagation d'une explosion</i>	15
2.2. Propriétés des mélanges combustible / comburant	16
<i>2.2.1. Indices d'explosivité : définitions</i>	16
<i>2.2.2. Influences de la pression et de la température sur les indices d'explosivité</i>	18
<i>2.2.3. Détermination expérimentale des indices d'explosivité</i>	21
<i>2.2.4. Prédications des indices d'explosivité</i>	21
3. Auto-inflammation, flammes froides et explosivité	22
3.1. Phénoménologie de l'auto-inflammation	22
3.2. Phénoménologie de l'apparition de flammes froides	23
<i>3.2.1. Description du phénomène de flamme froide</i>	23
<i>3.2.2. Effets de la composition, de la pression et de la température</i>	25
3.3. Inflammations de deuxième stade	27
3.4. Multiplicité des régimes d'oxydation	28
3.5. Conséquences sur l'explosivité	29

CHAPITRE II : MECANISMES D'OXYDATION DES HYDROCARBURES	31
1. Mécanismes d'oxydation d'hydrocarbures	33
1.1. Processus d'amorçage	33
1.2. Processus de propagation	34
<i>1.2.1. Mécanisme d'oxydation à basse température</i>	34
<i>1.2.2. Mécanisme d'oxydation à haute température</i>	36
<i>1.2.3. Mécanisme d'oxydation intermédiaire et schéma général de l'oxydation des hydrocarbures</i>	37
1.3. Zone du coefficient négatif de température et flammes froides	38
2. Développement de mécanismes d'oxydation d'hydrocarbures	40
2.1. Mécanismes construits manuellement	41
<i>2.1.1. Modèles simplifiés a priori</i>	41
<i>2.1.2. Modèles détaillés</i>	43
2.2. Génération automatique de mécanismes détaillés	49
<i>2.2.1. Système de Milan</i>	49
<i>2.2.2. Système de Leeds</i>	50
<i>2.2.3. Système de Stuttgart</i>	50
<i>2.2.4. Système de Gand</i>	51
<i>2.2.5. Système SHELL</i>	51
<i>2.2.6. Système Netgen</i>	52
<i>2.2.7. Système de Linz / Lund</i>	53
<i>2.2.8. Système de Budapest</i>	53
<i>2.2.9. Système EXGAS</i>	53
<i>2.2.10. Système GasEl</i>	55
2.3. Conclusion sur l'écriture de mécanismes cinétiques	56
3. Description générale du système EXGAS	57
3.1. Architecture du système	57
3.2. Structure du mécanisme primaire	59
<i>3.2.1. Processus élémentaires primaires communs à tous les hydrocarbures</i>	60

3.2.2. <i>Processus élémentaires spécifiques à l'oxydation des alcènes</i>	61
3.2.3. <i>Processus élémentaires spécifiques à l'oxydation des cyclanes</i>	64
3.3. Description de la base C₀-C₆	65
3.3.1. <i>Base C₀-C₂</i>	65
3.3.2. <i>Base C₃-C₆</i>	66
3.4. Description du mécanisme secondaire	66
CHAPITRE III : ETUDE DE L'AUTO-INFLAMMATION EN TUBE A ONDE DE CHOC	69
1. Le principe du tube à onde de choc	71
2. Le tube à onde de choc du D.C.P.R.	75
2.1. Description du montage expérimental	75
2.2. Mode opératoire	77
3. Résultats expérimentaux	79
3.1. Auto-inflammation du 1-pentène	79
3.2. Auto-inflammation du cyclohexane	81
3.3. Auto-inflammation du cyclopentane	83
3.4. Auto-inflammation du cyclopentène	85
4. Conclusion	87
CHAPITRE IV : MODELISATION DE L'AUTO-INFLAMMATION DES ALCANES ET DES ALCENES	89
1. Etude bibliographique des données expérimentales disponibles dans la littérature sur l'auto-inflammation des alcanes	91
1.1. Etudes en tube à onde de choc	91
1.1.1. <i>Institut für Allgemeine Mechanik, Aachen</i>	92
1.1.2. <i>Institut für Verbrennung und Gasdynamik, Duisburg-Essen</i>	92

1.1.3. <i>Department of Mechanical Engineering, Faculty of Thermosciences, Stanford</i>	92
1.1.4. <i>Israel Institute of Technology</i>	93
1.1.5. <i>Department of Mechanical Engineering, Berkeley</i>	94
1.1.6. <i>Institute of Combustion Technology, Stuttgart</i>	94
1.2. Etudes en machine à compression rapide (MCR)	94
1.2.1. <i>Laboratoire PC2A de Lille</i>	95
1.2.2. <i>Université de Leeds</i>	96
1.2.3. <i>National University of Ireland, Galway</i>	96
1.3. Récapitulatif	97
2. Améliorations du modèle cinétique de l'oxydation des alcanes généré par EXGAS	98
2.1. Données thermochimiques	98
2.2. Données cinétiques	99
2.2.1. <i>Amorçages bimoléculaires</i>	100
2.2.2. <i>Isomérisations des radicaux hydroperoxy</i>	102
2.2.3. <i>Formations d'éthers cycliques</i>	103
2.2.4. <i>Oxydations des radicaux alkyles</i>	104
2.2.5. <i>Additions des radicaux alkyles branchés sur l'oxygène</i>	104
2.2.6. <i>Décompositions des hydroperoxydes dans le mécanisme secondaire</i>	105
3. Comparaison entre les simulations obtenues à partir de nos modèles et les mesures expérimentales de délais d'auto-inflammation d'alcanes	106
3.1. Auto-inflammation du n-butane	106
3.2. Auto-inflammation du n-pentane	107
3.3. Auto-inflammation de l'iso-pentane	108
3.4. Auto-inflammation du néo-pentane	109
3.5. Auto-inflammation du 2-méthylpentane	111
3.6. Auto-inflammation du n-heptane	111
3.6.1. <i>Tube à onde de choc</i>	111
3.6.2. <i>Machine à compression rapide</i>	115
3.7. Auto-inflammation des isomères de l'heptane	116

3.8. Auto-inflammation de l'iso-octane	118
3.8.1. Tube à onde de choc	118
3.8.2. Machine à compression rapide	118
3.9. Auto-inflammation du n-décane	119
3.10. Auto-inflammation de mélanges de n-heptane et d'iso-octane	120
3.10.1. Tube à onde de choc	120
3.10.2. Machine à compression rapide	121
3.11. Analyses des résultats	122
3.11.1. Etat des simulations en réacteur parfaitement agité	123
3.11.2. Taille des mécanismes utilisés	124
3.11.3. Analyse de sensibilité	125
3.11.4. Analyses de flux	126
3.11.5. Effets de la structure du réactif sur la réactivité	129
3.11.6. Influence de la pression	131
4. Délais d'auto-inflammation du 1-pentène en tube à onde de choc	132
4.1. Résultats	133
4.2. Discussion	134
5. Conclusion	136
CHAPITRE V : MODELISATION DE L'AUTO-INFLAMMATION DES CYCLANES	139
1. Description du modèle cinétique détaillé de l'oxydation des cyclanes	142
1.1. Traitement informatique des cyclanes	142
1.2. Amorçage unimoléculaire	142
1.3. Amorçages bimoléculaires et métathèses	143
1.4. Bêta-scissions	144
1.5. Additions sur l'oxygène et oxydations des radicaux cycliques	145
1.6. Isomérisations des radicaux cycliques	145
1.6.1. Facteurs préexponentiels	145
1.6.2. Energies d'activation	146

1.7. Décompositions en éthers cycliques	149
1.8. Dismutations des radicaux hydroperoxyalkyles	150
1.9. Sous-mécanismes de l'oxydation du cyclopentane et du cyclohexane	151
1.10. Conclusion	151
2. Résultats des simulations et discussion	152
2.1. Tube à onde de choc	152
2.1.1. Résultats des simulations	152
2.1.2. Analyses des résultats	155
2.2. Machine à compression rapide	157
2.2.1. Résultats des simulations	157
2.2.2. Analyses des résultats	160
2.3. Réacteur parfaitement agité	164
2.3.1. Résultats des simulations	164
2.3.2. Analyses des résultats	168
3. Conclusion de l'étude de l'auto-inflammation des cyclanes	172
 CHAPITRE VI : PREDICTION DE CRITERES DE SECURITE	173
 1. Température d'auto-inflammation du n-butane	175
1.1. Méthode expérimentale	175
1.2. Résultats des simulations	176
2. Délais d'induction du n-butane	179
2.1. Dispositif expérimental et procédure	179
2.2. Résultats des simulations	179
3. Diagramme des phénomènes d'oxydation du n-butane	181
3.1. Résultats expérimentaux	181
3.2. Résultats des simulations	182
4. Prise en compte d'un phénomène physique important : modélisation des effets de paroi	185
4.1. Etude bibliographique	185
4.1.1. Mise en évidence des effets de paroi sur la combustion du n-butane	185
4.1.2. Radicaux mis en jeu lors des effets de paroi	187

4.1.3. Existence de différents types de surfaces	187
4.2. Expression des lois cinétiques de réaction des radicaux à la paroi	189
4.3. Simulations incluant les effets de paroi	191
4.3.1. Simulations pour un mélange stoechiométrique n-butane/air	192
4.3.2. Influence simulée des effets de paroi sur les diagrammes d'auto-inflammation du n-butane	198
5. Conclusion	201
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	203
PUBLICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL DE THESE	209
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	213
ANNEXE I : CALCUL DE L'ETAT DES GAZ APRES L'ONDE DE CHOC	243
ANNEXE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX EN TUBE A ONDE DE CHOC	249
ANNEXE III : PROTOCOLE DE GENERATION DE MECANISMES ET DE SIMULATION	255
ANNEXE IV : MECANISMES PRIMAIRES DE L'OXYDATION DU CYLOHEXANE ET DU CYCLOPENTANE	265

INTRODUCTION

L'oxydation directe des hydrocarbures en phase gazeuse est une étape initiale couramment utilisée dans de nombreux procédés industriels. Les oxydations du méthane, de l'éthylène ou du propylène formant les matières premières nécessaires à la production de polymères, d'alcools ou d'acides en sont de bons exemples, tout comme les procédés Fischer Tropsch.

Afin d'obtenir un rendement satisfaisant, de réduire les sous-produits et d'optimiser l'énergie mise en jeu, il est tentant d'introduire dans le milieu réactionnel une quantité aussi importante que possible d'oxygène. Toutefois, une marge minimale doit être maintenue par rapport à la limite supérieure d'explosivité pour éviter les risques d'explosion conduisant dans le meilleur des cas à la contamination des produits (pouvant survenir avant réaction, par exemple dans une zone de mélange, mais aussi après réaction dans le système de soutirage), et dans la pire des situations à de graves dégâts matériels et humains. Ainsi, s'approcher au plus près de la limite d'explosivité tout en maîtrisant les risques est une méthode envisageable pour augmenter le rendement économique d'une unité.

Les conditions d'opération des procédés d'oxydation d'hydrocarbures au niveau industriel sont souvent éloignées des conditions atmosphériques. Si la plupart des paramètres d'explosivité sont connus à pression atmosphérique et à température ambiante, ce n'est plus le cas pour des pressions et des températures plus élevées, où des difficultés expérimentales rendent leur étude difficile. De plus, les modèles physico-chimiques décrivant la combustion ont un domaine de validité qui est lui aussi limité. Ajouté à ce manque de données, la réactivité est souvent non nulle à l'extérieur de la zone d'explosivité, notamment à proximité de la limite supérieure. Ainsi, l'apparition du phénomène dit de "flammes froides" est possible après un temps d'induction variable, pouvant entraîner certains phénomènes inattendus, allant de la formation de produits intermédiaires, compliquant le schéma réactionnel espéré, à une auto-accélération des réactions jusqu'à l'explosion, sans intervention d'aucune source d'allumage extérieure. La compréhension des mécanismes chimiques complexes conduisant à l'apparition de flammes froides ou à l'auto-inflammation pourrait permettre par conséquent de prévoir ce genre de désagréments.

Dans le but d'améliorer la prédiction des phénomènes d'auto-inflammation et de flammes froides, il est utile de posséder des mécanismes cinétiques détaillés pour le plus grand nombre de composés organiques possible. Dans ce cadre, l'objectif de ce travail de thèse est de proposer et de valider des modèles cinétiques pour une large gamme d'alcanes (de C₄ à C₁₀), pour certains alcènes (le 1-pentène) et pour des cyclanes (cyclohexane et cyclopentane). De nombreux modèles existants permettent déjà de simuler l'auto-inflammation des alcanes, mais la plupart sont valables uniquement pour un composé donné. Dans un souci de cohérence et d'utilisation pratique, il est intéressant de proposer un modèle cinétique unifié applicable quel que soit l'alcane considéré. C'est dans cet optique que le logiciel de génération automatique de mécanismes cinétiques EXGAS a vu le jour au

D.C.P.R. (Département de Chimie Physique des Réactions) à Nancy il y a une dizaine d'années. Des travaux passés ont permis de valider ce logiciel dans le cas de l'oxydation de plusieurs alcanes (Glaude, 1999) dans des réacteurs continus en reproduisant les profils des produits formés. Toutefois, peu de tests ont été menés quant à la simulation de délais d'auto-inflammation, ce qui explique les modifications qui ont dû être apportées dans le cadre de cette thèse aux modèles générés par le logiciel pour mieux rendre compte des voies réactionnelles menant à l'auto-inflammation des alcanes. Notre travail dans le cas des alcènes et des cyclanes s'est basé également sur EXGAS et sur deux précédentes thèses effectuées au laboratoire : Heyberger (2002) et Touchard (2005).

Il existe divers moyens de validation des modèles. Dans une optique « sécurité des procédés », il est possible de mesurer expérimentalement des valeurs de vitesses de flamme laminaire, différents indices d'explosivité (pression maximale, vitesse d'accroissement de la pression, délai d'auto-inflammation ou temps d'induction de flamme froide...) dans une sphère d'explosion, ou même l'énergie minimale d'allumage d'un mélange explosif. Toutefois, dans la plupart des appareillages utilisés, l'échelle de temps des phénomènes observés est suffisamment longue pour que l'influence des propriétés physiques du système (échanges de chaleur, mécanique des fluides...) ne puisse pas être négligée par rapport à la chimie du mélange réactionnel. Afin de simplifier nos modélisations et d'être le plus représentatif possible des phénomènes chimiques observés, nous comparerons dans un premier temps les résultats de nos simulations à des mesures de délais d'auto-inflammation dans deux systèmes largement répandus et dans lesquels les phénomènes physiques peuvent être en première approximation négligés : le tube à onde de choc et la machine à compression rapide.

Le chapitre I est consacré à des généralités sur la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures, permettant de présenter le contexte de ce travail de thèse. Au chapitre II, nous résumerons les bases physico-chimiques de la combustion et des phénomènes d'auto-inflammation, et nous présenterons les différents travaux de modélisation et les différents mécanismes cinétiques disponibles dans la littérature, avant de décrire les principes du logiciel EXGAS. Une étude bibliographique sur les données expérimentales d'auto-inflammation ayant fait l'objet de publications est présentée pour les alcanes au chapitre IV et les cyclanes au chapitre V, afin de proposer des validations pour des composés et des conditions expérimentales aussi variées que possible. Dans le cas des alcènes, une récente étude bibliographique a été menée au laboratoire (Touchard, 2005) et n'est pas reprise ici. Devant la rareté des mesures effectuées pour les alcènes et les cyclanes, nous avons toutefois décidé de mener plusieurs campagnes d'expériences en tube à onde de choc. Ces travaux ont porté sur l'auto-inflammation du 1-pentène, du cyclohexane, du cyclopentane et du cyclopentène, et sont résumés dans le chapitre III.

Les validations des mécanismes cinétiques générés par le logiciel EXGAS sont présentés aux chapitres IV et V, respectivement pour les alcanes et les alcènes, et pour les cyclanes. En poursuivant un objectif plus théorique, l'analyse des résultats détaillés des simulations et diverses analyses de sensibilité nous ont permis de mettre en relief les réactions importantes gouvernant le régime d'oxydation des hydrocarbures en fonction de la gamme de température considérée, mais aussi d'expliquer qualitativement des différences de réactivité notables entre certains composés étudiés.

Pour finir, malgré les limites imposées par la nécessité de prendre en compte la complexité des phénomènes physiques mis en jeu lors de l'étude d'explosions en laboratoire, le chapitre VI sera consacré à l'application de nos modèles à la détermination de quelques critères de sécurité. Ainsi, nous avons modélisé les températures d'auto-inflammation et les délais d'auto-inflammation du n-butane en sphère d'explosion dans diverses conditions de pression et de température, et nous avons réalisé des diagrammes pression-température des phénomènes d'auto-inflammation.

Ce travail a été financé par l'Union Européenne à travers le projet SAFEKINEX (SAFE and Efficient hydrocarbon oxidation processes by KINetics and Explosion eXpertise and development of computational process engineering tools ; Pasma *et al.*, 2005). Ce projet réunit des spécialistes des explosions et de la cinétique chimique et a un objectif double, à la fois expérimental et théorique : approfondir par des mesures d'indices d'explosivité la connaissance des explosions à haute pression et haute température, et proposer une interprétation cinétique des phénomènes observés. Une part des données expérimentales servant à l'application de nos modèles pour la prédiction de critères de sécurité provient ainsi des études menées par nos partenaires au sein de ce projet.

CHAPITRE I

SECURITE DES PROCEDES

D'OXYDATION D'HYDROCARBURES

Nous allons présenter dans ce chapitre des généralités sur la sécurité des procédés d'oxydation d'hydrocarbures. Dans un premier temps, nous montrerons ainsi l'importance de ces procédés dans l'industrie mais nous donnerons également des exemples d'accidents survenus dans le cadre de l'utilisation d'hydrocarbures. Les principes de l'étude des explosions de gaz seront ensuite résumés, puis nous viendrons à montrer l'influence des phénomènes d'auto-inflammation et de flammes froides sur ces explosions.

1. Problèmes de sécurité dans l'industrie des procédés d'oxydation d'hydrocarbures

1.1. Exemples de procédés d'oxydation

Les procédés d'oxydation partielle d'hydrocarbures forment la base de la plupart des procédés pétrochimiques, et en particulier de la production de polymères (oxyde d'éthylène et de propylène, acides maléique et téréphtalique). On entend par oxydation partielle une combustion incomplète conservant en partie le squelette carboné du réactif et aboutissant à des produits tels que des alcools, des acides, des éthers cycliques (oxydes)... Le tableau I-1 rassemble certains exemples de ces procédés ainsi que les conditions d'opération associées. La gazéification de la biomasse, les procédés Fischer Tropsch et la déhydrogénation oxydante sont d'autres procédés impliquant l'oxydation d'hydrocarbures.

Tableau I-1 : Quelques procédés nécessitant l'oxydation partielle d'hydrocarbures, et leurs conditions d'opération (Breece, 2002)

Produit obtenu après oxydation partielle	Production mondiale annuelle (10 ⁶ tonnes/an)	Température (°C)	Pression (bar)
<i>Acide acétique</i>	6,0 (1994)	50-200	15-80
à partir d'acétaldéhyde		50-70	
à partir d'alcanes ou d'alcènes			
n-butane (liq)		100-200	15-20, 54, 60-80
essence légère		160-200	40-50
à partir de méthanol		150-200	30
<i>Acétaldéhyde</i>	2,4 (1993)	100-550	3-20
à partir d'éthylène			
en une étape		120-130	3
en deux étapes		105-110	10
à partir d'éthanol		270-550	3-20
<i>Oxyde d'éthylène</i>	11,2 (1995)	200-300	10-30
à partir d'éthylène		200-300	10-30

<i>Oxyde de propylène</i>	4,0 (1993)	90-140	15-65
à partir de propylène		90-140	35
<i>Anhydride maléique</i>	0,87 (1995)	350-500	2-5
à partir de benzène		400-500	2-5
à partir de butène		350-450	2-3
à partir de butane		400-450	2-5
<i>Anhydride phtalique</i>	2,9 (1995)	150-550	1-3
à partir de naphtalène		350-550	1-3
à partir d'o-xylène		150-410	

Le tableau I-2 décrit les conditions opératoires de plusieurs opérations unitaires d'oxydation, parmi les procédés pétrochimiques et les procédés de conversion du charbon.

Tableau I-2 : Conditions opératoires de divers procédés de l'industrie chimique (Pekalski *et al.*, 2002)

<i>Procédé</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Pression (bar)</i>
Procédés pétrochimiques		
Oxydation partielle	150-400	1,5-100
CPO (oxydation partielle catalytique)	750-900	50
Reformage catalytique	425-540	69
Hydrocraquage	425-480	69-276
Hydrodéalkylation	595-760	55-83
Hydrodésulfuration	425	1-103,5
Procédés de conversion du charbon		
Purification du charbon avec solvant	370-540	0,7-689,5
Pyrolyse	230-875	1-379
Gazéification	260-1815	1-310

A la lecture de ces données, il est clair que les domaines de température et de pression dans lesquels opèrent ces procédés sont très éloignés des conditions standards. Ces domaines restent mal connus du point de vue des propriétés explosives des mélanges utilisés, rendant hasardeuse toute tentative de détermination plus précise d'un point de fonctionnement optimal.

En effet, augmenter le rendement du procédé nécessite la résolution de deux problèmes. Le premier réside dans l'obtention d'une sélectivité suffisante. Dans ce but, le développement de catalyseurs (C.P.O. = oxydation partielle catalytique) est en progrès constant. La vitesse de la réaction pose un autre problème. Une vitesse trop faible requiert la mise en place d'importants circuits de recyclage, tandis qu'une vitesse trop élevée entraîne une forte production de chaleur pouvant mener à l'explosion.

Optimiser les procédés d'oxydation d'hydrocarbures requiert donc une meilleure connaissance de l'explosivité des mélanges concernés, afin de s'assurer que les marges de sécurité sont bel et bien respectées, puis pour adapter au mieux les paramètres opératoires. Ainsi, nous verrons que la zone d'explosivité ou d'inflammabilité s'élargit quand la température et la pression augmente, tandis qu'elle se restreint quand les débits augmentent. Les données concernant l'explosivité des hydrocarbures ne sont disponibles que pour des températures et pressions proche de l'atmosphère et pour un flux de matière constant, et ne sont absolument pas extrapolables, obligeant ainsi les industriels à se livrer à de coûteuses études ou à de nombreux essais pour définir un domaine d'opération à la fois sûr et rentable.

1.2. Accidents dans l'industrie chimique impliquant des hydrocarbures

La plupart des incidents impliquant des explosions sont heureusement de portée mineure. Pourtant, au milieu des années 90, les pays de l'Union Européenne ont enregistré des pertes matérielles s'élevant à près de 100 000 000 € du fait uniquement d'explosions de poussière (Gibson, 1995). Si l'on inclut les explosions ayant pour source des composés liquides ou gazeux, on estime qu'une explosion de petite échelle a lieu chaque semaine en Europe, pour un coût moyen de 20 000 \$ à 190 000 \$. Plus rarement a lieu un accident de grande ampleur comme l'accident du Piper Alpha photographié sur la figure I-1. D'autres exemples sont rassemblés dans le tableau I-3 (Lees Frank, 1996). La majorité des unités impliquées dans ces catastrophes opérait dans des domaines mal connus, loin des conditions standards de température et de pression. De plus, il est utile de noter que le risque d'explosion n'est pas le plus important dans le réacteur en fonctionnement normal, qui est en général aussi soigneusement contrôlé que possible, mais dans les périodes de démarrage ou d'arrêt du procédé et dans les systèmes en amont ou en aval du réacteur (stockage, pompe...).



Figure I-1 : L'accident du Piper Alpha

**Tableau I-3 : Exemples d'accidents dans l'industrie des hydrocarbures
(Lees Frank, 1996)**

Lieu	Date	Composé impliqué	Incident	Pertes			Unité impliquée
				Morts	Blessés	Pertes financières (milliers de \$)	
Feyzin, France	04/01/66	Propane	BLEV	18	81	87 000	Unité de stockage
Pernis, Pays-Bas	21/01/68	Produits de récupération du pétrole	ExNV	2	85	123 600	Cuve de récupération
Flixborough, Grande-Bretagne	01/06/74	Cyclohexane	ExNV	28	104	635 900	Production de caprolactame
Anvers, Belgique	10/02/75	Ethylène	ExNV	6	13	90 100	Production de Polyéthylène
Beek, Pays-Bas	07/11/75	Propylène	ExNV	14	-	114 700	Usine pétrochimique
Priolo, Italie	19/05/85	Hydrocarbures	Feu	-	-	98 100	Production d'éthylène
Texas City, USA	30/05/78	GPL	BLEV	7	10	145 800	Stockage
San Juan Ixuatepec, Mexique	19/11/84	GPL	BLEV	650	7000	31 300	Terminal

Romeoville, IL, USA	23/07/84	Propane	ExNV	15	22	200 000	Colonne d'absorption
Grangemouth, Grande-Bretagne	22/03/87	Hydrogène	Feu	-	-	111 200	Séparateur
Norco, LA, USA	05/05/88	C ₃ HCs	ExNV	7	28	413 600	Craqueur
Piper Alpha, Mer du Nord (figure I-1)	06/07/88	Gaz, pétrole	Ex, Feu	167	-	1 860 000 8 850 000 *	Unité de compression, Plateforme de forage
Anvers, Belgique	07/03/89	Oxyde d'éthylène	Ex	-	-	101 300	Colonne de distillation
Pasadena, TX, USA	23/10/89	Isobutane	ExNV	23	103	994 200 1 770 000 *	Production de Polyéthylène
Coatzacoale, Mexique	11/03/91	-	Ex	-	-	180 000	Production de chlore
Munich, Allemagne	23/05/93	Peroxydes	Ex, Feu	2	-	3 600 000	Purification de peroxydes, installation d'une usine pilote
Malaysie	25/12/98	Oxygène	Ex	0	12	500 000	Production d'oxygène

Note I-1 : * le dernier chiffre indique les pertes dues à l'arrêt de la production, aux procès et à l'impact sur l'environnement. BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion) - explosion de vapeur en expansion à partir de liquide en ébullition, Ex – explosion, ExNV – Explosion d'un nuage de vapeur

Les pertes financières sont fournies en US \$ (1997) et indiquent les dégâts directs causés, sans prendre en compte les pertes dues à l'arrêt de la production, aux procès et à l'impact sur l'environnement, sauf dans les cas de Pasadena et du Piper Alpha. Il est courant pour ce genre d'accident de calculer le ratio entre le coût de la catastrophe en dommages directs et le coût total. Le ratio vaut environ 2,8 pour l'accident de Pasadena et 4,8 pour celui du Piper Alpha.

Si les feux sont le type d'incident le plus courant dans l'industrie, les explosions sont de loin les plus coûteux, contribuant à 75 % des pertes totales, contre 20 % pour les feux, le reste étant la conséquence de rejets toxiques (Khan *et al.*, 1999).

De plus amples renseignements concernant les accidents dans l'industrie sont disponibles dans les références suivantes : Davenport (1983, 1986), Cashdollar *et al.* (1986), Instone (1989), Nelson (1996), Crawley (1996), Pekalski (1997, 2004).

2. Généralités sur les explosions de gaz

Une explosion de gaz est un processus où la combustion d'un nuage de gaz pré-mélangé entraîne une montée rapide en pression. Les études dans le domaine de la sécurité des procédés portent à la fois sur les causes et les conséquences de ce type d'événement. S'intéresser à l'origine d'une explosion d'hydrocarbures nécessite la compréhension du phénomène de combustion.

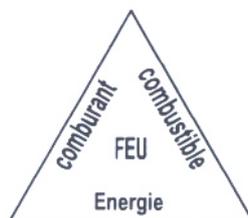
2.1. Combustion et explosion

Ce paragraphe regroupe les définitions générales de la combustion et d'une explosion ainsi que les caractéristiques de différents types d'explosion.

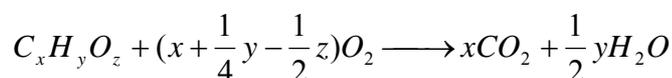
2.1.1. Définition de la combustion

La combustion est une réaction exothermique complexe entre un combustible et un comburant (air, oxygène pur...). Le combustible est oxydé avec en général un dégagement de chaleur et de lumière.

Trois facteurs doivent être réunis pour que la combustion puisse avoir lieu : un combustible, un comburant et de l'énergie. On définit ainsi classiquement le triangle du feu :



La complexité du système réactif réside dans le fait que la combustion ne se déroule pas en une seule étape amenant aux produits finaux (typiquement le dioxyde de carbone et l'eau). En réalité, de nombreux composés intermédiaires entrent en jeu, comme le monoxyde de carbone, des aldéhydes, des cétones, des alcènes et des espèces oxygénées. L'équation générale présentée ci-dessous montre uniquement la réaction globale mais ne contient aucune information sur les différentes étapes guidant réellement la transformation des réactifs en produits :



Nous reviendrons au chapitre II sur le mécanisme chimique complexe de combustion des hydrocarbures.

2.1.2. Définition et propagation d'une explosion

La définition générale d'une explosion décrit ce phénomène comme une libération brutale d'énergie. Cette énergie peut avoir différentes origines :

- énergie physique (énergie pneumatique sur rupture d'un réservoir sous pression, énergie de contrainte d'un appareil par rupture fragile, énergie électrique par claquage d'un condensateur...),
- énergie chimique (décomposition de substances explosives par sollicitation, décomposition de produits instables, emballement de réactions exothermiques, combustion de gaz ou de poudre dans un oxydant...),
- énergie nucléaire.

Suivant le domaine dans lequel l'explosion se propage, on distingue :

- les explosions en milieu non confiné (espace ouvert à l'air libre plus ou moins encombré),
- les explosions en milieu confiné, partiellement (à l'intérieur de capacités, tuyaux, tunnels, bâtiments fermés) ou totalement.

En chimie, les réactions d'oxydation et de décomposition sont typiquement le type de réaction pouvant donner lieu à une explosion. *A priori*, tout mélange gazeux d'un combustible et d'un comburant peut être considéré comme explosif. La réaction de combustion qui est à l'origine de l'explosion est en général amorcée par un apport local d'énergie (point chaud, étincelle, réaction avec une impureté...), mais aussi par le phénomène plus complexe d'auto-inflammation. La norme européenne EN 1127 définit une explosion chimique de gaz comme une oxydation ou une décomposition brutale entraînant une augmentation de température, de pression, ou de ces deux paramètres simultanément.

Une fois amorcée, l'explosion s'étend dans tout le milieu en se déplaçant suivant un front réactionnel sensiblement sphérique en l'absence d'obstacle. Suivant la vitesse de déplacement de la réaction, on peut définir :

- les réactions d'oxydation : vitesse du front de réaction de l'ordre de quelques centimètres ou mètres par seconde ;
- les déflagrations : vitesse du front de réaction inférieure à la vitesse du son, jusqu'à quelques centaines de mètres par seconde. La propagation de la réaction s'effectue par transfert thermique et diffusion de radicaux libres d'une tranche de gaz à la tranche voisine et s'accompagne d'une mise en mouvement du milieu frais, créant une variation de pression ;

- les détonations : vitesse du front de réaction supérieure à la vitesse du son dans les produits réagis, soit plusieurs centaines à plusieurs milliers de mètres par seconde. Le front de réaction est constitué d'une onde de choc immédiatement suivie par le front de réaction qui alimente l'onde en énergie.

Les effets d'une explosion peuvent être de trois types : effets de surpression, effets thermiques par libération de chaleur de réaction, ou projection de fragments ou d'objets. En général, en parlant d'« explosion » on inclut à la fois les causes et les conséquences de l'incident.

2.2. Propriétés des mélanges combustible / comburant

Afin de caractériser la propension d'un mélange à exploser, il faut s'intéresser aux propriétés des mélanges combustible / comburant.

2.2.1. Indices d'explosivité : définitions

La propension d'un mélange à exploser et les conséquences de l'explosion résultante dépendent fortement du type de combustible et de comburant présents ainsi que de leurs proportions. Après des années de recherche et d'analyses d'accidents, les propriétés essentielles définissant la réactivité de différents combustibles et les conséquences potentielles d'une explosion ont été identifiées.

Ainsi, pour tout mélange de combustible et de comburant, il existe une certaine zone de concentration où la combustion peut s'effectuer : la zone d'inflammabilité ou d'explosivité. Une étincelle, un point chaud ou une augmentation de température suffisent alors pour qu'une flamme puisse se propager. Le domaine d'opération des procédés industriels d'oxydation (partielle) est limité par les propriétés explosives des composés utilisés, caractérisées par des indices d'explosivité. Ces indices sont divisés en deux types : les premiers caractérisant l'explosion en elle-même et la propension du mélange à exploser, les seconds traduisant la sévérité de l'explosion quand elle s'amorce (tableaux I-4 et I-5).

Tableau I-4 : Indices d'explosivité caractérisant la propension du mélange à exploser (Pekalski, 2004)

Indice d'explosivité	Définition et normes
Zone d'explosivité / d'inflammabilité	Gamme de concentrations d'un gaz inflammable dans laquelle une explosion peut avoir lieu (EN 1839, 2003)
Limite inférieure d'explosivité (LIE)	Concentration maximale d'un gaz inflammable en mélange pauvre pour laquelle une flamme ne peut se propager après allumage (EN 1839, 2003)
Limite supérieure d'explosivité (LSE)	Concentration minimale d'un gaz inflammable en mélange riche pour laquelle une flamme ne peut se propager après allumage (EN 1839, 2003)
Concentration d'oxygène limitante	Concentration d'oxygène maximale dans un mélange inflammable pour laquelle la propagation d'une flamme est impossible (EN 14756, 2003)
Energie minimale d'allumage	Energie minimale nécessaire à l'allumage du mélange le plus sensible à l'inflammation
Température d'auto-inflammation	Température minimale du réacteur de test pour laquelle l'auto-inflammation se produit dans des conditions données
Température minimale d'auto-inflammation	Température minimale du réacteur de test pour laquelle l'auto-inflammation du mélange le plus sensible se produit dans des conditions données
Température de flamme froide	Température minimale d'apparition du phénomène de flamme froide dans des conditions données
Délai d'auto-inflammation	Intervalle de temps entre l'injection d'un mélange dans un réacteur et le moment où la combustion se produit, dans des conditions données
Point éclair bas	Température minimale à partir de laquelle un liquide dégage une quantité de vapeur suffisante pour qu'une flamme se propage après allumage (la concentration de vapeur est alors égale à la limite inférieure d'explosivité)
Point éclair haut	Température maximale jusqu'à laquelle un liquide dégage une quantité de vapeur suffisante pour qu'une flamme se propage après allumage (la concentration de vapeur est alors égale à la limite supérieure d'explosivité)

Tableau I-5 : Indices d'explosivité : sévérité de l'explosion (Pekalski, 2004)

Indice d'explosivité	Définition
Pression de l'explosion P_{ex}	Pression maximale atteinte durant l'explosion d'un mélange dans des conditions données (EN 13673, 2003)
Pression maximale d'explosion P_{max}	Pression maximale atteinte durant l'explosion du mélange le plus sensible dans des conditions données (EN 13673, 2003)
Vitesse d'accroissement de la pression $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{ex}$	Vitesse maximale d'accroissement de la pression durant l'explosion d'un mélange dans un réacteur fermé dans des conditions données (EN 13673, 2003)
Vitesse maximale d'accroissement de la pression $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max}$	Vitesse maximale d'accroissement de la pression durant l'explosion du mélange le plus sensible dans un réacteur fermé dans des conditions données (EN 13673, 2003)
Coefficient K_G	Vitesse maximale d'augmentation de pression normalisée par rapport au volume
Température adiabatique de flamme	Température maximale théorique (pertes thermiques négligées) de la flamme durant une explosion
Vitesse de flamme laminaire	Vitesse de propagation d'une flamme dans un mélange inflammable dans des conditions données. Elle est immédiatement derrière le front de flamme dans le référentiel lié aux gaz imbrûlés

Note I-2 : Le mélange le plus sensible est le mélange dans les proportions où l'indice d'explosivité est maximal.

Ces indices sont avant tout mesurés expérimentalement et dépendent :

- du combustible et du comburant,
- de la dilution par gaz inertes, phénomène que nous ne détaillerons pas ici, mais pouvant être à l'origine de procédés d'inertage visant à réduire le risque d'explosion,
- des conditions initiales de température et de pression,
- de l'énergie éventuelle d'allumage...

2.2.2. Influences de la pression et de la température sur les indices d'explosivité

La plupart des mesures d'indices d'explosivité sont effectuées dans des tubes ou des sphères ouverts – et par conséquent à une pression voisine de la pression atmosphérique – et à des températures initiales proches de la température ambiante (20-25°C). L'influence de la

température et de la pression sur le domaine d'inflammabilité et sur d'autres indices importants n'est toutefois pas négligeable.

2.2.2.1. Influence de la température

A pression atmosphérique, une élévation de la température initiale a en général tendance à abaisser la limite inférieure d'inflammabilité et à élever la limite supérieure. Ainsi, le domaine d'inflammabilité s'étend quand la température augmente, comme représenté sur la figure I-2 (Bjerketvedt *et al.*, 1997), représentant également la zone d'auto-inflammation. Si l'on reste relativement éloigné de la température d'auto-inflammation, ces variations sont approximativement linéaires.

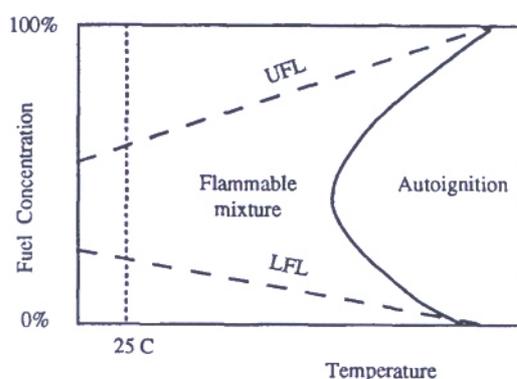


Figure I-2 : Influence de la température sur les limites d'inflammabilité (Bjerketvedt *et al.*, 1997).

Le tableau I-6 (Lemkowitz et Schotte, 1999) récapitule l'influence d'une augmentation de température sur quelques indices d'explosivité. On retrouve ainsi le fait que le domaine d'explosivité s'élargit lorsque la température augmente, rendant l'explosion plus facile.

Tableau I-6 : Variations de certains indices d'explosivité suite à une élévation de température (Lemkowitz et Schotte, 1999)

Indice d'explosivité	Effet d'une augmentation de température
Limite inférieure d'explosivité	Diminue
Limite supérieure d'explosivité	Augmente
Energie minimale d'allumage	Diminue
Concentration d'oxygène limitante	Diminue
Pression maximale d'explosion	Diminue
Vitesse maximale d'accroissement de la pression	Variable
K_G	Variable
Vitesse de flamme laminaire	Augmente

2.2.2.2. Influence de la pression

Si on diminue la pression au-dessous de la pression atmosphérique, les limites d'explosivité se rapprochent et il existe une pression critique pour laquelle elles se rejoignent et le mélange devient ininflammable. Au niveau industriel, on se situe plutôt dans le cas d'une augmentation de pression. Lorsqu'on s'éloigne de la pression atmosphérique, l'influence de la pression est variable. En général, le domaine d'inflammabilité s'étend quand la pression augmente. Si la limite inférieure d'inflammabilité varie relativement peu, l'influence est plus conséquente sur la limite supérieure. Par exemple, pour le mélange éthane-air, la limite supérieure d'inflammabilité passe de 12,5 % à 48 % quand la pression passe de l'atmosphère à 40 atm, tandis que la limite inférieure diminue seulement de 2,85 % à 2,25 %.

Il existe toutefois des exceptions à ces tendances générales, comme le mélange monoxyde de carbone-air dont le domaine d'inflammabilité se restreint quand la pression croît.

Le tableau I-7 (Lemkowitz et Schotte, 1999) récapitule l'influence généralement constatée d'une augmentation de pression sur quelques indices d'explosivité. Tout comme pour une augmentation de température, on remarque que le domaine d'explosivité s'élargit lorsque la pression augmente.

Tableau I-7 : Variations de certains indices d'explosivité suite à une élévation de pression (Lemkowitz et Schotte, 1999)

Indice d'explosivité	Effet d'une augmentation de pression
Limite inférieure d'explosivité	Diminue légèrement
Limite supérieure d'explosivité	Augmente
Point éclair bas	Augmente
Point éclair haut	Augmente
Energie minimale d'allumage	Diminue
Température minimale d'auto-inflammation	Diminue
Concentration d'oxygène limitante	Diminue
Pression maximale d'explosion	Augmente linéairement
Vitesse maximale d'accroissement de la pression	Augmente linéairement
K_G	Augmente linéairement
Vitesse de flamme laminaire	Variable (décroissance légère ou augmentation)

2.2.3. *Détermination expérimentale des indices d'explosivité*

Nous venons de montrer que les indices d'explosivité pouvaient varier sensiblement avec la température et la pression. Pourtant, les organismes internationaux de standardisation et de certification ne recommandent absolument pas leur détermination à haute température et à haute pression. Des mesures sont disponibles pour des conditions standards (pression atmosphérique, température du laboratoire, systèmes stationnaires, utilisation d'air comme comburant...), mais ces valeurs ne sont absolument pas extrapolables.

La détermination expérimentale des indices d'explosivité nécessite des équipements et des méthodes spécifiques. Les normes correspondantes restent très limitées dans les domaines des hautes températures et des hautes pressions. Le standard américain ASTM E918-83 décrit la détermination des limites inférieures et supérieures d'explosivité d'un mélange entre un combustible vapeur et un oxydant jusqu'à 200°C et une pression maximale après explosion de 138 bar. Le critère définissant l'explosion est une augmentation de pression d'au moins 7 %. L'apparition de flammes froides en dehors de la zone d'inflammabilité pour des mélanges riches en combustible peut toutefois doubler la pression du système. Ainsi, selon ce standard, la zone de flammes froides sera interprétée comme appartenant au domaine d'explosivité, ce qui est incorrect, comme nous le verrons par la suite. Deux autres standards ASTM (ASTM E 1232-91 et ASTM E 681-94) sont encore moins exigeants, portant sur des températures jusqu'à 150°C pour une pression initiale d'une atmosphère. Là encore, l'influence des flammes froides sur les mesures d'inflammabilité n'est absolument pas prise en compte, pourtant ces phénomènes peuvent être la source de surpressions notables. Dans la nouvelle norme européenne DIN 1839, « Explosion limits of gases and vapours », seuls des conditions atmosphériques et un comburant constitué d'air ou d'oxygène et d'un inerte sont pris en compte. La détermination des températures d'auto-inflammation est abordée dans les normes ASTM E 659 et DIN 51794. Les procédures y sont applicables uniquement à pression atmosphérique (cuve de verre ouvertes à l'air) et pour des températures allant jusqu'à 600°C. Les données correspondantes ne fournissent aucune information sur l'auto-inflammation à haute pression et dans des mélanges contenant plus de 21 % d'oxygène. Pourtant, les flammes froides existent majoritairement à haute pression et pour des mélanges riches en combustible.

2.2.4. *Prédictions des indices d'explosivité*

Les seuls outils permettant de prédire certains paramètres de sécurité sont des logiciels basés sur des calculs thermodynamiques : CHETAH (Coffee R.D., 1971), STANJAN (W.C. Reynolds, 1986), EQS4WIN (Smith and Missen, 1991), GASEQ (Morley, 2005). Ces calculs supposent l'équilibre thermodynamique du système, hypothèse qui n'est absolument pas vérifiée dans le cas de mélanges explosifs. Ainsi, les indices d'explosivité seront en général

largement surestimés, permettant ainsi d'opérer dans des conditions satisfaisantes pour la sécurité du système, mais pouvant entraîner de lourdes pertes d'un point de vue économique.

Une approche cinétique permettrait par contre de connaître le chemin réactionnel amenant à l'équilibre et de prédire par exemple l'apparition de flammes froides. Des modèles basés sur des mécanismes cinétiques détaillés pourraient ainsi donner une description plus juste du comportement des mélanges réactifs et fournir des informations sur les quantités d'énergie réelles dégagées pendant l'oxydation, dans le but d'affiner les prédictions des indices d'explosivité.

3. Auto-inflammation, flammes froides et explosivité

Nous avons déjà évoqué le fait que des indices d'explosivité mesurés dans des conditions standards n'étaient absolument pas extrapolables. En effet, augmenter la température, la pression ou le débit peut entraîner des changements importants et inattendus dans le comportement explosif du mélange. De plus, les indices d'explosivité présentés ci-avant ne suffisent pas à décrire le comportement du système. L'apparition du phénomène de flammes froides peut par exemple conduire à des réactions non-désirées et dans le pire des cas à une explosion (inflammation de deuxième stage). Les produits de ces réactions affectent aussi la pureté du produit final attendu.

Nous allons aborder ici la phénoménologie des flammes froides, par ailleurs indissociable de la phénoménologie de l'auto-inflammation. Leur origine cinétique sera détaillée au chapitre II. Nous verrons ensuite concrètement l'influence de ces phénomènes sur l'explosivité.

3.1. Phénoménologie de l'auto-inflammation

Le triangle du feu nous a montré précédemment que la combustion nécessitait la conjonction de trois éléments : combustible, comburant et énergie. Plaçons un mélange de gaz combustible et d'air dans une enceinte. Lorsque l'on élève la température des parois du réacteur, on remarque que les réactions d'oxydation peuvent présenter deux régimes différents : l'oxydation (réaction lente) et la combustion (flamme).

Dans le premier cas, on observe l'apparition progressive de produits intermédiaires d'oxydation (aldéhydes, oxyde de carbone...). La vitesse de transformation reste à tout moment limitée et, après être passée par un maximum, elle diminue en relation avec l'épuisement progressif des réactifs.

La combustion vive se distingue très nettement de l'oxydation lente par la présence, dans la zone de réaction, de certaines espèces transitoires en concentration hors d'équilibre. Ces espèces émettent de la lumière et sont responsables de l'apparition de la flamme. La vitesse réactionnelle est très élevée et la transformation se produit jusqu'à son terme, sans

qu'on puisse généralement isoler les espèces actives ou arrêter la réaction à un stade intermédiaire. C'est ce que l'on appelle l'auto-inflammation. Contrairement à la combustion lente, la combustion vive ne s'observe qu'entre certaines limites de composition des gaz.

3.2. Phénoménologie de l'apparition de flammes froides

3.2.1. Description du phénomène de flamme froide

En 1812, Davy a été le premier à observer ces réactions des hydrocarbures dans l'air à basse température, s'amorçant après une période d'induction et produisant une pâle chimiluminescence bleue. Emeleus utilise pour la première fois l'appellation « flammes froides » en 1929, observant un même spectre d'émission pour les flammes quel que soit le combustible. On a ensuite montré que des hydrocarbures saturés et insaturés, des alcools, des aldéhydes, des cétones, des acides, des huiles, des éthers et des cires peuvent produire des flammes froides.

Une flamme froide correspond à une augmentation rapide et transitoire de la vitesse d'oxydation (Griffiths, 2004). L'occurrence de flammes froides entraîne en général des augmentations de température allant jusqu'à 200°C, mais pouvant atteindre 400°C (Coffee, 1980 ; Sheinson *et al.*, 1973). Les augmentations de pression résultantes sont en général faibles comparées à celles générées par une flamme « normale », n'excédant en général pas deux fois la pression initiale. Le tableau I-8 présente une comparaison du phénomène de flammes froides et des flammes « normales ».

Tableau I-8 : Comparaison entre les flammes froides et les flammes en combustion normale (Pekalski *et al.*, 2002)

	<i>Flammes froides</i>	<i>Flammes normales</i>
ΔT (°C) (dans l'air)	10-200 (400)	1600-2700
$P_{\text{explosion}}/P_0$ (en espace confiné)	< 2	6-11
Vitesse de flamme (cm/s)	3-8	30-80
Domaine d'inflammabilité	Large	Etroit
Exothermicité	Faible	Forte
Coefficient de température	Négatif	Positif
Produits caractéristiques	CH ₂ O, CO	H ₂ O, CO ₂

Dans certaines conditions, plusieurs flammes froides consécutives peuvent être observées. A concentration du mélange constante, il est courant de tracer des diagrammes pression-température tels que celui présenté sur la figure I-3. Des diagrammes similaires ont

été obtenus par d'autres équipes (Delfosse *et al.*, 1983 ; Pollard, 1977).

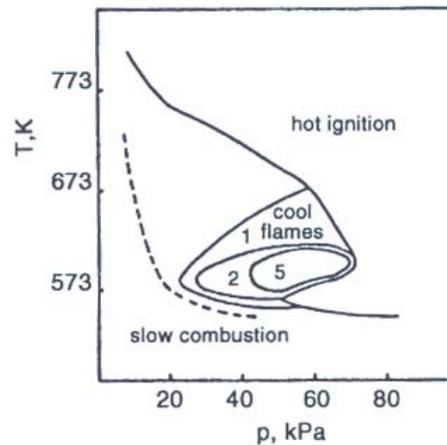


Figure I-3 : Diagramme (P, T) d'auto-inflammation d'un mélange propane/oxygène (1 / 1). Le nombre de flammes froides est indiqué dans les zones correspondantes (Lignola, 1987).

La figure I-4 représente les différents régimes de combustion possible pour un mélange explosif en fonction de la température et de la concentration du mélange en combustible.

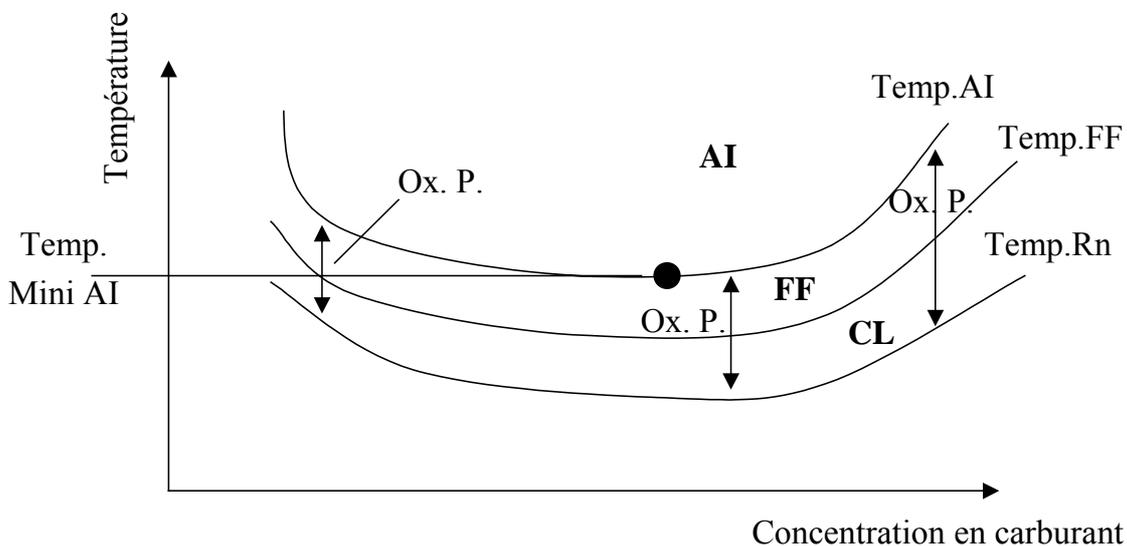


Figure I-4 : Représentation des différents régimes de combustion en fonction de la température (SAFEKINEX deliverable 5 ; BAM, TUD, 2005).

- AI (Auto-inflammation) : Zone d'auto-inflammation délimitée par la température d'auto-inflammation (Temp. AI). Le température d'auto-inflammation du mélange le plus sensible est la température minimale d'auto-inflammation (Temp. Mini. AI).

- FF (Flammes froides) : Zone de flammes froides, entre la température de flammes froides (Temp. FF) et la température d'auto-inflammation.
- CL (Combustion lente) : Zone de combustion lente, entre la « température de réaction » (Temp. Rn., température à partir de laquelle on observe expérimentalement une réactivité non nulle) et la température de flamme froide (Temp. FF).
- Ox. P. (oxydation partielle) : les flammes froides et la combustion lente sont tout deux des phénomènes d'oxydation partielle.

En pratique, des flammes froides peuvent apparaître dans des systèmes aussi différents que des moteurs (Minetti *et al.*, 1995, 1996, Westbrook, 2000) et des réacteurs en régime permanent ou non (Coffee, 1980 ; Vanpee, 1993).

3.2.2. *Effets de la composition, de la pression et de la température*

L'apparition de flammes froides et de flammes normales dépend de la composition du mélange combustible / comburant. La figure I-5 illustre l'influence de la pression et de la température sur le diagramme d'inflammabilité de mélanges hexane-air. Jusqu'à 4 atmosphères, uniquement des flammes normales sont obtenues, mais à partir de 4,1 atm et pour une température de 150°C, des flammes froides apparaissent pour les mélanges contenant entre 11 et 22 % d'hexane, les flammes normales étant visibles entre 1,2 et 7 %. Au delà de 4,8 atm, les deux types de flamme sont possibles selon la composition du mélange : à 6,5 atm, on observe des flammes normales entre 1 et 14,5 % d'hexane, et des flammes froides entre 14,5 et 32 % d'hexane.

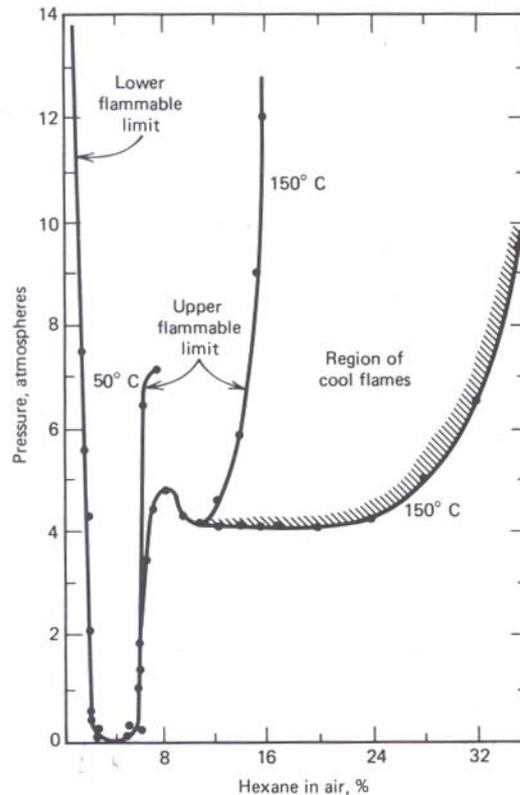


Figure I-5 : Effets de la température et de la pression sur l'explosivité de l'hexane dans l'air (Townend and Hsieh, 1939)

Dans un mélange entre un hydrocarbure et un comburant et pour toute température dans une zone de flamme froide, il correspond à chaque température une pression « critique » à partir de laquelle des flammes froides apparaissent après une période d'induction (voir Figure I-3). Cette période est définie d'un point de vue phénoménologique comme étant le temps entre l'introduction du mélange dans le réacteur et la visualisation de la chimiluminescence due à la flamme froide. Dans la zone de flammes froides, une augmentation de température à pression constante entraîne tout d'abord une réduction de la période d'induction et une augmentation de l'intensité de la flamme froide, à la fois en terme de luminosité et en terme de pulsation de pression résultante. Augmenter encore la température conduit finalement à une diminution de l'intensité de la flamme froide, tout en diminuant la période d'induction. Ceci est dû à la disparition progressive des radicaux peroxy, qui comme nous le verrons ultérieurement sont essentiels au régime d'oxydation de basse température.

Si l'on augmente cette fois la pression pour une température constante, la période d'induction se réduit et l'intensité de la flamme froide augmente, comme présenté sur la figure I-6. Nous verrons en effet que le mécanisme d'oxydation de basse température est favorisé par une augmentation de pression (Minetti *et al.*, 1995, 1996).

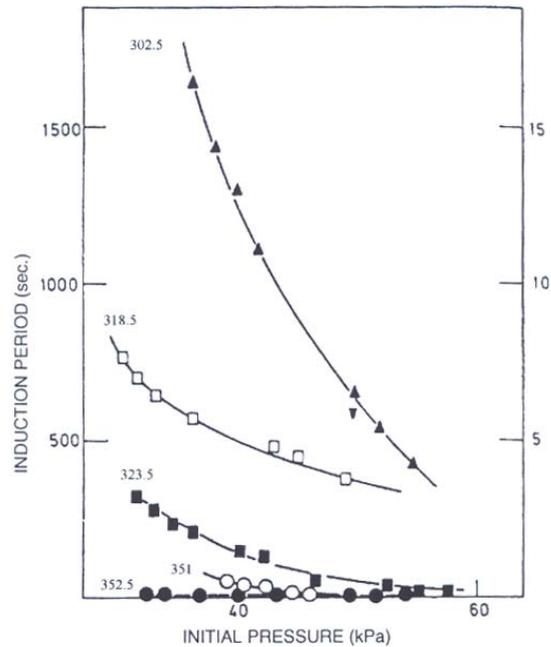


Figure I-6 : Variations de la période d'induction avant l'apparition de flammes froides avec la pression et la température pour un mélange iso-butane / oxygène (1 / 2). La température est indiquée au sommet des courbes (Luckett et al., 1973 ; Pekalski et al., 2002)

3.3. Inflammations de deuxième stade

Pendant la période d'induction des flammes froides, l'oxydation reste lente et seule une infime partie des réactifs est effectivement consommée. Après l'apparition du phénomène de flamme froide, le taux de conversion atteint en général 50 % et les produits sont constitués d'environ 50 % d'alcènes, 30 % d'aldéhydes et 10 % de peroxydes, ajoutés à l'oxygène restant. Ainsi, l'oxydation des composés oxygénés et des réactifs peut se poursuivre, et une augmentation de la pression conduit naturellement à une augmentation des vitesses de ces réactions mais aussi de la quantité de chaleur résultante.

Il existe par conséquent une pression critique pour laquelle la quantité de chaleur produite par les réactions dépasse les pertes thermiques du système, permettant ainsi une auto-inflammation et l'apparition d'une flamme « normale ». Ce processus est appelé inflammation de deuxième stade. En effet, la flamme froide précède la flamme normale.

Les produits d'une inflammation de deuxième stade sont bien différents des produits des flammes froides. De fait, une inflammation de deuxième stade étant bien plus exothermique qu'une flamme froide, la décomposition des composés oxygénés est quasi complète et les concentrations en eau, en oxydes de carbone, et en hydrocarbures de faible masse molaire augmentent. Pour des mélanges riches en combustible, le réactif restant est

décomposé pour produire beaucoup d'hydrocarbures insaturés et aromatiques, conduisant à un dépôt de suies.

3.4. Multiplicité des régimes d'oxydation

Au sein du régime d'oxydation de basse température, différents phénomènes ont pu être observés, comme l'apparition d'une seule flamme froide, de flammes froides multiples (jusqu'à 7, Luckett *et al.*, 1973), d'inflammations de deuxième stade, et d'inflammations de n^{ème} stade (Griffiths *et al.*, 1971). Ces différents cas sont présentés sur la figure I-7 dans le cas d'un mélange iso-butane / oxygène (1 / 2) dans un réacteur sphérique de pyrex de 500 cm³.

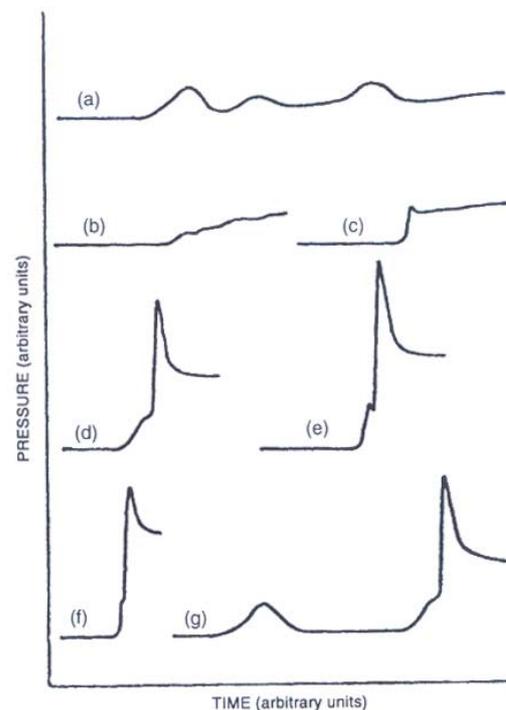


Figure I-7 : Evolutions de la pression en fonction du temps pour un mélange iso-butane / oxygène (1 / 2) (Luckett et Pollard, 1973)

En dessous de 340°C (a), les variations de pression générées par les flammes froides sont transitoires et entre chaque flamme froide la pression retombe quasiment à sa valeur initiale. Entre 340 et 350°C (b), les pulsations de pression sont plus légères et se superposent à l'augmentation de pression due à la combustion lente. Au delà de 350°C, une seule flamme froide se propage dans le système, accompagnée d'une augmentation de pression beaucoup plus rapide que précédemment (c). Les courbes (d) à (f) sont des cas d'inflammation de deuxième stade, avec ou sans diminution intermédiaire de la pression après la flamme froide. Ces phénomènes sont également observés au dessus de 350°C pour une pression initiale plus élevée (> 51 kPa). Pour une température supérieure à 310°C et à haute pression initiale (g), on observe même une inflammation de troisième stade. Enfin, au delà de 410°C, une auto-inflammation est toujours observée.

3.5. Conséquences sur l'explosivité

Les flammes froides n'engendrant que de légères variations de pression et de température, leurs effets directs ne présentent pas de réel danger. Il se pourrait même qu'elles apparaissent souvent au sein d'installations industrielles sans même que l'on puisse s'en rendre compte. Toutefois, l'accumulation de composés réactifs comme les peroxydes durant la période d'induction peut se révéler plus problématique (Pekalski *et al.*, 2002). En effet, ces composés peuvent se décomposer de façon explosive et ainsi causer des dégâts dans le réacteur ou même jouer le rôle inattendu d'une source d'allumage. Ils ont en général des limites d'explosivité plus élevées que l'hydrocarbure de départ. Ainsi, notamment dans les procédés continus où la concentration en oxygène reste constante, la limite supérieure d'explosivité du mélange réactionnel augmente et la zone d'inflammabilité s'élargit, rendant le système plus dangereux. Cette accumulation peut avoir lieu dans les « espaces morts » du système, ou en des points froids de l'équipement apparaissant notamment du fait de la condensation, les peroxydes ayant des points d'ébullition plus élevés que les hydrocarbures. Ainsi, les flammes froides peuvent faciliter une transition vers l'auto-inflammation. On distingue deux situations pouvant conduire à une explosion. Dans le premier cas, la concentration en hydrocarbure est telle que le mélange est dans son domaine d'inflammabilité, proche de la limite supérieure d'explosivité. Dans le second, le mélange est hors du domaine d'inflammabilité, mais à proximité de la limite supérieure d'explosivité. L'apparition d'une flamme froide provoque une augmentation de la température et de la pression, et par conséquent l'élargissement du domaine d'inflammabilité. De la sorte, si le mélange se trouve après la flamme froide dans ce domaine, une explosion est possible. Ce processus est représenté sur la figure I-8.

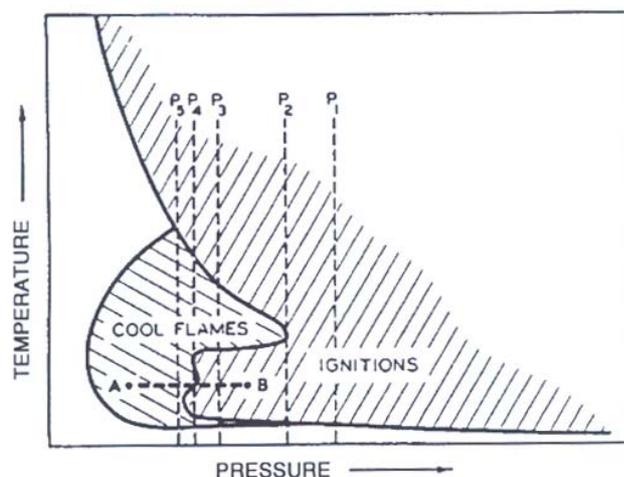


Figure I-8 : Diagramme (P, T) d'inflammation pour une concentration en hydrocarbure comprise dans la zone d'inflammabilité (Coffee, 1982)

Pour une certaine pression P_5 , la quantité de chaleur produite par la flamme froide est suffisante pour atteindre le point d'auto-inflammation. Une augmentation de pression aura la même conséquence, passant du point A au point B sur la figure I-8. Une flamme froide entraînant à la fois une augmentation de pression et une augmentation de température, le passage dans la zone d'auto-inflammation se fera dans une direction quelconque non parallèle à l'axe des abscisses, ni à l'axe des ordonnées dans le diagramme (P, T) (Coffee, 1980 ; Luckett *et al.*, 1973 ; D'Onofrio, 1979).

Bien qu'il soit généralement admis par la plupart des industriels qu'un mélange inflammable riche maintenu en dessous de sa température d'auto-inflammation ne puisse pas exploser, ce n'est pas toujours vrai du fait de la possibilité d'apparition d'inflammations de deuxième stade. En effet, le tableau I-9 montre bien que les températures de flammes froides peuvent être bien inférieures à celles d'auto-inflammation.

Tableau I-9 : Comparaison entre les températures de flammes froides et d'auto-inflammation pour différents composés (Coffee, 1980 ; NFPA 325, 1994)

Composé	Température de flamme froide (°C)	Température d'auto-inflammation (°C)
Méthyl Ethyl Cétone	265	515
Méthyl Isobutyl Cétone	245	460
Isopropanol	360	400
Acétate de n-Butyl	225	420

Plus concrètement, D'Onofrio (1979) évoque quelques accidents industriels dans lesquels les flammes froides ont été la cause d'une explosion. Dans l'un d'entre eux, un acide à chaîne longue était distillé dans une colonne opérant sous vide (50-100 mm Hg) au dessus de 200°C. Une fois la distillation terminée, elle fut remise à l'air. Aussitôt la pression atteignant la pression atmosphérique, l'évacuation située sous la colonne fut ouverte. Une grande flamme en sortit, et plusieurs ouvriers furent grièvement brûlés. La colonne fut également en grande partie endommagée, causant une interruption significative de la production.

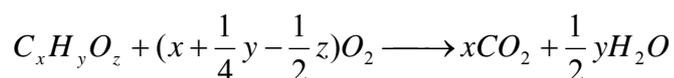
CHAPITRE II

MECANISMES D'OXYDATION DES HYDROCARBURES

Ce chapitre est consacré à la description des mécanismes cinétiques d'oxydation des hydrocarbures. Après une présentation de leurs bases théoriques et des différents régimes d'oxydation possibles, nous effectuerons une revue bibliographique des différents types de mécanismes élaborés dans la littérature, à la fois manuellement et automatiquement. Nous finirons par la présentation du système de génération automatique de mécanismes cinétiques développé dans notre laboratoire et qui constitue l'outil de base de nos modélisations de l'auto-inflammation des alcanes et le point de départ de nos modélisations de l'auto-inflammation des alcènes et des cyclanes.

1. Mécanismes d'oxydation d'hydrocarbures

L'oxydation d'une espèce hydrocarbonée de type $C_xH_yO_z$ dans l'air ou dans l'oxygène n'est pas une réaction s'effectuant en une seule étape. Réduire la combustion d'un composé organique à la réaction présentée ci-dessous ne permet pas la description des phénomènes complexes que sont l'auto-inflammation et les flammes froides :



Nous allons ici détailler les différents processus élémentaires gouvernant l'oxydation selon la gamme de température à laquelle elle se produit, et formant ainsi l'architecture d'un mécanisme complexe.

Les réactions typiques intervenant dans un mécanisme complexe sont en général divisées en quatre types : les processus d'amorçage, les processus de propagation, les processus de ramification et les processus de terminaison.

1.1. Processus d'amorçage

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



A basse température, la formation du radical $HO_2\cdot$ par la réaction (3) est favorisée. Lorsque la température augmente, la réaction (1) devient une source importante de radicaux alkyles.

La nature exacte de la réaction (3) reste cependant discutée. Sa sensibilité à la nature et à l'étendue relative des parois a conduit Benson et Nangia (1979), par exemple, à penser que l'amorçage pourrait se faire plutôt par des processus hétérogènes que dans la phase gazeuse.

1.2. Processus de propagation

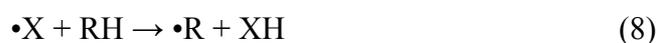
Les radicaux alkyles $R\cdot$ réagissent différemment selon la température. Jusqu'à très récemment, les réactions se produisant en dessous de 900 K étaient regroupées au sein d'un mécanisme dit de basse température (Wilk *et al.*, 1995). En fait, il existe deux régimes distincts dans cette gamme de température : un régime de basse température en dessous de 650 K environ, et un régime intermédiaire allant de 650 K à 900 K. La chimie de chacune de ces zones, les produits et espèces intermédiaires formées, ainsi que la réactivité globale du système diffèrent fortement, et les transitions entre chaque régime donnent lieu à d'intéressants phénomènes chimiques. Les limitations précises des zones dépendent du combustible, de la pression, et du procédé. En somme, voici les trois régimes d'oxydation :

- Mécanisme d'oxydation de basse température (en dessous de 650 K), dans lequel l'oxydation des radicaux peroxy se produit.
- Mécanisme d'oxydation de haute température (au dessus de 1000 K), gouverné par la chimie des radicaux de petites tailles.
- Mécanisme d'oxydation intermédiaire (entre 650 et 1000 K), gouverné par la chimie de $HO_2\cdot$ et H_2O_2 , et combinaison des deux autres mécanismes.

1.2.1. Mécanisme d'oxydation à basse température

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

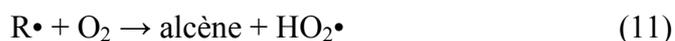
- La molécule d'oxygène O_2 peut s'ajouter sur le radical alkyle pour donner un radical peroxyalkyle $ROO\cdot$ (Fish, 1968b). Ce radical, selon sa taille et sa structure, peut s'isomériser par transfert d'un atome d'hydrogène du groupement alkyle à l'atome d'oxygène qui porte un électron célibataire.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



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



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



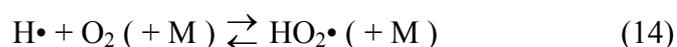
Une réaction de branchement conduit, à partir d'un radical, à la formation de deux voire trois radicaux, contribuant à l'augmentation de la réactivité globale du système, pouvant aller jusqu'à l'auto-inflammation. Ainsi, ROOH est un agent de branchement dégénéré, et $\cdot OOQOOH$ (issu d'une deuxième addition d'oxygène sur $\cdot QOOH$) conduit à des agents de branchement dégénéré. En effet, toutes ces espèces porteuses d'une ou plusieurs fonctions hydroperoxydes réagissent par rupture de la liaison O-OH suivie de la décomposition des radicaux formés en espèces de petite taille. Les agents de branchement s'accumulent progressivement dans le milieu réactionnel lorsque la réaction primaire progresse, de sorte que les vitesses des amorçages secondaires augmentent, auto-accélérant la réaction globale.

Le mécanisme de basse température, résumé sur la figure II-1, est le mécanisme d'oxydation le plus complexe. Il gouverne différents phénomènes de combustion tels que les flammes froides et l'auto-inflammation. Il correspond également à la gamme de température dans laquelle la plupart des procédés d'oxydation partielle d'hydrocarbure opèrent (voir chapitre I).

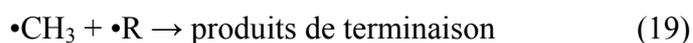
propagation et de branchement. L'atome d'hydrogène peut, en effet, réagir avec l'oxygène par la réaction de branchement vrai qui produit les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\bullet\text{O}\bullet$:



L'addition de $\text{H}\bullet$ sur la molécule de dioxygène produit également le radical hydroperoxyde qui, par transfert d'un atome d'hydrogène avec le réactif forme l'agent de branchement dégénéré H_2O_2 , formé également par réaction entre deux radicaux $\text{HO}_2\bullet$. H_2O_2 se décompose rapidement en deux radicaux $\bullet\text{OH}$ pour des températures supérieures à 850 K, les réactions suivantes gouvernant ainsi également le mécanisme d'oxydation aux températures intermédiaires :



Le mécanisme de haute température peut être schématisé de la manière suivante, où le radical $\bullet\text{OH}$ est le porteur de chaîne :



1.2.3. Mécanisme d'oxydation intermédiaire et schéma général de l'oxydation des hydrocarbures

On considère en général que le mécanisme de basse température s'applique en dessous de 650 K, tandis que le domaine de validité de haute température n'est atteint qu'au-dessus de 1000 K. Entre ces deux domaines de températures, aucun des deux mécanismes précédents ne peut être négligé a priori, et la chimie est gouvernée par les réactions de $\text{HO}_2\bullet$ et H_2O_2 . C'est également dans cette zone intermédiaire de température que survient en général le phénomène de coefficient négatif de température au cours duquel la réactivité diminue quand la température augmente, et qui sera décrit dans le paragraphe suivant. Le mécanisme

d'oxydation des alcanes peut donc s'écrire comme une combinaison des différents modèles. La figure II-2 représente l'oxydation des radicaux alkyles tant à basse qu'à haute température.

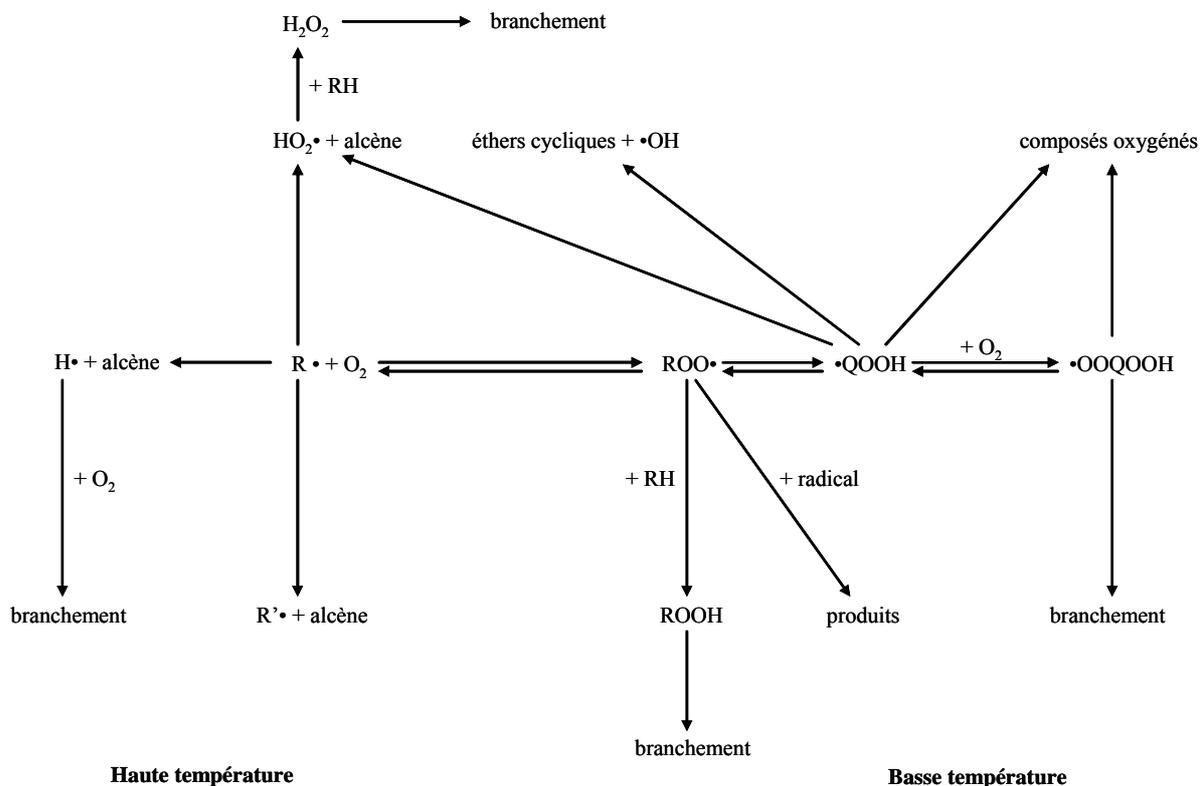


Figure II-2 : Oxydation des radicaux alkyles à haute et basse température.

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

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

1.3. Zone du coefficient négatif de température et flammes froides

Pour les températures intermédiaires, où les mécanismes de basse et de haute température sont tous deux importants, il existe une région dite « du coefficient négatif de température » (NTC : negative temperature coefficient), caractéristique de l'oxydation des hydrocarbures, dans laquelle la réactivité globale du système diminue quand la température

augmente. Cette zone a été très souvent observée expérimentalement. A pression atmosphérique, le NTC est en général situé entre 600 et 700 K, et s'étend sur moins de 100 K. Plus généralement, l'étendue et la température où commence le NTC dépend de l'hydrocarbure étudié, de sa concentration et de la pression.

La figure II-3 représente la zone du NTC pour le n-butane en machine à compression rapide. Elle s'étend dans ce cas de 750 K à 850 K. Le délai d'auto-inflammation est un paramètre représentant bien la réactivité globale du système.

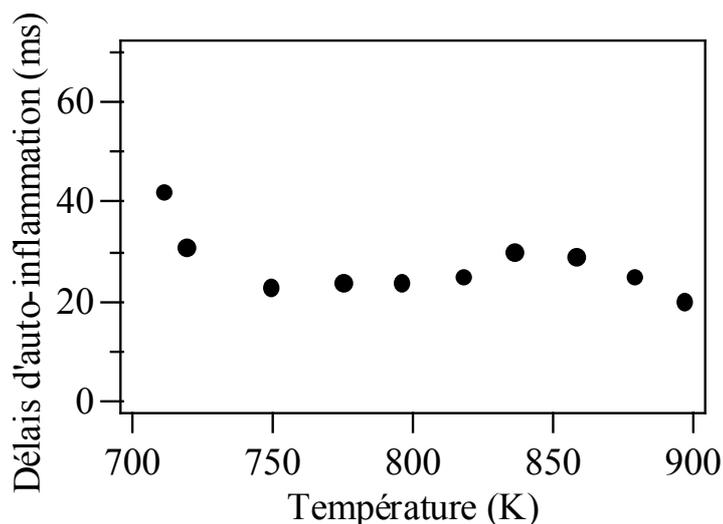
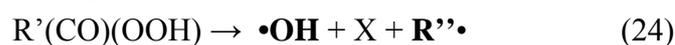


Figure II-3 : Délais d'auto-inflammation en fonction de la température pour des mélanges stœchiométriques n-butane / air (3,13 % de n-butane) en machine à compression rapide (Carlier et al., 1994). La pression varie de 8.91 bar à 11.44 bar pour une charge initiale de 179.5 mol/m^3 . La pression initiale est de 400 Torr.

La zone du NTC est due une transition chimique de l'oxydation entre le régime de basse température et le régime intermédiaire, pour laquelle la vitesse des réactions de branchement produisant les radicaux $\bullet\text{OH}$ très réactifs commence à diminuer pendant que la production de radicaux $\text{HO}_2\bullet$ moyennement réactifs augmente (réaction 14).

A basse température, la voie privilégiée d'oxydation des hydrocarbures est l'addition de l'oxygène sur un radical alkyle, formant le radical peroxy $\text{ROO}\bullet$ (4), qui s'isomérisé en radical hydroperoxy alkyle $\bullet\text{QOOH}$ (5). Ce radical s'additionne à nouveau sur l'oxygène (7) et se décompose pour donner notamment deux radicaux $\bullet\text{OH}$, un autre radical oxygéné $\text{R}'\bullet$ et une molécule, en général un aldéhyde X (23-24).



Les radicaux $\bullet\text{OH}$ accélèrent alors grandement la réactivité globale du système. Comme suggéré par Corre *et al.* (1992), cet enchaînement réactionnel explique l'apparition de flammes froides.

Ensuite, la température atteignant 650 K du fait de l'accélération de la réactivité, on s'approche du régime intermédiaire d'oxydation et l'équilibre de la deuxième addition sur l'oxygène (7) se déplace vers la décomposition de $\bullet\text{OOQOOH}$, augmentant la quantité de $\bullet\text{QOOH}$ dans le système. La décomposition des $\bullet\text{QOOH}$ produit alors des éthers cycliques (6) et un radical $\bullet\text{OH}$, ou l'alcène conjugué et un radical $\text{HO}_2\bullet$ (11').



De même, l'équilibre de la réaction (4) est déplacé, augmentant la quantité de $\text{R}\bullet$ au dépend de $\text{ROO}\bullet$. La réaction (11) prend alors de l'importance :



En somme, la formation de deux radicaux $\bullet\text{OH}$ et un autre radical à basse température se trouve « remplacée » par la formation d'un radical $\text{HO}_2\bullet$ peu réactif ou d'un seul radical $\bullet\text{OH}$. Par conséquent, la réactivité globale du système diminue, ce qui explique la zone du NTC.

L'apparition d'une flamme froide augmente la température du système, ce qui a pour conséquence de diminuer l'influence du mécanisme de basse température, réduisant la quantité de chaleur dégagée et ainsi la température du système. Si la quantité de comburant et de combustible subsistant dans le mélange est suffisante, le mécanisme d'oxydation de basse température peut à nouveau avoir lieu et par exemple générer une autre flamme froide. Il est donc possible d'observer des flammes froides multiples caractérisées par des oscillations de température et de pression.

A la fin de la zone du NTC, la réactivité augmente à nouveau avec la température. En effet, la formation de $\text{HO}_2\bullet$ conduit à la formation de H_2O_2 (réaction 20) qui, s'il est très peu réactif dans le NTC, commence à se décomposer pour donner deux radicaux $\bullet\text{OH}$ (réaction 21) au dessus de 800 K (approximativement, cette valeur dépendant notamment de la pression et de la composition du mélange). La production de ces radicaux très réactifs entraîne ainsi une nouvelle accélération de la réactivité pouvant mener à l'auto-inflammation.

2. Développement de mécanismes d'oxydation d'hydrocarbures

Représenter la combustion non pas par une seule réaction globale mais par un mécanisme plus ou moins complexe de processus, élémentaires ou non, permet dans un

premier temps de développer la connaissance des différentes voies chimiques gouvernant l'oxydation des hydrocarbures. En effet, la justesse d'un schéma réactionnel donné peut être confirmé par la validation d'un mécanisme si celui-ci permet de reproduire des phénomènes observés expérimentalement, tels que des délais d'auto-inflammation, des profils d'espèces...

L'existence de bases de données de constantes cinétiques de réactions élémentaires associée à l'augmentation constante de la puissance des moyens de calculs et de résolution de systèmes d'équations autorise la validation de modèles de plus en plus complexes. Ainsi, ajouté à la description des phénomènes chimiques caractéristiques de la combustion, il est possible depuis quelques années de proposer des résultats quantitatifs permettant par exemple de prévoir les émissions de produits toxiques ou polluants. Toutefois, la nécessité d'écrire des mécanismes contenant de plus en plus d'espèces et de réactions, notamment pour représenter des phénomènes de basse température tels que les flammes froides et l'auto-inflammation ou pour reproduire des modèles des carburants commerciaux, a conduit plusieurs équipes à développer des systèmes informatiques capables d'automatiser l'écriture de ces mécanismes.

A plus long terme, l'objectif serait de pouvoir insérer les modèles cinétiques dans des codes de calcul de dynamique des fluides, afin de pouvoir modéliser les écoulements réactifs tridimensionnels et les phénomènes de combustion turbulente. Avec les moyens numériques actuellement disponibles, atteindre ce but reste impossible sans une réduction conséquente des mécanismes chimiques. C'est pourquoi on observe de plus en plus de travaux visant à simplifier les modèles a priori, soit de façon complètement empirique, soit en se basant sur quelques concepts mécanistiques connus. Par exemple, la méthode du « lumping » consiste à regrouper les isomères de même fonction chimique. Malheureusement, les mécanismes réduits ont un domaine de validité souvent limité et sont donc associés à certaines applications bien précises.

Nous allons dans cette partie regrouper les principaux mécanismes cinétiques d'oxydation des hydrocarbures qui ont été développés, en nous attachant plus particulièrement à ceux permettant la description de l'auto-inflammation des alcanes et des cyclanes contenant plus de 4 atomes de carbone.

2.1. Mécanismes construits manuellement

2.1.1. Modèles simplifiés a priori

Les modèles simplifiés a priori ont été les premiers modèles développés pour la description de la combustion des hydrocarbures. L'objectif n'est pas ici de rendre compte des processus élémentaires, mais d'écrire des équations globales, empiriques ou non, pour représenter certains phénomènes chimiques. Les travaux de Griffiths (1995) et Tomlin *et al.* (1997) présentent une synthèse de ces types de modèles. Il en existe de deux types : les modèles formels et les mécanismes globalisés a priori.

2.1.1.1. Modèles formels

Les modèles formels ne tentent pas de représenter les processus chimiques réels et sont souvent très concis, certains ne comportant qu'une ou deux équations, dont les données cinétiques et thermodynamiques sont optimisées par rapport à des résultats expérimentaux.

- Modèles de hautes température

Les seules espèces mises en jeu sont celles de l'équation générale de la combustion (carburant, O₂, CO₂, H₂O), avec parfois l'ajout de CO et H₂. On peut citer les modèles de Edelman *et al.* (1969), Hautman *et al.* (1981), Westbrook *et al.* (1981) ou Jones *et al.* (1988).

- Modèles de basse température

Dès 1965, Gray et Yang proposèrent un mécanisme à deux variables (la température T et la concentration X d'une espèce active) et quatre équations capable de décrire numériquement les auto-inflamations et les flammes froides. Des diagrammes pression-température obtenus en réacteur fermé purent ainsi être simulés. Wang et Mou en 1985, puis Griffiths *et al.* en 1992, raffinèrent ce modèle, lui permettant de simuler des inflamations de deuxième stade et de reproduire des profils de température et de concentrations en machine à compression rapide. En 1994, le modèle « perroquet » publié par Bradley *et al.* (1994) dérive lui aussi du modèle de Gray et Yang. Les valeurs des paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été calculées à partir de données expérimentales obtenues en machine à compression rapide.

Müller, Peter et Liñan (Müller *et al.*, 1992) se sont basés sur l'analyse d'un mécanisme complexe d'oxydation du n-heptane pour écrire un modèle à quatre équations et quatre variables. Les équations utilisés n'ont aucune signification physique et les variables sont ajustées. Griffiths (1993) et Schreiber *et al.* (1994) ont repris le modèle de Müller *et al.* en introduisant une séquence de branchement à basse température, représentant la compétition à basse température entre propagation et branchement dégénéré.

Le modèle « Shell » développé par Halstead *et al.* (1975), est quant à lui intermédiaire entre les modèles purement formels et les mécanismes globalisés. Il contient en effet quelques concepts chimiques tout en conservant une description symbolique des espèces. Les constantes de vitesse sont issues de régressions obtenues à partir de résultats expérimentaux en machine à compression rapide, et les différents paramètres du modèles ont été calculés pour de nombreux alcanes.

2.1.1.2. Modèles globalisés a priori

Les mécanismes globalisés a priori sont plus récents que les précédents, car leur écriture nécessite une bonne connaissance des réactions gouvernant l'oxydation et la combustion des alcanes. Ces modèles reproduisent le schéma d'oxydation des alcanes pour des classes d'espèces chimiques distinguées uniquement selon leurs fonctions. Les données chimiques et thermodynamiques tentent alors d'être cohérentes avec celles des processus élémentaires réels. Ainsi, Cox et Cole (1985) puis Hu et Keck (1987) ont reformulé le modèle Shell sous la forme de réactions élémentaires mettant en jeu des espèces globalisées, dans un schéma proche de celui présenté précédemment pour la combustion des alcanes. Ces extensions du modèle Shell eurent surtout l'avantage de donner pour la première fois une représentation chimique explicite des espèces.

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

2.1.2. Modèles détaillés

L'écriture de modèles détaillés représentant de la façon la plus fidèle possible les schémas d'oxydation des hydrocarbures nécessite la connaissance des constantes cinétiques des processus considérés. Les données thermodynamiques des espèces associées à leurs propriétés de transport sont quant à elles utiles dans la description de phénomènes non isothermes et où la diffusion joue un rôle.

Depuis le début des années 80, les progrès réalisés ont permis le développement de mécanismes détaillés de plus en plus complexes, à commencer par de petites espèces (C_0 et C_2) pour lesquelles le nombre de processus est plus réduit et des mesures de constantes de vitesse sont plus aisément disponibles. Nous présenterons rapidement les mécanismes de ces petits composés, avant de présenter des mécanismes écrit manuellement pour des espèces plus complexes.

2.1.2.1. Mécanismes de combustion des espèces en C_0 - C_2

L'oxydation du méthane et de l'éthane a été simulée pour la première fois au début des années 70 (Bowman, 1970, Cooke *et al.*, 1971). De nombreux modèles ont été publiés depuis, souvent pour rendre compte de résultats expérimentaux des auteurs. Des mécanismes de combustion des petites espèces du système C/H/O ont également été développés en vue de la modélisation de la combustion du gaz naturel, ou afin de servir de base au développement de

modèles plus complexes d'oxydation des hydrocarbures. Ces modèles nécessitent en effet de tenir compte des réactions des petites espèces dont le rôle cinétique est souvent déterminant. Ils comprennent en général les réactions de nombreuses espèces comportant un ou deux atomes de carbone qui apparaissent lors de l'oxydation du méthane. La description de quelques modèles récents et souvent utilisés dans la littérature est développée dans le tableau II-1 ci-dessous.

Tableau II-1 : Mécanismes de combustion des hydrocarbures en C₁-C₂

Mécanisme	Espèces et Réactions	Validations	Références
Tan <i>et al.</i>	Constituants du gaz naturel, réactions du méthane, de l'éthylène, de l'acétylène, du propane et du propène	Réacteur agité par jet gazeux et tube à onde de choc (800 K à 1240 K), pour des mélanges méthane-éthane-propane et pour l'acétylène	Tan <i>et al.</i> (1994a, 1994b, 1994c, 1995)
Ranzi <i>et al.</i>	Mécanisme d'oxydation du méthane. Décomposé en plusieurs parties : réactions du système H/O/CO, réactions de pyrolyse du méthane et des petits hydrocarbures, réactions d'oxydation, formation de précurseurs de suies	Base du générateur de mécanismes de Ranzi, nombreuses validations en pyrolyse en en oxydation	Ranzi <i>et al.</i> (1994a)
Leeds	Combustion du méthane à haute température et en flammes. Molécules insaturées en C ₃ , diacétylène, radicaux insaturés tels que le propargyle...	Vitesses de front de flamme et profils d'espèces en flamme laminaire prémélangée	Pilling <i>et al.</i> (1996)
Konnov	Mécanisme pour le système C/H/O/N : oxydation de l'hydrogène, du CO, du méthane etc par taille croissante d'espèces... Prise en compte d'espèces oxygénées caractéristiques du schéma de basse température	Tube à onde de choc, flamme laminaire prémélangée, réacteur agité pour l'oxydation du méthane, du propane et du monoxyde de carbone...	Konnov (2000)
GDF.KIN	Combustion du gaz naturel, prise en compte des alcanes jusqu'à C ₆	Modélisation de flammes	Turbiez <i>et al.</i> (1998), Pillier (2003)
GRI-Mech	Modèle semi-empirique par optimisation des données dans la limite des erreurs de mesures expérimentales	Tube à onde de choc, vitesses de flammes laminares prémélangées, profils d'espèces en flammes ou réacteurs continus	Frenklach <i>et al.</i> (1995, 1998), Bowman <i>et al.</i> (1998)

A noter aussi que le mécanisme de combustion du méthane et de l'éthane publié par Barbé *et al.* (1995) est à l'origine de la base de réactions des petites espèces utilisée dans notre système de génération de mécanismes. Il sera détaillé plus loin dans le texte.

2.1.2.2. Mécanismes de combustion d'espèces contenant plus de 3 atomes de carbone

Au delà de trois atomes de carbones, l'écriture du mécanisme de combustion d'un hydrocarbure devient complexe avec la multiplication des produits qui engendrent eux-mêmes de nouvelles réactions. Les premiers mécanismes complexes datent des années 70. En 1972, Baronnet *et al.* ont ainsi reproduit un diagramme pression-température du propane. Coats et Williams (1979) ont proposé un mécanisme détaillé de l'oxydation du n-heptane qui rend compte de délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc.

Nous allons résumer ici diverses publications de synthèse afin de lister les différents mécanismes complexes développés pour les alcanes et cyclanes qui feront l'objet de notre étude : Westbrook et Dryer (1984), Miller *et al.* (1990), Warnatz (1992), Griffiths et Mohamed (1997a), Simmie (2003). Ces travaux sont regroupés dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Mécanismes complexes écrits manuellement (HT : haute température, BT : basse température)

Laboratoire	Mécanisme	Validations	Références
Lawrence Livermore National Laboratory	propane	Réacteur continu	Koert <i>et al.</i> (1996)
	n-butane BT	délais d'auto-inflammation et profils de concentrations de produits en réacteur fermé et en réacteur continu., flamme prémélangée (Corre <i>et al.</i> , 1992), moteur expérimental (Wilk <i>et al.</i> , 1990)	Pitz <i>et al.</i> (1988)
	n-pentane	Réacteur parfaitement agité	Westbrook <i>et al.</i> (1988b)
		Machine à compression rapide	Ribaucour <i>et al.</i> (1998)
			Westbrook <i>et al.</i> (1998)
	Isomères du pentane (n-pentane, neopentane, dimethylpentane) BT	Machine à compression rapide	Ribaucour <i>et al.</i> (2000)
	néo-pentane BT	Réacteur fermé, profils de concentration	Curran <i>et al.</i> (1996)
		Réacteur continu	Wang <i>et al.</i> (1999)

Lawrence Livermore National Laboratory	5 isomères de l'hexane BT	Mesures de gaz d'échappement d'un moteur	Curran <i>et al.</i> (1995)
	9 isomères de l'heptane HT	délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc (Davidson <i>et al.</i> , 1999)	Westbrook <i>et al.</i> (2001)
	9 isomères de l'heptane HT	délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc (Smith <i>et al.</i> , 2005)	Smith <i>et al.</i> (2005)
	9 isomères de l'heptane BT	délais d'auto-inflammation en machine à compression rapide (Griffiths <i>et al.</i> , 1997b)	Westbrook <i>et al.</i> (2002)
	n-heptane HT et BT	Délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc (Davidson <i>et al.</i> , 1999), auto-inflammation dans un système à contre-courant (Seiser <i>et al.</i> , 2000), profils de OH durant l'auto-inflammation en tube à onde de choc (Davidson <i>et al.</i> , 2001), machine à compression rapide (Minetti <i>et al.</i> , 1995)	Curran <i>et al.</i> (1998)
	iso-octane HT et BT	Délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc (Davidson <i>et al.</i> , 1999), auto-inflammation dans un système à contre-courant (Seiser <i>et al.</i> , 2000), profils de OH durant l'auto-inflammation en tube à onde de choc (Davidson <i>et al.</i> , 2001), réacteur continu agité par jets gazeux (Dagaut <i>et al.</i> , 1994), réacteurs continus (Callahan <i>et al.</i> , 1996 ; Chen <i>et al.</i> , 2000), tube à onde de choc (Fieweger <i>et al.</i> , 1997), moteur (Leppard, 1992)	Curran <i>et al.</i> (2002), Westbrook <i>et al.</i> (1988a)
	Mélanges n-heptane/iso-octane HT et BT	Auto-inflammation des carburants de référence, délais d'auto-inflammation (Davidson <i>et al.</i> , 1999), auto-inflammation dans un système à contre-courant (Seiser <i>et al.</i> , 2000), profils de OH durant l'auto-inflammation en tube à onde de choc (Davidson <i>et al.</i> , 2001), machine à compression rapide (Callahan <i>et al.</i> , 1996)	Curran <i>et al.</i> (1998), Westbrook <i>et al.</i> (1988a)
	Combustion des hydrocarbures HT	Réacteur continu et flammes prémélangées (Axelson <i>et al.</i> , 1986)	Pitz <i>et al.</i> (1984), Westbrook <i>et al.</i> (1984)

Princeton University	n-heptane HT	Pyrolyse, oxydation, vitesses de flamme (Davis et Law, 1998a) (Ingermarsson <i>et al.</i> , 1999), délais d'auto-inflammation (Davidson <i>et al.</i> , 1999), profils de OH durant l'auto-inflammation en tube à onde de choc (Davidson <i>et al.</i> , 2001)	Held <i>et al.</i> (1997)
	iso-octane HT	Pyrolyse, oxydation, vitesses de flamme (Davis et Law, 1998a), réacteur continu (Dryer et Brezinsky, 1986)	Held <i>et al.</i> (1997)
	n-décane HT	Réacteur agité par jets gazeux (Balès-Guéret <i>et al.</i> , 1997), délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc (Nehse <i>et al.</i> , 1996)	Zeppieri <i>et al.</i> (2000)
LCSR Orléans	propane HT	Réacteur continu parfaitement agité et tube à onde de choc	Dagaut <i>et al.</i> (1992)
	Propane et n-butane HT		Cathonnet <i>et al.</i> (1981)
	n-butane à HT	Réacteur continu parfaitement agité	Dagaut <i>et al.</i> (2000a), Chakir <i>et al.</i> (1989)
	iso-butane à HT		Dagaut <i>et al.</i> (2000b)
	n-pentane HT		Chakir <i>et al.</i> (1991)
	neo-pentane HT		Dagaut et Cathonnet (1999)
	n-heptane HT		Chakir <i>et al.</i> (1992)
	n-heptane HT	Flammes prémélangées (Douté <i>et al.</i> , 1997a)	Douté <i>et al.</i> (1999), El Bakali <i>et al.</i> (1999)
	n-heptane et iso-octane HT	Combustion en flamme	Douté (1996)
	n-décane HT et BT	Réacteur agité par jets gazeux	Dagaut <i>et al.</i> (1994, 1995)
	n-décane HT	Flammes prémélangées	Douté <i>et al.</i> (1997b)
	n-hexadécane HT	Réacteur agité par jets gazeux	Ristori <i>et al.</i> (2001a)
	GPL (mélange iso-butane, n-butane, propane) HT	Réacteur continu parfaitement agité	Dagaut et Hadj Ali (2002)
	Cyclohexane BT et HT	Réacteur agité par jets gazeux, vitesses de flammes laminaires (Davis et Law, 1998b)	El Bakali <i>et al.</i> (2000), Voisin <i>et al.</i> (1998)
	n-propylcyclohexane HT	Réacteur agité par jets gazeux	Ristori <i>et al.</i> (2001b)
AEA Technology	n-butane et iso-butane		Cox (1989)

Toyota (Jap)	n-butane BT et HT	Machine à compression rapide et tube à onde de choc	Kojima (1994)
Imperial College, London	Propane et petites espèces hydrocarbonées HT	Flammes prémélangées	Leung et Lindstedt (1994)
	n-heptane HT	Flamme de diffusion et réacteur continu agité, vitesses de flamme (Davis et Law, 1998a), délais d'auto-inflammation, profils de OH durant l'auto-inflammation en tube à onde de choc (Davidson <i>et al.</i> , 1999, 2001)	Lindstedt et Maurice (1995)
Israel Institute of Technology	n-hexane HT	Délais d'auto-inflammation et profils en tube à onde de choc	Burcat <i>et al.</i> (1996)
	2-methyl-pentane HT	Délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc	Burcat <i>et al.</i> (1999)
Institut für Technische Mechanik, Aachen (D)	n-decane BT et HT	Flammes prémélangées (Douté <i>et al.</i> , 1997b, Bradley <i>et al.</i> , 1991)), tube à onde de choc (Pfahl <i>et al.</i> , 1996), réacteur agité par jets gazeux (Dagaut <i>et al.</i> , 1995),	Bikas et Peters (2001)

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

Les mécanismes construits manuellement, de par leur taille rapidement imposante (ce qui explique que le n-butane ait été largement étudié), sont particulièrement difficiles à écrire, et peuvent facilement être l'objet d'oublis de réactions. La nécessité de présenter des modèles pour des molécules de plus en plus variées a ainsi conduit certains auteurs à s'intéresser à l'utilisation de programmes pour générer automatiquement les mécanismes détaillés.

2.2. Génération automatique de mécanismes détaillés

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

Les premières tentatives de développement de systèmes de génération automatique remontent à la fin des années 1970. Une première méthode a consisté à traduire les espèces chimiques sous forme matricielle et à considérer les réactions comme des réarrangements de matrices (Yoneda, 1979). La seconde approche transpose informatiquement des types de réaction chimique prédéfinis et le mécanisme se construit à partir des réactifs initiaux suivant ces règles comme on pourrait l'écrire manuellement.

Nous allons à présent détailler les systèmes de génération automatique de mécanismes cinétiques existants.

2.2.1. Système de Milan

Le groupe de Milan est un pionnier de l'écriture des mécanismes détaillés assistée par ordinateur. Un premier système, SPYRO, a été mis au point pour modéliser la pyrolyse des hydrocarbures (Dente *et al.*, 1983).

Le système développé par l'équipe de Ranzi (Ranzi *et al.*, 1994b, 1995a) pour modéliser la combustion des alcanes repose sur le générateur de mécanismes primaires MAMOX. Ce générateur a été, dans un premier temps, conçu pour les n-alcanes, puis étendu aux espèces ramifiées. Une base, écrite manuellement, regroupe les réactions des espèces qui possèdent jusqu'à quatre atomes de carbone (Ranzi *et al.* 1994a, 1994c). Les réactions secondaires de consommation des produits primaires ne sont pas prises en compte dans le mécanisme détaillé. Les données cinétiques du modèle sont issues de l'analyse de la littérature et de corrélations semi-empiriques qui ont été développées pour estimer certains paramètres comme dans le cas des réactions de métathèse (Ranzi *et al.* 1994d).

Les auteurs proposent ainsi un mécanisme globalisé de l'oxydation des alcanes, issu du mécanisme détaillé, dans lequel les isomères possédant les mêmes fonctions sont globalisés en une formule unique (lumping).

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

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

Les auteurs bâtissent ainsi un modèle réduit pour des espèces de taille croissante, en partant de leur base, et en ajoutant successivement les modules qui correspondent à chaque espèce. Ils ont proposé ainsi une étude de l'oxydation du n-pentane (Ranzi *et al.*, 1995a), puis du n-heptane (Ranzi *et al.*, 1995b) et de l'iso-octane (Ranzi *et al.*, 1997). Le mécanisme de l'iso-octane a été validé de 550 à 1500 K sur des résultats en réacteur continu turbulent (Dryer *et al.*, 1986), en réacteurs continus agités par jets gazeux (Dagaut *et al.*, 1994), ainsi qu'en machine à compression rapide et en tube à onde de choc (Fieweger *et al.*, 1994). D'autres validations ont été menés concernant la modélisation du comportement d'essences modèles en réacteur continu (Violi *et al.*, 2002 ; Agosta *et al.*, 2004).

Le système de Milan reste cependant, en l'absence d'une notation chimique couplée à un véritable générateur, très peu automatisé et nécessite un important travail de mise au point pour toute nouvelle espèce modélisée. Il ne s'agit pas véritablement d'un système de génération automatique de mécanismes, mais d'une assistance informatique pour l'élaboration du mécanisme de combustion d'une espèce déterminée. Le recours à l'optimisation des paramètres cinétiques dans les mécanismes réduits limite en outre la validité des modèles.

2.2.2. *Système de Leeds*

Chinnick (1987) a mis au point à l'Université de Leeds un système de génération de mécanismes de pyrolyse basé sur dix types de réactions élémentaires. Des exemples de mécanismes sont proposés pour les pyrolyses de l'éthane, du propane et du butane avec, respectivement, 15, 49 et 76 espèces mises en jeu dans 18, 115 et 179 réactions. Les constantes de vitesse sont prises dans une base de données quand elles sont disponibles ou sont estimées pour chaque catégorie de processus à partir de relations établies entre la structure et la réactivité des espèces.

Un des intérêts de ce système est de proposer une procédure de simplification intégrée basée sur des considérations cinétiques. Les vitesses des processus qui consomment les espèces sont comparées, et si la consommation par une réaction est mille fois moins rapide que celle par la réaction la plus aisée, elle n'est pas écrite.

2.2.3. *Système de Stuttgart*

Dans la suite du système de Leeds, celui développé par Chevalier *et al.* (1990,1992) dans l'équipe de J. Warnatz écrit à partir de règles chimiques pré-établies un mécanisme primaire de l'oxydation des alcanes à basse température. Le schéma choisi ne représente pas toutes les réactions susceptibles d'avoir lieu à basse température avec les radicaux oxygénés, mais est centré sur la formation des cétohydroperoxydes responsables du branchement dégénéré, et par la suite des phénomènes d'auto-inflammation. Une base écrite manuellement est ajoutée pour les réactions des petites espèces qui possèdent jusqu'à quatre atomes de carbone. Aucun mécanisme secondaire ne consomme les produits moléculaires formés à partir du réactif initial, si ce n'est pour la consommation des aldéhydes formés par la décomposition des cétohydroperoxydes (Nehse *et al.*,1996) et qui, à basse température, mènent à une réaction de branchement par l'addition des radicaux cétoniques sur l'oxygène. Les constantes de vitesse des réactions proviennent de corrélations entre structure et réactivité des espèces. Le système a été récemment amélioré (Muharam, 2005) grâce à l'ajout de nouveaux types de réactions.

Les modèles produits ont été dans un premier temps validés uniquement par rapport à des mesures de délais d'auto-inflammation pour le n-heptane, le n-hexadécane (Chevalier *et al.*, 1992) et n-décane (Nehse *et al.* 1996), impliquant des mécanismes qui possèdent jusqu'à 700 espèces et 1200 réactions dans le cas du n-hexadécane. Davis et Law (1998a) ont de plus comparé les résultats de simulations utilisant le modèle de Stuttgart pour le n-heptane à des mesures de vitesses de flamme laminaire. Une tentative de corrélation entre l'indice d'octane et le délai d'auto-inflammation calculé par le modèle a été menée sur de nombreux alcanes possédant jusqu'à sept atomes de carbone (Chevalier *et al.*, 1992). Les mécanismes issus de la dernière version du système de Stuttgart (Muharam, 2005) ont quant à eux été validés par rapport à des délais d'auto-inflammation du n-heptane (Coats et Williams, 1979 ; Ciezki et Adomeit, 1993) et du n-décane (Pfahl *et al.*, 1996) en tube à onde de choc à haute pression et à des profils de produits pour les oxydations du n-heptane (Dagaut *et al.*, 1994) et du n-décane (Dagaut *et al.*, 1995) en réacteur parfaitement agité.

2.2.4. *Système de Gand*

Afin de modéliser les opérations de craquage thermique des coupes pétrolières, l'équipe du laboratoire de technique pétrochimique de l'université de Gand (Clymans et Froment, 1984 ; Hillwaert *et al.*, 1988) a développé un programme de génération automatique de mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures, inspiré du système SPYRO de Ranzi (Dente *et al.*, 1983). Il est regrettable que peu d'exemples de mécanismes produits soient donnés par les auteurs après l'exposé de la méthode.

2.2.5. *Système SHELL*

Afin d'étudier l'influence entre la structure des hydrocarbures et leur indice d'octane, Morley (1993) a écrit un programme de génération de réactions qui produit le mécanisme primaire d'oxydation des alcanes et des éthers, selon un schéma cinétique détaillé plus complet que celui adopté par le groupe de Stuttgart et assez proche de celui de Milan. Ce système a été utilisé pour écrire les mécanismes réactionnels de 48 alcanes et de 11 éthers.

Les modèles n'ont pas été confrontés à des résultats expérimentaux mais ont servi à rechercher des corrélations entre l'indice d'octane et les caractéristiques chimiques des espèces, afin d'analyser les causes chimiques de la résistance à l'auto-inflammation.

2.2.6. *Système Netgen*

Broadbelt *et al.* (1994a, 1994b, 1995, 1996) ont développé, en collaboration avec la société Exxon (Susnow *et al.*, 1997), un système de génération de réactions appliqué tout d'abord à la pyrolyse des hydrocarbures, et étendu depuis à leur oxydation.

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

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

- Green *et al.* (2001) ont élaboré une nouvelle version du logiciel Netgen, rebaptisé XMG (eXxon Mobil mechanism Generation code). Un des gros problèmes rencontrés dans la précédente version était le mauvais accord entre les grandeurs thermodynamiques des espèces et les règles de calcul des constantes cinétiques des processus générés, entraînant pour certaines réactions le non respect du principe de microréversibilité. Dans la nouvelle version, le calcul des données thermodynamiques des espèces s'effectue à l'aide du logiciel THERM de Ritter et Bozzelli (1991), qui utilise les règles d'additivité de groupes. Green *et al.* (2001) ont en outre affiné les définitions des familles de réactions, évaluant leurs constantes cinétiques soit à partir de base de données, soit par calcul quantique. Ils ont également introduit pour un certain nombre de réaction l'influence de la pression. Les auteurs ont généré à l'aide de ce système un mécanisme de pyrolyse du méthane contenant 100 espèces et 1000 réactions dont 342 ont une constante de vitesse qui varie avec la pression (Matheu *et al.*, 2003). Ce mécanisme a été validé à partir de résultats en réacteur fermé.
- Song *et al.* (2003) ont développé en parallèle un nouveau logiciel inspiré de Netgen et appelé RMG. L'objectif est d'avoir un outil de génération de

mécanisme et de calcul des données thermodynamiques et cinétiques plus flexible que les systèmes existants. Dans un premier temps le générateur est capable de définir 33 familles de réaction primaires dont 18 écrites en sens direct et 15 écrites réversibles. Le système RMG a été utilisé pour générer un mécanisme de combustion du n-butane, validé à partir de données expérimentales.

2.2.7. *Système de Linz / Lund*

Le système REACTION, mis au point par Blurock (1995, 2004) à Linz, est à rapprocher de celui de Stuttgart. Le schéma réactionnel de basse température ne considère que la succession des étapes qui conduisent directement à la formation d'alcènes ou d'éthers cycliques. Les limites des utilisations possibles sont de ce fait du même ordre.

Blurock (2004) a récemment amélioré les définitions des classes de réaction utilisées dans la génération de mécanisme par REACTION. Les nouvelles classes et les réactions modèles qui y sont associés sont issus des 25 types de réactions décrits dans les travaux de Curran *et al.* (1998, 2002) sur l'oxydation de l'iso-octane et du n-heptane. Il peut potentiellement générer des mécanismes détaillés d'oxydation d'alcènes et de molécules oxygénées comme les cétones. Ce système n'a été que partiellement validé pour les alcanes en générant un mécanisme d'oxydation du n-heptane dont les caractéristiques sont proches de celui de Curran *et al.* (1998).

2.2.8. *Système de Budapest*

Une équipe hongroise a développé une procédure de construction systématique de mécanisme pour des systèmes chimiques complexes (Nemes *et al.*, 1977, Emanuel *et al.*, 1986). Cette procédure a été récemment informatisée et a donné naissance au logiciel MECHGEN (Nemeth *et al.*, 2002).

2.2.9. *Système EXGAS*

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

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

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

- Glaude (1999) a généré à l'aide d'EXGAS des mécanismes d'oxydation du n-butane, du n-heptane et de l'iso-octane, purs et en mélange, du n-octane, du n-décane (Glaude *et al.*, 1998 et Battin-Leclerc *et al.*, 2000) validés sur des résultats expérimentaux en réacteur piston (Dryer et Brezinsky, 1986), en réacteur fermé (Pitz *et al.*, 1988) en réacteur agité par jets gazeux (Dagaut *et al.*, 1994, 1995 ; Balès-Guéret *et al.*, 1997), en flamme laminaire prémélangée (Delfau *et al.*, 1990), ainsi que du MTBE et l'ETBE purs et en mélange avec le n-heptane. Davidson *et al.* (2001) a par ailleurs testé le mécanisme du n-décane de Battin-Leclerc *et al.* (2000) sur des mesures de profils de OH en tube à onde de choc, et Oehlschaeger *et al.* (2003) a utilisé les mécanismes de l'iso-butane et de l'iso-pentane pour des modélisations en tube à onde de choc de 1100 à 2000 K.
- Heyberger (2002b) a permis d'étendre l'écriture automatique de mécanismes par EXGAS à l'oxydation des alcènes (propène et 1-butène) et des cyclanes (cyclohexane), apportant des validations pour l'oxydation du propène à basse température (réacteur fermé, Wilk *et al.*, 1989), du 1-butène à haute température (réacteur continu parfaitement agité, Chakir *et al.*, 1990) et du cyclohexane à haute et basse température (réacteur fermé, Klai, 1986 ; machine à compression rapide, Lemaire *et al.*, 2001 ; réacteur parfaitement agité, Marchal, 1997). Toutefois, l'écriture de ces mécanismes n'étaient pas complètement automatisée et a nécessité des ajustement de constantes d'un appareillage expérimental à l'autre dans le cas du cyclohexane. Des simulations pour les alcanes, n-décane à basse et haute température (réacteur parfaitement agité, Dagaut *et al.*, 1994 ; flammes laminaires prémélangées, Delfau *et al.*, 1990), et n-hexadécane à haute température (réacteur parfaitement agité, Ristori, 2000) ont également été effectuées.

- Touchard (2005) a approfondi l'écriture de mécanismes d'oxydation des alcènes contenant 5 atomes de carbone et plus, validant les modèles pour le 1-pentène à basse température (machine à compression rapide, Ribaucour *et al.*, 1998, et réacteur piston, Prabhu *et al.*, 1996), le 1-hexène à basse et haute température (machine à compression rapide, Vanhove, 2004 ; tube à onde de choc, Yahyaoui *et al.*, 2004), l'iso-octane à haute température (tube à onde de choc, Yahyaoui, 2005), les mélanges binaires 1-hexène/iso-octane (machine à compression rapide, Vanhove, 2004 ; tube à onde de choc, Yahyaoui, 2005), 1-hexène/toluène (tube à onde de choc de Yahyaoui, 2005), iso-octane/toluène (tube à onde de choc de Yahyaoui, 2005), et du mélange ternaire 1-hexène/toluène/iso-octane (tube à onde de choc de Yahyaoui, 2005). Notons toutefois que dans ces mélanges le mécanisme du toluène n'est pas généré automatiquement.

Fournet *et al.* (2001) ont parallèlement validé un mécanisme du n-hexadécane à haute température généré par EXGAS sur des expériences en réacteur agité par flux gazeux (Ristori *et al.*, 2001).

2.2.10. Système GasEl

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

2.3. Conclusion sur l'écriture de mécanismes cinétiques

En guise de conclusion, le tableau II-3 rassemble les alcanes contenant plus de 4 atomes de carbone ayant fait l'objet d'une publication de mécanisme cinétique généré automatiquement et validé. Les références impliquées sont disponibles dans les paragraphes précédents.

Tableau II-3 : Mécanismes cinétiques générés automatiquement et validés pour les alcanes de plus de 4 atomes de carbone et les cyclanes (BT : basse température, HT : haute température)

Molécule	Réacteurs continus		Auto-inflammation	
	<i>BT</i>	<i>HT</i>	<i>BT</i>	<i>HT</i>
n-butane		DCPR	DCPR	
n-pentane	DCPR			
isopentane	DCPR			
néopentane	DCPR			
n-heptane	Milan, DCPR	Milan, DCPR, Stuttgart	Stuttgart, Milan	Milan
n-octane		DCPR		
iso-octane	Milan, DCPR	DCPR, Milan	Milan	Milan
n-décane	DCPR	DCPR	Stuttgart	DCPR
n-hexadécane		DCPR	Stuttgart	

On constate ici que la modélisation cinétique par génération automatique de mécanismes de la combustion des hydrocarbures de plus de 4 atomes de carbone reste très limitée. Aucun générateur automatique de mécanismes cinétiques utilisant un jeu de constantes cinétiques uniques n'a été validé sur une large gamme de composés et dans des configurations variées, aussi bien en auto-inflammation que dans des réacteurs continus. Dans le cas des cyclanes, les mécanismes disponibles sont d'autant plus rares. Il serait donc intéressant d'améliorer ou d'affiner les mécanismes cinétiques générés par EXGAS de sorte à pouvoir, à partir d'un jeu unique de paramètres cinétiques, proposer des modèles de basse température et de haute température de la combustion des alcanes et des cyclanes.

3. Description générale du système EXGAS

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

3.1. Architecture du système

La figure II-4 décrit l'architecture du générateur et les différents sous-ensembles qui composent les modèles.

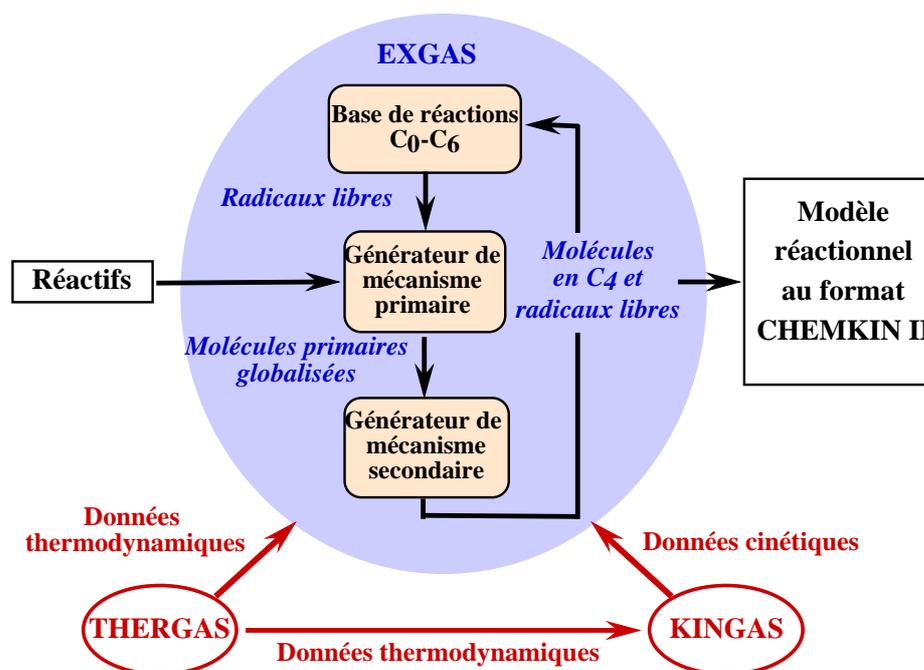


Figure II-4 : Schéma global du système EXGAS

Les mécanismes se décomposent en trois parties :

- 1) Une **base de réactions dite C₀-C₆** qui est constituée elle-même de deux parties :
 - une base de réactions C₀-C₂ (Barbé *et al.*, 1995) comprenant toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces qui contiennent au plus deux atomes de carbone et pour lesquelles les données cinétiques sont issues de la littérature. En effet, pour ces petites espèces, l'écriture des réactions et le calcul des données cinétiques ne répondent pas aux règles appliquées pour les hydrocarbures de taille supérieure. L'influence de la pression sur les constantes

cinétiques et l'existence de processus particuliers aux petites espèces sont ainsi pris en compte. Cette base est ajoutée à tous les mécanismes générés quelles que soient les conditions de température et de pression étudiées ;

- une base de réactions C₃-C₆ (Fournet *et al.*, 1998) qui rend compte de la formation de composés aromatiques en C₆, tels que le benzène, à partir des petites espèces insaturées. Elle inclut notamment les réactions du propène et du 1,3-butadiène qui ne sont alors pas traitées dans le mécanisme secondaire comme les autres composés insaturés. Cette base n'est ajoutée qu'aux mécanismes devant reproduire la chimie d'oxydation des hydrocarbures à haute température.
- 2) Un **générateur de mécanismes primaires détaillés** de consommation des réactifs. Les réactions primaires sont celles qui font uniquement réagir les réactifs de départ et les radicaux libres qui en sont issus. Les réactifs et radicaux primaires sont soumis aux règles de génération choisies par l'utilisateur, et toutes les réactions élémentaires possibles sont écrites systématiquement. Les produits primaires stables formés sont **globalisés** : les différents isomères de même formule brute et possédant les mêmes groupements fonctionnels sont écrits sous une formule unique, afin que le nombre d'espèces du mécanisme ne s'accroisse pas trop.
 - 3) Un **générateur de mécanismes « secondaires »** de consommation des produits primaires. Le mécanisme « secondaire » ne concerne plus les réactifs initiaux, mais les produits moléculaires primaires globalisés. Les réactions mises en jeu y sont dites « globales » et regroupent sous un même processus une succession d'étapes élémentaires dégradant les produits primaires globalisés sous forme de petites espèces contenues dans la base C₀-C₆. On considère que la vitesse de la réaction « globale » est celle du premier processus élémentaire mis en jeu. La globalisation du mécanisme secondaire permet au modèle de garder des dimensions compatibles avec les calculs de simulation. On peut noter que ce mécanisme « secondaire » est en fait « n-aire » dans la mesure où il comprend aussi les réactions de consommation des molécules formées dans cette même partie du mécanisme.

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

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

3.2. Structure du mécanisme primaire

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

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

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

Tout réactif (molécule ou radical) est soumis à chacune des réactions génériques et la réaction est écrite si l'espèce considérée est susceptible de réagir selon le processus considéré. Lorsqu'un nouveau radical apparaît durant l'écriture d'un processus, il est soumis à son tour à l'ensemble de ces mêmes règles. Le mécanisme primaire de consommation des réactifs se construit ainsi de manière exhaustive suivant la représentation chimique qui a été choisie. La figure II-5 illustre cette méthode de construction.

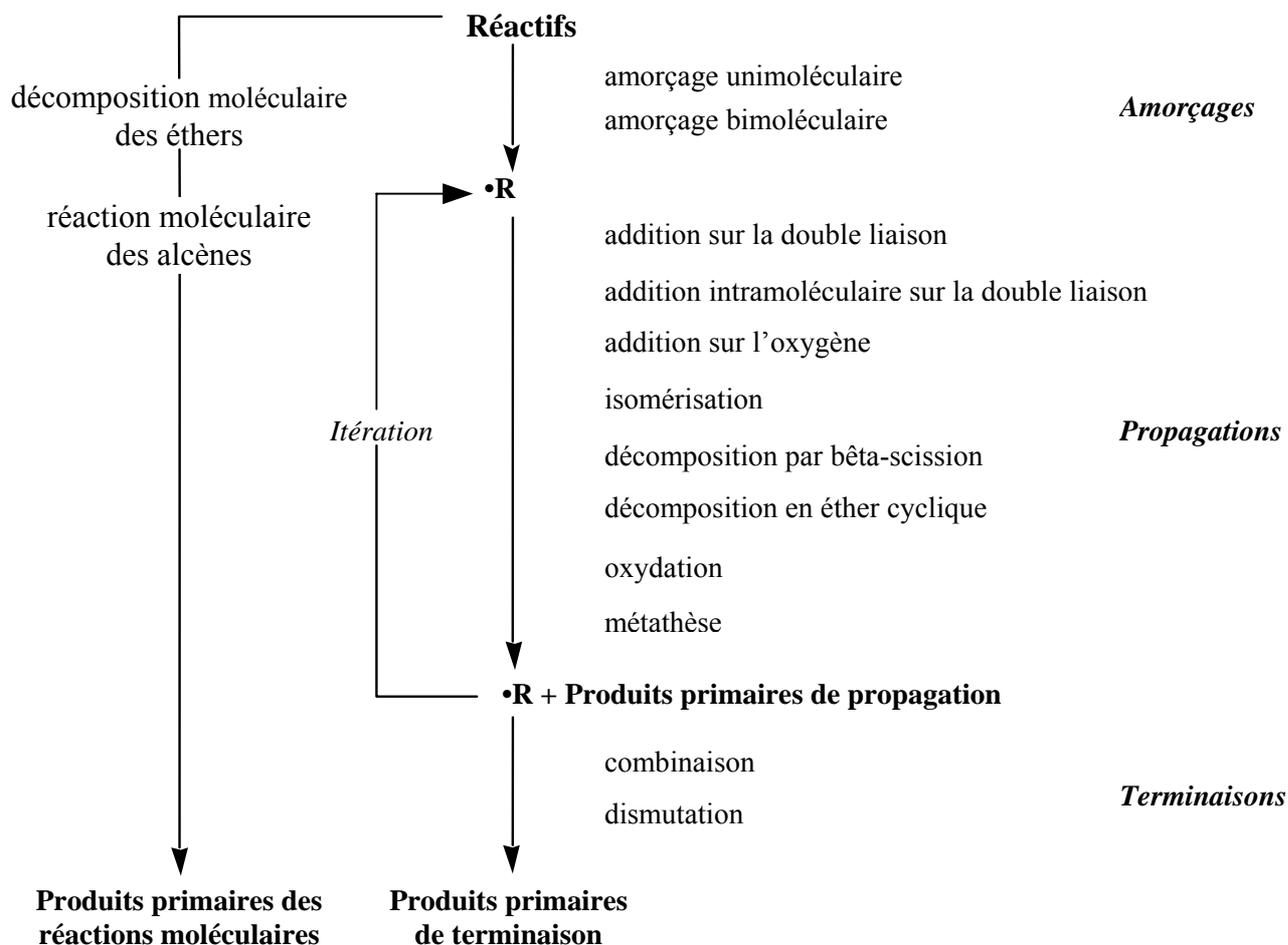
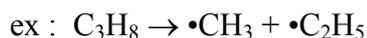


Figure II-5 : Algorithme de génération exhaustive du mécanisme primaire.

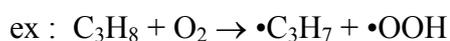
3.2.1. Processus élémentaires primaires communs à tous les hydrocarbures

Selon les choix de l'utilisateur dans EXGAS, les réactifs et les radicaux primaires sont systématiquement soumis aux processus élémentaires primaires suivants :

- **Amorçages unimoléculaires** impliquant la rupture d'une liaison C-C.



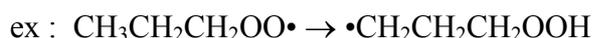
- **Amorçages bimoléculaires** avec l'oxygène produisant des radicaux alkyles et $\text{HO}_2\bullet$.



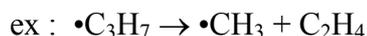
- **Additions sur une molécule d'oxygène** des radicaux alkyles ($\text{R}\bullet$) et hydroperoxyalkyles ($\bullet\text{QOOH}$).



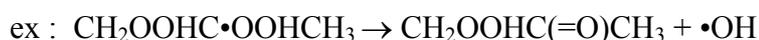
- **Isomérisations** des radicaux alkyles et peroxy (ROO• et •OOQOOH) impliquant un état de transition cyclique.



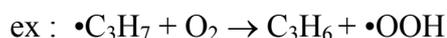
- **Décompositions des radicaux par β -scission** impliquant la rupture d'une liaison C-C, C-H ou C-O (pour une modélisation des phénomènes de basse température, la rupture des liaisons C-H est négligée).



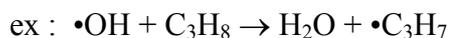
- **Décompositions** des radicaux hydroperoxyalkyles et dihydroperoxyalkyles ($\bullet\text{U}(\text{OOH})_2$) en **éthers cycliques, alcènes, aldéhydes ou cétones** (oxohydroperoxyalcanes).



- **Oxydations** des radicaux alkyles avec O_2 formant des alcènes et des radicaux $\text{HO}_2\bullet$.



- **Metathèses** entre un radical et les réactifs de départ (arrachage d'un atome d'hydrogène).



- **Recombinaisons** de radicaux.



- **Dismutations** des radicaux peroxyalkyles avec $\text{HO}_2\bullet$ produisant des hydroperoxydes et l'oxygène O_2 (les dismutations entre deux radicaux peroxyalkyles ou entre des radicaux peroxyalkyles et alkyles sont négligées).



Afin d'éviter la génération d'un nombre excessif de réactions, l'utilisateur peut réduire a priori la taille du mécanisme primaire par une désactivation judicieuse de certaines catégories de réactions élémentaires génériques (Glaude *et al.*, 2000).

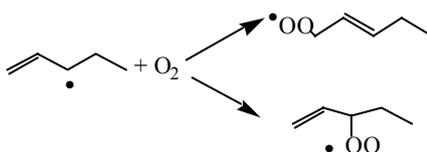
3.2.2. *Processus élémentaires spécifiques à l'oxydation des alcènes*

La génération de mécanismes cinétiques d'oxydation des alcènes présente certaines spécificités qui ont nécessité l'addition de nouveaux processus élémentaires au mécanisme initialement généré uniquement pour les alcanes. Ces changements ont été détaillés dans de

nombreux articles (Heyberger *et al.*, 2001, 2002a, 2002b) ainsi que dans la thèse de Sylvain Touchard (2005) et seront donc évoqués très rapidement ici :

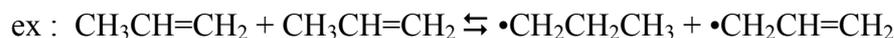
- Réactions des radicaux stabilisés par résonance

Les processus élémentaires sont écrits pour les deux formes possibles de chaque radical stabilisé par résonance. Par exemple, l'addition sur l'oxygène des radicaux ethylallyles peut amener à la formation de deux radicaux peroxy différents :



- Amorçages bimoléculaires entre deux alcènes

L'amorçage bimoléculaire entre deux alcènes produit un radical alkényle et un radical alkyle.



- Réactions moléculaires par mécanisme "ène" et "rétro-ène"

Comme présenté sur la figure II-6, deux réactions moléculaires du propène par un mécanisme "ène" sont possibles et entraînent la formation de 1-hexène et de 4-méthyl-1-pentène, deux espèces réagissant dans le mécanisme secondaire. Notons que pour les alcènes plus grand que le butène, une décomposition par des réactions moléculaires rétro-ène est également possible.

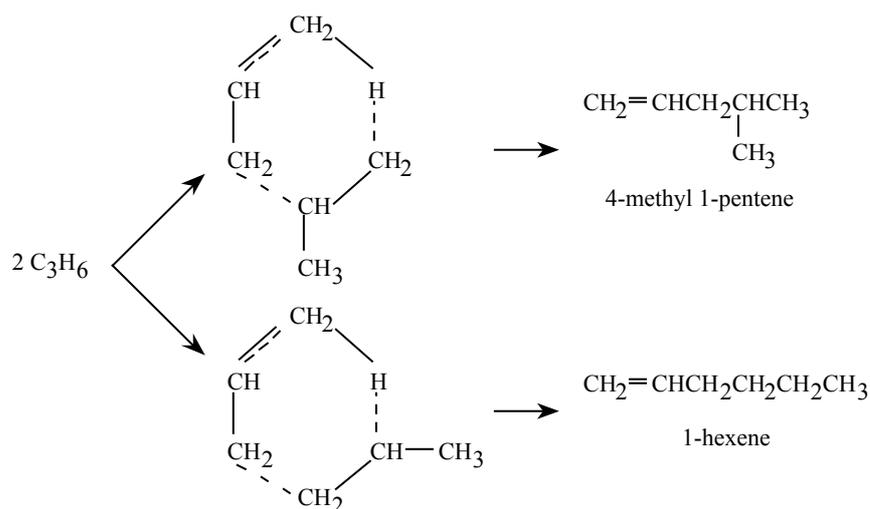
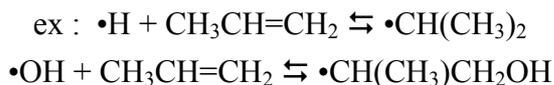


Figure II-6 : Réaction moléculaire par un mécanisme "ène"

- Les **additions** de $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{O}\cdot$, $\cdot\text{OH}$ et des radicaux $\text{HO}_2\cdot$ sur la double liaison sont pris en compte.



- **Isomérisations des radicaux peroxy contenant une fonction alcool.**

Dans cette configuration l'atome d'hydrogène devant être transféré se situe sur le groupe OH. L'état de transition cyclique se décompose pour donner deux aldéhydes et le radical $\cdot\text{OH}$. Pour le propène, l'addition de $\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ sur l'oxygène et la décomposition de $\cdot\text{OOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ en formaldéhyde, acétaldéhyde et $\text{OH}\cdot$ est connue sous le nom de mécanisme de Waddington (Stark et al., 1995). L'isomérisation et la décomposition d'un isomère de $\cdot\text{OOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ est détaillée sur la figure II-7.

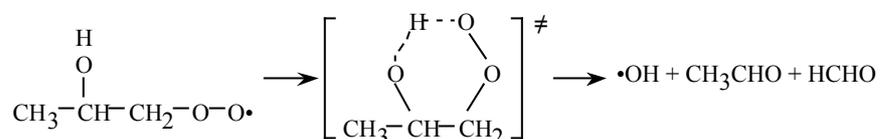


Figure II-7 : Mécanisme de Waddington

- **Additions et décompositions internes.**

Les radicaux peroxy issus des radicaux allyliques réagissent pour donner des aldéhydes en passant par un état de transition cyclique. Dans le cas du propène, le formaldéhyde et des radicaux acétaldéhydes sont produits via le mécanisme présenté sur la figure II-8. Le processus direct d'isomérisation-décomposition des radicaux hydroperoxyalkylperoxy ($\cdot\text{OOQOOH}$) donnant des cétohydroperoxydes et $\cdot\text{OH}$ est pris en compte.

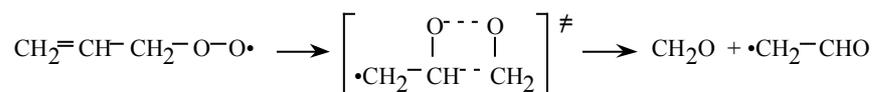
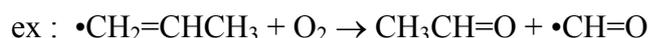


Figure II-8 : Mécanisme réactionnel du radical peroxy issu du radical allyl

- **Les réactions des radicaux vinyliques avec l'oxygène O_2** sont prises en compte dans le mécanisme primaire.



- **Dismutations des radicaux allyles et peroxy**



3.2.3. Processus élémentaires spécifiques à l'oxydation des cyclanes

Certaines spécificités de l'oxydation des cyclanes ont été prises en compte lors des travaux de Heyberger (2002b) afin de décrire correctement les réactions primaires de ce type de réactif.

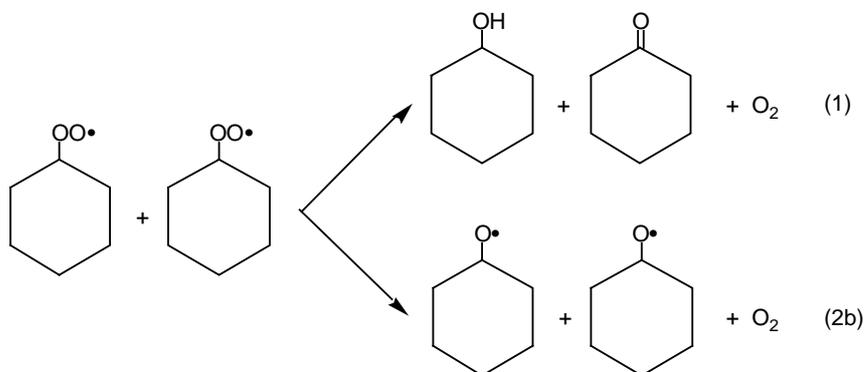
Comme les radicaux cycloalkylperoxys peuvent difficilement s'isomériser comparé aux radicaux alkylperoxys, les **dismutations** sont des réactions très importantes pour les cyclanes, particulièrement entre les radicaux ROO• issus du réactif (Walker *et al.*, 1997). Ces radicaux peuvent réagir selon deux voies distinctes :



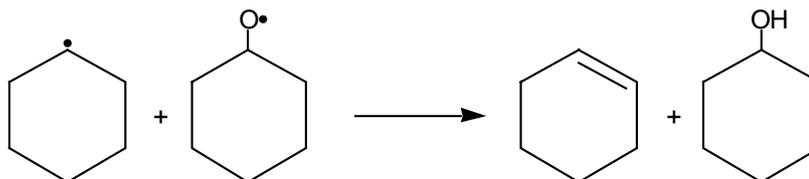
La liaison O-O de ROOR étant particulièrement fragile, cette espèce se décompose instantanément :



Dans le cas des cyclanes, nous écrivons:



R•, RO• et •OOQOOH sont aussi des composés importants, ainsi leurs dismutations doivent être prises en compte. On a par exemple :



3.3. Description de la base C₀-C₆

3.3.1. Base C₀-C₂

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

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

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

Depuis sa création, la base de réactions C₀-C₂ a été régulièrement actualisée à partir de données cinétiques publiées dans la littérature ou à l'aide de constantes de vitesse qui semblent plus appropriées. Les coefficients d'efficacité de différents gaz ont été ajoutés afin de mieux tenir compte des effets de pression. Un sous-mécanisme de l'éthanol (Marinov, 1999) a été également inclus dans la base.

Réactions dont les constantes de vitesse dépendent de la pression

Pour les réactions dont la constante de vitesse est une fonction de la pression, Troe (1974) a proposé une relation entre la constante de vitesse k à une pression donnée et les constantes extrapolées à pression nulle, k_0 , et à pression infinie, k_∞ :

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

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

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

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

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

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

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

$$d = 0,14$$

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

3.3.2. Base C₃-C₆

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

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

3.4. Description du mécanisme secondaire

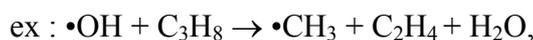
Le mécanisme secondaire contient les réactions consommant les produits moléculaires du mécanisme primaire ne réagissant pas dans les bases de réactions. Afin de réduire le nombre de composés prenant part au mécanisme secondaire, les molécules formés dans le mécanisme primaire possédant la même formule et contenant les mêmes fonctions chimiques

sont globalisées en une espèce unique (lumping) sans en distinguer les différents isomères. Les réactions de ces molécules “lumpées” ne sont pas des processus élémentaires mais des réactions globales qui produisent en un minimum d'étapes des composés (molécules ou radicaux) dont les réactions sont incluses dans les bases. Néanmoins, les étapes cinétiquement importantes, comme les réactions des radicaux stabilisés par résonance ou la dégradation des éthers cycliques, sont décrites avec soin. Ainsi, la globalisation du mécanisme secondaire ne nuit pas à l'obtention de simulation probantes au niveau de la réactivité globale (prédiction de la conversion des réactifs). Le mécanisme secondaire comprend :

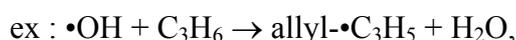
- des réactions de branchement dégénéré se déroulant dans un premier temps par rupture de la liaison peroxyde puis par décompositions successives :



- les réactions des alcanes, des aldéhydes, des alcools et des époxydes, impliquant dans un premier temps une étape de métathèse puis des décompositions successives :



- les réactions de métathèse pour les alcènes produisant des radicaux stabilisés par résonance, et qui sont par conséquent très peu réactifs et ne réagissent pratiquement que dans des étapes de terminaison :



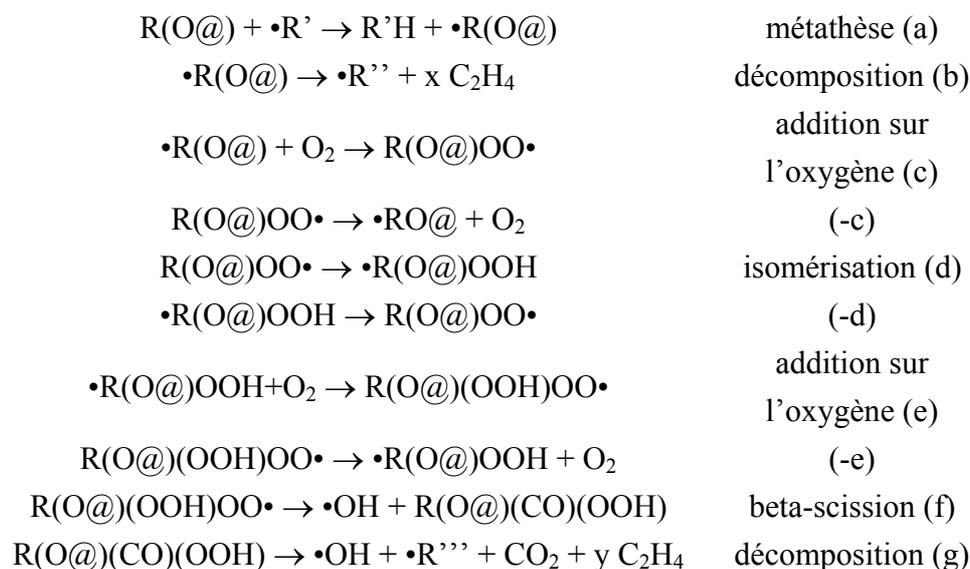
- les additions de $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{CH}_3$ ou $\text{HO}_2\bullet$ sur des alcènes suivies de décompositions successives :



- les réactions des éthers cycliques :

Les réactions secondaires des éthers cycliques ont été amplement détaillées. Les éthers cycliques réagissent tout d'abord par métathèse produisant des radicaux “lumpés” qui peuvent soit se décomposer soit réagir avec l'oxygène. Les réactions avec l'oxygène suivent la séquence classique de basse température : addition sur l'oxygène, isomérisation, deuxième addition sur l'oxygène, seconde isomérisation et bêta-scission aboutissant à la formation d'hydropéroxydes, qui sont des agents de branchement dégénérés et se décomposent pour donner le radical $\bullet\text{OH}$ et divers autres radicaux et molécules dont les réactions sont contenues dans les bases. Cet enchaînement réactionnel peut être une source importante de CO_2 à basse température.

Le mécanisme simplifié des réactions des éthers cycliques dans le mécanisme secondaire est écrit ci-dessous :



- Où :
- $R(O@)$ est un éther cyclique $C_nH_{2n}(O@m)$ avec $4 \leq m \leq 6$,
 - $\bullet R(O@)$ représente $\bullet C_nH_{2n-1}(O@m)$ avec $4 \leq m \leq 6$,
 - $\bullet R'$ représente $\bullet H$, $\bullet O$, $\bullet OH$, $\bullet CH_3$, $\bullet C_2H_5$ ou $HO_2\bullet$,
 - $\bullet R''$ représente $\bullet CH_2CHO$ si n est pair, $\bullet CHO$ si n est impair,
 - $R(O@)(CO)(OOH)$ représente $C_nH_{2n-2}O_4$,
 - $\bullet R'''$ représente $\bullet CH_2CHO$ si n est pair, $\bullet CHO$ si n est impair.

De par la globalisation, la formation de produits secondaires peut rester mal décrite : la distribution des produits est respectée entre les différentes familles de composés, mais pas à l'intérieure d'une famille donnée. Ainsi par exemple la production globale d'alcènes est correctement prédite, mais la quantité d'éthylène est systématiquement sur-estimée, tandis que les quantités de propène ou de butène sont sous-estimées.

La génération du mécanisme secondaire dans les cas de l'oxydation des alcènes (Heyberger *et al.*, 2001, Touchard, 2005) et de l'oxydation des cyclanes (Heyberger, 2002b) est basée sur les mêmes règles que celle des alcanes. Les éthers cycliques contenant une double liaison ou une fonction alcool sont traités selon les même règles que les éthers cycliques saturés non substitués, et les aldéhydes insaturés sont traités à l'identique des aldéhydes saturés.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'AUTO-INFLAMMATION

EN TUBE A ONDE DE CHOC

La validation des modèles générés par EXGAS nécessite la comparaison des simulations avec une large gamme de résultats expérimentaux dans des conditions aussi variées que possible. Toutefois, comme nous le verrons aux chapitres IV et V lors d'études bibliographiques sur les données expérimentales disponibles concernant l'auto-inflammation des alcanes, des alcènes et des cyclanes, il est dans certains cas difficile de trouver des études nous permettant d'effectuer cette comparaison. Disposant d'un tube à onde de choc au laboratoire, nous avons donc décidé de mesurer à l'aide de cet appareillage les délais d'auto-inflammation du 1-pentène, du cyclohexane, du cyclopentane et du cyclopentène à haute température.

1. Le principe du tube à onde de choc

Un tube à onde de choc est un appareillage qui permet de chauffer de façon adiabatique et homogène un gaz ou un mélange gazeux à étudier grâce à une onde de choc engendrée par une importante différence de pression entre deux zones. Le passage de cette onde provoque l'élévation instantanée de la température et de la pression dans le gaz d'étude. Cette élévation est trop rapide ($\sim 10^{-10}$ s) pour que les molécules puissent diffuser vers la paroi froide du tube. Le transfert d'énergie à la paroi est donc négligeable durant le temps d'observation ($\sim 1-3$ ms) : le réacteur est ainsi parfaitement adiabatique et les réactions hétérogènes sont négligeables. Notons que cette durée d'observation, à température et pression constantes, dépend de la longueur du tube, des propriétés thermodynamiques des gaz et de la célérité de l'onde de choc.

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

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

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

Un tube à onde de choc est constitué de deux parties : une partie haute pression (tube moteur) où l'on injecte le gaz piston et une partie basse pression (tube de travail) où l'on place l'échantillon gazeux à étudier. Le gaz piston est introduit à une pression P_4 et une température T_4 et l'échantillon à étudier à une pression P_1 et une température T_1 . Généralement $T_4 = T_1$, la température ambiante. Ces deux parties sont séparées par un diaphragme qui se rompt sous la poussée du gaz piston. Au moment de la rupture du diaphragme, la différence de pression entre les deux milieux fait qu'un paquet d'ondes de compression se propage dans l'échantillon alors qu'une onde de détente remonte dans le gaz piston. Comme le montre la figure III-1, ces ondes de compression ont des vitesses, $C(P)$, de plus en plus élevées lorsque la pression croît (Dayma, 2003).

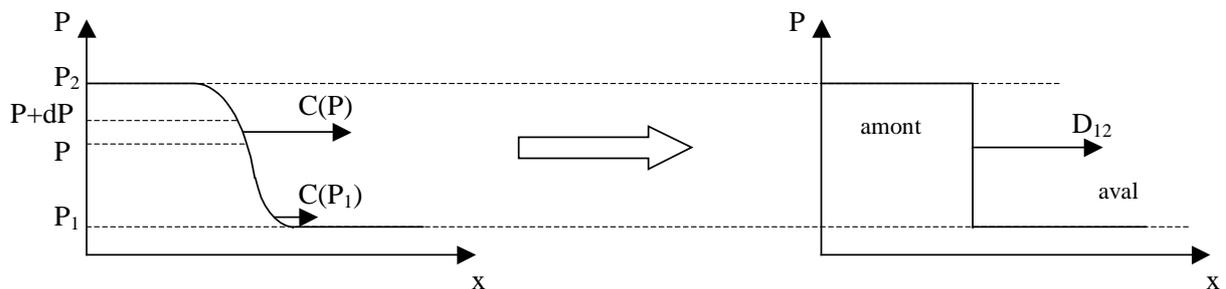


Figure III-1 : Formation de la discontinuité appelée « onde de choc » (Dayma, 2003).

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

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

Comme la pression augmente après leurs passages respectifs, ces ondes de compression se rattrapent les unes les autres jusqu'à former un front de choc au bout d'une distance comparable à quelques diamètres de tube. L'échantillon est alors comprimé sous l'effet de cette onde incidente qui se propage à une vitesse supersonique par rapport à l'aval (état 1). De plus, l'onde de choc va plus vite que la surface de séparation entre l'échantillon et le gaz piston. La propagation de cette interface est toutefois suffisamment rapide pour considérer qu'il n'y a pas de diffusion entre les deux gaz : le gaz moteur et le gaz d'étude ne se mélangent pas. Le choc incident porte les gaz frais, initialement à une pression P_1 et une température T_1 , à une pression P_2 et une température T_2 plus élevées. Le gaz piston, initialement à une pression P_4 et une température T_4 , subit le passage de la détente qui se propage en sens inverse. Il voit sa pression et sa température diminuer isentropiquement jusqu'aux valeurs P_3 et T_3 . Les ondes de choc et de détente ont également pour effet de mettre le gaz moteur et le gaz d'étude en mouvement. Initialement au repos ($u_1 = u_4 = 0$), la vitesse

matérielle de ces gaz devient u_2 pour l'échantillon et u_3 pour le gaz piston. Comme on peut le voir sur la figure III-2, l'équilibre mécanique impose alors $P_2 = P_3$ et $u_2 = u_3$.

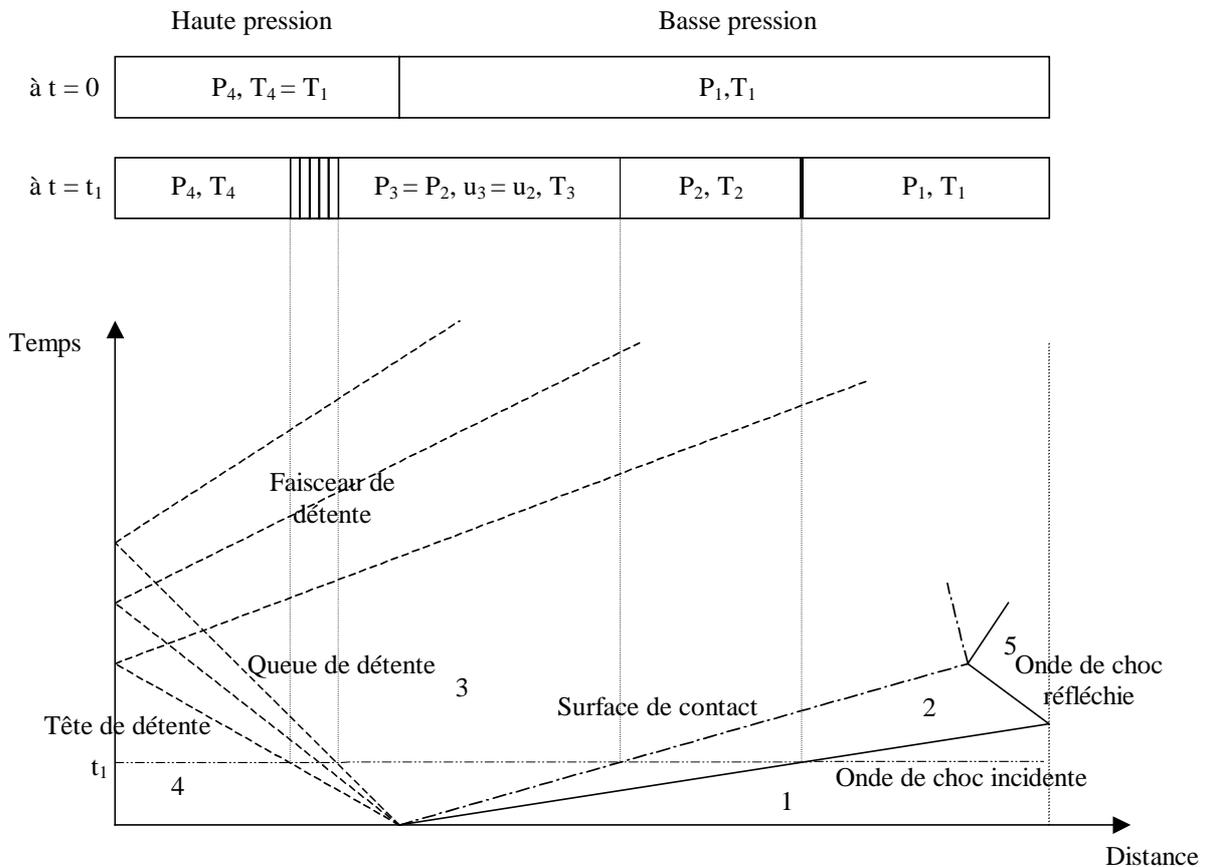


Figure III-2 : Diagramme de propagation des ondes dans un tube à onde de choc.

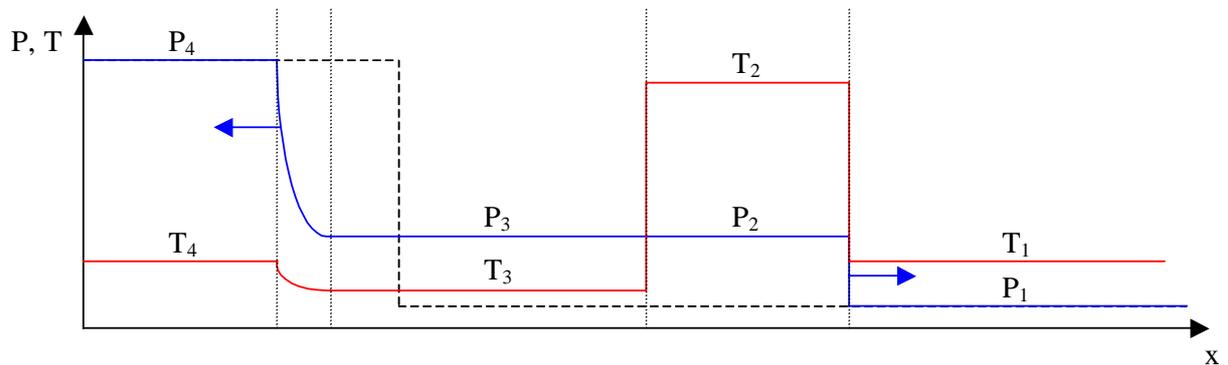


Figure III-3 : Schéma de l'évolution de la température et de la pression le long du tube, à l'instant t_1 (traits pleins) par rapport à t_0 (trait pointillé).

La figure III-3 permet de visualiser à l'instant t_1 l'évolution de la température et de la pression le long du tube à onde de choc après la rupture de la membrane. Lorsque l'onde de

choc incidente arrive à l'extrémité du tube, elle est réfléchiée en une nouvelle onde de choc qui comprime et chauffe à nouveau le mélange le portant à une pression P_5 et une température T_5 . Les particules composant le gaz d'étude sont alors stoppées par le passage de cette onde en sens inverse : $u_5 = 0$. Dans un gaz inerte, les températures et les pressions atteintes derrière l'onde de choc réfléchiée restent relativement constantes tant que cette onde n'a pas rencontré la surface de contact. Dans un milieu réactif, les caractéristiques physiques (température, pression....) sont alors telles que des réactions chimiques se déclenchent au sein du gaz échantillon.

La figure III-4 (Dayma, 2003) propose une vue en trois dimensions de l'évolution des ondes dans un tube à onde de choc. On peut remarquer les fronts raides de pression correspondant à l'onde de choc incidente et à l'onde de choc réfléchiée ainsi que le front plus étalé correspondant à l'onde de détente remontant le gaz moteur.

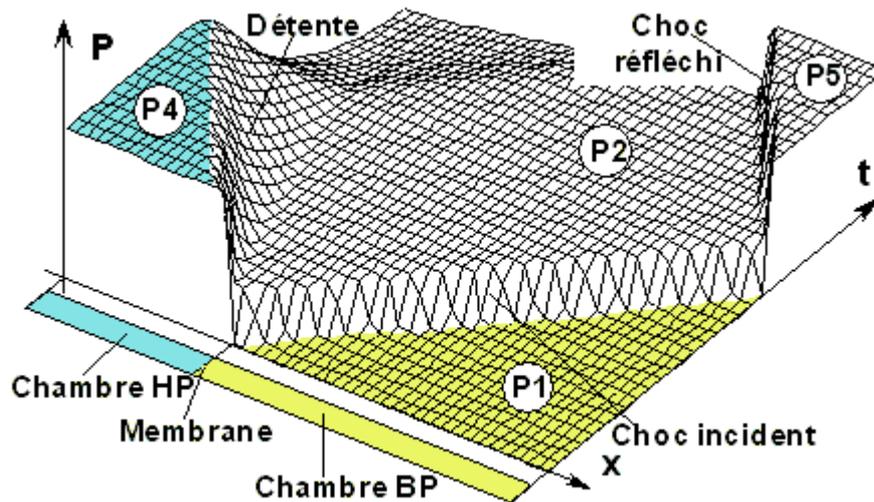


Figure III-4 : Diagramme de propagation des ondes dans un tube à onde de choc. Représentation de l'évolution de la pression en fonction de la distance et du temps (LMD – ENSAM, Dayma, 2003).

La célérité de l'onde de choc incidente est déduite à partir des enregistrements des signaux délivrés par des capteurs de pression placés au voisinage de la surface de réflexion de l'onde. En effet, la distance entre les capteurs étant connue avec précision, la mesure du temps de passage de l'onde de choc incidente entre deux capteurs donne la vitesse de cette onde. A partir de cette célérité, des conditions initiales du mélange combustible et des propriétés thermodynamiques des gaz (Bradley, 1963), l'état des gaz derrière l'onde de choc réfléchiée est calculé à l'aide d'un programme informatique. Par la résolution des équations de Rankine-Hugoniot, les paramètres de choc (pression, température, célérité des ondes incidente et réfléchiée, nombre de Mach....) sont calculés par un procédé itératif sur la température (annexe I).

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

$$\text{Conservation de la masse :} \quad \rho_1 u_1 = \rho_0 u_0$$

$$\text{Conservation de la quantité de mouvement :} \quad P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_0 + \rho_0 u_0^2$$

$$\text{Conservation de l'énergie :} \quad h_1 + \frac{1}{2} u_1^2 = h_0 + \frac{1}{2} u_0^2$$

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

2. Le tube à onde de choc du D.C.P.R.

2.1. Description du montage expérimental

La figure III-5 est une photographie du tube à onde de choc du Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR) et de son environnement. Cet appareillage a été utilisé lors de précédents travaux concernant l'auto-inflammation de différentes molécules en C_3 , C_4 , C_6 et C_7 (Baugé, 1998 ; Belmekki, 2001 ; Da Costa, 2001 ; Dayma, 2003). La figure III-6 est un schéma présentant les caractéristiques de ce montage.



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

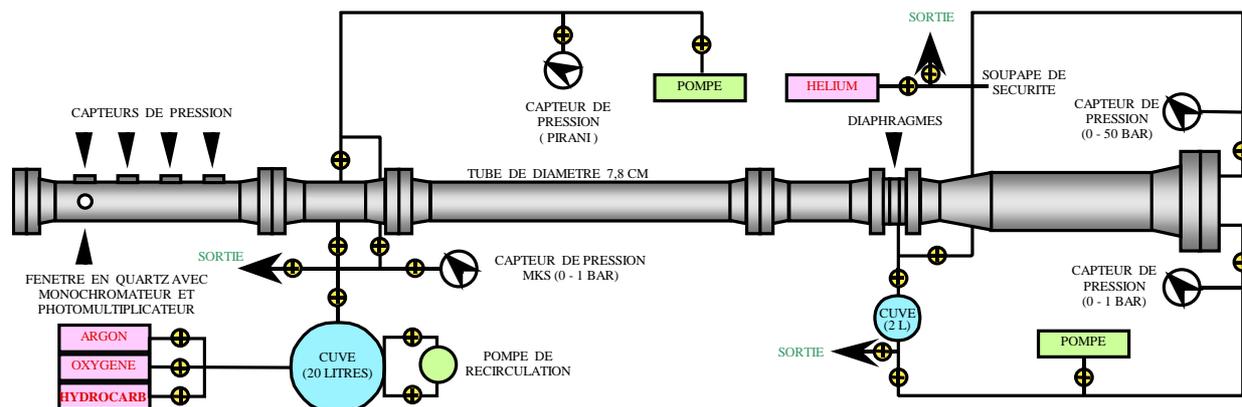


Figure III-6 : Schéma du tube à onde de choc utilisé au sein du DCPR.

La partie basse pression du tube a une longueur de 400,6 cm et un diamètre intérieur de 7,8 cm. Elle est reliée à une pompe à palette, à la cuve dans laquelle le mélange est préparé ainsi qu'à une bouteille d'argon permettant d'effectuer une purge avant le pompage. Les quatre capteurs piézoélectriques de pression qui affleurent à la paroi intérieure du tube sont espacés de 15 cm. Un dispositif comprenant une fenêtre en quartz transparent aux UV, un monochromateur (Ealing 82415) et un photomultiplicateur (Hamamatsu E717-21) permet de suivre l'émission des radicaux hydroxyles.

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

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

La mesure d'un délai d'auto-inflammation s'effectue à 1 mm de l'extrémité du tube (position du dernier capteur de pression) grâce à l'enregistrement simultané du passage de l'onde de choc réfléchi et de l'émission des radicaux hydroxyles. Cette émission est suivie à la longueur d'onde $\lambda = 306 \text{ nm}$ grâce à un monochromateur couplé à un photomultiplicateur. Le choix de cette distance pour la mesure se justifie par le fait que plus on est près de la surface de réflexion et plus on augmente le créneau temporel (cf. figure III-2) pour l'observation du délai d'auto-inflammation. Ce délai est alors défini comme le temps qui

sépare l'arrivée de l'onde de choc réfléchiée en face de la fenêtre et l'instant où le signal des radicaux $\bullet\text{OH}$ atteint 10% de son maximum. Le signal enregistré est celui des radicaux $\bullet\text{OH}^*$ excités dont la population ne suit pas linéairement la population totale du radical $\bullet\text{OH}$ en fonction de la température. De plus, dans nos conditions de travail, l'onde de choc réfléchiée rencontre la surface de contact après environ 2000 μs , ce temps variant en fonction de la pression du gaz échantillon et de la composition du mélange. Les délais d'auto-inflammation doivent donc obligatoirement être inférieurs à ce temps pour être considérés comme ayant eu lieu dans les conditions T_5 et P_5 . Enfin, les effets de parois sur les délais sont généralement considérés comme négligeables.

2.2. Mode opératoire

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

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

Le tableau III-2 présente les puretés des gaz utilisés lors des expériences.

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

Nature du gaz (Messer)	Impuretés en ppm V
Hélium U	$\text{O}_2 < 2$; $\text{C}_n\text{H}_m < 1,5$; $\text{H}_2\text{O} < 3$
Argon C	$\text{O}_2 < 2$; $\text{C}_n\text{H}_m < 1,5$; $\text{H}_2\text{O} < 3$; $\text{N}_2 < 10$
Oxygène C	$\text{H}_2\text{O} < 5$; $\text{CH}_4 < 0,5$

100 à 300 Torr (13 à 40 kPa) sont tout d'abord introduits dans la partie basse pression du tube pour chaque expérience. On introduit ensuite environ 2,5 bar (250 kPa) d'hélium dans la partie haute pression ainsi que dans le compartiment intermédiaire. La membrane se trouve

alors incurvée vers le gaz échantillon. On poursuit alors le remplissage de la partie haute pression jusqu'à atteindre 5,3 bar (530 kPa).

Une fois le tube isolé, le tir est déclenché par l'ouverture de la vanne permettant l'éclatement des membranes. L'onde de choc se forme alors rapidement dans le gaz échantillon à une distance d'environ 50 cm de la seconde membrane. Derrière cette onde de choc incidente, les gaz choqués sont portés à une température T_2 (500 à 1500 K) et à une pression P_2 (< 5 bar). Cette onde se propage jusqu'à l'extrémité du tube où elle se réfléchit pour porter les gaz à une température T_5 (1000 à 1800 K) et une pression P_5 pouvant atteindre 9 bar. L'élévation de température à la paroi n'excède pas quelques degrés car les gaz brûlés sont rapidement refroidis par l'arrivée de l'hélium.

La figure III-7 illustre les élévations de pression enregistrées par deux des quatre capteurs (le premier (1) et le dernier (4)) ainsi que le signal fourni par le photomultiplicateur. Les indices numérotés indiquent l'arrivée de l'onde incidente sur ces capteurs. Les indices numérotés et étoilés représentent la deuxième élévation de pression due au passage de l'onde réfléchie. Les enregistrements des signaux délivrés par les quatre capteurs de pression en fonction du temps permettent de calculer la célérité de l'onde de choc incidente en notant l'intervalle de temps s'écoulant entre l'apparition de deux sauts successifs. La moyenne des trois temps ainsi obtenus (quelques dizaines de μs) est ensuite utilisée par un programme de calcul pour déterminer les paramètres de pression et température derrière l'onde de choc réfléchie. On considère, en général, que l'erreur réalisée sur la détermination de la température T_5 est d'environ 20 K.

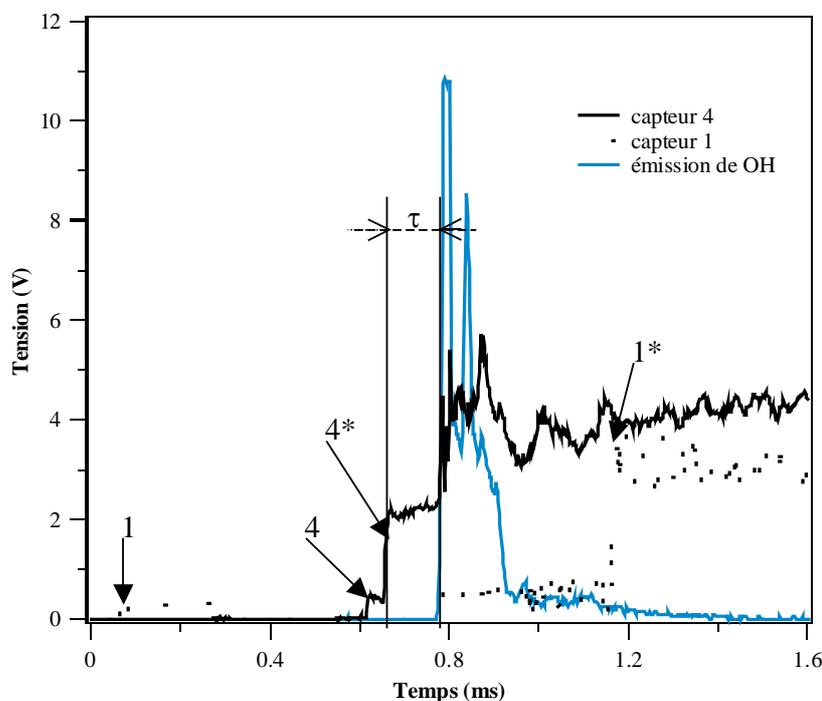


Figure III-7 : Détermination de la vitesse de l'onde incidente et du délai d'auto-inflammation.

Le délai d'auto-inflammation, τ , est alors défini comme le temps écoulé entre le deuxième saut de pression (4*) et l'accroissement à 10 % du signal d'émission total des radicaux hydroxyles. Ce critère est totalement arbitraire mais souvent repris dans les publications sur le sujet. On peut enfin remarquer sur le signal fourni par le dernier capteur de pression (4) l'apparition d'un troisième saut. Ce saut est en fait dû à l'élévation brutale de la pression qui se produit au moment de la libération de chaleur par l'auto-inflammation. Dans ces conditions, on pourrait envisager de se servir de ce saut pour mesurer le délai d'auto-inflammation, cependant il est souvent trop faible et mal défini pour permettre une détermination précise. Concernant l'erreur faite sur la mesure du délai d'auto-inflammation directement liée au dispositif de mesure, on peut considérer qu'elle est inférieure à 3 μ s. Cette estimation tient compte des temps de réponse des capteurs piézoélectriques, du photomultiplicateur ainsi que des cartes d'acquisition et de l'erreur faite à la lecture.

3. Résultats expérimentaux

Des campagnes de mesures portant sur le 1-pentène, le cyclohexane, le cyclopentane et le cyclopentène ont été menées dans le cadre de ce travail de thèse. A notre connaissance, aucun travail sur l'auto-inflammation de ces composés en tube à onde de choc n'a fait l'objet de publication dans la littérature

3.1. Auto-inflammation du 1-pentène

Le 1-pentène est fourni par Flucka, avec une pureté de 99%. L'étude de son auto-inflammation a été menée dans les conditions suivantes après l'onde de choc :

- une gamme de température de 1130 à 1620 K,
- une pression autour de 8 atm, comprise entre 7,3 et 9,5 atm.
- Les mélanges (argon / 1-pentène / oxygène, en pourcentage molaire) étudiés sont les suivants : (84 / 1 / 15), (91,5 / 1 / 7,5), (95,25 / 1 / 3,75) et (83 / 2 / 15), correspondant respectivement à trois richesses ($\varphi = 0,5$; 1 et 2) et deux concentrations différentes en 1-pentène (1 et 2 %). Des délais d'auto-inflammation allant de 7 à 1880 μ s ont été mesurés.

Dans le tableau AII-1 en annexe II sont réunis l'ensemble des conditions expérimentales et des mesures effectuées dans le cadre de cette étude. La figure III-8a présente les résultats expérimentaux obtenus pour un mélange contenant 1 % d'hydrocarbure, pour trois richesses différentes. La figure III-8b présente les résultats expérimentaux pour un mélange contenant 1 % et 2 % d'hydrocarbure, pour une richesse de 1. On constate ainsi que dans chaque cas, le délai d'auto-inflammation augmente quand la richesse augmente et diminue quand la dilution du mélange diminue. La dispersion des points peut s'expliquer par une possible absorption de l'hydrocarbure à la surface métallique du tube.

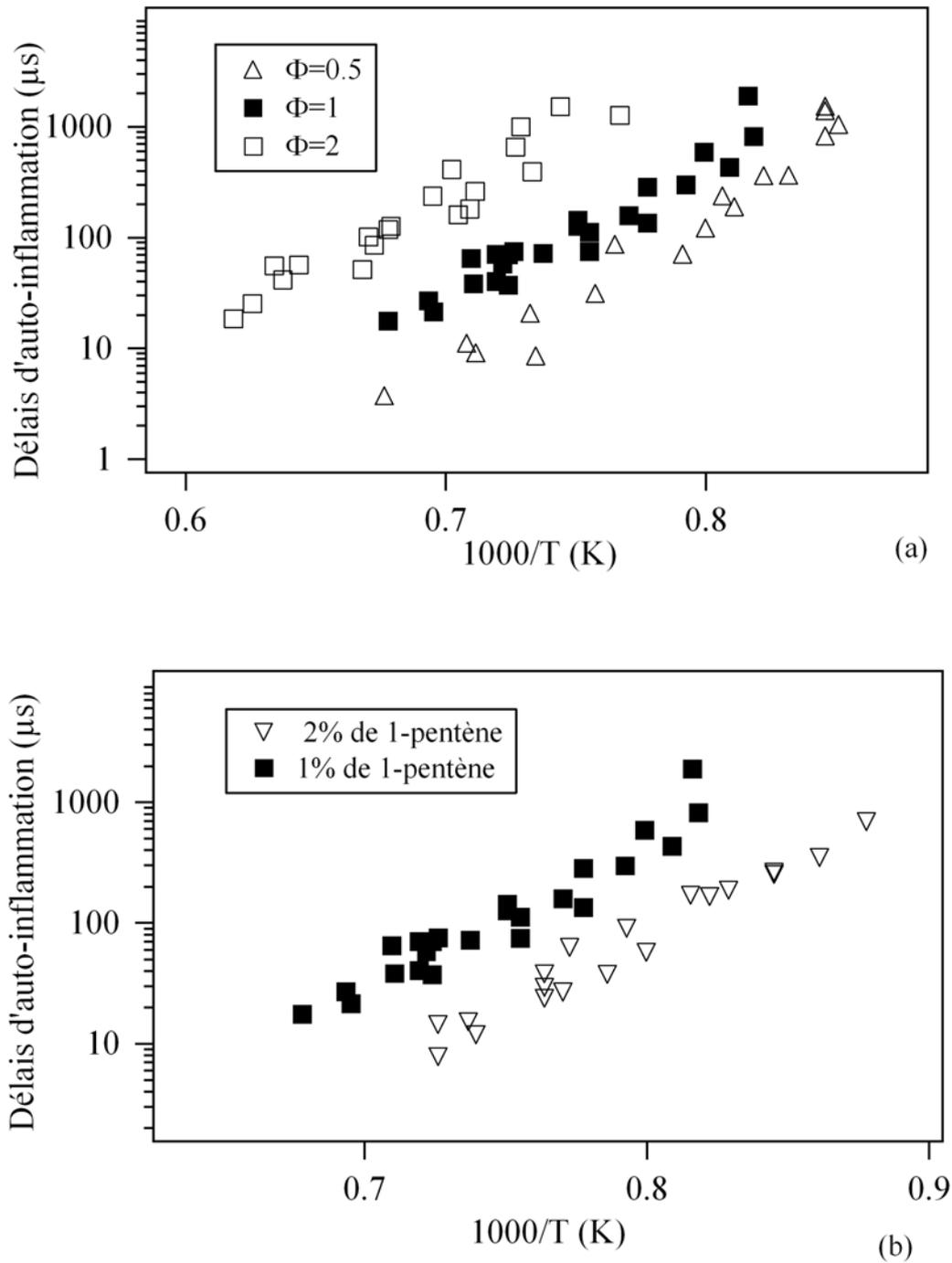


Figure III-8 : Délais d'auto-inflammation du 1-pentène en tube à onde de choc pour (a) des richesses de 0,5 , 1 et 2 et une concentration en hydrocarbure de 1 % et (b) une richesse de 1 et des concentrations en hydrocarbure de 1% et 2%.

3.2. Auto-inflammation du cyclohexane

Le cyclohexane utilisé est fourni par SDS, avec une pureté de 99,5%. L'étude de son auto-inflammation a été menée dans les conditions suivantes après l'onde de choc :

- une gamme de température de 1230 à 1740 K,
- une pression autour de 8 atm, comprise entre 7,5 et 9,2 atm.
- Les mélanges (argon / cyclohexane / oxygène, en pourcentage molaire) étudiés sont les suivants : (90,5 / 0,5 / 9), (95 / 0,5 / 4,5), (97,25 / 0,5 / 2,25) et (90 / 1 / 9), correspondant respectivement à trois richesses ($\phi = 0,5$; 1 et 2) et deux concentrations différentes en cyclohexane (0,5 et 1 %). Des délais d'auto-inflammation allant de 7 à 1300 μs ont été mesurés.

Le tableau AII-2 en annexe II réunit l'ensemble des conditions expérimentales et des mesures effectuées dans le cadre de cette étude. La figure III-9a représente les résultats expérimentaux de l'auto-inflammation du cyclohexane pour des mélanges contenant 0,5 % d'hydrocarbure, pour trois richesses différentes. La figure III-9b présente les résultats expérimentaux obtenus pour des concentrations en hydrocarbure de 0,5 % et 1 % pour une richesse de 1. Dans chaque cas, on constate que le délai d'auto-inflammation augmente quand la richesse augmente et diminue lorsque la dilution du mélange diminue.

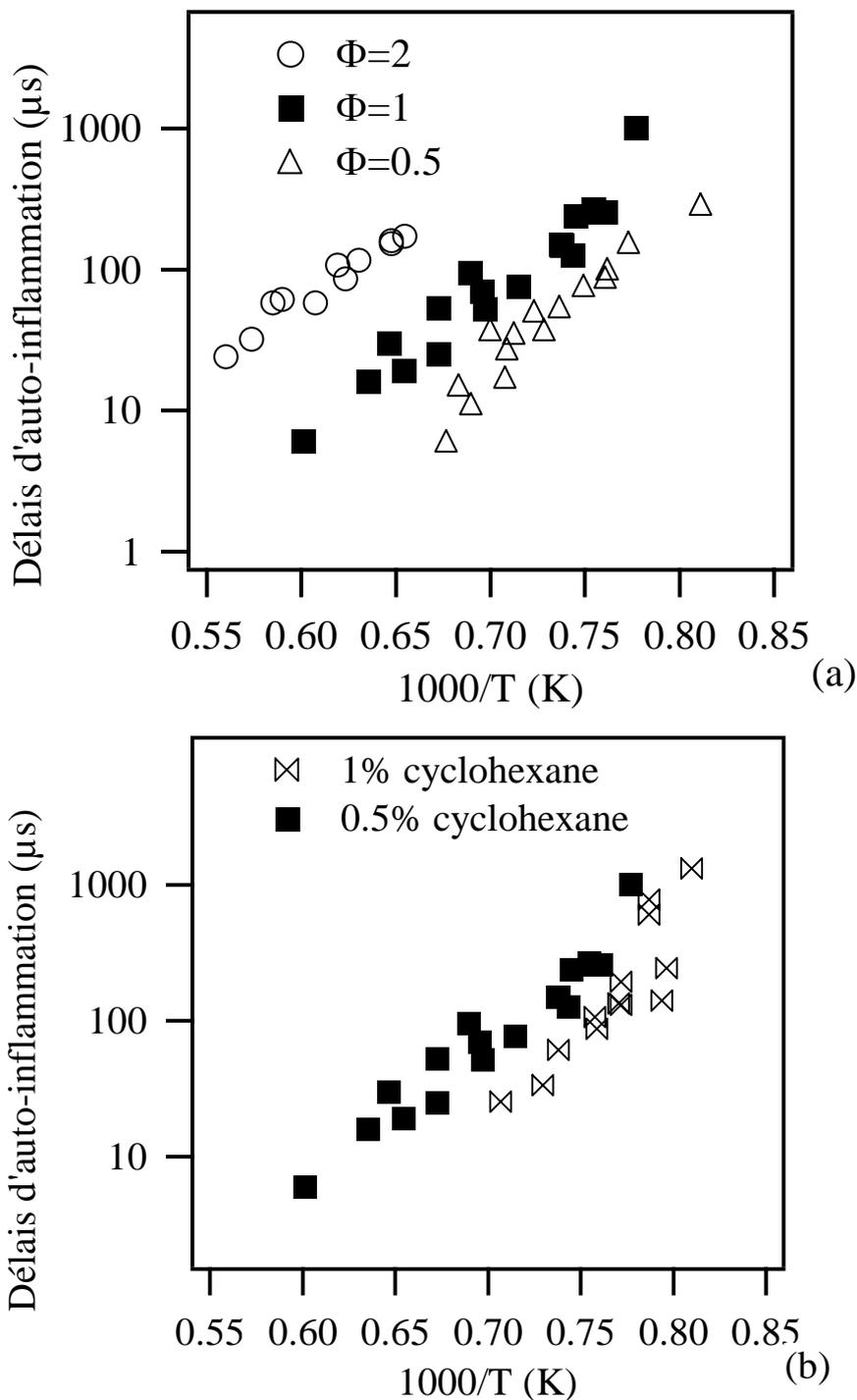


Figure III-9 : Délais d'auto-inflammation du cyclohexane en tube à onde de choc pour (a) des richesses de 0,5 , 1 et 2 et une concentration en hydrocarbure de 0,5% et (b) une richesse de 1 et des concentrations en hydrocarbures de 0,5% et 1%.

3.3. Auto-inflammation du cyclopentane

Le cyclopentane est fourni par Sigma-Aldrich, avec une pureté de 99%. L'étude de son auto-inflammation a été menée dans les conditions suivantes après l'onde de choc :

- une gamme de température de 1330 à 1800 K,
- une pression autour de 8 atm, comprise entre 7,6 et 9,0 atm.
- Les mélanges (argon / cyclopentane / oxygène, en pourcentage molaire) étudiés sont les suivants : (92 / 0,5 / 7,5), (95,75 / 0,5 / 3,75), (97,625 / 0,5 / 1,875), (91,5 / 1 / 7,5), (95 / 0,5 / 4,5) correspondant respectivement à quatre richesses ($\varphi = 0,5 ; 0,83 ; 1 ; 2$) et deux concentrations différentes en cyclopentane (0,5 et 1 %). Des délais d'auto-inflammation allant de 8 à 2235 μs ont été mesurés.

Le tableau AII-3 en annexe II réunit l'ensemble des conditions expérimentales et des mesures effectuées dans le cadre de cette étude. La figure III-10a représente les résultats expérimentaux de l'auto-inflammation du cyclopentane pour des mélanges contenant 0,5 % d'hydrocarbure, pour trois richesses différentes. La figure III-10b présente les résultats expérimentaux obtenus pour des concentrations en hydrocarbure de 0,5 % et 1 % pour une richesse de 1. Dans chaque cas, on constate que le délai d'auto-inflammation augmente quand la richesse augmente et diminue lorsque la dilution du mélange diminue. Les mesures doivent toutefois être complétées pour la série de points correspondant à une richesse de 1 et une concentration en hydrocarbure de 1 %.

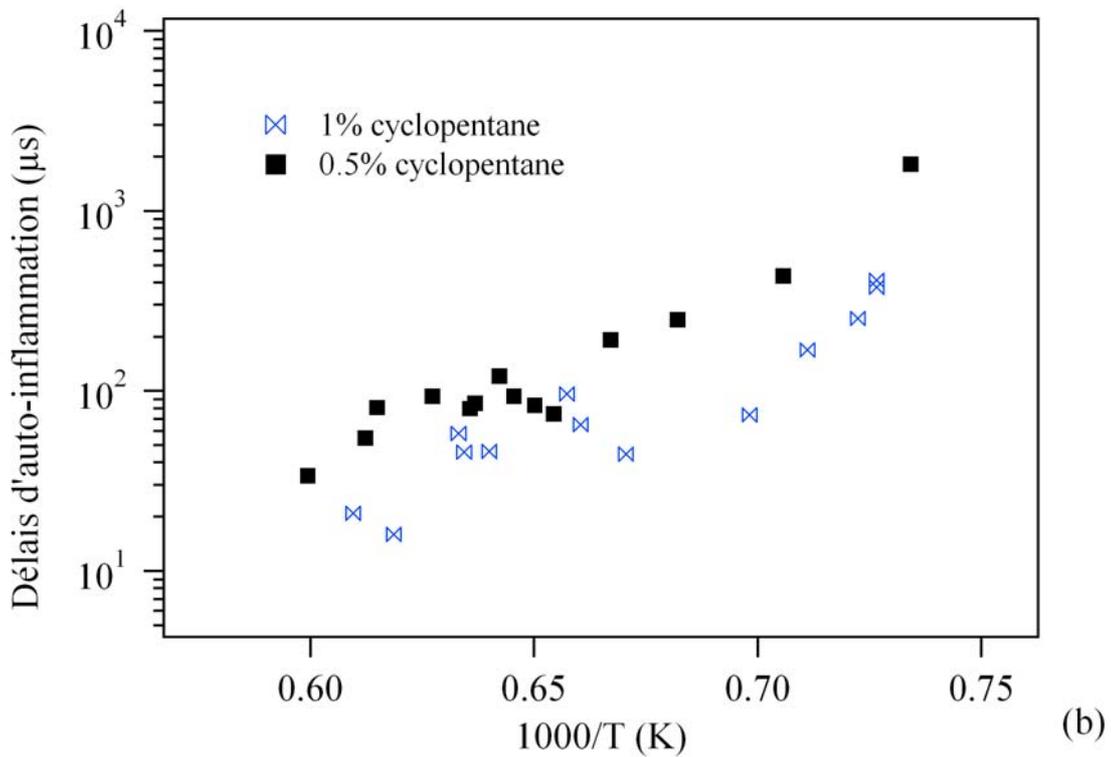
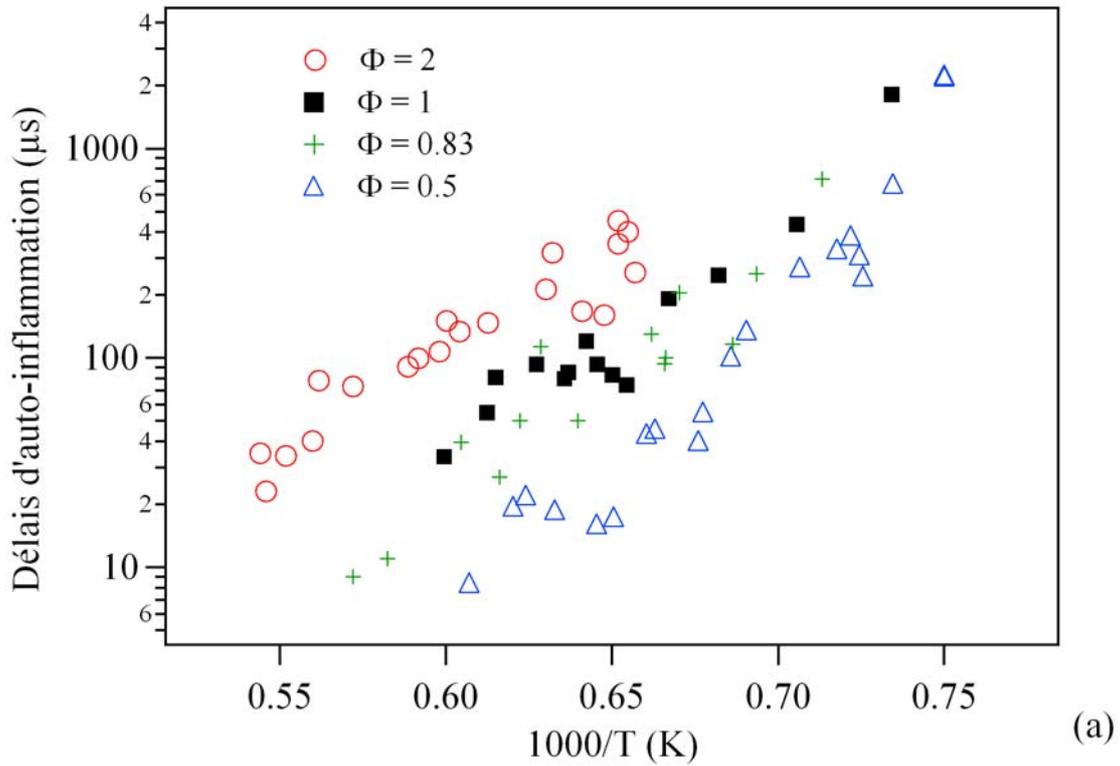


Figure III-10 : Délais d'auto-inflammation du cyclopentane en tube à onde de choc pour (a) des richesses de 0,5 , 0,83, 1 et 2 et une concentration en hydrocarbure de 0,5% et (b) une richesse de 1 et des concentrations en hydrocarbure de 0,5% et 1%.

3.4. Auto-inflammation du cyclopentène

Le cyclopentène est fourni par Fluka, avec une pureté de 98,5 %. L'étude de son auto-inflammation a été menée dans les conditions suivantes après l'onde de choc :

- une gamme de température de 1311 à 1766 K,
- une pression autour de 8 atm, comprise entre 7,59 et 8,72 atm.
- Les mélanges (argon / cyclopentène / oxygène, en pourcentage molaire) étudiés sont les suivants : (96 / 0,5 / 3,5) et (92 / 1 / 7) correspondant à une richesse de $\varphi = 1$. Des délais d'auto-inflammation allant de 11 à 1753 μs ont été mesurés.

Le tableau AII-4 en annexe II réunit l'ensemble des conditions expérimentales et des mesures effectuées dans le cadre de cette étude, qui reste toutefois à compléter. La figure III-11 représente les résultats expérimentaux de l'auto-inflammation du cyclopentène pour une richesse de 1. On constate que le délai d'auto-inflammation diminue lorsque la dilution du mélange diminue.

La figure III-12 montre de plus une comparaison entre les délais d'auto-inflammation expérimentaux obtenus dans le tube à onde de choc du DCPR pour une même richesse et une même concentration en hydrocarbure pour le cyclohexane, le cyclohexène (Dayma *et al.*, 2003), le cyclopentane et le cyclopentène. On constate une différence de réactivité importante entre les cycles à 5 atomes et les cycles à 6 atomes, les délais d'auto-inflammation du cyclopentane étant près de dix fois plus longs que ceux du cyclohexane. Les délais entre cycles de même taille sont peu différentes, le cyclohexane est toutefois légèrement plus réactif que le cyclohexène au dessus de 1300 K.

Il est également courant de comparer les délais d'auto-inflammation à composition identique plutôt qu'à richesse constante. La figure III-13 illustre ainsi la comparaison entre le cyclohexane et le cyclopentane pour une concentration en hydrocarbure de 0,5 % et une concentration en oxygène de 4,5 %, correspondant à une richesse de 1 pour le cyclohexane. On y constate également la plus grande réactivité du cycle à 6 atomes.

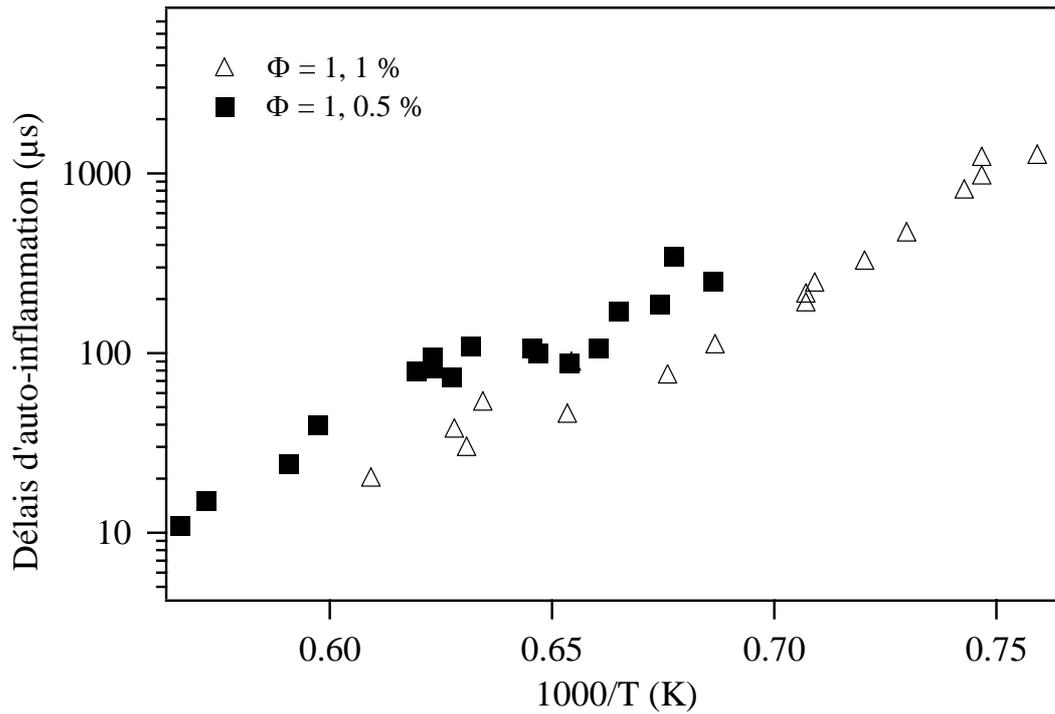


Figure III-11 : Délaïs d'auto-inflammation du cyclopentène en tube à onde de choc pour une richesse de 1 et une concentration en hydrocarbure de 0,5% et 1%.

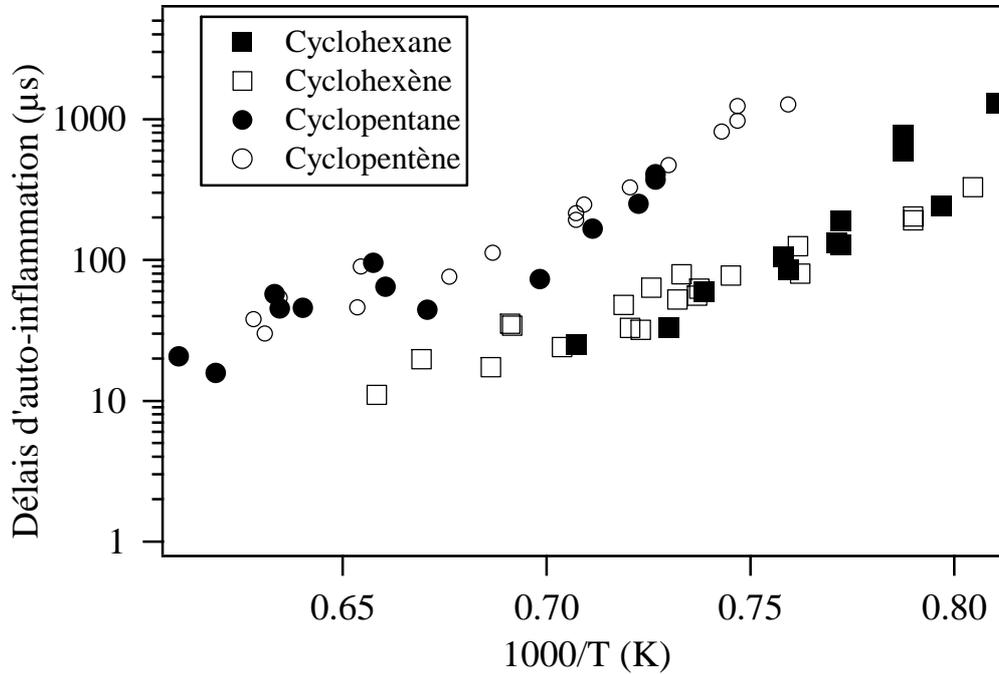


Figure III-12 : Délaïs d'auto-inflammation du cyclohexane, du cyclohexène, du cyclopentane et du cyclopentène en tube à onde de choc pour une richesse de 1 et une concentration en hydrocarbure de 1 %.

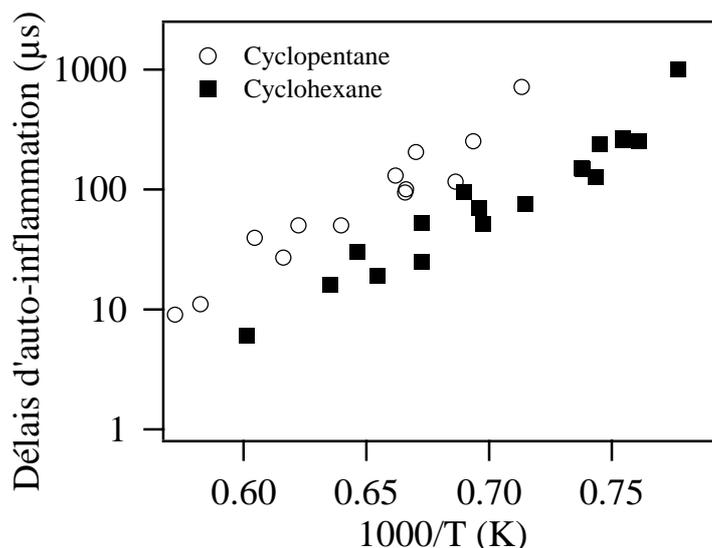


Figure III-13 : Délais d'auto-inflammation du cyclopentane et du cyclohexane en tube à onde de choc pour une concentration en oxygène de 4,5 % et une concentration en hydrocarbure de 0,5%.

4. Conclusion

Ce chapitre présente dans un premier temps les principes des mesures de délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc, avant de décrire plus précisément l'appareillage dont nous disposons au D.C.P.R.. Devant le manque de données expérimentales disponible dans la littérature, nous avons décidé de mener plusieurs campagnes de mesures pour 4 composés : le 1-pentène, le cyclohexane, le cyclopentane et le cyclopentène. La deuxième partie de ce chapitre présente ces résultats et permet d'effectuer certaines comparaisons de réactivité. Ainsi, nous avons montré que les cycles à 5 atomes (cyclopentane et cyclopentène) sont moins réactifs que les cycles à 6 atomes (cyclohexane et cyclohexène, Dayma *et al.*, 2003). Nous expliquerons cette différence de réactivité au chapitre V.

CHAPITRE IV

MODELISATION DE L'AUTO-INFLAMMATION

DES ALCANES ET DES ALCENES

Comme nous l'avons vu en détail au chapitre II, le logiciel EXGAS a été développé au D.C.P.R. pour générer automatiquement des modèles cinétiques détaillés de l'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse. Jusqu'à présent, les modèles ont été validés en simulant l'oxydation lente de certains alcanes (n-butane - Warth *et al.*, 1998 ; n-heptane et iso-octane - Côme *et al.*, 1996 et Glaude *et al.*, 1997 ; n-octane - Glaude *et al.*, 1998 ; n-décane - Glaude *et al.*, 1998 et Battin-Leclerc *et al.*, 2000, mélanges de n-heptane et d'iso-octane - Glaude *et al.*, 2002) et l'auto-inflammation de l'iso-butane et de l'iso-pentane en tube à onde de choc de 1100 à 2000 K (Oehlschaeger *et al.*, 2003). Toutefois, excepté dans le cas du n-butane (Warth *et al.*, 1998) et de l'iso-pentane et de l'iso-butane (Oehlschaeger *et al.*, 2003), les modèles générés par EXGAS n'ont pas été confrontés à des résultats expérimentaux portant sur l'auto-inflammation à basse température et dans la zone du coefficient négatif de température. Plus récemment, Barbara Heyberger (2002b) et Sylvain Touchard (2005) ont proposé des modèles de l'oxydation et de l'auto-inflammation des alcènes.

Le but de ce chapitre est de décrire et d'analyser un unique jeu de paramètres cinétiques permettant la modélisation d'une grande part des résultats expérimentaux publiés sur l'auto-inflammation des alcanes linéaires et branchés (à partir de C₄) en dessous de 1200 K, ainsi que de compléter les études de Sylvain Touchard et Barbara Heyberger en simulant nos résultats expérimentaux sur l'auto-inflammation du 1-pentène en tube à onde de choc (voir chapitre III).

1. Etude bibliographique des données expérimentales disponibles dans la littérature sur l'auto-inflammation des alcanes

Les résultats expérimentaux portant sur l'auto-inflammation des alcanes de plus de 4 atomes de carbone publiés au cours des dix dernières années sont rassemblés dans le tableau IV-1. Les alcanes étudiés au cours des 10 dernières années sont le n-butane, le n-pentane, l'iso-pentane, le néo-pentane, le 2-méthyl-pentane, le n-hexane, le 2,4-diméthyl-pentane, le 3,3-diméthyl-pentane, le 2,2-diméthyl-pentane, le 2,3-diméthyl-pentane, le 3-éthyl-pentane, le 2-méthyl-hexane, le 3-méthyl-hexane, le 2,2,3-triméthyl-butane, le n-heptane, l'iso-octane et le n-décane. Sauf lorsque nous le précisons, la richesse des mélanges utilisés dans ces études est de 1. Les mesures ont été effectuées dans deux types d'appareillage, le tube à onde de choc et la machine à compression rapide (MCR).

1.1. Etudes en tube à onde de choc

Comme présenté plus précisément au chapitre II, les délais d'auto-inflammation sont en général mesurés en tube à onde de choc derrière une onde de choc réfléchie, la température correspondante étant calculée à partir de la vitesse de l'onde de choc incidente avec une

erreur estimée à 20 K. Les dispositifs expérimentaux utilisés par Adomeit *et al.* (Ciezki et Adomeit, 1993 ; Fieweger *et al.*, 1997 ; Pfahl *et al.* (1996)) et Herzler *et al.* (2005) ont permis l'étude de mélange air-hydrocarbure pour des pressions derrière l'onde de choc allant jusqu'à 50 bar et pour des températures à partir de 660 K. Les autres équipes utilisent des mélanges plus dilués et ne peuvent mesurer les délais d'auto-inflammation qu'à partir de 1100 K.

1.1.1. *Institut für Allgemeine Mechanik, Aachen*

L'auto-inflammation du **n-heptane** en tube à onde de choc a été étudié par Ciezki et Adomeit (1993) entre 660 et 1350 K pour des pressions entre 3,2 et 42 bar et des richesses entre 0,5 et 3. Ces résultats montrent une zone de coefficient négatif de température entre 720 et 900 K et des délais d'auto-inflammation se situant entre 0,1 et 100 ms.

Fieweger *et al.* (1997) ont mesuré des délais d'auto-inflammation de l'**iso-octane** en tube à onde de choc entre 660 et 1350 K pour des pressions entre 13 et 45 bar. Les expériences menées montrent un changement dans la pente de la courbe représentant le logarithme du délai en fonction de $1/T$, entre 750 et 900 K (zone de coefficient négatif de température). Globalement, le délai d'auto-inflammation est compris entre 0,1 et 10 ms. La même étude contient également des mesures pour des mélanges stœchiométriques **n-heptane/iso-octane/oxygène/azote** en tube à onde de choc pour des températures entre 660 et 1200 K et une pression de 42 bar. Une zone de coefficient négatif de température est observée entre 780 et 900 K et les délais varient de 0,5 à 5 ms.

Les délais d'auto-inflammation du n-décane entre 660 et 1350 K ont été mesurés par Pfahl *et al.* (1996) pour des pressions de 12 et 50 bar. Les résultats montrent une zone de NTC comprise entre 800 et 900 K. Les délais d'auto-inflammation varient de 0,1 à 5 ms.

1.1.2. *Institut für Verbrennung und Gasdynamik, Duisburg-Essen*

Herzler *et al.* (2005) ont étudié l'auto-inflammation de mélanges pauvres (richesse entre 0,1 et 0,4) **n-heptane**/air entre 720 et 1100 K pour une pression de 50 bar, démontrant l'existence d'une zone de coefficient négatif de température. Les délais varient de 60 à 3000 μ s.

1.1.3. *Department of Mechanical Engineering, Faculty of Thermosciences, Stanford*

Davidson *et al.* (1999, 2001) ont mesuré la concentration en radicaux \bullet OH en fonction du temps au cours de l'oxydation du **n-butane**, du **n-heptane** et du **n-décane** pour des

températures entre 1357 et 1784 K, des pressions entre 1,2 et 3,80 atm et des richesses de 0,8 à 1,2. Les résultats montrent une augmentation rapide de la concentration initiale jusqu'à une concentration intermédiaire, suivie d'une augmentation plus tardive vers une concentration « post-inflammation ». Les délais d'auto-inflammation varient de 37 à 534 μs .

Horning *et al.* (2001, 2002) ont utilisé un système de mesure de radicaux $\bullet\text{CH}$ à l'extrémité du tube à onde de choc pour déterminer des délais d'auto-inflammation entre 1300 et 1700 K pour des pressions comprises entre 1 et 6 atm. Ils ont étudié le **n-heptane**, le propane, le **n-butane** et le **n-décane**, établissant une corrélation donnant le délai d'auto-inflammation (τ) de ces n-alcanes en mélange stœchiométrique (coefficient de corrélation de 0,992) :

$$\tau = 9,4 \times 10^{-12} P^{-0,55} X(\text{O}_2)^{-0,63} n^{-0,5} \exp(+23\,245/T)$$

τ est en secondes, la pression P en atmosphères, X (O_2) est la fraction molaire de O_2 dans le mélange, et n est le nombre d'atomes de carbone du n-alcane. La formule s'applique entre 1400 et 1500 K.

Oehlschaeger *et al.* (2003) ont mesuré les délais d'auto-inflammation et l'évolution de la concentration en radicaux $\bullet\text{OH}$ en fonction du temps pour des mélanges **iso-butane**/oxygène/argon, **iso-pentane**/oxygène/argon et **iso-octane**/oxygène/argon entre 1177 et 2009 K ; 1,10 et 12,58 atm pour des concentrations en hydrocarbure de 100 ppm à 1,25 % et des richesses de 0,25 à 2. Les délais d'auto-inflammation varient de 35 à 2900 μs .

Davidson *et al.* (2002) ont également étudié l'auto-inflammation de l'**iso-octane** en tube à onde de choc pour des températures entre 1200 et 1800 K et une pression de 1,3 bar. Les délais mesurés se situent entre 60 et 3000 μs .

1.1.4. *Israel Institute of Technology*

Burcat *et al.* (1999) ont étudié l'auto-inflammation du **2-méthylpentane** en tube à onde de choc entre 1175 et 1722 K pour des pressions entre 2 et 4,6 bar, pour différentes concentrations en carburant (0,5 à 2 %) et différentes richesses (de 0,5 à 1), sans pour autant en tirer des tendances globales. Les délais d'auto-inflammation varient de 10 à 500 μs .

Burcat *et al.* (1996) ont aussi mesuré les délais d'auto-inflammation et la distribution en produits (méthane, éthène et propène) au cours de l'oxydation de mélanges **n-hexane**/oxygène/argon en tube à onde de choc pour des températures de 1020 à 1725 K et des pressions entre 1 et 7 atm. Les délais varient entre 10 et 400 μs .

1.1.5. Department of Mechanical Engineering, Berkeley

Vermeer *et al.* (1972) ont mesuré des délais d'auto-inflammation de l'**iso-octane** en tube à onde de choc entre 1200 et 1800 K pour une pression de 2,1 bar. Les résultats varient entre 20 et 600 μs .

1.1.6. Institute of Combustion Technology, Stuttgart

Skjoth-Rasmussen *et al.* (2003) ont étudié l'auto-inflammation du **n-décane** en tube à onde de choc entre 1345 et 1537 K, pour des pressions autour de 5 bar et des richesses de 0,5 à 1,5. Les délais mesurés se situent entre 100 et 10000 μs .

1.2. Etudes en machine à compression rapide (MCR)

Nous utiliserons dans ce travail de thèse des délais d'auto-inflammation mesurés dans trois machines à compression rapide différentes. La première se situe à l'Université de Leeds et possède un temps de compression de 22 ms (Griffiths *et al.*, 1993, Griffiths *et al.*, 1997b, Westbrook *et al.*, 2002). Une autre machine à compression rapide est utilisée à l'Université de Lille avec un temps de compression de 60 ms (Minetti *et al.*, 1995, 1996a, 1996b), et une dernière est situé à la National University of Ireland à Galway avec un temps de compression d'approximativement 16,6 ms (Curran *et al.*, 1992, Silke *et al.*, 2003). Les délais d'auto-inflammation sont mesurés à partir de la fin de la compression. La température T_c du gaz comprimé est calculé par un modèle de cœur adiabatique à partir de la pression et de la température initiale P_0 et T_0 , de la pression finale P_1 et du ratio $\gamma = C_p/C_v$:

$$\int_{T_0}^{T_c} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right), \quad (\text{Minetti } et al., 1996a ; \text{Pilling}, 1997).$$

Plusieurs études expérimentales ont pu démontrer que les phénomènes de transfert de chaleur sont relativement complexes en machine à compression rapide, et dépendent à la fois de la géométrie du système et de l'évolution de ses paramètres avec le temps (Westbrook *et al.*, 2002). Ceci revêt une importance particulière lors de l'étude de composés ayant de longs délais d'auto-inflammation et on a montré que les simulations à l'aide d'un modèle physique trop simple peuvent rencontrer des difficultés pour reproduire les résultats expérimentaux obtenus à l'Université de Leeds pour des alcanes très branchés (iso-octane, 2,2-dimethylpentane, 2,4-dimethylpentane, 3,3-dimethylpentane), pour lesquels aucune auto-inflammation n'est observée dans une zone de température autour de 750 K (Westbrook *et al.*, 2002). L'influence du transfert de chaleur paraît être de moindre importance dans le cas de la

machine à compression rapide de Lille, qui met en jeu une compression plus lente et une géométrie différente (Westbrook *et al.*, 2002). De plus, les gradients de température observés dans la chambre de combustion du système (Griffiths *et al.*, 2001) peuvent influencer grandement les mesures de profils d'espèces.

1.2.1. Laboratoire PC2A de Lille

Carlier *et al.* (1994) ont étudié le **n-butane** en machine à compression rapide et montrent des délais d'auto-inflammation allant de 20 à 45 ms pour des températures de 600 à 900 K et une pression de gaz comprimés de 10 bar. Une zone de coefficient négatif de température est observée entre 750 et 840 K.

Les travaux de Minetti *et al.* (1996a) sur l'auto-inflammation du **n-pentane** montrent des délais compris entre 6 et 150 ms pour des températures entre 600 et 900 K et des pressions entre 6 et 11 atm. Au lieu d'une zone de coefficient négatif de température clairement définie, on observe plutôt une gamme de température au sein de laquelle le délai d'auto-inflammation évolue peu. Ces résultats ont été confirmés par les études de Ribaucour *et al.* (1998, 2000) entre 4 et 7,5 bar et 600 et 900 K, révélant des auto-inflammations de deuxième stade et une zone de coefficient négatif de température entre 770 et 850 K. Les délais se situent entre 5 et 100 ms.

Minetti *et al.* (1996a) ont également étudié l'auto-inflammation de l'**iso-pentane**, toujours entre 600 et 900 K et entre 6 et 11 atm, montrant des délais d'auto-inflammation de 20 à 100 ms, avec une zone de coefficient négatif de température entre 730 et 825 K.

Les résultats en machine à compression rapide sur l'auto-inflammation du **néo-pentane** (Minetti *et al.*, 1996a) sont semblables à ceux obtenus pour le n-pentane, avec des délais d'auto-inflammation de 5 à 200 ms entre 680 et 950 K de 4 à 11 atm et la présence d'une zone de coefficient négatif de température entre 750 et 850 K dans laquelle les délais varient peu. L'étude de Ribaucour *et al.* (2000) confirme cette observation avec des délais d'auto-inflammation compris entre 5 et 150 ms pour des températures entre 640 et 900 K et des pressions entre 4 et 5,3 atm.

Minetti *et al.* (1995) ont également effectué des mesures de délais d'auto-inflammation du **n-heptane** en machine à compression rapide, pour des températures entre 600 et 900 K et des pressions entre 6 et 11 atm. Les délais se situent entre 0 et 160 ms.

Les mesures concernant l'auto-inflammation de l'**iso-octane** en machine à compression rapide pour des températures entre 600 et 900 K et des pressions entre 6 et 11 bar (Minetti *et al.*, 1996b) montrent la présence d'une zone de coefficient négatif de température très marquée entre 700 et 800 K. Les délais d'auto-inflammation varient de 20 à 120 ms.

Callahan *et al.* (1996) ont mesuré des délais d'auto-inflammation pour des mélanges **iso-octane/n-heptane**/oxygène/azote/argon en machine à compression rapide à des températures comprises entre 630 et 910 K et des pressions entre 11 et 17 bar. Les mélanges étudiés contenaient 5 % d'iso-octane et 95 % de n-heptane et 10 % d'iso-octane et 90% de n-

heptane. Les résultats montrent des délais compris entre 0 et 90 ms et une zone de coefficient négatif de température allant de 700 à 850 K.

1.2.2. *Université de Leeds*

L'auto-inflammation du **n-pentane** en machine à compression rapide a fait l'objet d'études de Griffiths *et al.* (1993,1997b). Les délais d'auto-inflammation mesurés varient de 5 à 40 ms sur une gamme de température de 600 à 900 K et de pression de 6 à 9 atm. On observe une zone de coefficient négatif de température entre 750 et 825 K.

Westbrook *et al.* (1998) ont étudié l'influence de la pression, de la température et de la richesse sur l'auto-inflammation du **n-pentane**. Les délais mesurés varient de 0 à 50 ms pour des températures de 675 à 980 K, des pressions de 8 à 20 atm et des richesses de 0,5 à 2. Ces résultats montrent la présence d'une inflammation de deuxième stade. Dans certains cas, la première inflammation apparaît durant la compression, rendant l'interprétation des mesures (telle que définie classiquement) difficile.

Griffiths *et al.* (1997) ont aussi étudié le comportement du **néo-pentane** entre 750 et 900 K pour des pressions entre 7,5 et 9 atm, montrant l'existence d'une zone de coefficient négatif de température entre 800 et 900 K et des délais d'auto-inflammation allant de 10 à 30 ms.

Les délais d'auto-inflammation du **2-méthylpentane** (Griffiths *et al.*, 1997) ont aussi été mesurés entre 700 et 950 K et entre 7,5 et 9 atm, et les auteurs observent une zone du coefficient négatif de température entre 775 et 840 K et des délais d'auto-inflammation de 10 à 50 ms.

Griffiths *et al.* (1993) ont effectué des mesures de délais d'auto-inflammation du **n-hexane** entre 680 et 930 K pour des pressions entre 6 et 9 atm. Les délais varient de 5 à 50 ms. Les auteurs ont montré l'existence d'une zone de coefficient négatif de température en machine à compression rapide.

Griffiths *et al.* (1997b) ont étudié l'auto-inflammation des isomères de l'heptane suivants, entre 700 et 950 K et de 7,5 à 9 bar : le **2,4-diméthyl-pentane**, le **3,3-diméthyl-pentane**, le **2,2-diméthylpentane**, le **2-méthyl-hexane** et le **n-heptane**. Les délais mesurés se situent entre 5 et 50 ms.

La même étude (Griffiths *et al.*, 1997b) inclue des mesures de délais pour l'**iso-octane** entre 700 et 950 K et de 7,5 à 9 bar. Elle révèle également la présence d'une zone de NTC entre 725 et 800 K. Les délais d'auto-inflammation se situent entre 3 et 45 ms.

1.2.3. *National University of Ireland, Galway*

Silke *et al.* (2003) ont étudié l'auto-inflammation des 9 isomères de l'heptane à 15 bar pour des températures entre 640 et 1040 K : le **2,4-diméthyl-pentane**, le **3,3-diméthyl-**

pentane, le 2,2-diméthyl-pentane, le 2,3-diméthyl-pentane, le 3-éthyl-pentane, le 2-méthyl-hexane, le 3-méthyl-hexane, le 2,2,3-triméthyl-butane et le n-heptane. Une zone de coefficient négatif de température a été observée pour tous les isomères, les squelettes les plus branchés étant les moins réactifs. En général, le NTC se situe entre 700 et 925 K et les délais d'auto-inflammation varient de 5 à 70 ms.

1.3. Récapitulatif

Le Tableau IV-1 offre un résumé des études expérimentales de l'auto-inflammation des alcanes contenant plus de 4 atomes de carbones publiées entre 1992 et 2005.

Tableau IV-1 : Etudes expérimentales de l'auto-inflammation des alcanes contenant plus de 4 atomes de carbones publiées entre 1992 et 2005.

TC : tube à onde de choc, MCR : machine à compression rapide. Les études en gras sont celles utilisées pour valider nos modèles dans le cadre de ce travail de thèse, celles en italique sont les études menées à haute température (supérieure à 1100 K)

Alcane	ST/MCR	Température (K)	Pression (bar)	Richesse	Références
n-butane	MCR	700-900	8,9-11,5	1	Carlier <i>et al.</i>, 1994
	ST	<i>1300-1700</i>	<i>1-6</i>	<i>1</i>	<i>Horning <i>et al.</i>, 2001, 2002</i>
		<i>1530-1760</i>	<i>2,1</i>	<i>1</i>	<i>Davidson <i>et al.</i>, 2001</i>
iso-butane	ST	<i>1177-2009</i>	<i>1,1-12,58</i>	<i>0,25-2</i>	<i>Oehlschaeger <i>et al.</i>, 2003</i>
		600-900	6-11	1	Minetti <i>et al.</i>, 1996a
n-pentane	MCR	650-900	6-9	1	Griffiths <i>et al.</i> , 1993, 1997b
		600-900	7,5	1	Ribaucour <i>et al.</i> , 1998
		675-980	8-20	0,5-2	Westbrook <i>et al.</i> , 1998
		640-900	4-5,3	1	Ribaucour <i>et al.</i> , 2000
iso-pentane	MCR	680-900	8-11	1	Minetti <i>et al.</i>, 1996a
	ST	<i>1177-2009</i>	<i>1,1-12,58</i>	<i>0,25-2</i>	<i>Oehlschaeger <i>et al.</i>, 2003</i>
		680-950	4-11	1	Minetti <i>et al.</i>, 1996a
néo-pentane	MCR	750-900	7,5-9	1	Griffiths <i>et al.</i> , 1997b
		640-900	4-5,3	1	Ribaucour <i>et al.</i> , 2000
2-méthyl-pentane	MCR	700-950	7,5-9	1	Griffiths <i>et al.</i>, 1997b
	ST	<i>1175-1722</i>	<i>2-4,6</i>	<i>0,5-1</i>	<i>Burcat <i>et al.</i>, 1999</i>
n-hexane	MCR	680-930	6-9	1	Griffiths <i>et al.</i> , 1993
	ST	<i>1020-1725</i>	<i>1-7</i>	<i>1</i>	<i>Burcat <i>et al.</i>, 1996</i>
2,4-diméthyl-pentane	MCR	700-950	7,5-9	1	Griffiths <i>et al.</i> , 1997b
		640-1040	15	1	Silke <i>et al.</i>, 2003
3,3-diméthyl-pentane	MCR	700-950	7,5-9	1	Griffiths <i>et al.</i> , 1997b
		640-1040	15	1	Silke <i>et al.</i>, 2003
2,2-diméthyl-pentane	MCR	685-868	7,5-9	1	Griffiths <i>et al.</i> , 1997b, Westbrook <i>et al.</i> , 2002
		640-1040	15	1	Silke <i>et al.</i>, 2003
2,3-diméthylpentane	MCR	640-1040	15	1	Silke <i>et al.</i>, 2003

2-méthyl-hexane	MCR	685-868	7,5-9	1	Griffiths <i>et al.</i> , 1997b, Westbrook <i>et al.</i> , 2002
		640-1040	15	1	Silke <i>et al.</i>, 2003
3-méthyl-hexane	MCR	640-1040	15	1	Silke <i>et al.</i>, 2003
2,2,3-triméthylbutane	MCR	640-1040	15	1	Silke <i>et al.</i>, 2003
n-heptane	MCR	600-900	6-11	1	Minetti <i>et al.</i>, 1995
		700-960	6-9	1	Griffiths <i>et al.</i> , 1993, 1997b
		660-1350	3,2-42	0,5-3	Ciezki <i>et al.</i>, 1993
	ST	1400-1550	1,2-2,2	1	Davidson <i>et al.</i> , 1999
		1540-1790	2-3,8	1	Davidson <i>et al.</i> , 2001
		1300-1700	1-6	0,5-2	Horning <i>et al.</i> , 2001, 2002
		720-1100	50	0,1-0,4	Herzler <i>et al.</i>, 2005
Iso-octane	MCR	600-900	6-11	1	Minetti <i>et al.</i>, 1996b
		750-900	7,5-9	1	Griffiths <i>et al.</i> , 1997b
	ST	660-1350	13-45	1	Fieweger <i>et al.</i>, 1997
		1200-1800	1,3	1	Davidson <i>et al.</i> , 2002
n-décane	MCR	1177-2009	1,1-12,58	0,25-2	Oehlschaeger <i>et al.</i> , 2003
		660-1350	12-50	1	Pfahl <i>et al.</i>, 1996
	ST	1300-1700	1-6	1	Horning <i>et al.</i> , 2001, 2002
		1350-1700	2,2	1	Davidson <i>et al.</i> , 2001
		1345-1537	5	0,5-1,5	Skjoth-Rasmussen <i>et al.</i> , 2003
mélange n-heptane / iso-octane	MCR	630-910	11-17	1	Callahan <i>et al.</i>, 1996
	ST	660-1200	42	1	Fieweger <i>et al.</i>, 1997

2. Améliorations du modèle cinétique de l'oxydation des alcanes généré par EXGAS

Nous allons décrire ici les diverses améliorations apportées aux modèles générés par EXGAS afin de reproduire correctement les données expérimentales pour l'auto-inflammation des alcanes, notamment à basse température.

2.1. Données thermochimiques

Les propriétés thermochimiques sont d'une grande influence sur la réactivité globale du système, les constantes de vitesse des réactions réversibles étant calculées dans nos modèles grâce à ces données. En particulier, l'addition des radicaux sur l'oxygène est une réaction réversible dont l'équilibre est déplacé vers les réactifs quand la température augmente, équilibre gouvernant en grande partie la chimie de basse température des alcanes.

Comme nous l'avons vu au chapitre II, les données thermochimiques sont calculées sous la forme de 14 coefficients polynomiaux en utilisant le logiciel THERGAS (Muller *et al.*, 1995) basé sur les méthodes d'additivité de groupe proposées par Benson (1976). Dans le

cadre de notre étude, nous avons été amenés à modifier quelque peu la méthode d'évaluation des propriétés thermochimiques des composés branchés. Auparavant, THERGAS utilisait la méthode des corrections « gauches », proposée par Benson (1976), pour calculer les propriétés de ce type de composés. Ces corrections permettent de rendre compte des différents effets stériques importants lorsque la molécule ou le radical n'est pas linéaire. Nous avons mis à jour les contributions de groupe en nous appuyant sur les travaux de Domalski et Hearing (1993) qui utilisent la méthode des corrections de groupes méthyles. Les auteurs ont mis à jour les bases de données de Benson avec de nouveaux composés, et ont remplacé la méthode des corrections « gauches » par des corrections de groupes méthyles qui prennent en compte les contributions de tous les groupes méthyles selon qu'ils soient liés à un atome de carbone tertiaire ou quaternaire. En effet, ces groupes peuvent interagir entre eux et modifient ainsi les propriétés du composé considéré. Par exemple, l'estimation des propriétés thermodynamiques du 2-méthylbutane nécessite la prise en compte d'une correction correspondant à deux groupes méthyles liés à un atome de carbone tertiaire, tandis qu'elle nécessitait la prise en compte d'une correction « gauche » selon Benson (1976), comme le montre la figure IV-1.

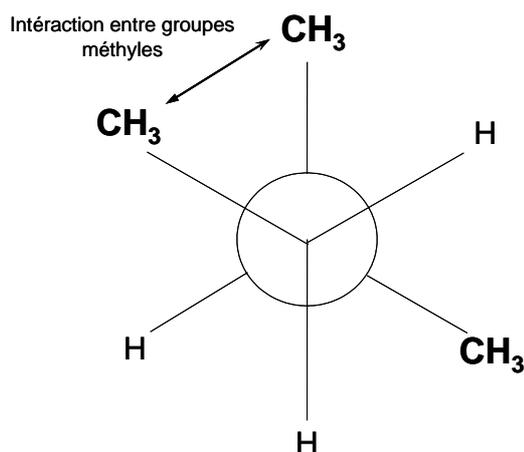


Figure IV-1 : Visualisation de l'interaction entre deux groupements méthyles du 2-méthylbutane entraînant la prise en compte d'une correction gauche dans le calcul de ses propriétés thermodynamiques.

2.2. Données cinétiques

Le tableau IV-2 présente le jeu de constantes cinétiques utilisé dans le mécanisme primaire généré par EXGAS pour l'oxydation des alcanes. Les données cinétiques des isomérisations, des recombinaisons de radicaux et des décompositions unimoléculaires sont calculées à l'aide du logiciel KINGAS (Bloch-Michel, 1995), basé sur les méthodes thermochimiques (Benson, 1976), et ne sont pas présentées dans ce tableau. Les caractéristiques principales de ces calculs ont été détaillées dans deux articles décrivant EXGAS (Warth *et al.*, 1998 ; Glaude *et al.*, 2002) et dans la thèse de P.-A. Glaude (1999). Les constantes cinétiques dont le calcul par KINGAS n'est pas possible sont estimées par des

corrélations déterminées à partir de données disponibles dans la littérature et basées sur des relations quantitatives entre les structures chimiques et la réactivité (Warth *et al.*, 1998 ; Glaude, 1999 ; Glaude *et al.*, 2002). De même, les données cinétiques utilisées dans le mécanisme secondaire sont déterminées à partir de corrélations similaires à celles proposées dans le mécanisme primaire (Warth *et al.*, 1998).

Les simulations effectuées au début de ce travail de thèse et utilisant le jeu de paramètres cinétiques présenté dans les précédentes descriptions d'EXGAS (Glaude *et al.*, 2000) montrèrent une surestimation des délais d'auto-inflammation des alcanes en tube à onde de choc et en machine à compression rapide. Des analyses de sensibilité, des analyses de flux, et une analyse approfondie des données disponibles dans la littérature nous ont ainsi permis de proposer des améliorations des méthodes d'estimation de certaines constantes cinétiques, le squelette du modèle restant identique.

2.2.1. Amorçages bimoléculaires

Les constantes cinétiques des amorçages bimoléculaires avec l'oxygène, dont les valeurs étaient précédemment issues des travaux de Chevalier *et al.* (1992), ne sont pas des paramètres sensibles dans le cadre des simulations de délais d'auto-inflammation, comme nous le verrons par la suite. Néanmoins, dans un souci de cohérence avec les données utilisées dans le cas des alcènes (Heyberger *et al.*, 2002a), les paramètres cinétiques de ces réactions sont ceux estimés par Ingham *et al.* (1994) pour les alcanes : $A = 7,0 \cdot 10^{12} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (par atome d'hydrogène transférable) et une énergie d'activation correspondant à l'enthalpie de la réaction, déterminée à l'aide de THERGAS (Muller *et al.*, 1995).

Tableau IV-2 : Données cinétiques du mécanisme primaire de l'oxydation des alcanes.

Exprimées sous la forme $k = A T^b \exp(-E/RT)$ en $\text{cm}^3/\text{mol}/\text{s}/\text{kcal}$ par atome H transférable. $\bullet R_p$, $\bullet R_s$, $\bullet R_t$ sont des radicaux alkyls primaires, secondaires et tertiaires. n est le nombre d'atomes de carbone par radical alkyle.

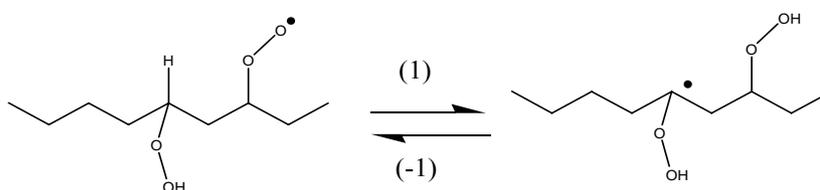
H transféré	H primaire			H secondaire			H tertiaire		
	lg A	b	E	lg A	b	E	lg A	b	E
Amorçage avec O ₂	12,84	0	$\frac{\Delta H_r}{\text{THERGAS}}$	12,84	0	$\frac{\Delta H_r}{\text{THERGAS}}$	12,84	0	$\frac{\Delta H_r}{\text{THERGAS}}$
Oxydation :									
n>4	11,43	0	5000	11,99	0	5000	11,80	0	5000
n≤4	11,60	0	5000	12,16	0	5000	11,99	0	5000
Metathèse avec :									
•O•	13,23	0	7850	13,11	0	5200	13,00	0	3280
•H	6,98	2	7700	6,65	2	5000	6,62	2	2400
•OH	5,95	2	450	6,11	2	-770	6,06	2	-1870
•CH ₃	-1	4	8200	11,0	0	9600	11,00	0	7900
HO ₂ •	11,30	0	17000	11,30	0	15500	12,00	0	14000
•CHO	4,53	2,5	18500	6,73	1,9	17000	4,53	2,5	12000
•CH ₂ OH	1,52	2,95	14000	1,48	2,95	12000	2,08	2,76	10800
•OCH ₃	10,73	0	7300	10,86	0	45000	10,36	0	2900
•OOR	12,30	0	20000	12,18	0	17500	12,18	0	15000
•C ₂ H ₅	11,00	0	12000	11,00	0	11000	11,00	0	9200
<i>i</i> -C ₃ H ₇ •	-2,85	4,2	8700	-2,85	4,2	8000	-2,85	4,2	6000
•R _p	11,00	0	12000	11,00	0	11200	11,00	0	9000
•R _s	11,00	0	14500	11,00	0	12200	11,00	0	10000
•R _t	11,00	0	15000	11,00	0	12700	11,00	0	10500
Autres réactions				lg A	B	E			
Addition sur O ₂						voir texte			
Beta-scission	•CH ₃ + molécule			13,30	0	31000			
	•R _p + molécule			13,30	0	28700			
coupure C—C	•R _s + molécule			13,30	0	27700			
	•R _t + molécule			13,30	0	26700			
coupure C—O	HO ₂ • + molécule			12,92	0	26000			
coupure O—O	•OH + molécule			9,00	0	7500			
Formation d'éthers cycliques	cycle contenant 3 atomes			11,78	0	17950			
	cycle contenant 4 atomes			10,96	0	16600			
	cycle contenant 5 atomes			9,56	0	7000			
	cycle contenant 6 atomes			8,23	0	1950			
Dismutations de •OOR et HO ₂ •				11,30	0	-1300			

2.2.2. Isomérisations des radicaux hydroperoxy

L'énergie d'activation d'une réaction d'isomérisation est considérée comme étant égale à la somme de l'énergie nécessaire à l'arrachage d'un atome d'hydrogène du réactif ($E_{H\text{-arr}}$) et de l'énergie de tension de cycle de l'état de transition (E_{cyc}).

$$E = E_{H\text{-arr}} + E_{\text{cyc}}$$

Dans la plupart des cas de figure, nous avons utilisé les valeurs de $E_{H\text{-arr}}$ et E_{cyc} déjà présentes dans les versions précédentes d'EXGAS (Warth *et al.*, 1998 ; Glaude *et al.*, 2002). Toutefois, nous avons affiné l'estimation de $E_{H\text{-arr}}$ dans le cas de (1) l'arrachage d'un atome d'hydrogène en position β d'un atome d'oxygène et de la réaction inverse (-1), l'arrachage par un radical où le point radicalaire est porté par un atome de carbone lié à un atome d'oxygène.



En effet, nous avons fixé des valeurs de $E_{H\text{-arr}}$ respectivement 2 kcal/mol plus faibles et 6 kcal/mol plus fortes que celles de réactions similaires pour un atome de carbone lié uniquement à des atomes de carbone, d'hydrogène, ou à un centre radicalaire. Dans le cas de la réaction (1), la valeur ($\Delta_{E1} = -2$ kcal/mol) correspond à la différence d'énergie d'activation entre l'arrachage par un radical éthyle à 800 K d'un atome d'hydrogène du méthanol (Tsang, 1987) et d'un atome primaire d'hydrogène du propane (Tsang, 1988). La valeur (Δ_{E-1}) de l'énergie d'activation de l'isomérisation (-1) est dérivée de celle de l'isomérisation (1) à l'aide de données thermochimiques. Le logiciel THERGAS (Muller *et al.*, 1995) donne une différence d'enthalpie de réaction entre l'arrachage d'un atome d'hydrogène par un radical éthyle $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ et par un radical $\bullet\text{CH}_3\text{CHOH}$ ($\Delta_{\text{Enth.}}$) proche de 8 kcal/mol à 800 K. L'augmentation de 6 kcal/mol ($\Delta_{E-1} = \Delta_{\text{Enth.}} + \Delta_{E1}$) est cohérente avec le fait que l'énergie d'activation de l'arrachage d'un atome d'hydrogène de l'éthane par un radical $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ est plus importante de 7 kcal/mol que l'arrachage d'un atome d'hydrogène de l'éthane par un radical méthyle (Tsang et Hampson, 1986).

En outre, pour obtenir des simulations correctes (dans le cas du n-butane notamment), l'énergie de tension des états de transition cycliques contenant deux atomes d'oxygène est prise égale à 8 kcal/mol (précédemment 8,5 kcal/mol) dans le cas d'un cycle de 6 atomes. Ce changement est acceptable compte-tenu de l'incertitude concernant les mesures de constantes cinétiques pour ce type d'isomérisation.

2.2.3. Formations d'éthers cycliques

La formation d'éthers cycliques rentre directement en compétition avec la deuxième addition sur l'oxygène et a donc un effet inhibiteur sur la réactivité globale d'un système. Les constantes de vitesse de ces réactions sont par conséquent des paramètres très sensibles de nos modèles. Toutefois, une mesure expérimentale est disponible uniquement dans le cas de la formation d'un cycle à 4 atomes au cours de l'oxydation du néo-pentane (Baldwin *et al.*, 1986) ($k = 2,0 \times 10^{11} \exp(-15500/RT) \text{ s}^{-1}$; R étant la constante des gaz parfaits exprimée en $\text{kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et les valeurs pour les autres types de cycle ne sont basées que sur des estimations. Les nouvelles données utilisées dans notre modèle, qui sont plus proches de celles proposées par Curran *et al.* (1998) pour les cycles contenant 5 et 6 atomes, comme présenté dans le Tableau IV-3, permettent d'obtenir de meilleurs délais d'auto-inflammation simulés que nos estimations précédentes (Warth *et al.*, 1998 ; Glaude, 1999 ; Glaude *et al.*, 2002), même si la valeur utilisée s'éloigne de celle mesurée par Baldwin *et al.*

La diminution du facteur préexponentiel est cohérente avec la formule O'Neal (Brocard *et al.*, 1983). En effet, pour une même chaîne carbonée initiale, lorsque le cycle formé par le complexe activé comprend un atome de plus, une rotation interne supplémentaire est supprimée. Les énergies d'activation utilisées sont proches de celles de Curran *et al.* (1998), mise à part pour le cycle à 3 atomes. Nous avons conservé dans ce cas un facteur 2,8 entre les valeurs de constante calculées à 800 K du cycle à 3 atomes et du cycle à 4 atomes, conformément aux mesures de Baldwin *et al.* utilisées dans la version précédente d'EXGAS.

Tableau IV-3 : Comparaison des paramètres cinétiques de la formation d'éthers cycliques (A est en s^{-1} et E en cal/mol).

Type d'éther cyclique formé	Valeurs de Curran <i>et al.</i> (1998)		Valeurs précédentes d'EXGAS		Valeurs actuelles d'EXGAS	
	A E	Valeur à 800 K	A E	Valeur à 800 K	A E	Valeur à 800 K
Cycle de 3 atomes	$3,0 \cdot 10^{11}$ 22000	$3,2 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^{12}$ 16500	$3,3 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^{11}$ 17950	$8,0 \cdot 10^6$
Cycle de 4 atomes	$2,5 \cdot 10^{10}$ 15250	$1,8 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^{11}$ 15500	$1,2 \cdot 10^7$	$9,1 \cdot 10^{10}$ 16600	$2,8 \cdot 10^6$
Cycle de 5 atomes	$2,1 \cdot 10^8$ 6500	$3,6 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^{10}$ 9000	$2,2 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^9$ 7000	$4,5 \cdot 10^7$
Cycle de 6 atomes	$1,5 \cdot 10^8$ 1800	$4,9 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^{10}$ 6000	$2,4 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^8$ 1950	$5,0 \cdot 10^7$

2.2.4. Oxydations des radicaux alkyles

Les constantes cinétiques des oxydations sont également des paramètres très sensibles de nos modèles, ces réactions conduisant à la formation d'alcènes et de radicaux HO₂• peu réactifs et agissent par conséquent quasiment comme des étapes de terminaison. Comme l'ont montré Walker et Morley (1997), le déroulement de ces réactions est sujet à controverse et les valeurs de ces constantes sont encore mal connues pour les radicaux alkyles plus grands que les radicaux éthyles. Les valeurs utilisées précédemment par EXGAS (Warth *et al.*, 1998) reposaient sur des relations entre la réactivité et la structure des radicaux proposées par Stocker et Pilling (1996). Pour ce travail, les facteurs préexponentiels A ont été augmenté de 20% pour les radicaux alkyles contenant plus de 4 atomes de carbone et de 70 % pour les radicaux plus petits, tandis que l'énergie d'activation a été maintenue à 5 kcal/mol comme proposé par Walker (1975). Utiliser une constante de vitesse plus importante pour les radicaux les plus petits traduit le fait que l'adduit issu de l'addition d'un radical alkyl sur l'oxygène est plus difficilement stabilisé pour des espèces contenant moins de liaisons susceptibles de redistribuer l'excès d'énergie, et peut donc plus facilement se briser pour donner l'alcène conjugué et un radical. Les valeurs utilisées sont rassemblées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Paramètres cinétiques des réactions d'oxydation conduisant à la formation d'un radical HO₂• et d'une molécule

H transféré	H primaire			H secondaire			H tertiaire		
	A	b	E	A	b	E	A	b	E
Radical alkyle initial C _n H _{2n+1}									
n>4	2,7.10 ¹¹	0	5000	9,8.10 ¹¹	0	5000	6,3.10 ¹¹	0	5000
n≤4	4,0.10 ¹¹	0	5000	1,4.10 ¹²	0	5000	9,8.10 ¹¹	0	5000

2.2.5. Additions des radicaux alkyles branchés sur l'oxygène

La constante de vitesse de l'addition des radicaux alkyles sur l'oxygène O₂ a également une grande influence sur la réactivité globale du système, cette réaction menant à des agents de branchement dégénérés. Dans les versions précédentes d'EXGAS, une valeur unique ($k_{\text{add}} = 2,2 \cdot 10^{19} \cdot T^{-2,5} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) était utilisée pour l'addition de tous les radicaux alkyles sur l'oxygène. Cette valeur permet d'obtenir de bons résultats de simulation pour les radicaux alkyles linéaires, mais pas dans le cas des radicaux alkyles branchés. Nous utilisons maintenant une méthode d'additivité proposée par Stocker et Pilling (1996), afin de prendre en compte la structure de chaque espèce radicalaire considérée :

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

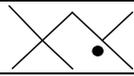
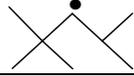
avec :

$$\begin{aligned}
 n_p &= \text{nombre de groupes primaires (CH}_3\text{) liés à l'atome de carbone radicalaire,} \\
 n_s &= \text{nombre de groupes secondaires (CH}_2\text{) liés à l'atome de carbone radicalaire,} \\
 n_t &= \text{nombre de groupes tertiaires (CH) liés à l'atome de carbone radicalaire,} \\
 n_q &= \text{nombre de groupes quaternaires (C) liés à l'atome de carbone radicalaire,} \\
 k_p &= 8,0 \times 10^{18} \text{ T}^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, & k_s &= 9,0 \times 10^{18} \text{ T}^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \\
 k_t &= 1,5 \times 10^{18} \text{ T}^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, & k_q &= 1,0 \times 10^{18} \text{ T}^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Pour un radical tertiaire, on applique en outre $k_{\text{add}} = k_t$ si l'atome de carbone portant le centre radicalaire est lié à au moins un groupement tertiaire et $k_{\text{add}} = k_q$ si il est lié à au moins un groupement quaternaire.

On notera finalement que les valeurs de constantes de vitesse obtenues pour les radicaux alkyles linéaires sont proches de la valeur utilisée dans les versions précédentes d'EXGAS, tandis que la plupart des valeurs obtenues pour les radicaux branchés sont bien plus faibles, comme par exemple pour les radicaux iso-octyles présentés dans le Tableau IV-5 montrant un exemple d'utilisation de la nouvelle méthode d'additivité.

Tableau IV-5 : Paramètres cinétiques de l'addition de radicaux iso-octyles sur l'oxygène.

Radical s'additionnant sur O ₂	k _{add}
	$k = k_t = 1,5 \times 10^{18} \cdot \text{T}^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$k = k_s + 2k_p = 2,5 \times 10^{19} \cdot \text{T}^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$k = k_t + k_q = 2,5 \cdot 10^{18} \times \text{T}^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$k = k_q = 1,0 \cdot 10^{18} \times \text{T}^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

2.2.6. Décompositions des hydroperoxydes dans le mécanisme secondaire

Les hydroperoxydes (hydroperoxy-cycloéthers ou cétohydroperoxydes) sont des agents de branchement dégénérés dont la décomposition par rupture de la liaison O-OH est très facile et augmente la quantité de radicaux •OH dans le système, radicaux permettant la propagation de la réaction. La réactivité des alcanes est ainsi directement liée à la quantité d'hydroperoxydes formés, faisant de la vitesse de décomposition de ces composés un paramètre important. La valeur de la constante cinétique utilisée auparavant par EXGAS dérivait d'une estimation de Benson (1976). La nouvelle valeur intégrée au modèle pour les

réactifs linéaires provient de mesures expérimentales de Sahetchian *et al.* (1992) pour la décomposition des hydroperoxydes. On utilise :

$$k = 1,5 \times 10^{16} \exp(-42000/RT) \text{ s}^{-1} \text{ si le réactif initial est un alcane linéaire,}$$
$$k = 0,3 \times 10^{16} \exp(-42000/RT) \text{ s}^{-1} \text{ si le réactif initial est un alcane branché.}$$

Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre II, le mécanisme secondaire généré par EXGAS ne contient pas de réactions élémentaires, mais des réactions globalisées, dans le but de diminuer la taille du mécanisme. L'utilisation d'une valeur de constante de vitesse plus faible dans le cas de composés branchés reflète le fait que la décomposition des hydroperoxydes mène à la formation de molécules et de radicaux moins réactifs quand le réactif de départ est branché. La globalisation du mécanisme secondaire est une partie d'EXGAS qui demande à être revue de manière importante dans le futur.

3. Comparaison entre les simulations obtenues à partir de nos modèles et les mesures expérimentales de délais d'auto-inflammation d'alcanes

Dans cette partie sont réunies les comparaisons entre les simulations effectuées avec les modèles issus de la nouvelle version d'EXGAS et les résultats expérimentaux publiés dans la littérature et présentés dans le Tableau IV-1. Ces modèles ont été générés en suivant la procédure décrite en annexe III au paragraphe 1. La simulation numérique des réacteurs chimiques s'appuie sur l'utilisation de la bibliothèque de programmes CHEMKIN II présentée en annexe III au paragraphe 2. Chaque modèle a été utilisé tel que généré sans aucun ajustement *a posteriori* des données cinétiques.

Dans cette partie, les points noirs représentent les délais d'auto-inflammation expérimentaux et les points blancs les délais de flamme froide expérimentaux. Les traits pleins sont les délais d'auto-inflammation simulés tandis que les traits pointillés sont les délais de flamme froide simulés.

3.1. Auto-inflammation du n-butane

Carlier *et al.* (1994) ont mesuré des délais d'auto-inflammation pour des mélanges stoechiométriques n-butane/oxygène/azote/argon en machine à compression rapide pour des températures entre 700 et 900 K et des pressions entre 9 et 11 bar. La figure IV-2 montre la comparaison entre leurs mesures expérimentales et les simulations. L'allure générale de la courbe simulée est bonne et les prédictions de délais correspondent aux mesures avec un facteur d'erreur de 1,5 pour les auto-inflammations aussi bien que pour les flammes froides. Les modifications apportées aux modèles générés par EXGAS, et en particulier la modification concernant les isomérisations impliquant un état de transition cyclique de 6

atomes (qui sont les isomérisations principales dans le cas du n-butane), nous ont permis d'améliorer considérablement la qualité des simulations comparé aux prédictions utilisant la version précédente d'EXGAS. Cette amélioration est visible sur la figure IV-2 : les simulations effectuées avec un mécanisme généré avant les changements du modèle surestiment considérablement les délais d'auto-inflammation, tandis que l'accord entre nos calculs et les mesures expérimentales se trouve grandement amélioré avec le nouveau jeu de paramètres cinétiques.

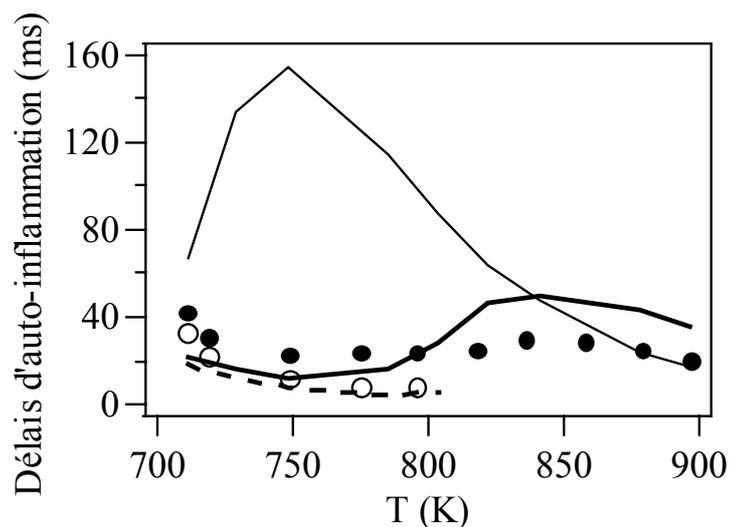


Figure IV-2 : Délais d'auto-inflammation du mélange stœchiométrique n-butane/oxygène/azote/argon en fonction de la température en machine à compression rapide (Carlier et al., 1994) pour des pressions de 9 bar à 11,5 bar et une charge initiale de $179,5 \text{ mol/m}^3$. Le pression initiale est de 400 Torr. Le trait fin a été obtenu avec le jeu de paramètres cinétiques des versions précédentes d'EXGAS (Warth et al., 1998).

3.2. Auto-inflammation du n-pentane

Minetti *et al.* (1996a) ont mesuré des délais d'auto-inflammation pour des mélanges stœchiométriques n-pentane/oxygène/azote/argon en machine à compression rapide pour des températures entre 650 et 900 K et des pressions entre 6 et 11,5 bar, pour des pressions initiales de 300 et 400 Torr. La figure IV-3 présente les simulations obtenues avec un mécanisme généré par EXGAS comparées aux valeurs expérimentales. Elle montre que pour cet alcane linéaire, l'accord entre les délais calculés et mesurés est bon à la fois pour les flammes froides et pour les auto-inflammations.

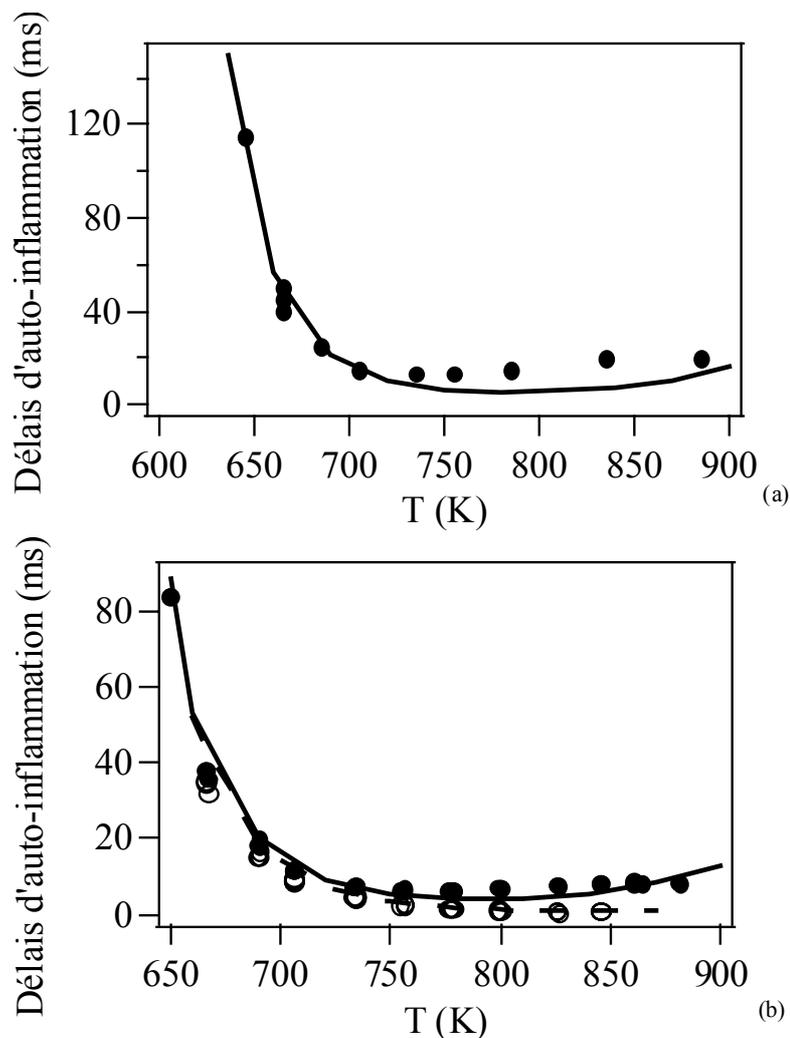


Figure IV-3 : Délais d'auto-inflammation pour des mélanges stœchiométriques *n*-pentane/oxygène/azote/argon en fonction de la température en machine à compression rapide (Minetti et al., 1996a) pour des pressions allant (a) de 6 bar à 10 bar pour une charge initiale de $138,5 \text{ mol/m}^3$ et une pression initiale de 300 Torr et (b) de 8 bar à 11 bar pour une charge initiale de $179,5 \text{ mol/m}^3$ et une pression initiale de 400 Torr.

3.3. Auto-inflammation de l'iso-pentane

Minetti *et al.* (1996a) ont mesuré des délais d'auto-inflammation pour des mélanges stœchiométriques iso-pentane/oxygène/azote/argon en machine à compression rapide pour des températures entre 650 et 900 K et des pressions entre 8 et 11 bar. La figure IV-4 montre la comparaison entre leurs mesures expérimentales et les simulations. Il s'agit du premier alcane branché présenté dans cette étude et il s'avère que les effets des changements apportés au modèle généré par EXGAS ont été particulièrement efficaces. Ainsi, le mécanisme prenant en compte notamment le changement dans la méthode de calcul des données thermochimiques des composés branchés et la nouvelle méthode d'évaluation de la vitesse d'addition sur l'oxygène des radicaux branchés permet d'obtenir des résultats satisfaisants à

la fois pour les flammes froides et les auto-inflammations, ce qui n'était pas le cas dans la version précédente d'EXGAS où la réactivité de l'iso-pentane était trop importante.

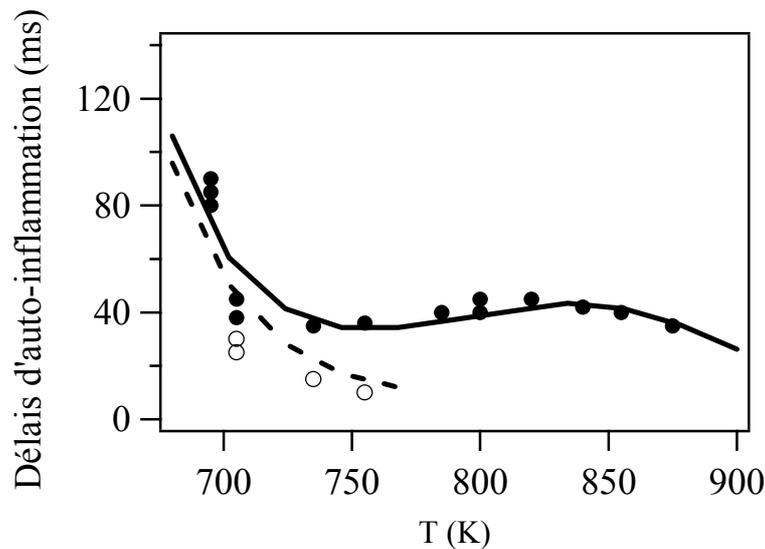


Figure IV-4 : Délais d'auto-inflammation pour des mélanges stœchiométriques iso-pentane/oxygène/azote/argon en fonction de la température en machine à compression rapide (Minetti et al., 1996a) pour des pressions allant de 8 bar à 11 bar, une charge initiale de $179,5 \text{ mol/m}^3$ et une pression initiale de 400 Torr.

3.4. Auto-inflammation du néo-pentane

Minetti *et al.* (1996a) ont mesuré des délais d'auto-inflammation pour des mélanges stœchiométriques néo-pentane/oxygène/azote/argon en machine à compression rapide pour des températures entre 650 et 950 K et des pressions entre 6 et 11 bar. La figure IV-5 présente la comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations et montre que, mis à part aux pressions les plus basses (de 4 à 6 bar) pour lesquelles l'accord devient moins bon à basse température, notre modèle permet de reproduire de façon correcte les délais d'auto-inflammation expérimentaux. Les délais de flamme froide sont quant à eux surestimés pour des températures inférieures à 700 K. Comme dans le cas de l'iso-pentane, les simulations ont été grandement améliorées grâce aux dernières modifications implémentées dans EXGAS.

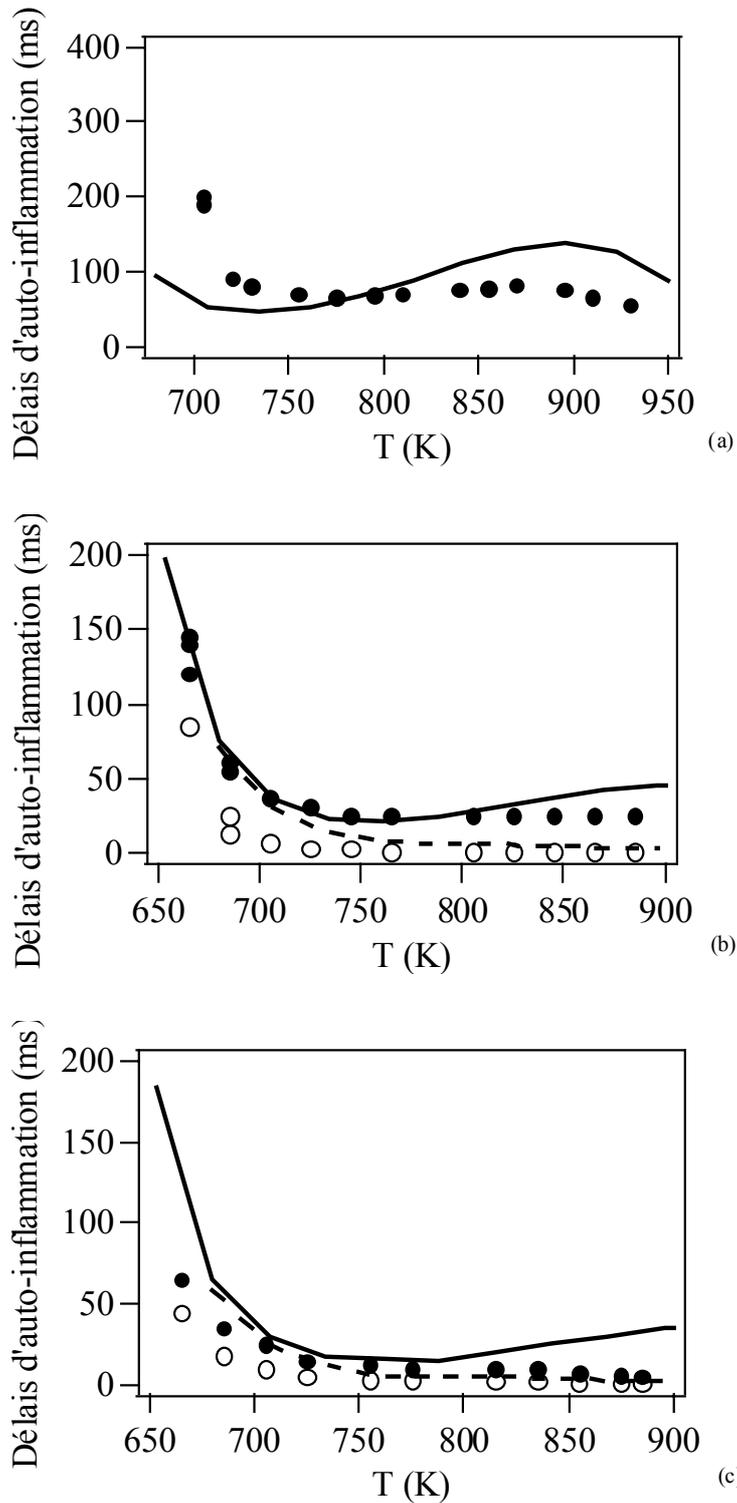


Figure IV-5 : Délais d'auto-inflammation pour des mélanges stœchiométriques néo-pentane/oxygène/azote/argon en fonction de la température en machine à compression rapide (Minetti et al., 1996a) pour des pressions allant (a) de 4 bar à 6 bar pour une charge initiale de 89 mol/m^3 et une pression initiale de 200 Torr, (b) de 6 bar à 10 bar pour une charge initiale de $138,5 \text{ mol/m}^3$ et une pression initiale de 300 Torr et (c) de 8 bar à 11 bar pour une charge initiale de $179,5 \text{ mol/m}^3$ et une pression initiale de 400 Torr

3.5. Auto-inflammation du 2-méthylpentane

Griffiths *et al.* (1997b) ont mesuré des délais d'auto-inflammation pour des mélanges stœchiométriques 2-méthylpentane/oxygène/azote/argon en machine à compression rapide entre 700 et 950 K et des pressions entre 6 et 10 bar. La figure IV-6 présente la comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations et montre qu'il y a un bon accord global entre nos prédictions et les mesures expérimentales, malgré un déplacement de la zone du coefficient négatif de température vers les hautes températures. Cet accord correct s'explique notamment par les changements dans la méthode de calcul des données thermochimiques et des constantes de vitesse d'addition sur l'oxygène pour les radicaux branchés.

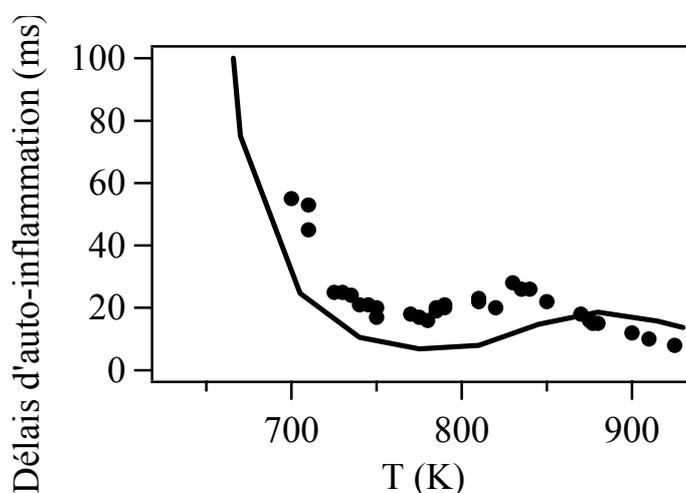


Figure IV-6 : Délais d'auto-inflammation de mélanges stœchiométriques 2-méthylpentane/oxygène/azote/argon en machine à compression rapide (Griffiths et al., 1997b) de 6 à 10 bar, pour une pression initiale de 300 Torr et une charge de 131 mol/m^3 .

3.6. Auto-inflammation du n-heptane

Pour cet alcane, des résultats expérimentaux sont également disponibles à la fois en machine à compression rapide et en tube à onde de choc.

3.6.1. Tube à onde de choc

Ciezki et Adomeit (1993) ont mesuré des délais d'auto-inflammation de mélanges n-heptane/oxygène/azote en tube à onde de choc pour des températures comprises entre 660 et 1200 K et des pressions entre 3 et 42 bar. La figure IV-7 présente la comparaison entre les résultats de nos simulations et les mesures expérimentales obtenues à 13,5 bar pour des richesses de 0,5 ; 1,0 ; et 2,0. La figure IV-8 présente cette comparaison pour des mélanges

stœchiométriques à 3,2 ; 13,5 et 42 bar. L'accord observé est globalement bon si ce n'est pour une richesse de 0,5 à 13,5 bar, où les délais calculés sont surestimés d'un facteur 2.

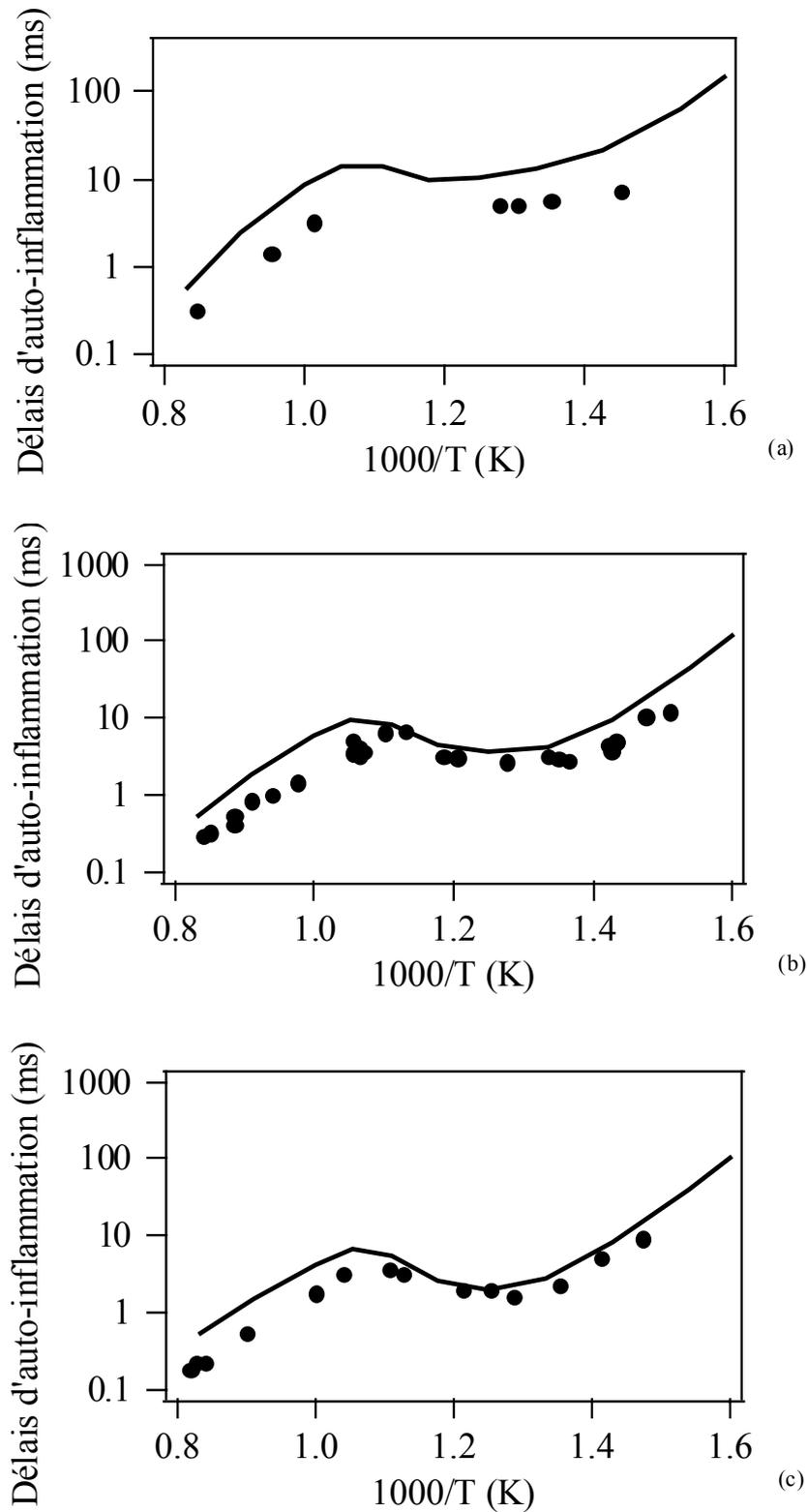


Figure IV-7 : Délais d'auto-inflammation de mélanges *n*-heptane/air en fonction de la température en tube à onde de choc (Ciezki et Adomeit, 1993) à 13,5 bar, pour des richesses de (a) 0,5 ; (b) 1,0 et (c) 2,0.

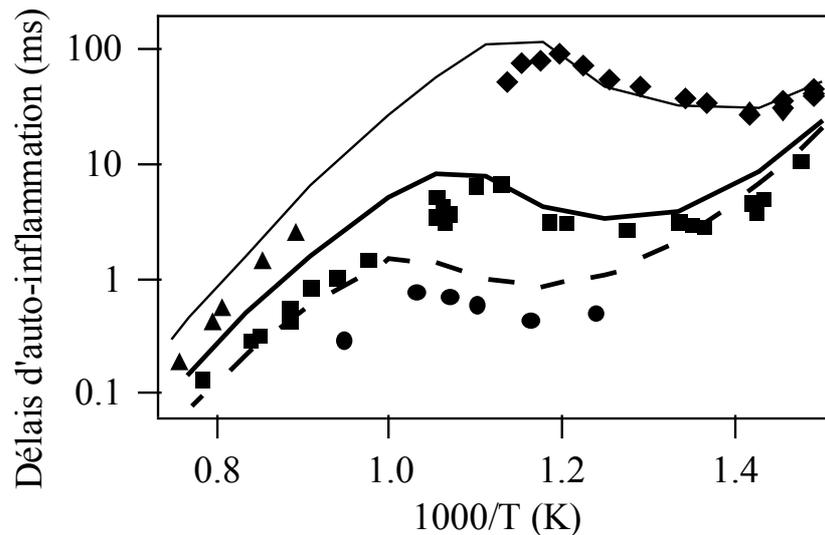


Figure IV-8 : Délais d'auto-inflammation de mélanges stœchiométriques *n*-heptane/air en fonction de la température en tube à onde de choc (Ciezki et Adomeit, 1993) à 3,2 bar (triangles et trait fin), 13,5 bar (carrés et trait gras) et 42 bar (cercles et traits pointillés), et en machine à compression rapide (Minetti et al., 1995) pour des pressions de 3 à 4 bar, une pression initiale de 130 Torr et une charge initiale de 57,5 mol/m³ (diamants).

Herzler *et al.* (2005) ont également étudié l'auto-inflammation de mélanges *n*-heptane/air en tube à onde de choc à richesses faibles (entre 0,1 et 0,4) et à haute pression (50 bar), entre 720 et 1100 K. La figure IV-9 présente la comparaison entre nos simulations et ces résultats expérimentaux.

Comme dans le cas de nos modélisations des travaux de Ciezki et Adomeit (1993, figure IV-7a) où l'on observait une dégradation de la qualité de nos simulations lorsque la richesse diminue, on constate ici à très faible richesse que notre modèle surestime les délais mesurés d'un facteur entre 3 et 10 environ. Des travaux complémentaires seraient nécessaires pour comprendre les raisons de ce désaccord. Les tendances des courbes sont toutefois correctement reproduites.

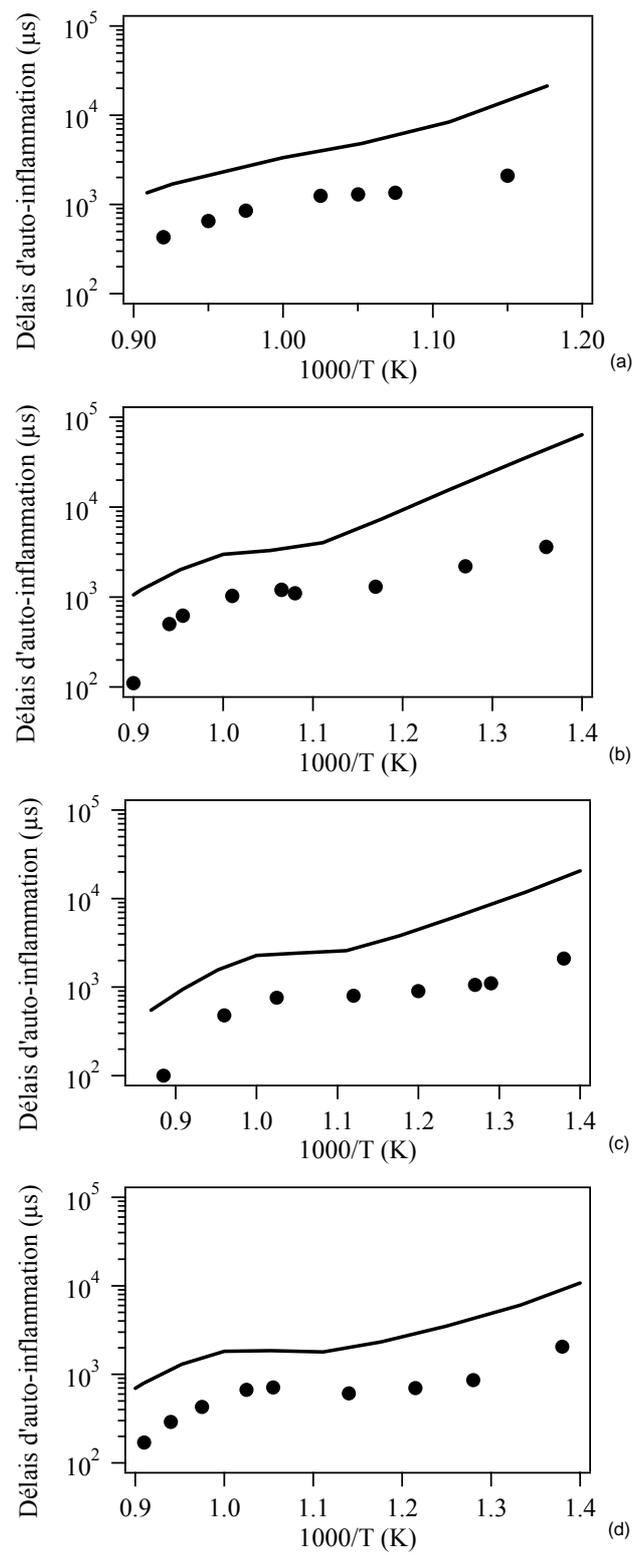


Figure IV-9 : Délais d'auto-inflammation de mélanges n-heptane/air en tube à onde de choc (Herzler et al., 2005) à 50 bar, pour des richesses de (a) 0,1 ; (b) 0,2 ; (c) 0,3 et (d) 0,4.

3.6.2. Machine à compression rapide

Minetti *et al.* (1995) ont mesuré des délais d'auto-inflammation de mélanges n-heptane/oxygène/azote/argon en machine à compression rapide pour des températures entre 600 et 900 K et des pressions allant de 3 à 7,5 bar.

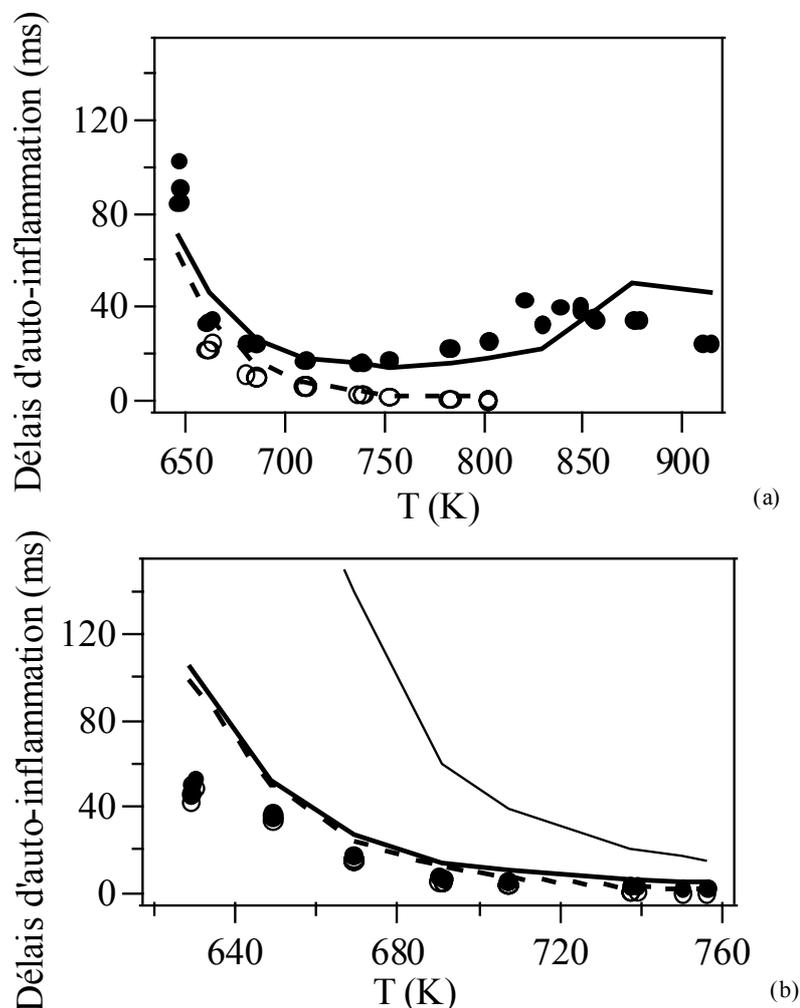


Figure IV-10 : Délais d'auto-inflammation de mélanges stœchiométriques n-heptane/ oxygène/azote/argon en machine à compression rapide (Minetti et al., 1995) pour des pressions allant (a) de 3,7 bar à 4,6 bar, une pression initiale de 162 Torr et une charge initiale de $71,7 \text{ mol/m}^3$ et (b) de 7 bar à 7,5 bar, une pression initiale de 313 Torr et une charge de $138,5 \text{ mol/m}^3$. Le trait fin présente les simulations effectuées avec le jeu précédent de paramètres cinétiques.

Les résultats de nos simulations sont présentés sur les figures IV-8 et IV-10. Le mécanisme généré par EXGAS reproduit correctement les données expérimentales à la fois pour les flammes froides et pour les auto-inflammations, mis à part aux plus basses températures. La figure IV-10b montre en outre l'amélioration importante de nos simulations du fait des changements de données cinétiques de la décomposition en éthers cycliques et de la décomposition des hydroperoxydes. Il est également intéressant de noter que les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc et en machine à compression rapide à la

même pression (3,2 bar) correspondent à la même courbe simulée, comme représenté sur la figure IV-8.

3.7. Auto-inflammation des isomères de l'heptane

Nous avons modélisé les mesures expérimentales de délais d'auto-inflammation de Silke *et al.* (2003) en machine à compression rapide pour le 2-méthylhexane, le 3-méthylhexane, le 3,3-diméthylpentane, le 2,4-diméthylpentane, le 2,3-diméthylpentane, le 2,2-diméthylpentane et le 2,2,3-triméthylbutane. L'étude a été menée pour des températures comprises entre 640 et 1040 K pour une pression de 15 bar et une richesse de 1. Notons que dans le cas du 2,2,3-triméthylbutane, aucune auto-inflammation n'a été observée entre 700 et 900 K. La figure IV-11 présente l'ensemble des résultats des simulations comparés aux résultats expérimentaux.

On observe que mis à part pour les isomères les moins branchés dont les délais d'auto-inflammation sont les plus faibles (le 2-méthylhexane et le 3-méthylhexane), notre modèle ne permet pas de prédire de façon correcte les mesures dans la zone du coefficient négatif de température. Ces zones sont expérimentalement très marquées comparées aux résultats des simulations. Ceci peut partiellement s'expliquer par la difficulté à rendre compte de l'influence de la structure des molécules très branchées sur les constantes de vitesse de certaines réactions, notamment les additions sur l'oxygène, mais le désaccord observé est principalement dû à une mauvaise modélisation du transfert thermique mis en jeu. De plus, l'étude de Silke *et al.* (2003) montre que selon la composition du diluant utilisé (mélange d'azote et d'argon), les mesures peuvent être grandement modifiées, effet dont il est impossible de rendre compte avec nos modèles.

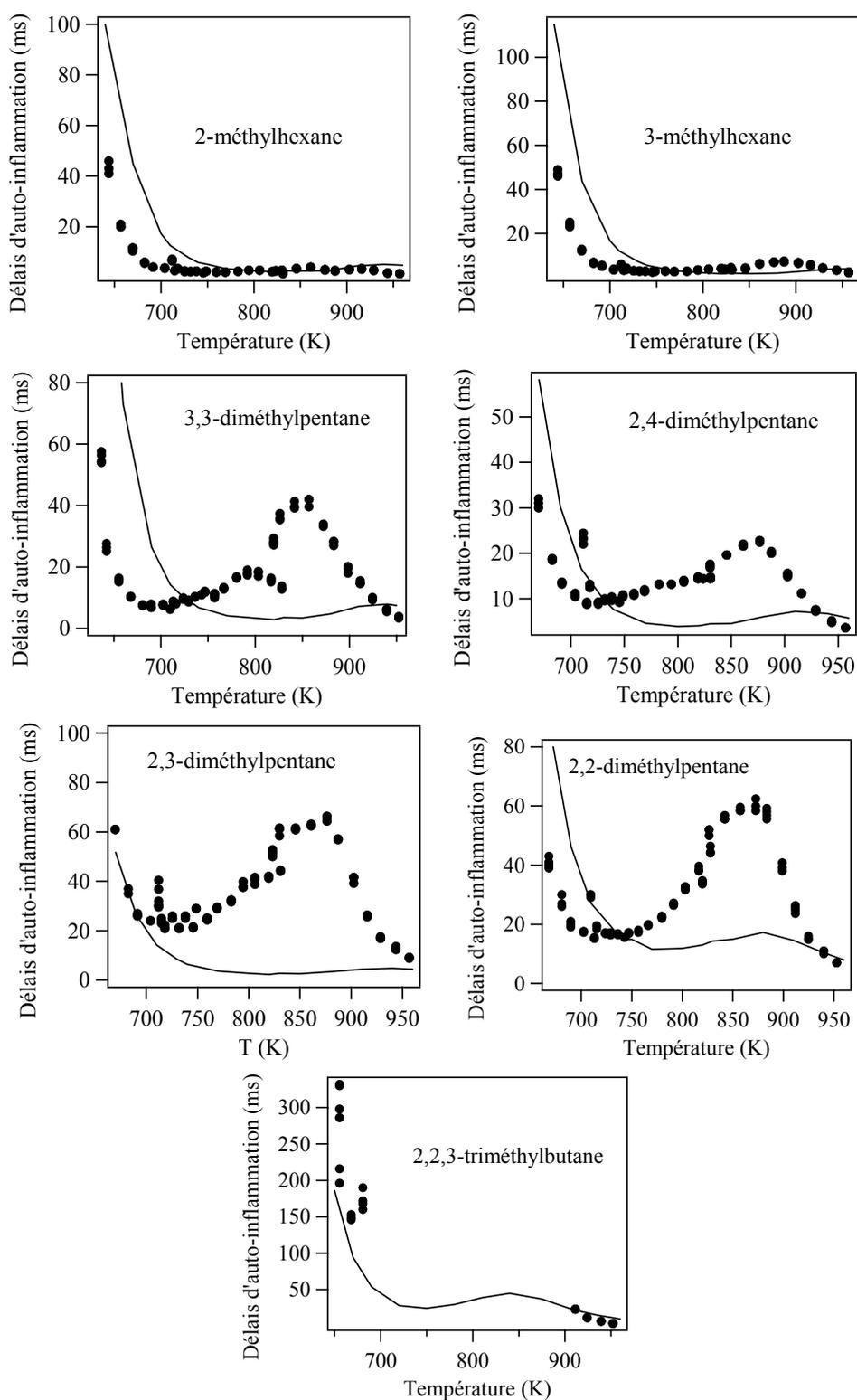


Figure IV-11 : Délais d'auto-inflammation de mélanges stoechiométriques alcane/oxygène/azote/argon en machine à compression rapide (Silke et al., 2003) à 15 bar pour 7 isomères de l'heptane.

3.8. Auto-inflammation de l'iso-octane

Pour cet alcane, des résultats expérimentaux sont également disponibles à la fois en machine à compression rapide et en tube à onde de choc.

3.8.1. Tube à onde de choc

Fieweger *et al.* (1997) ont mesuré des délais d'auto-inflammation de mélanges iso-octane/oxygène/azote en tube à onde de choc pour des températures comprises entre 660 et 1200 K et une pression de 40 bar. La comparaison entre résultats expérimentaux et simulations présentée sur la figure IV-12 se révèle satisfaisante. Pour ces expériences également les changements apportés à la méthode de calcul des propriétés thermochimiques des composés branchés et à la méthode d'estimation de la vitesse d'addition des radicaux alkyles sur l'oxygène ont permis d'améliorer grandement la qualité des simulations.

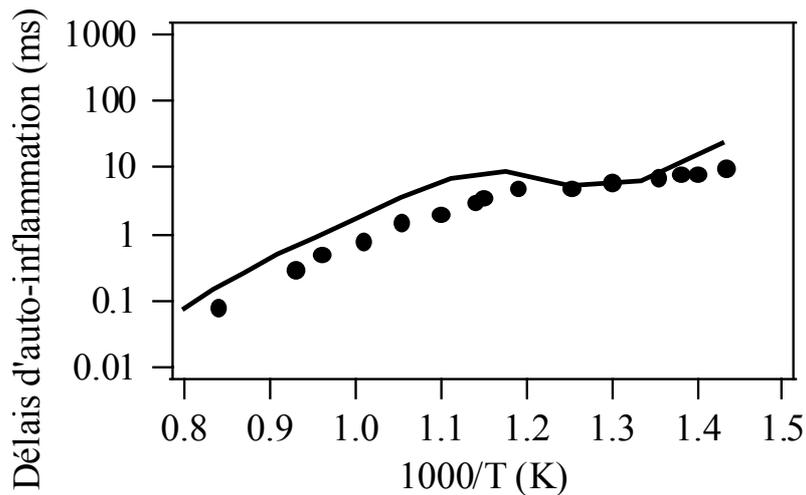


Figure IV-12 : Délais d'auto-inflammation de mélanges stœchiométriques iso-octane/air en fonction de la température en tube à onde de choc (Fieweger *et al.*, 1997) à 40 bar et une richesse de 1.

3.8.2. Machine à compression rapide

Minetti *et al.* (1996b) ont mesuré des délais d'auto-inflammation de mélanges stœchiométriques iso-octane/oxygène/azote/argon en machine à compression rapide pour des températures entre 600 et 900 K et des pressions entre 11 et 16 bar. La figure IV-13 présente les résultats de nos simulations comparés aux données expérimentales et montre que les délais d'auto-inflammation sont correctement reproduits, tandis que les délais de flamme froide sont surestimés en dessous de 700 K. Dans la zone de température où les additions sur l'oxygène

sont importantes, une nette amélioration de nos simulations peut être observée grâce au nouveau jeu de paramètres cinétiques.

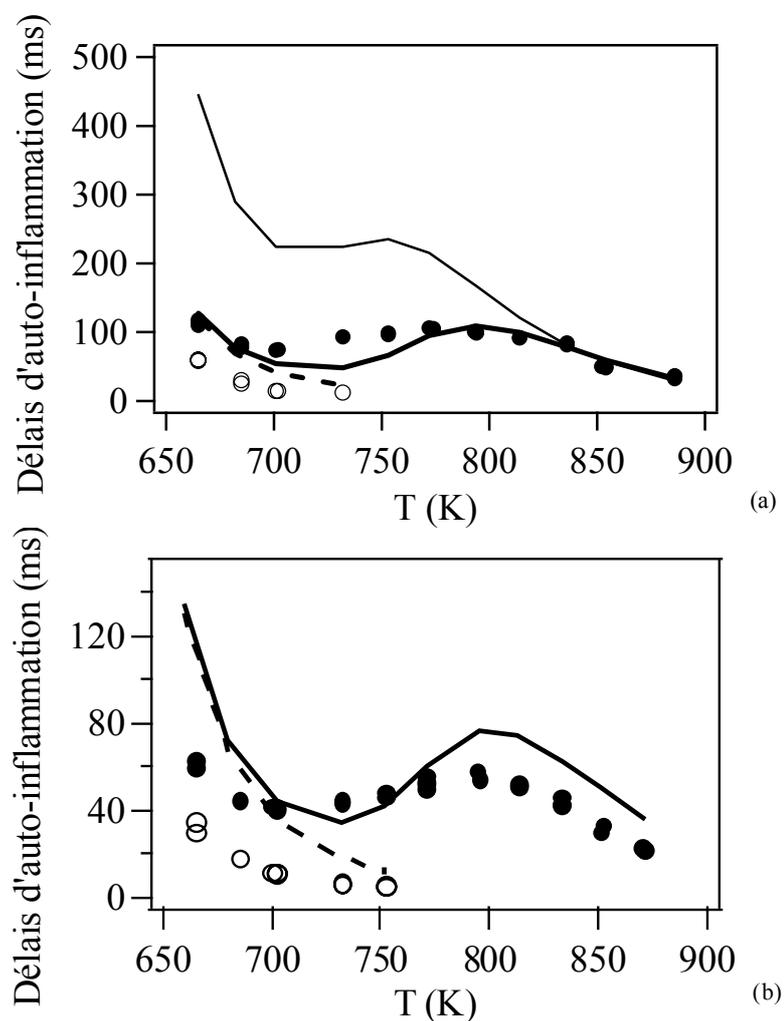


Figure IV-13 : Délais d'auto-inflammation de mélanges stœchiométriques iso-octane/oxygène/azote/argon en fonction de la température en machine à compression rapide (Minetti et al., 1996b) pour des pressions (a) de 11 bar à 14,5 bar, une pression initiale de 500 Torr et une charge initiale de 221 mol/m^3 , le trait fin étant le résultats des simulations à l'aide d'un mécanisme antérieur à ce travail, et (b) de 13 bar à 16,1 bar pour une pression initiale de 600 Torr et une charge initiale de 265 mol/m^3 .

3.9. Auto-inflammation du n-décane

Pfahl *et al.* (1996) ont mesuré des délais d'auto-inflammation de mélanges stœchiométriques n-décane/oxygène/azote en tube à ondes de choc pour des températures entre 660 et 1200 K et des pressions de 12 et 50 bar. Les données expérimentales et les simulations sont présentés sur la figure IV-14. On observe que pour des pressions très

différentes (12 et 50 bar), le mécanisme généré par EXGAS permet de reproduire les délais d'auto-inflammation du n-décane de façon satisfaisante.

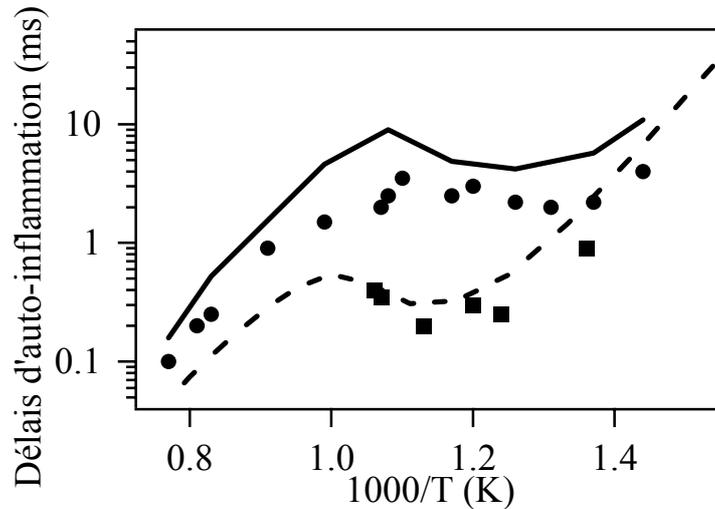


Figure IV-14 : Délais d'auto-inflammation de mélanges stœchiométriques n-décane/air en fonction de la température en tube à onde de choc (Phahl et al., 1996) à 12 bar (cercles et trait plein) et 50 bar (carrés et traits pointillés).

3.10. Auto-inflammation de mélanges de n-heptane et d'iso-octane

Du fait de l'importance de ces mélanges dans la cas de l'étude du comportement des carburants moteur (indices d'octane), des résultats expérimentaux de mesures de délais d'auto-inflammation sont disponibles à la fois en tube à onde de choc et en machine à compression rapide.

3.10.1. Tube à onde de choc

Fieweger *et al.* (1997) ont mesuré des délais d'auto-inflammation pour des mélanges stœchiométriques n-heptane/iso-octane/oxygène/azote en tube à onde de choc pour des températures entre 660 et 1200 K et une pression de 42 bar. La figure IV-15 montre la comparaison entre les simulations et les données expérimentales obtenues pour des mélanges contenant 20 % d'iso-octane et 80 % de n-heptane, et 40 % d'iso-octane et 60% n-heptane. Le mécanisme généré par EXGAS permet de reproduire correctement l'allure de la courbe expérimentale, les délais étant surestimés d'un facteur proche de 1,5.

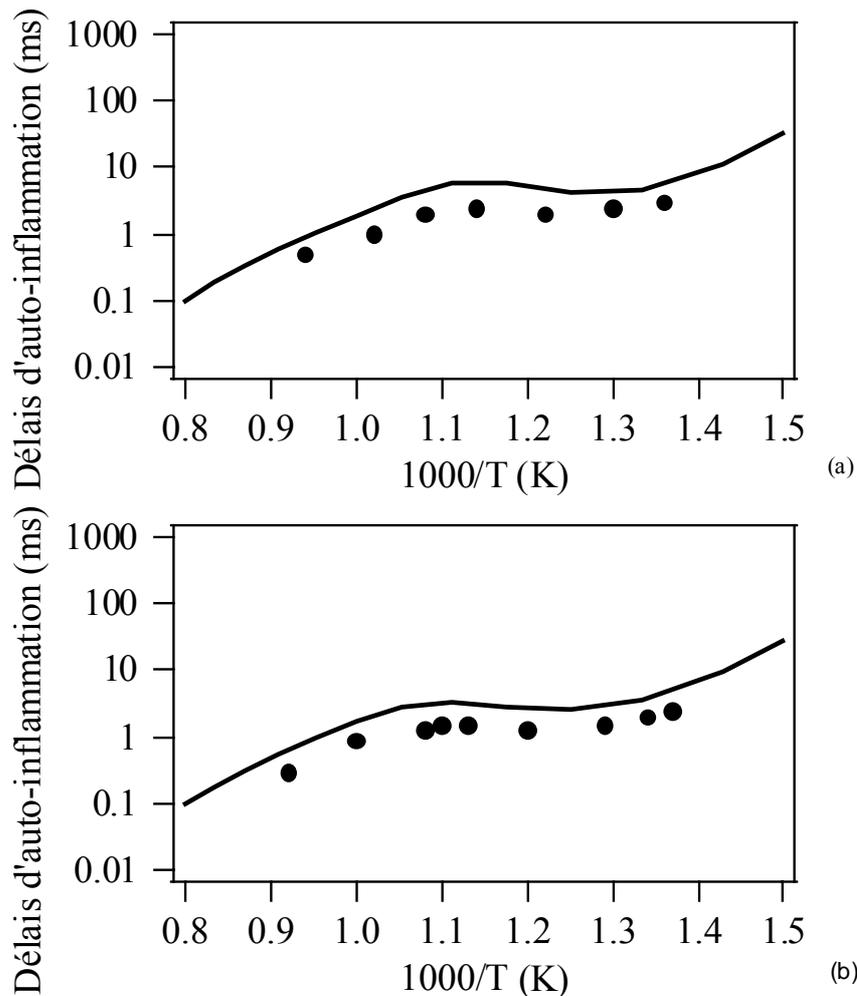


Figure IV-15 : Délais d'auto-inflammation de mélanges stœchiométriques *n*-heptane/iso-octane en fonction de la température en tube à onde de choc (Fieweger et al., 1997) à 42 bar. (a) Mélange contenant 80% de *n*-heptane et 20 % d'iso-octane et (b) mélange contenant 60 % de *n*-heptane et 40 % d'iso-octane.

3.10.2. Machine à compression rapide

Callahan *et al.* (1996) ont mesuré des délais d'auto-inflammation pour des mélanges iso-octane/*n*-heptane/oxygène/azote/argon en machine à compression rapide à des températures comprises entre 630 et 910 K et des pressions entre 11 et 17 bar. Les résultats de nos simulations comparés aux mesures expérimentales sont présentés sur la figure IV-16 pour des mélanges contenant 5 % d'iso-octane et 95 % de *n*-heptane et 10 % d'iso-octane et 90% de *n*-heptane. Le mécanisme généré par EXGAS nous permet de reproduire correctement les résultats expérimentaux, à la fois pour les flammes froides et les auto-inflammations.

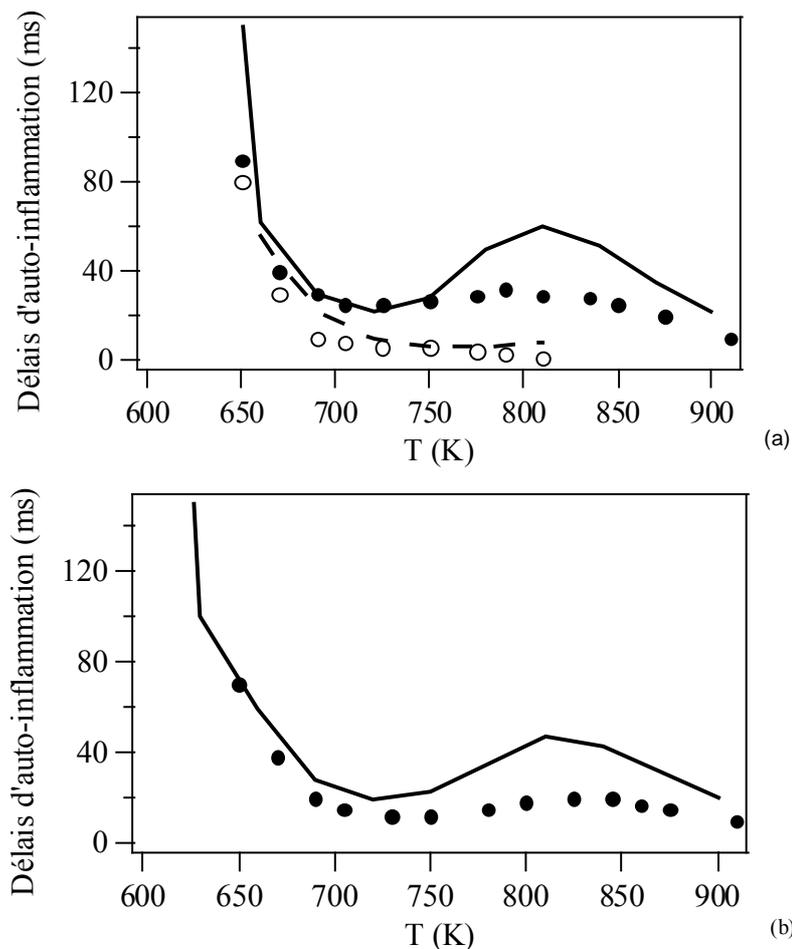


Figure IV-16 : Délais d'auto-inflammation de mélanges stœchiométriques *n*-heptane/iso-octane/oxygène/azote/argon en fonction de la température en machine à compression rapide (Callahan et al., 1996) pour des pressions de 12 bar à 17 bar, une charge initiale de 266 mol/m^3 et une pression initiale de 600 Torr. (a) Mélange contenant 95 % de *n*-heptane et 5 % d'iso-octane, (b) mélange contenant 90 % de *n*-heptane et 10 % d'iso-octane.

3.11. Analyses des résultats

Ce chapitre présente pour la première fois des mécanismes capables, à partir d'un unique jeu de paramètres cinétiques, de modéliser les flammes froides et l'auto-inflammation d'une large variété d'alcane linéaires et branchés de C_4 à C_{10} , purs et en mélange. En effet, tandis que les constantes de vitesse diffèrent d'une molécule à l'autre, les méthodes de calcul reliant la structure à la réactivité de ces espèces sont les mêmes quel que soit le composé étudié. L'équipe de Westbrook à Livermore a produit un important travail de modélisation de l'oxydation et de l'auto-inflammation des alcanes (Curran *et al.*, 1996, 1998, 2002 ; Ribaucour *et al.*, 2000 ; Westbrook *et al.*, 2002), mais si la structure de leurs mécanismes est globalement similaire dans tous les cas, un unique jeu de paramètres cinétiques n'a pas été utilisé. Par exemple, certains coefficients des relations structure-réactivité ont du être changés pour reproduire correctement les comportements du *n*-heptane (Curran *et al.*, 1998) et de

l'iso-octane (Curran *et al.*, 2002) (isomérisations des radicaux octyles et peroxy et formation des éthers cycliques). L'équipe de Ranzi à Milan a également étudié en profondeur l'oxydation des alcanes (Ranzi *et al.*, 1995b, 1997 ; Callahan *et al.*, 1996 ; Gaffuri *et al.*, 1997) en utilisant une méthode semi-automatique de génération de mécanismes globalisés. Un unique mécanisme a été proposé pour modéliser l'auto-inflammation des alcanes du propane à l'iso-octane, mais des comparaisons avec des mesures expérimentales ont uniquement été publiées dans le cas du n-butane (Gaffuri *et al.*, 1997).

3.11.1. *Etat des simulations en réacteur parfaitement agité*

Le nouveau jeu de paramètres cinétiques présenté dans ce travail de thèse a permis une nette amélioration de nos prédictions de délais d'auto-inflammation, mais sa mise en place a également eu pour conséquences des changements dans nos modélisations de l'oxydation des alcanes dans d'autres types de réacteurs. La figure IV-17 compare les résultats de nos simulations aux résultats expérimentaux obtenus par Dagaut *et al.* (1994) en réacteur agité par jets gazeux pour des températures allant de 580 à 1100 K. On observe qu'avec le nouveau jeu de paramètres cinétiques, la conversion des alcanes est trop importante dans la zone du coefficient négatif de température (650-750 K), tandis qu'elle était bien représentée dans la version précédente d'EXGAS. Ceci est dû notamment aux changements dans les constantes de vitesse de formation des éthers cycliques. Une amélioration des simulations est au contraire visible à haute température (au dessus de 800 K) où la conversion et les profils de monoxyde de carbone et de formaldéhyde sont à présent mieux décrits. Le profil de CO₂ reste à peu près inchangé, tandis que le profil de méthane se trouve détérioré à partir de 900 K.

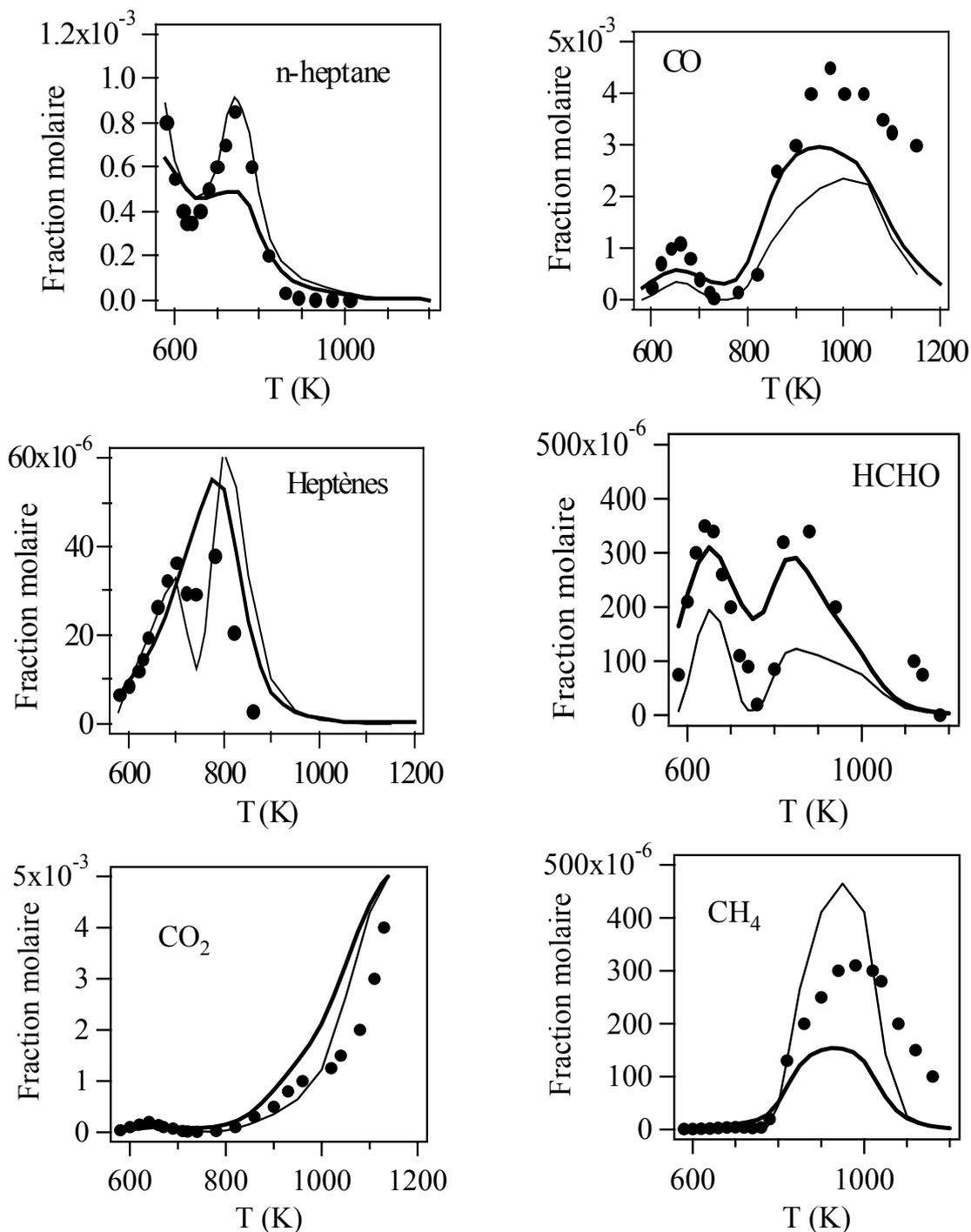


Figure IV-17 : Fractions molaires du réactif et de certains produits de l'oxydation du n-heptane en réacteur agité par jets gazeux en fonction de la température pour une richesse de 1,0, une pression de 10 bar, un temps de séjour de 1 s et une fraction molaire initiale d'hydrocarbure de 0,001 (Dagaut et al., 1994). Les traits fins représentent l'état des simulations utilisant la version précédente d'EXGAS.

3.11.2. Taille des mécanismes utilisés

Le tableau IV-6 présente la taille des différents mécanismes utilisés dans ce travail. On constate logiquement que cette taille augmente fortement avec le nombre d'atomes de carbone

du réactif de départ et le nombre de radicaux alkyles dont la formation est possible. Néanmoins, considérer une isomérisation-décomposition directe des radicaux $\bullet\text{OOQOOH}$ (Glaude *et al.*, 2000) donnant un cétohydroperoxyde a permis de diminuer d'un facteur 2 le nombre de réactions du mécanisme du n-décane depuis la version précédente d'EXGAS (Battin-Leclerc *et al.*, 2000), dans laquelle tous les radicaux $\bullet\text{U}(\text{OOH})_2$ étaient pris en compte.

Tableau IV-6 : Taille des différents mécanismes générés

Alcane étudié (nombre de radicaux alkyles possibles correspondant)	Nombre d'espèces	Nombre de réactions
n-butane (2)	128	731
n-pentane (3)	196	989
iso-pentane (4)	210	1039
néo-pentane (1)	148	789
2-méthyl-pentane (5)	325	1643
n-heptane (4)	360	1817
iso-octane (4)	351	1684
n-décane (5)	715	3872
n-heptane (4) + iso-octane (4)	529	2477

3.11.3. Analyse de sensibilité

La figure IV-18 présente une analyse de sensibilité effectuée dans le cas du n-heptane en machine à compression rapide (figure IV-10a). Dans le cadre de cette analyse, nous avons divisé par 10 les constantes de vitesse de chaque type de réaction et l'effet de cette modification sur le délai d'auto-inflammation a été étudié. On observe que les réactions du mécanisme primaire ayant l'effet promoteur le plus important sont, de façon assez prévisible, les additions sur l'oxygène (réactions les plus sensibles), les métathèses et les isomérisations. A basse température (entre 650 et 700 K), la réaction secondaire globalisée de décomposition des hydroperoxydes a également un effet promoteur important. Les réactions primaires présentant un effet inhibiteur important sont les réactions entrant directement en compétition avec les additions sur l'oxygène, c'est-à-dire les oxydations et les béta-scissions des radicaux alkyles, ainsi que la formation des éthers cycliques à partir de radicaux hydroperoxy-alkyles. Ces réactions sont importantes sur toute la gamme de température étudiée, de 650 à 915 K. On notera en outre que l'influence des amorçages bimoléculaires est très faible.

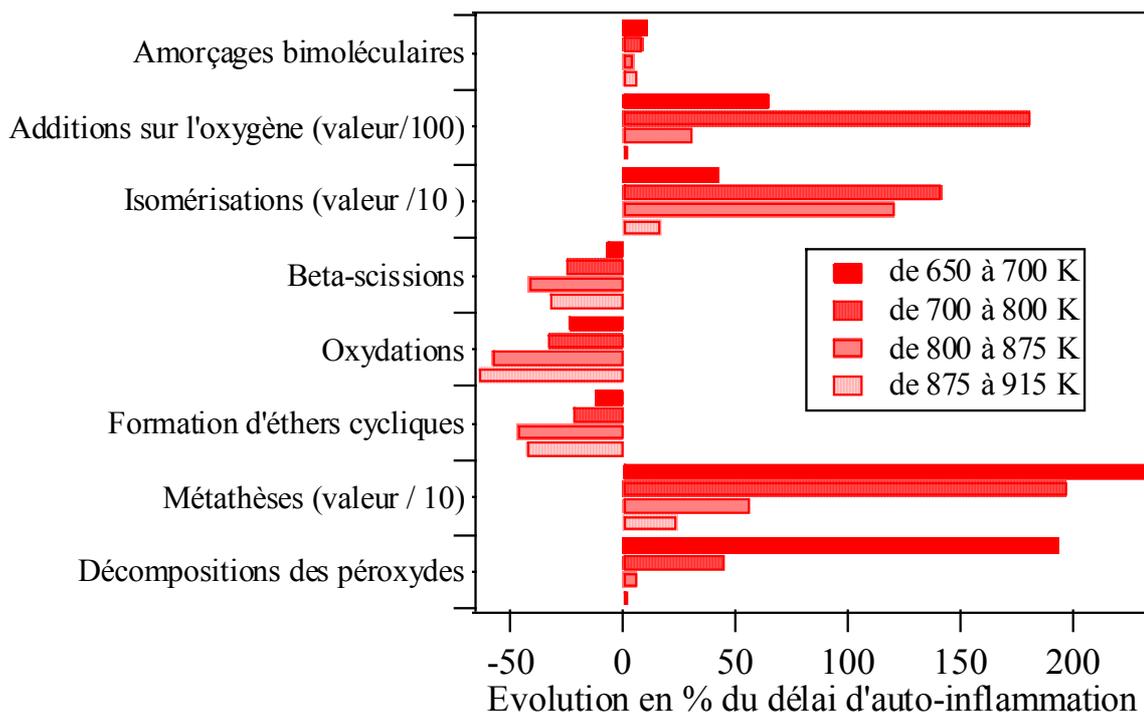


Figure IV-18 : Analyse de sensibilité pour le n-heptane dans les conditions de la figure IV-10a : les constantes de vitesse de chaque réaction générique considérée ont été divisées par 10. Seules les réactions ayant pour effet un changement du délai d'auto-inflammation de plus de 5 % sont représentées. Pour des raisons pratiques, les changements en % des délais d'auto-inflammation entraînés par les réactions les plus sensibles ont été divisés par un facteur 10 ou 100.

3.11.4. Analyses de flux

Afin de retrouver l'influence de différents types de réactions importantes en fonction de la température, nous avons mené diverses analyses de flux dans les cas du n-heptane et de l'iso-octane dans les conditions de la figure IV-10a. Nous avons ainsi pu évaluer le devenir des radicaux $R\cdot$ et $\cdot QOOH$ en fonction de la température. Les figures IV-19 et IV-20 représentent à faible avancement (10^{-20} s) l'évolution du flux de radicaux par type de réactions avec la température respectivement dans le cas du n-heptane et de l'iso-octane.

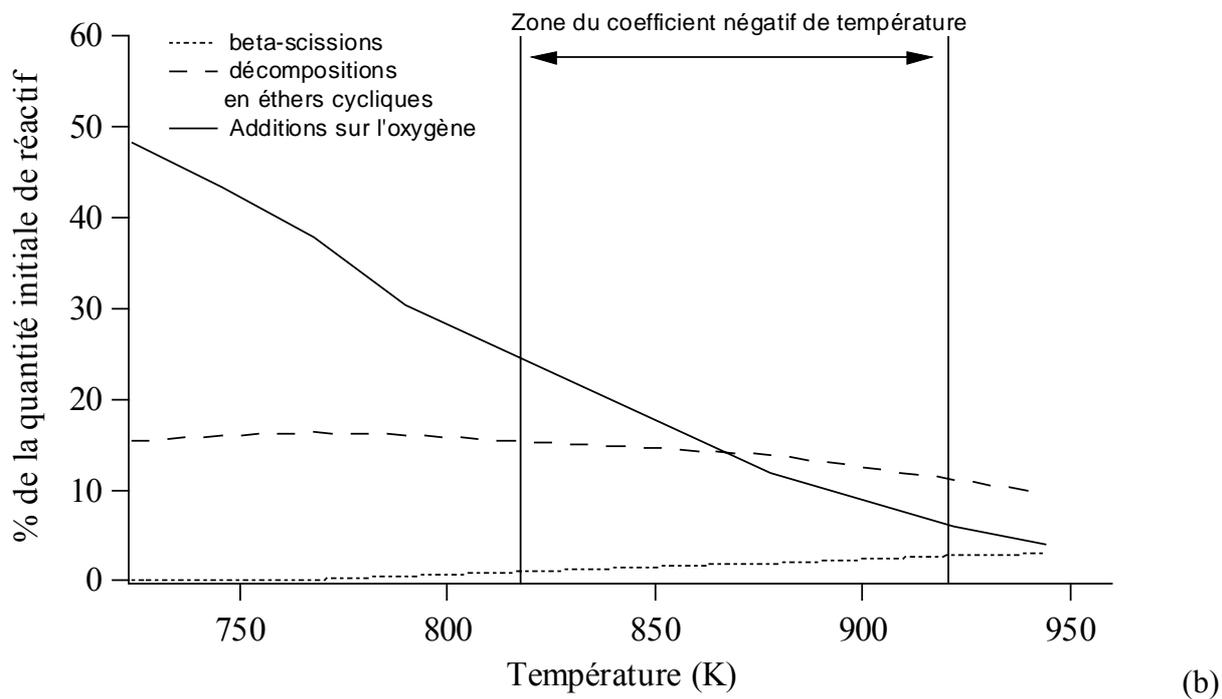
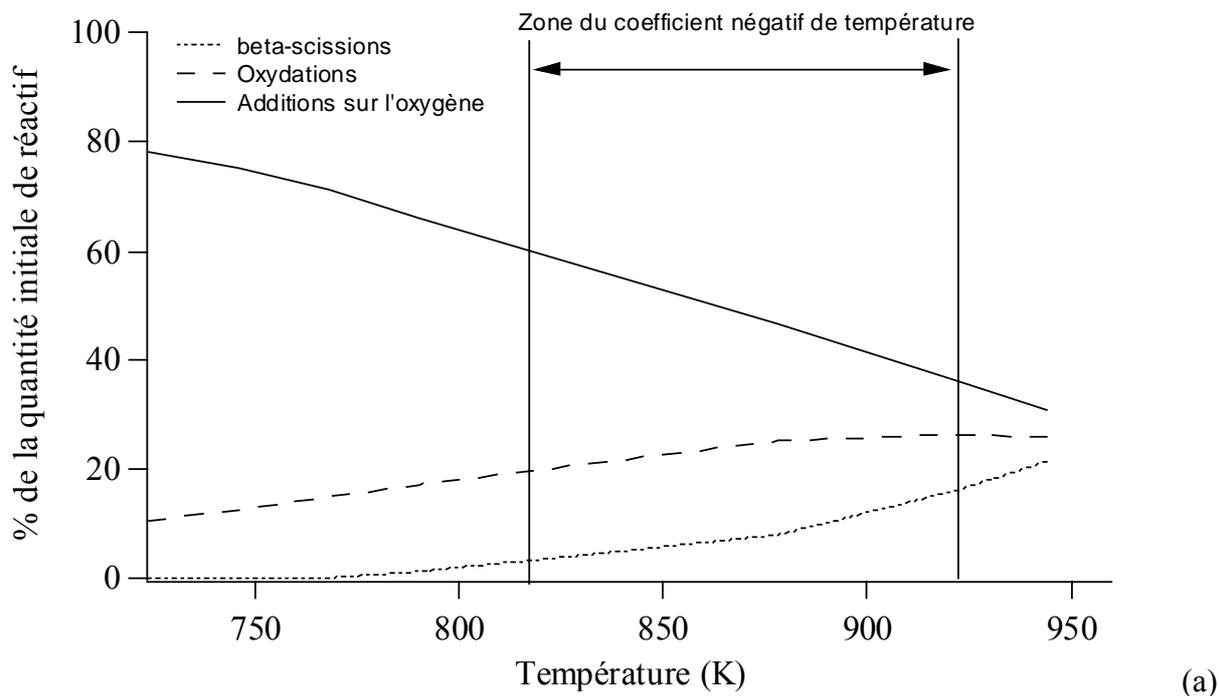


Figure IV-19 : Evolution en fonction de la température des flux en pourcentage de la consommation de réactif pour le *n*-heptane par type de réactions (a) des radicaux $R\cdot$ et (b) des radicaux $\bullet QOOH$.

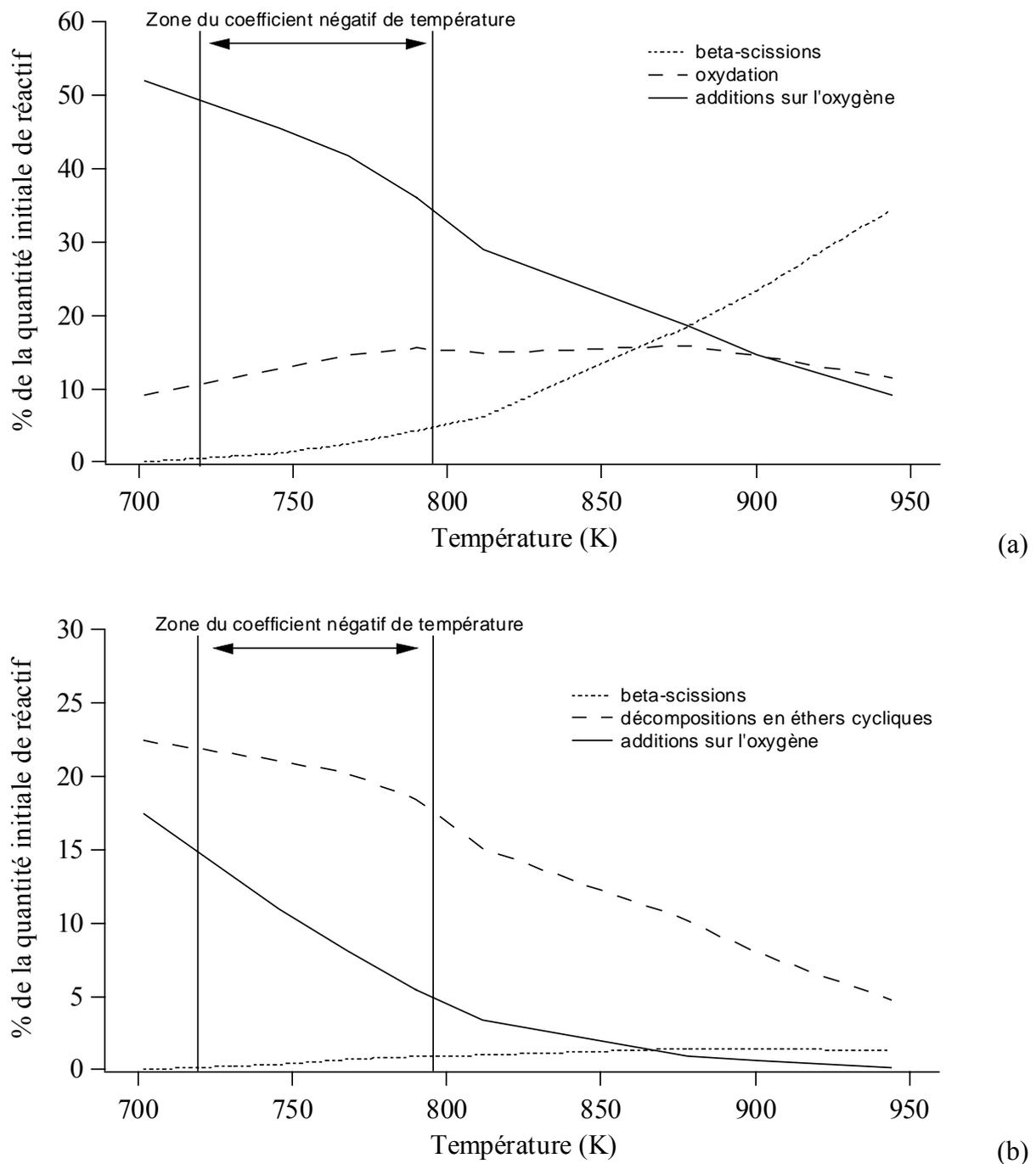


Figure IV-20 : Evolution en fonction de la température des flux en pourcentage de la consommation initiale de réactif pour l'iso-octane par type de réactions (a) des radicaux $R\bullet$ et (b) des radicaux $\bullet QOOH$.

On retrouve sur ces figures les importances relatives des différentes réactions décrites au chapitre II. En effet, on note une diminution très importante de la part de radicaux $R\bullet$ et $\bullet QOOH$ s'additionnant sur l'oxygène quand la température augmente dans la zone du coefficient négatif de température. Dans le même temps, les deux principales réactions concurrentes de cette addition, les oxydations et les décompositions en éthers cycliques, voient leur flux rester à peu près stable ou augmenter. Ainsi, ces réactions inhibitrices prennent le pas sur les additions sur l'oxygène fortement accélératrices, expliquant la présence de cette zone de coefficient négatif de température. Pour des températures

supérieures à cette zone, les réactions de bêta-scission consomment un flux de plus en plus important de radicaux, matérialisant l'entrée dans un régime de combustion de haute température.

On observe également une part nettement plus importante d'additions sur l'oxygène dans le cas du n-heptane par rapport à l'iso-octane. En effet, les réactions de consommation des radicaux ROO• branchés sont plus difficiles, déplaçant l'équilibre de la réaction d'addition sur l'oxygène dans le sens de la décomposition de ces radicaux.

3.11.5. Effets de la structure du réactif sur la réactivité

On observe habituellement que les délais d'auto-inflammation prédits par les modèles évoluent dans le sens d'une augmentation avec le branchement de l'alcane de départ. Afin de vérifier cet effet de la structure du réactif de départ sur la réactivité dans le cas de nos modèles, nous avons effectué sur la figure IV-21 des simulations des délais d'auto-inflammation des neuf isomères de l'heptane ainsi que de l'iso-octane dans les conditions de la machine à compression rapide présentée sur la figure IV-10a. La figure IV-22 présente en particulier les valeurs des délais d'auto-inflammation de l'ensemble de ces composés à 650 K en fonction de l'indice d'octane recherche (RON). Cet indice d'octane recherche (RON) traduit la résistance d'un hydrocarbure donné à l'auto-inflammation. Plus cet indice est important, meilleure est la résistance à l'auto-inflammation. Sur l'échelle des RON, le n-heptane (RON=0) et l'iso-octane (RON=100) font office de carburants de référence. La figure IV-22 confirme la tendance attendue, les délais d'auto-inflammation à 650 K augmentant avec le RON. Ainsi, la réactivité diminue quand le branchement augmente. Il s'agit d'un phénomène observé par Westbrook *et al.* (2002) dans l'optique d'une application moteur.

Sur la gamme de température étudiée, la figure IV-21 montre ainsi que le n-heptane (RON=0), le 2-méthyl-hexane (RON 42), le 3-méthyl-hexane (RON 52) et le 3-éthyl-pentane (RON 65) ont des comportements similaires, le n-heptane étant plus réactif en dessous de 750 K. De façon surprenante, le 3-méthyl-hexane est légèrement plus réactif que le n-heptane au dessus de 800 K. Le 2,4-diméthyl-pentane (RON 83) et le 3,3-diméthyl-pentane (RON 81) ont des comportements très proches et sont moins réactifs que les premiers composés cités (les délais d'auto-inflammation sont à peu près deux fois supérieurs au-dessus de 750 K). Le 2,3-diméthyl-pentane (RON 91) et le 2,2-diméthyl-pentane (RON 93) ont des délais d'auto-inflammation similaires et bien supérieurs aux composés précédents. L'isomère du n-heptane le moins réactif est le 2,2,3-triméthyl-pentane (RON 112), lui-même légèrement moins réactif que l'iso-octane (RON 100), en particulier pour des températures inférieures à 750 K. Le fait de considérer une constante de vitesse plus basse dans le cas de l'addition sur l'oxygène d'un radical tertiaire dont le centre radicalaire est lié à au moins un groupement tertiaire ou quaternaire nous permet de décrire de façon satisfaisante la faible réactivité du 2,3-diméthyl-pentane et du 2,2,3-triméthyl-pentane comparée aux autres réactifs. De même, les radicaux primaires dont le centre radicalaire est lié à un groupement quaternaire ont une constante

d'addition sur l'oxygène relativement faible, ce qui explique en partie la faible réactivité de l'iso-octane et du 2,2-diméthyl-pentane. On note toutefois certaines inversions dans la relation entre le RON et les délais d'auto-inflammation pour les composés ayant des RON très proches : le 2,3-diméthyl-pentane (91) est légèrement plus réactif que le 2,2-diméthyl-pentane (93) de 650 à 725 K et de 800 à 925 K, et ce rapport est inversé entre 725 et 800 K. Le même type de comportement est observé pour le 3,3-diméthyl-pentane (81) et le 2,4-diméthyl-pentane (83). Ces phénomènes s'expliquent par les différences de dispositif expérimental entre la machine à compression rapide et les moteurs réels où sont mesurés les indices d'octane (Westbrook *et al.*, 2002). Faravelli (2005) a également pu montrer lors de l'élaboration de mélanges modèles d'essence que la machine à compression rapide nécessite l'utilisation d'une essence-modèle de composition différente d'une essence-modèle étudiée en moteur réel pour retrouver certains résultats expérimentaux, confirmant ainsi la particularité des phénomènes physico-chimiques ayant lieu en machine à compression rapide comparés aux phénomènes observés en moteur réel.

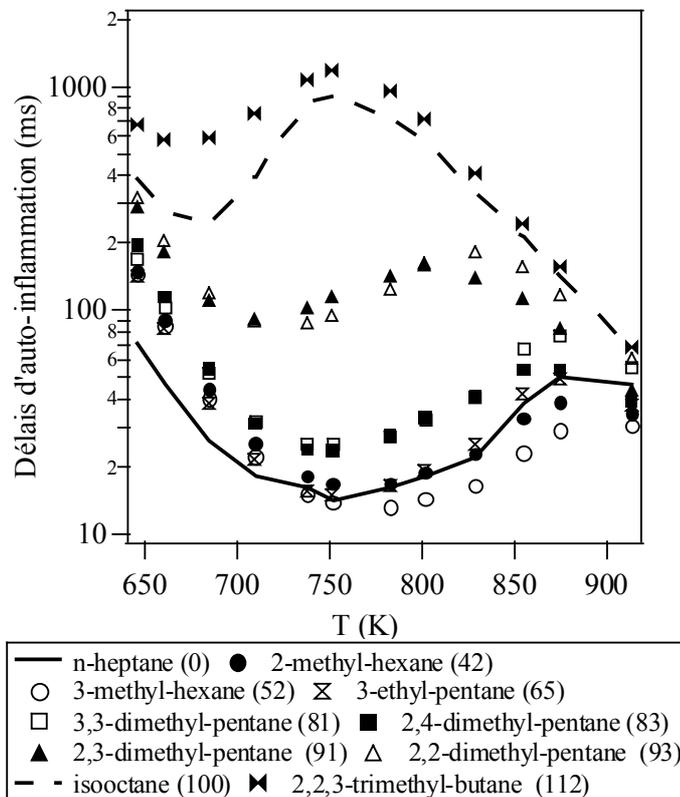


Figure IV-21 : Délais d'auto-inflammation simulés de mélanges stœchiométriques hydrocarbure/oxygène/azote/argon pour les 9 isomères de l'heptane et pour l'iso-octane en machine à compression rapide dans les conditions de la figure IV-10a (entre parenthèses les indices d'octane recherche RON des différents alcanes).

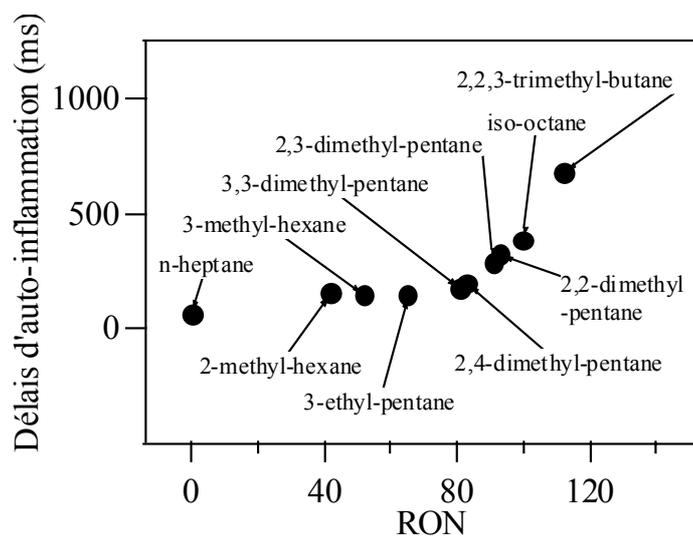


Figure IV-22 : Délais d'auto-inflammation à 650 K en fonction de l'indice d'octane recherche (RON) pour les 9 isomères de l'heptane et pour l'iso-octane dans les conditions de la figure IV-21.

3.11.6. Influence de la pression

Nous avons vu au chapitre I que dans l'optique d'améliorer la sécurité des procédés d'oxydation d'hydrocarbures, il est très intéressant d'étudier l'effet de l'augmentation de pression sur les délais d'auto-inflammation. La figure IV-23 montre l'influence de la pression (pressions de 3,2 à 200 bar) sur les délais d'auto-inflammation simulés pour des mélanges stœchiométriques en fonction de la température en tube à onde de choc dans les conditions de l'étude expérimentale de Ciezki et Adomeit (1993). On observe que plus la pression est importante, plus les délais d'auto-inflammation diminuent. Ainsi, les délais calculés à 200 bar sont plus de 10 fois inférieurs à ceux observés à 42 bar. De plus, la zone du NTC se déplace vers les hautes températures quand la pression augmente. Ce déplacement est dû à l'effet de la pression sur l'équilibre des additions sur l'oxygène des radicaux alkyles et hydroperoxyalkyles comme l'expliquent Curran *et al.* (1998). Notons aussi que la zone du NTC devient moins marquée quand la pression augmente.

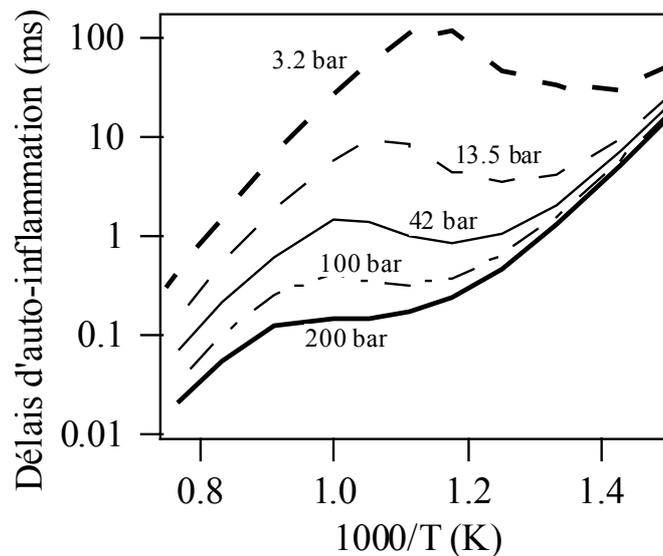


Figure IV-23 : Effet simulé de la pression sur l'évolution du délai d'auto-inflammation en fonction de la température pour des mélanges *n*-heptane/air dans les conditions expérimentales étudiées par Ciezki et Adomeit (1993).

4. Délais d'auto-inflammation du 1-pentène en tube à onde de choc

Les alcènes sont des produits primaires importants de l'oxydation des alcanes et sont des composés très utilisés par l'industrie chimique. Toutefois, peu de modèles cinétiques capables de décrire leur oxydation ont été développés. La synthèse bibliographique de Simmie (2003) montre notamment que la plupart des travaux portant sur les alcènes se limitent à l'étude de l'éthylène, du propène et des butènes. Les travaux expérimentaux concernant l'auto-inflammation des composés insaturés sont également très limités. Le 1-pentène a été étudiée par Ribaucour *et al.* (1998) en machine à compression rapide entre 600 et 900 K. Vanhove *et al.* (2004) ont étudié l'oxydation des trois isomères de l'hexène en machine à compression rapide entre 600 et 900 K, tandis que Yahyaoui *et al.* (2005) ont mesuré les délais d'auto-inflammation du 1-hexène en tube à onde de choc entre 1270 et 1700 K. Ribaucour *et al.* (2002) sont parvenus à modéliser leurs propres résultats. Le mécanisme proposé n'était toutefois pas un mécanisme exhaustif, certaines réactions comme les arrachages d'atomes d'hydrogène alkyliques n'ont en effet pas été prises en compte.

Afin de compléter l'étude menée au D.C.P.R. quant à la modélisation de l'auto-inflammation des alcènes (voir chapitre II), nous allons utiliser une version d'EXGAS incluant les réactions génériques et le jeu de paramètres proposé par Sylvain Touchard dans sa thèse (2005) afin de reproduire nos mesures de délais d'auto-inflammation du 1-pentène en tube à onde de choc.

4.1. Résultats

La figure IV-24 montre la comparaison entre nos résultats expérimentaux et nos prédictions de délais d'auto-inflammation utilisant le modèle généré par EXGAS. Le mécanisme du 1-pentène correspondant contient 1266 réactions (789 réactions issues des bases et 298 issues du mécanisme secondaire). L'accord entre nos expériences et nos simulations est acceptable, excepté pour les mélanges les moins dilués pour les températures les plus élevées. Cet écart pourrait s'expliquer notamment par un dégagement d'énergie important du système ne pouvant être modéliser simplement à l'aide du modèle 0D proposé par CHEMKIN.

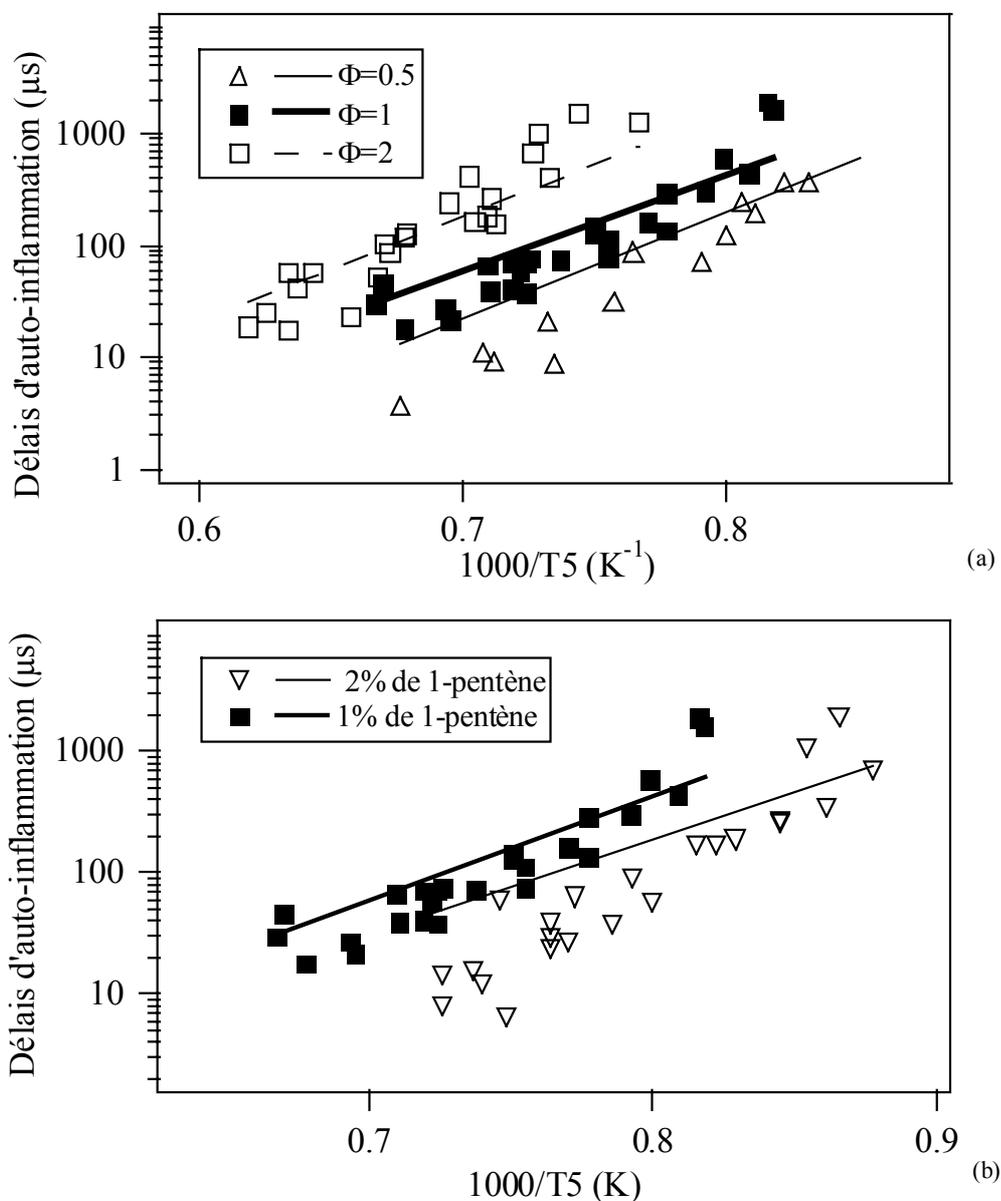


Figure IV-24 : Délais d'auto-inflammation du 1-pentène en fonction de la température en tube à onde de choc pour (a) des richesses de 0,5, 1 et 2 et une concentration d'hydrocarbure de 1 % et (b) une richesse de 1 et des concentrations en hydrocarbure de 1 % et 2 %.

4.2. Discussion

La figure IV-25 présente une analyse de flux menée dans les conditions de la figure IV-24a à 1222 K, correspondant à la température la plus basse étudiée, pour une richesse de 1 et 50 % de conversion du réactif initial. Dans ces mêmes conditions, les figures IV-26 et IV-27 représentent respectivement une analyse de sensibilité et l'évolution temporelle de quelques espèces majeures de l'oxydation du 1-pentène.

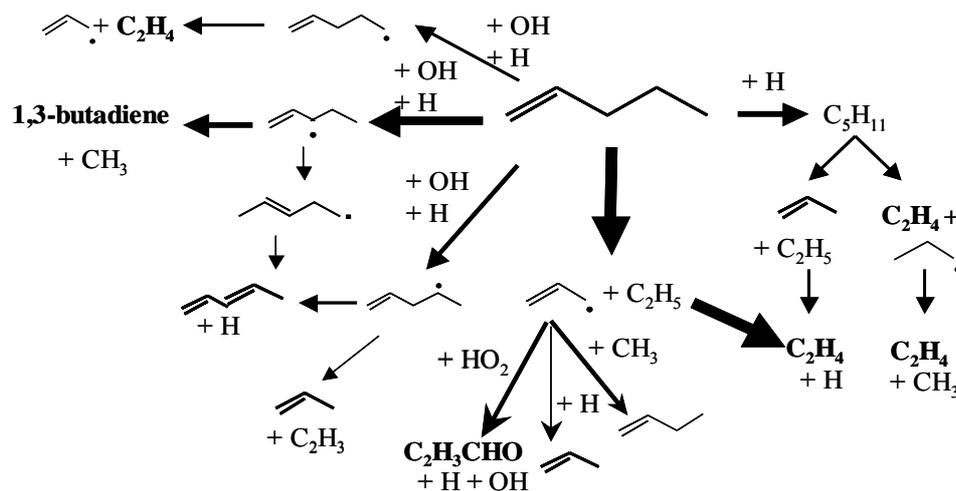


Figure IV-25 : Analyse de flux effectuée dans les conditions de la figure IV-24a à 1222 K, pour une richesse de 1 et 50 % de conversion du 1-pentène. La taille des flèches est proportionnelle au flux relatif. L'évolution temporelle des quantités des espèces écrites en gras est présentée sur la figure IV-27.

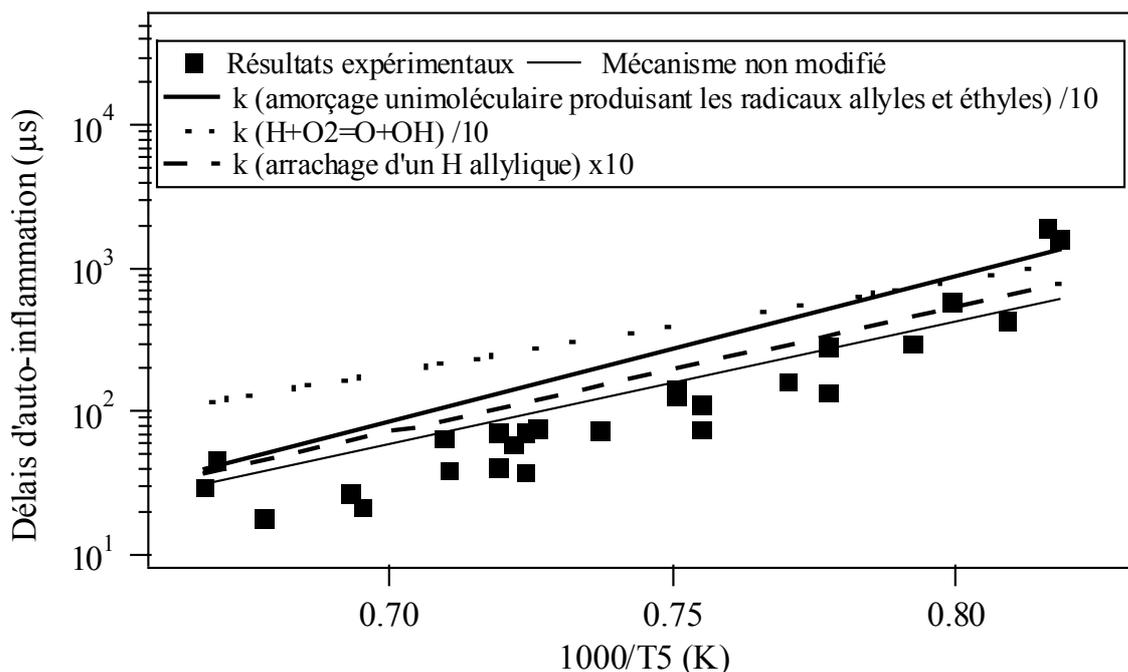


Figure IV-26 : Analyse de sensibilité de certaines réactions dans les conditions de la figure IV-24a pour une richesse de 1.

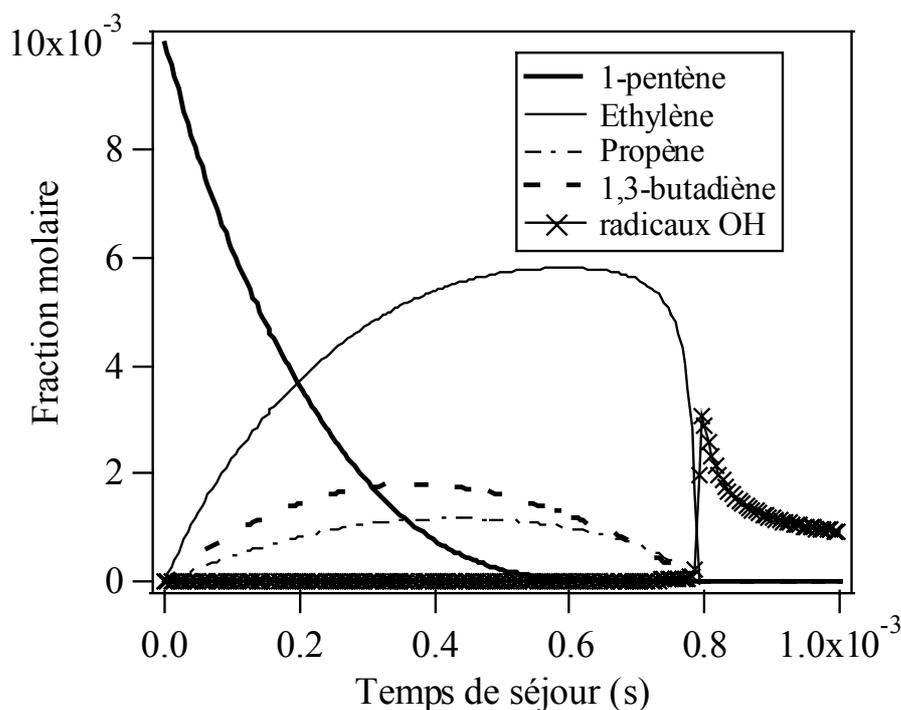


Figure IV-27 : Evolution temporelle des fractions molaires de quelques espèces importantes au cours de l'oxydation du 1-pentène dans les conditions de la figure IV-24a, pour une richesse de 1 et une température de 1222 K.

On observe que le 1-pentène est majoritairement consommé par arrachage d'un atome d'hydrogène par les radicaux $H\cdot$ et $\cdot OH$ (42 % de la consommation du réactif dans les conditions de la figure IV-25), par amorçages unimoléculaires donnant les radicaux allyles et éthyles (31 % de la consommation du réactif dans les conditions de la figure IV-25 et jusqu'à 45 % dans les mêmes conditions à 1498 K) et par additions d'atomes d'hydrogène sur la double liaison (16 % de la consommation dans les conditions de la figure IV-25). Les voies minoritaires de consommation du réactif sont les additions des radicaux hydroxyles (7 % dans les conditions de la figure IV-25) et la réaction retro-ène (3 %).

L'arrachage d'un atome d'hydrogène entraîne la formation de radicaux allyliques, alkyliques et vinyliques correspondant respectivement à 20 %, 16 % et 6% de la consommation du 1-pentène. L'arrachage d'un atome d'hydrogène allylique par un atome $H\cdot$ conduit à la formation de radicaux 1-pentèn-3-yles stabilisés par résonance qui peuvent s'isomériser en radicaux 2-pentèn-5-yles. Ces derniers conduisent à la formation de 1,3-pentadiène ou se décomposent majoritairement pour donner des radicaux méthyles et le 1,3-butadiène qui est un produit primaire important de l'oxydation lente du 1-pentène comme représenté sur la figure IV-27.

Les réactions d'arrachage d'un atome d'hydrogène allylique ont un léger effet inhibiteur comme le montre la figure IV-26 où une simulation a été effectuée en multipliant leur constante de vitesse par 10.

L'arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique conduit à la formation de radicaux 1-pentèn-4-yles qui entraînent la formation de 1,3-pentadiène et d'atomes $H\cdot$ ou de propène et

de radicaux vinyloxy ou à la production de radicaux 1-pentène-5-yles qui forment de l'éthylène et des radicaux allyloxy.

Nous avons vu que l'amorçage unimoléculaire majoritaire produit des radicaux allyloxy et des radicaux éthyles. Ces radicaux éthyles se décomposent rapidement pour former des atomes H• et de l'éthylène qui est le produit primaire majoritaire de l'oxydation lente du 1-pentène, comme représenté sur la figure IV-27. Cette production rapide d'atomes H• prenant part à la réaction de branchement $H\bullet + O_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet O$ entraîne un effet accélérateur important de la réaction d'amorçage unimoléculaire, comme le montre la figure IV-26 où une simulation a été effectuée en divisant par 10 la constante de vitesse de cette réaction. A 1222 K, cette division par 10 a un effet inhibiteur équivalent à la division par 10 de la constante de vitesse de la réaction de branchement elle-même ($H\bullet + O_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet O$), qui est en général le paramètre le plus sensible de nos simulations de délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc (Barbé *et al.*, 1995 ; Baugé, 1998 ; Fournet *et al.*, 1999 ; Belmekki *et al.*, 2002 ; Dayma *et al.*, 2003). Les radicaux allyloxy réagissent par recombinaison avec les atomes d'hydrogène pour donner le propène, avec des radicaux méthyles pour produire le 1-butène et avec des radicaux HO₂• pour former un hydroperoxyde qui se décompose immédiatement en acroléine, en radicaux hydrogènes et hydroxyloxy.

L'addition d'atomes d'hydrogène sur la double liaison conduit à la formation de radicaux 1-pentyles, qui se décomposent principalement pour donner des radicaux 1-propyl et de l'éthylène, et à la production de radicaux 2-pentyles, qui se décomposent principalement en radicaux éthyles et en propène. Comme nous l'avons déjà vu auparavant, le propène est ainsi formé par différentes voies réactionnelles et est également un produit primaire important de l'oxydation lente du 1-pentène comme on peut le voir sur la figure IV-27.

5. Conclusion

Ce chapitre présente les modifications apportées à EXGAS afin de modéliser à l'aide d'un jeu unique de paramètres cinétiques l'auto-inflammation d'une large gamme d'alcanes. Ces changements nous permettent de reproduire de façon satisfaisante les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc ou en machine à compression rapide pour le n-butane, le n-pentane, l'iso-pentane, le néo-pentane, le 2-méthyl-pentane, le n-heptane, l'iso-octane, le n-décane et des mélanges de n-heptane et d'iso-octane pour des températures entre 600 et 1200 K. Le modèle d'oxydation du n-heptane a aussi été validé pour des résultats obtenus en réacteur agité par jets gazeux : la conversion du réactif est surestimée dans la zone de coefficient négatif de température (NTC), mais la formation des produits, notamment le monoxyde de carbone et le formaldéhyde est correctement reproduite.

Une analyse de sensibilité a montré en outre l'importance de l'addition des radicaux alkyles et hydroperoxyalkyles sur l'oxygène dans la modélisation des délais d'auto-inflammation. Des simulations pour les 9 isomères de l'heptane nous permettent d'observer

l'évolution des délais en fonction de la structure du réactif. Enfin, l'influence de la pression a été étudié, montrant que les délais d'auto-inflammation diminuent avec la pression et que la zone du NTC devient moins marquée quand la pression augmente.

L'utilisation des réactions génériques et du jeu de paramètres proposés par Sylvain Touchard (2005) nous a aussi permis de modéliser nos mesures de délais d'auto-inflammation du 1-pentène en tube à onde de choc.

CHAPITRE V

MODELISATION DE L'AUTO-INFLAMMATION

DES CYCLANES

Les cyclanes sont des composés dont l'oxydation partielle est très utilisée industriellement. Pourtant, la chimie gouvernant cette oxydation et *a fortiori* l'auto-inflammation de ces espèces a été très peu étudiée (Simmie, 2003).

Des délais d'auto-inflammation du cyclopropane et du cyclobutane en mélange stoechiométrique dans l'air et dans l'argon ont été mesurés en tube à onde de choc entre 1200 K et 1600 K, montrant que le cyclopropane a une réactivité moins importante que le cyclobutane dans ces conditions (Slutsky *et al.*, 1993).

Une étude expérimentale de l'oxydation du cyclopentane a été menée en réacteur agité par jets gazeux à 873 K et 53 kPa en mélange riche, pour des temps de séjour de 0,1 à 0,5 s correspondant à une conversion en réactif de 2 à 24 % (Simon *et al.*, 1997). Les délais d'auto-inflammation du méthyl-cyclopentane ont également été mesurés en tube à onde de choc pour des températures de 1200 à 2200 K, des pressions de 0,5 à 2 bar et des richesses de 0,5 à 2 (Orme *et al.*, 2003). La portée de ce travail a été élargie par l'équipe de l'University of Ireland à Galway (Orme *et al.*, 2005) avec l'étude de plusieurs cycles de 5 atomes en tube à onde de choc : le cyclopentane, le cyclopentène, le cyclopentadiène ainsi que le dicyclopentadiène et le cyclopropane. Différentes richesses ont été considérées pour des températures de 1300 à 2200 K et des pressions de 1 ou 4 bar.

Le cyclohexane a bénéficié d'études un peu plus nombreuses. Klai et Baronnet (1993a, 1993b) ont étudié son oxydation en réacteur fermé à 635 K, 4,7 kPa, pour une richesse de 9. Ces auteurs ont également proposé un mécanisme de basse température de l'oxydation du cyclohexane. Plus récemment, El Bakali *et al.* (2000) et Voisin *et al.* (1998) ont étudié l'oxydation du cyclohexane en réacteur agité par jets gazeux pour des températures de 750 à 1150 K, des pressions de 1 à 10 atm et des richesses de 0,5 à 1,5 et proposé un mécanisme de haute température pour modéliser leurs résultats. Ce mécanisme a également été validé sur des vitesses de flammes laminaires cyclohexane/air mesurées par Davis and Law (1998b), mais ne permettrait pas une modélisation à plus basse température et notamment dans la zone du coefficient négatif de température. Enfin, Lemaire *et al.* (2001) ont déterminé les délais d'auto-inflammation du cyclohexane en machine à compression rapide entre 650 et 900 K, pour des pressions de 7 à 17 bar et pour une richesse de 1. Granata *et al.* (2003) ont proposé un mécanisme globalisé de l'oxydation du cyclohexane, validé sur les mesures de Voisin *et al.* (1998), El Bakali *et al.* (2000), Davis *et al.* (1998b) et Lemaire *et al.* (2001). L'équipe de Walker (Gulati et Walker, 1989 ; Handford-Styring et Walker, 1995) a également fourni un travail important de mesures de constantes dans les cas du cyclohexane et du cyclopentane.

Aucun travail portant sur l'auto-inflammation du cyclopentane et du cyclohexane au dessus de 1000 K n'ayant été recensé, nous avons présenté au chapitre III une étude expérimentale de ces deux composés en tube à onde de choc.

1. Description du modèle cinétique détaillé de l'oxydation des cyclanes

Les modèles cinétiques de l'oxydation des cyclanes ont été développés à l'aide du logiciel EXGAS. Les mécanismes suivent notamment l'architecture présentée au chapitre II. Certaines spécificités de la réactivité des cyclanes ont toutefois dû être implémentées manuellement par rapport à l'oxydation des alcanes et des alcènes.

1.1. Traitement informatique des cyclanes

Le traitement des cyclanes par EXGAS a nécessité une modification du code informatique de prise en compte des réactifs. Ainsi, une notation spécifique a été mise en place, et un nouvel algorithme de canonicité a dû être établi afin d'éviter la redondance de certains produits ou de certaines réactions (Warth *et al.*, 2000).

1.2. Amorçage unimoléculaire

D'un point de vue chimique, les réactions des cyclanes sont relativement proches de celles des alcanes. Les différences principales résident dans les étapes d'amorçage unimoléculaire qui impliquent la formation d'un biradical par rupture de la liaison C-C. Cet amorçage et les réactions qui en découlent ont été proposés par Tsang pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus durant la pyrolyse du cyclopentane (Tsang, 1978a) et du cyclohexane (Tsang, 1978b) en tube à onde de choc "single pulse" et par Orme *et al.* (2003) afin de modéliser l'auto-inflammation du méthylcyclopentane. La figure V-1 représente ce schéma d'amorçage dans le cas du cyclohexane.

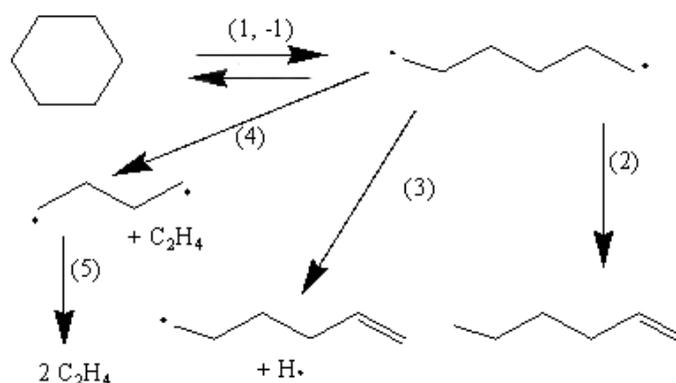


Figure V-1 : Schéma d'amorçage du cyclohexane impliquant la formation d'un biradical.

Tsang (1978b) a proposé la valeur $k_2 = 1,26 \times 10^{10} \exp(-1234/RT) \text{ s}^{-1}$. La réaction (-1) étant une réaction de recombinaison de radicaux, on utilise la valeur $k_{-1} = 1,0 \times 10^{13}$, k_1 étant calculé à l'aide des données thermodynamiques. Les décompositions par bêta-scission (4) et (5) impliquant la rupture d'une liaison C-C ont une constante de vitesse $k_4 = 2k_5 = 4 \times 10^{13} \exp(-28700/RT) \text{ s}^{-1}$, correspondant à deux fois la valeur de la constante de la réaction (4) dans le cas d'un radical alkyle. En effet, deux liaisons C-C sont coupées au cours de cette réaction. La réaction (3) est une décomposition par bêta-scission impliquant la rupture d'une liaison C-H. Par analogie avec les réactions des radicaux alkyles, sa constante de vitesse est $k_3 = 6 \times 10^{13} \exp(-38000/RT) \text{ s}^{-1}$, comme 4 liaisons C-H peuvent être coupées.

Dans le cas du cyclopentane, la formation directe de 1-pentène (réaction 1') et de cyclopropane et d'éthylène (réaction 2') est écrite sans considérer la formation intermédiaire d'un biradical. Les paramètres cinétiques correspondant sont $k_{1'} = 1,25 \times 10^{16} \exp(-84844/RT) \text{ s}^{-1}$ et $k_{2'} = 1,77 \times 10^{16} \exp(-95058/RT) \text{ s}^{-1}$, comme proposé par Tsang (1978a). La constante de vitesse k_6 de la décomposition unimoléculaire donnant des radicaux $\cdot\text{H}$ et des radicaux cycloalkyles est déduite de celle de la réaction inverse, $k_{-6} = 1,0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, selon l'étude d'Allara et Shaw (1980). Le schéma proposé est représenté sur la figure V-2.

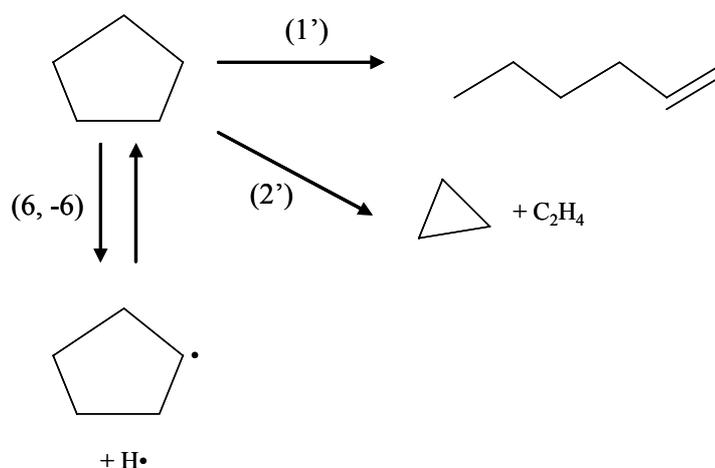


Figure V-2 : Schéma d'amorçage du cyclopentane.

1.3. Amorçages bimoléculaires et métathèses

L'énergie de dissociation d'une liaison C-H au sein de la molécule de cyclohexane (99,5 kcal/mol) étant peu différente de l'énergie de dissociation d'une liaison C-H impliquant un atome d'hydrogène secondaire de la molécule de n-butane (99,3 kcal/mol), les constantes de vitesse des amorçages bimoléculaires et des métathèses portant sur les composés cycliques sont identiques aux paramètres correspondant aux réactions similaires des alcanes et des radicaux alkyles présentés au chapitre IV. Seuls les facteurs préexponentiels des métathèses

par les radicaux $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$ et $\text{HO}_2\bullet$, donnant des radicaux cycloalkyles à partir des cyclanes, ont été considérés 5 fois plus importants que dans le cas des alcanes, de sorte que les constantes de vitesse considérées dans cette étude sont en accord avec les valeurs mesurées par l'équipe de Walker (Gulati et Walker, 1989 ; Handford-Styring et Walker, 1995) à un facteur 2 près.

1.4. Bêta-scissions

Les décompositions par bêta-scission impliquant l'ouverture du cycle ont été prises en compte en utilisant des constantes cinétiques identiques à celles des bêta-scissions des radicaux alkyles acycliques par rupture d'une liaison C-C pour former un radical primaire ($k = 2 \times 10^{13} \exp(-28700/RT) \text{ s}^{-1}$, voir chapitre IV).

La décomposition par bêta-scission impliquant la rupture d'une liaison C-H des radicaux cyclohexyles pour donner le cyclohexène est prise en compte comme la réaction inverse de l'addition d'un atome $\bullet\text{H}$ sur la double liaison. Nous utilisons pour cette addition la valeur $k = 2,6 \times 10^{13} \exp(-1560/RT) \text{ s}^{-1}$ conformément aux travaux de notre équipe sur les alcènes (Heyberger *et al.*, 2001).

Les décompositions par bêta-scission impliquant la rupture d'une liaison C-C des radicaux cyclopentyles entraînent l'ouverture du cycle à 5 possédant une énergie de tension non nulle, contrairement aux radicaux cyclohexyles. Afin d'améliorer notre prise en compte de cette réaction et de sa réaction concurrente, la bêta-scission par coupure d'une liaison C-H et formant le cyclopentène, des calculs *ab initio* ont été menés au laboratoire, utilisant la méthode CBS-QB3 de Gaussian03 (Frisch *et al.*, 2004). Les valeurs des bêta-scissions des radicaux cycliques sont ainsi rassemblées dans le Tableau V-1. Les paramètres cinétiques de la bêta-scission de la liaison C-C du radical cyclopentyle peuvent être comparés aux constantes de vitesse obtenues à basse température par Handford-Styring et Walker (1995) en optimisant un mécanisme complexe sur des mesures expérimentales ($k = 1,4 \times 10^{13} \exp(-34295/RT) \text{ s}^{-1}$) et par Gierczak *et al.* (1986) à partir d'extrapolations RRKM ($k = 2,4 \times 10^{14} \exp(-31990/RT) \text{ s}^{-1}$). A 600K, la constante de Gierczak *et al.* est 100 fois plus grande que celle de Handford-Styring et Walker. L'énergie d'activation issue de notre travail est en accord avec la valeur proposée par Handford-Styring et Walker, tandis que la constante de vitesse de nos modèles est dix fois plus importante à 600K, se situant par conséquent entre les valeurs de Handford-Styring et de Gierczak.

Tableau V-1 : Constantes de vitesse et enthalpies de réaction (à 1300 K) pour les décompositions par bêta-scission de radicaux cycliques en kcal, mol, cm³, s (k_d : constante de vitesse de la réaction directe, k_i : constante de vitesse de la réaction inverse).

	Réactions	A	n	Ea	k_d	ΔG_r	k_d/k_i
C ₅	c-C ₅ H ₉ =H+c-C ₅ H ₈	4,4x10 ¹⁴	0,104	37,3	4,8x10 ⁸	6,95	5,1x10 ⁻⁷
	c-C ₅ H ₉ =l-C ₅ H ₉	1,6x10 ¹⁴	0,034	34,1	3,8x10 ⁸	3,67	0,2
C ₆	c-C ₆ H ₁₁ =H+c-C ₆ H ₁₀	2,5x10 ¹⁴	0	34,0	4,9x10 ⁸	-4,86	3,4x10 ⁻⁵
	c-C ₆ H ₁₁ =l-C ₆ H ₁₁	2,6x10 ¹³	0	28,7	6,0x10 ⁸	-3,98	4,4

1.5. Additions sur l'oxygène et oxydations des radicaux cycliques

La présence du cycle ne modifiant sensiblement pas la réactivité envers l'oxygène des radicaux alkyles, les paramètres cinétiques de ces réactions ont été déduits des valeurs utilisées pour les alcanes acycliques (voir chapitre IV). Le facteur préexponentiel est pris 3 fois plus faible pour l'addition sur l'oxygène des radicaux cyclohexyles et hydroperoxycyclohexyles, modification nécessaire afin de reproduire correctement les résultats expérimentaux :

$$k = 3,5 \times 10^{18} T^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ si l'atome portant le centre radicalaire est voisin d'un carbone lié à un atome d'oxygène,}$$

$$k = 6 \times 10^{18} T^{-2,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ dans les autres cas.}$$

La valeur de l'oxydation des radicaux cyclohexyles en cyclohexène est directement issue de la valeur pour les radicaux acycliques : $k = 3,9 \times 10^{12} \exp(-5000/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.6. Isomérisations des radicaux cycliques

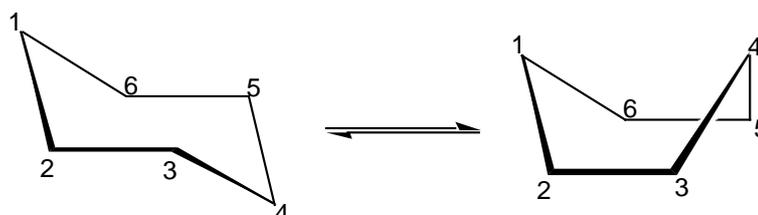
Les isomérisations des radicaux peroxy-cycloalkyles et hydroperoxy-cycloalkyles cycliques impliquent le transfert interne d'un atome d'hydrogène pour former un nouveau groupement hydroperoxy à travers un état de transition bicyclique.

1.6.1. Facteurs préexponentiels

Tout comme pour les isomérisations des radicaux alkyles, les facteurs préexponentiels sont calculés à partir de la formule de O'Neal (Brocard *et al.*, 1983) basée sur les pertes de rotations du réactif à l'état de transition (ici une seule rotation est perdue dans tous les cas) et sur le « reaction path degeneracy », nombre d'atomes d'hydrogène transférables.

Cependant, une correction est apportée en ce qui concerne les isomérisations des radicaux cycliques dont le cycle de base est le cyclohexane. En effet, le cyclohexane peut adopter deux conformations. La conformation dite "chaise", la plus stable, et la conformation dite "bateau" qui ne représente que 0,5 % des molécules de cyclohexane à 753 K (Walker et Morley, 1997).

La figure ci-dessous montre que les isomérisations conduisant à un transfert du centre actif du carbone 1 ou d'un substituant du carbone 1 au carbone 4 ou à un substituant du carbone 4 ne peuvent se faire que si le cycle est sous sa forme bateau.



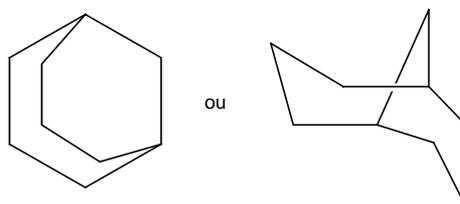
Ainsi, les facteurs préexponentiels des isomérisations des radicaux peroxy-cycloalkyles nécessitant la conformation bateau sont divisés par 200, afin de tenir compte de l'équilibre entre les deux conformères.

1.6.2. Energies d'activation

Comme nous l'avons vu dans le cas des radicaux alkylperoxy (chapitre IV), l'énergie d'activation est égale à la somme de l'énergie de tension de l'état de transition cyclique et de l'énergie nécessaire à l'arrachage d'un atome d'hydrogène du substrat.

Les énergies d'activation pour l'arrachage d'un atome d'hydrogène sont les mêmes que dans le cas des alcanes ; en revanche les énergies de tension de cycle sont plus élevées. Ainsi, les énergies de tension de cycle sans atome d'oxygène sont différentes de celles déterminées dans le cas des radicaux issus de l'oxydation des alcanes. En effet, dans le cas des isomérisations des radicaux cycliques, l'état de transition est bicyclique, et il faut alors déterminer des corrections prenant en compte la présence de ce cycle additionnel. Ces corrections sont calculées d'après les méthodes d'additivité de groupes de Benson (1976). Elles permettent de calculer l'enthalpie de formation apparente d'une molécule, sans tenir compte de sa structure mais uniquement des groupes qui la composent. Il est alors nécessaire de connaître l'enthalpie de formation réelle de la molécule de référence représentant le complexe de transition cyclique. La différence entre l'enthalpie de formation expérimentale et l'enthalpie de formation apparente est la correction de structure liée dans le cas présent à la tension générée par la présence des deux cycles.

La seule molécule bicyclique permettant de calculer les corrections de structure des états de transition bicycliques des isomérisations des radicaux peroxy-cycloalkyles et dont l'enthalpie de formation expérimentale est disponible dans la littérature est le bicyclo [3,3,1] nonane :



On a $\Delta H^\circ(\text{exp}) = -30,5 \text{ kcal/mol}$ (Pedley *et al.*, 1986) et $\Delta H^\circ(\text{Benson}) = -38,3 \text{ kcal/mol}$, soit une tension de cycle valant $7,8 \text{ kcal/mol}$.

Cette correction de cycle du bicyclo [3,3,1]nonane va alors nous permettre de déterminer l'énergie de tension de cycle lors d'une isomérisation à 6 centres. A partir de la constante de vitesse de cette réaction et des rapports entre les constantes donnés par Walker *et al.* (1997), nous en déduisons les énergies de tension de cycle des isomérisations à 4, 5 et 7 centres.

Déduction de l'énergie de tension de cycle de l'isomérisation à 6 centres pour un cycle contenant deux atomes d'oxygène adjacents

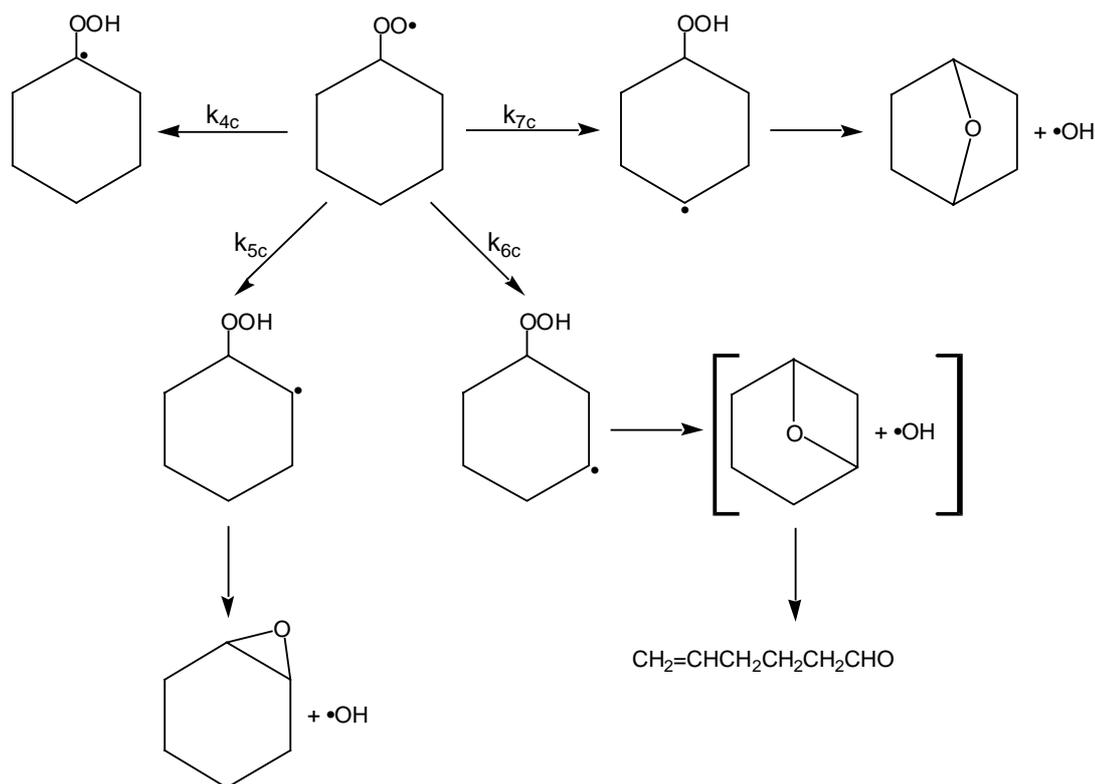
Par comparaison avec les valeurs des alcanes, en appliquant la même différence entre l'énergie de tension de cycle pour un complexe de transition à 6 atomes avec 2 atomes d'oxygène et sans atome d'oxygène ($\Delta E = 8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, voir chapitre IV), nous en déduisons la valeur de l'énergie de tension de cycle pour le complexe de transition bicyclique à 6 atomes, dont deux atomes d'oxygène.

On a alors :

$$E_{6c} = 7,8 + 8,0 = 15,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Détermination des tensions de cycles des isomérisations à 4, 5 et 7 centres

En ce qui concerne les réactions d'isomérisations à 4 centres, on considère que l'influence du cycle est négligeable sur la tension de cycle du complexe bicyclique intermédiaire. L'énergie de tension de cycle est par conséquent égale à celle déterminée dans le cas des isomérisations des radicaux peroxyalkyles, soit 23 kcal.mol^{-1} .



$$\frac{k_{5c}}{k_{6c}} = 0,19 \pm 0,02 \text{ à } 753 \text{ K} \quad \text{et} \quad \frac{[1,2\text{epoxycyclohexane}]}{[1,4\text{epoxycyclohexane}]} \approx \frac{k_{5c}}{k_{7c}} = 0,60 \pm 0,10$$

à 753 K.

A partir de ces rapports, et connaissant les facteurs préexponentiels de chacune de ces isomérisations, calculés à partir de la formule de O'Neal (Brocard *et al.*, 1983), on peut facilement en déduire les énergies d'activation des réactions d'isomérisation à 5 et 7 centres.

$$\text{On obtient alors : } E_{a_{5c}} = 35,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$E_{a_{7c}} = 25,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

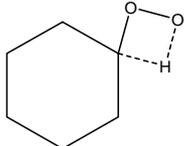
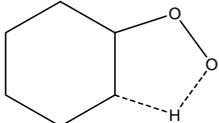
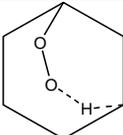
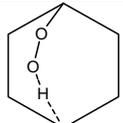
Or ces énergies d'activation représentent la somme de l'énergie de tension de cycle à 5 et 7 atomes et de l'énergie d'arrachage d'un hydrogène alkylique secondaire par un radical ROO•. L'énergie d'arrachage d'un atome d'hydrogène secondaire par un radical ROO• étant connue et identique à la valeur utilisée pour les alcanes (soit 17 kcal.mol⁻¹), on en déduit alors les énergies de tension de cycle des complexes de transition des isomérisations à 5 et 7 centres.

$$E_{\text{tension}5c} = 35,3 - 17 = 18,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$E_{\text{tension}7c} = 25,5 - 17 = 8,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Les paramètres cinétiques ($k = \exp(-E_a/RT)$) des isomérisations des radicaux hydroperoxy-cyclohexyles sont rassemblés dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Paramètres cinétiques des isomérisations des radicaux peroxy-cyclohexyles.

Taille de l'état de transition cyclique	Etat de transition	Energie de tension de cycle (E_{tension}) de l'état de transition (kcal/mol)	A (s^{-1})	E_a (kcal/mol) <i>Ea du composé acyclique correspondant (kcal/mol)</i>
4		23	$9,7 \times 10^9$ xT	35,0 ^a 35,0
5		18,3	$3,9 \times 10^{10}$ xT	35,3 32,5
6		15,8	$3,9 \times 10^{10}$ xT	32,8 25
7		7,5	$9,7 \times 10^7$ x T ^b	25,5 22

^a L'énergie d'activation de l'arrachage d'un atome d'hydrogène correspond à l'énergie nécessaire à l'arrachage d'un atome d'hydrogène tertiaire voisin d'un atome d'oxygène (12 kcal/mol, voir chapitre IV).

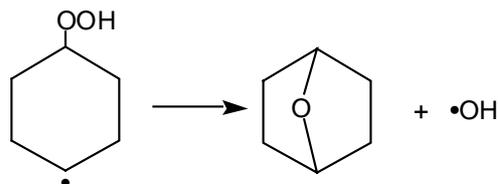
^b Le facteur préexponentiel A est divisé par 200 afin de prendre en compte la portion de molécules en conformation bateau nécessaire à l'isomérisation (0,5 % ; Walker et Morley, 1997).

Notons qu'en raison de la formation de cet état de transition bicyclique, les énergies d'activation présentées dans le tableau V-2 sont plus importantes que dans le cas de composés acycliques. Ainsi, pour un état de transition de 6 atomes, la différence d'énergie d'activation entre les radicaux issus du cyclohexane et les radicaux acycliques est de 8 kcal/mol, et la constante de vitesse est 200 fois inférieure pour le cyclane à 750 K. Comme proposé par Glaude *et al.* (2000), nous considérons une isomérisation-décomposition directe des radicaux peroxy-hydroperoxy-cyclohexyles pour donner des ketohydroperoxydes et des radicaux hydroxyles.

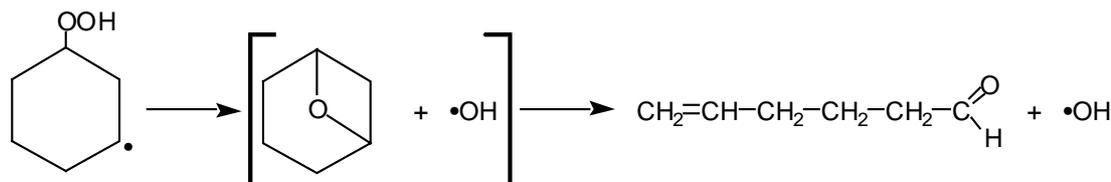
1.7. Décompositions en éthers cycliques

Les radicaux hydroperoxy-cycloalkyles peuvent se décomposer pour former des éthers bicycliques. La présence des deux cycles entraîne une importante énergie de tension de cycle, ce qui rend la formation de ces éthers plus difficile.

Les réactions sont de la forme :



Cependant, d'après Walker *et al.* (1997), dans le cas du cyclohexane, l'éther cyclique à 4 atomes est très instable et se décompose "instantanément" en aldéhyde :



Les paramètres cinétiques de cette réaction sont ceux de la formation du bicycloéther, dont l'éther cyclique comprend 4 atomes.

Les paramètres cinétiques de formation des éthers cycliques ont été déterminés par une méthode de calcul *ab initio* au niveau B3LYP/cbsb7 menée avec Gaussian03 (Frisch *et al.*, 2004) et sont rassemblés dans le tableau V-3.

Tableau V-3 : Paramètres cinétiques des réactions de formation des éthers bicycliques

Nature des cycles	Nombre d'atomes dans le cycle	A	n	E
Bicycles	3	$2,06 \cdot 10^{13}$	0	9680
	4	$2,06 \cdot 10^{13}$	0	19590
	5	$2,06 \cdot 10^{13}$	0	17100

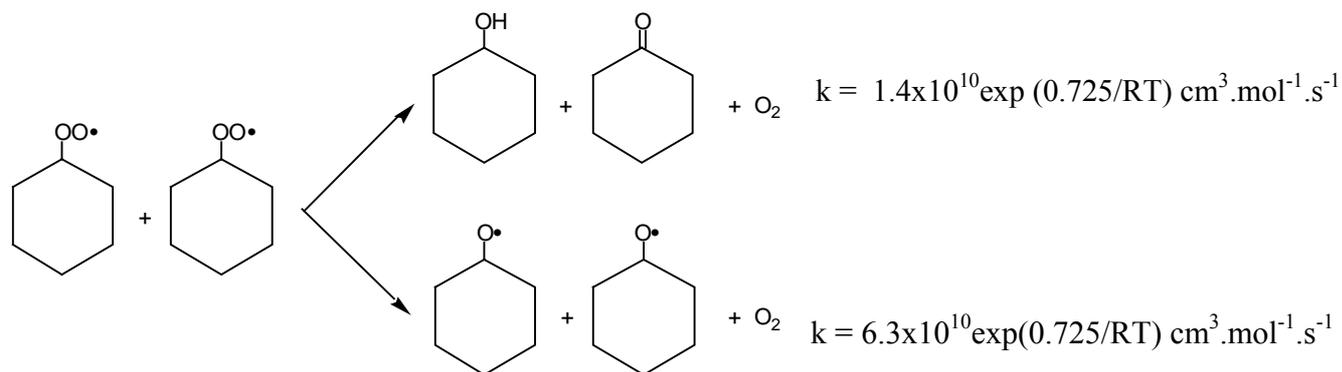
Note V-1 : Les constantes de vitesse sont de la forme $k = A T^b \exp(-E/RT)$. (Unités : cm³, mol, s, cal).

1.8. Dismutations des radicaux hydroperoxyalkyles

A basse température dans le cas du cyclohexane, les dismutations entre les radicaux hydroperoxycyclohexyles et les radicaux •HO₂ ont été prises en compte avec une constante de vitesse identique à celles des composés acycliques ($k = 2 \times 10^{11} \exp(1,3/RT)$ cm³.mol⁻¹.s⁻¹, voir chapitre IV).

Toutefois, comme les radicaux cycloalkylperoxys peuvent difficilement s'isomériser comparé aux radicaux alkylperoxys, les dismutations des radicaux hydroperoxycyclohexyles avec eux-mêmes et avec de petits radicaux peroxy comme CH₃OO•, C₂H₅OO• et iso-C₃H₇OO• ont du être ajoutées au mécanisme. Ainsi, les réactions suivantes ont été

considérées, avec des constantes de vitesse provenant de celles proposées par Walker et Morley (1997) :



Ces réactions expliquent la formation de cyclohexanol observée par Klai *et al.* (1993a, 1993b).

1.9. Sous-mécanismes de l'oxydation du cyclopentane et du cyclohexane

Un mécanisme simplifié de l'oxydation du cyclopentène a été ajouté et contient des réactions d'amorçage, des métathèses avec les radicaux $\bullet\text{H}$ et $\bullet\text{OH}$, et la décomposition par bêta-scission et rupture d'une liaison C-H. Les mécanismes récemment publiés de l'oxydation du cyclopentadiène, du benzène (Da Costa *et al.*, 2003) et du cyclohexène (Dayma *et al.*, 2003) ont également été inclus dans notre modèle d'oxydation des cyclanes afin de mieux rendre compte des réactions secondaires de ces molécules. Pour décrire avec précision les réactions des 1-alcènes obtenus par amorçages unimoléculaires, les mécanismes d'oxydation du 1-pentène (Touchard *et al.*, 2005 et chapitre IV) et du 1-hexène (Yahyaoui *et al.*, 2005) ont également été inclus.

1.10. Conclusion

A partir de ces modifications, nous obtenons pour le cyclohexane un mécanisme (haute et basse température) contenant 2446 réactions et 523 espèces et pour le cyclopentane un mécanisme de haute température contenant 1204 réactions et 233 espèces. Les réactions des composés cycliques au sein des mécanismes primaires de l'oxydation du cyclohexane et du cyclopentane sont rassemblés en annexe IV.

2. Résultats des simulations et discussion

A l'aide des mécanismes décrits ci-dessus, nous avons effectué des simulations pour trois systèmes expérimentaux différents : le tube à onde de choc et la machine à compression rapide pour des mesures de délais d'auto-inflammation, et le réacteur parfaitement agité pour des mesures de profils d'espèces.

2.1. Tube à onde de choc

Nos mesures de délais d'auto-inflammation du cyclohexane et du cyclopentane en tube à onde de choc présentées au chapitre III ont fait l'objet de comparaisons avec les résultats des simulations menées avec nos mécanismes correspondants.

2.1.1. Résultats des simulations

Les figures V-3, V-4 et V-5 montrent la comparaison entre nos mesures expérimentales en tube à onde de choc et les délais d'auto-inflammation simulés à l'aide des mécanismes décrits précédemment. L'accord entre nos simulations et nos expériences est globalement acceptable et, comme le montre la figure V-5, les mécanismes permettent de reproduire de façon satisfaisante la différence de réactivité entre les cycles en C_6 et les cycles en C_5 .

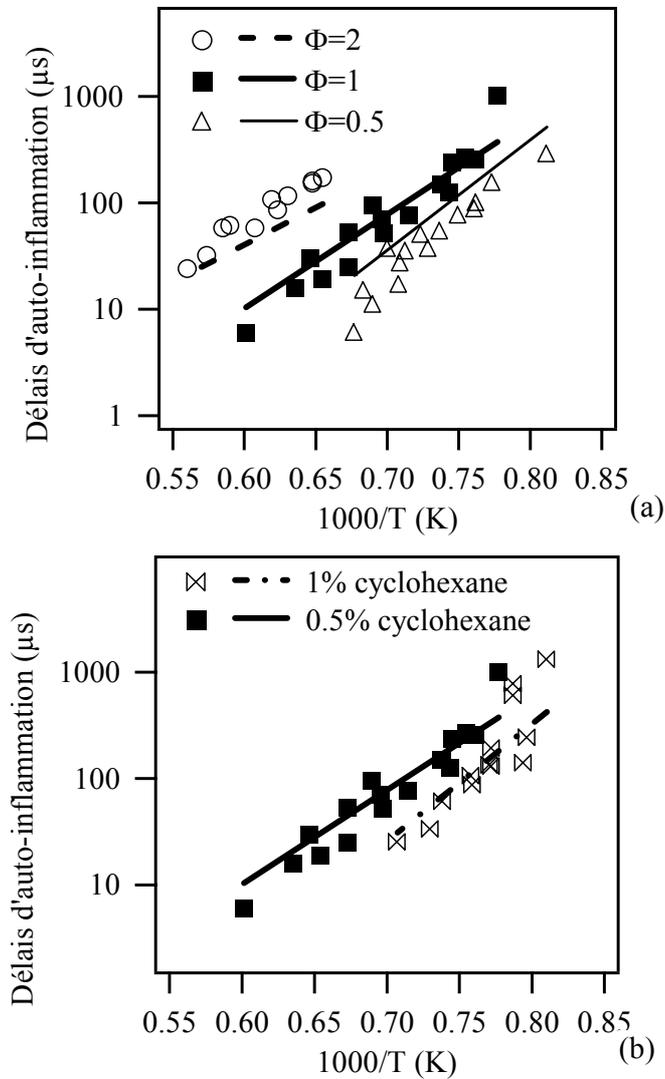


Figure V-3 : Délais d'auto-inflammation du cyclohexane en tube à onde de choc pour (a) des richesses de 0,5, 1 et 2 et une concentration en hydrocarbure de 0,5% et (b) une richesse de 1 et des concentrations en hydrocarbure de 1 % et 0,5 %.

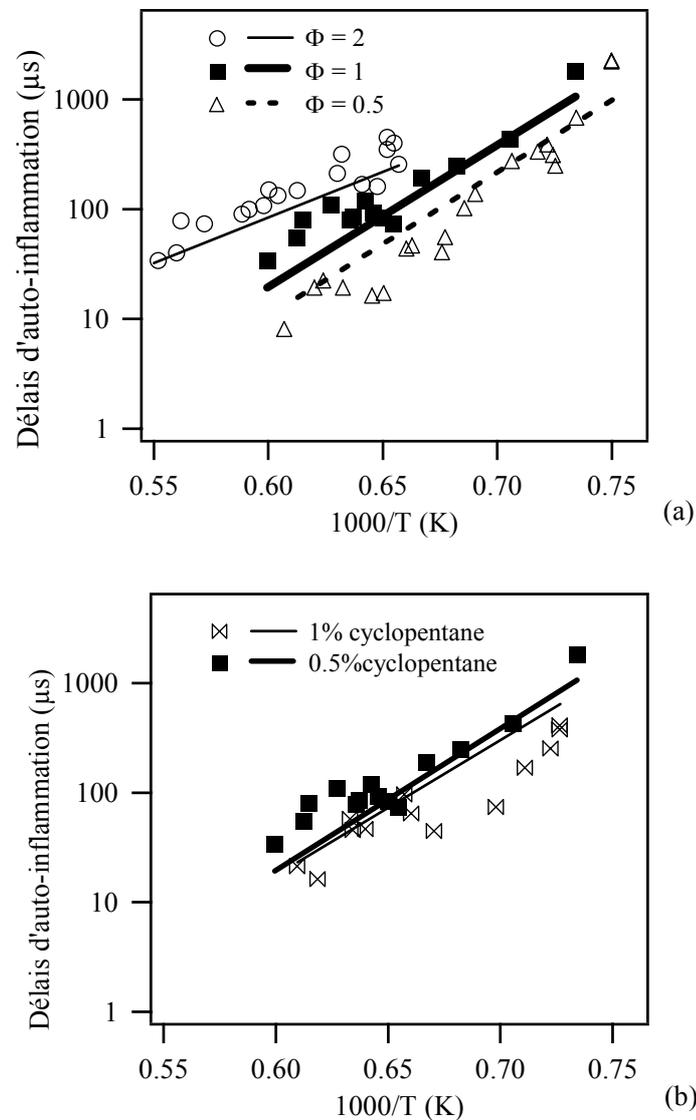


Figure V-4 : Délais d'auto-inflammation du cyclopentane en tube à onde de choc pour (a) des richesses de 0,5, 1 et 2 et une concentration en hydrocarbure de 0,5% et (b) une richesse de 1 et des concentrations en hydrocarbure de 1 % et 0,5 %.

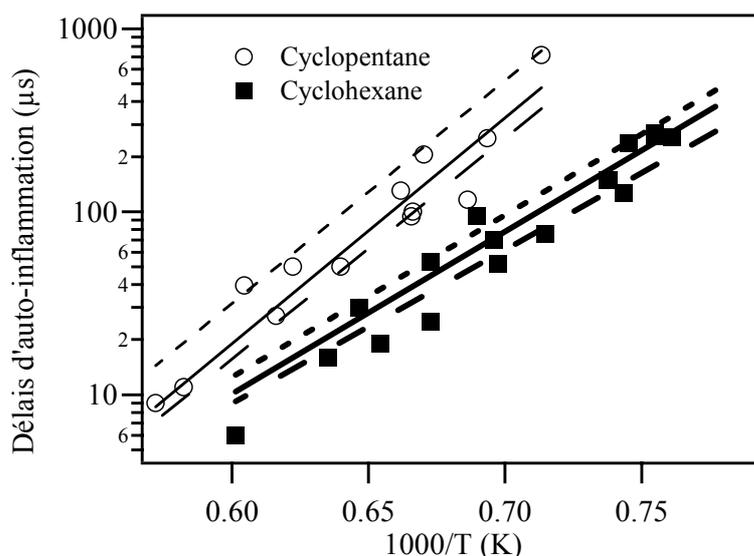


Figure V-5 : Comparaison entre les délais d'auto-inflammation du cyclopentane et du cyclohexane pour 0,5% d'hydrocarbure et 4,5% d'oxygène (correspondant à une richesse de 1 pour le cyclohexane). Les traits pleins correspondent aux simulations avec les mécanismes complets, les traits pointillés petits aux simulations avec des mécanismes où les réactions d'amorçage proposées par Tsang (1978a, 1978b) ont été retirées, et les traits pointillés les plus grands à des mécanismes dans lesquels la constante de vitesse des métathèses par des atomes $H\bullet$ a été divisée par 5.

2.1.2. Analyses des résultats

2.1.2.1. Analyses de flux

La figure V-6 représente les analyses de flux menées dans les cas du cyclohexane et du cyclopentane pour une richesse de 1, une température de 1360 K, une pression de 7,5 bar et une conversion du réactif de 50 %.

Ces cyclanes réagissent principalement par arrachage d'un atome d'hydrogène par les radicaux $H\bullet$ et $\bullet OH$ pour former les radicaux cycloalkyles correspondant, tandis qu'une petite quantité de 1-alcènes est formée par les étapes d'amorçage. Le comportement des radicaux cycloalkyles diffère ensuite selon la taille du cycle. Les radicaux cyclopentyles donnent en majorité les radicaux 1-pentèn-5-yles, alors que les radicaux cyclohexyles mènent en proportions similaires à des radicaux 1-hexèn-6-yles et au cyclohexène et à des radicaux $H\bullet$. Comme nous l'avons déjà signalé dans le cas du mécanisme d'oxydation du 1-pentène à haute température, les radicaux $H\bullet$ sont impliqués dans la réaction de branchement avec l'oxygène donnant des atomes d'oxygène et des radicaux hydroxyles. Leur formation permet ainsi une multiplication du nombre de radicaux dans le milieu réactionnel et explique par conséquent pourquoi le cyclohexane est plus réactif que le cyclopentane. Comme le montre le tableau V-1, cette différence de réactivité ne provient pas de la différence des constantes de vitesse des décompositions directes par bêta-scission, mais de l'équilibre thermodynamique. Du fait de la comparaison entre les enthalpies de réactions présentées dans le tableau V-1, la bêta-scission

impliquant la rupture d'une liaison C-H s'approche plus facilement de l'équilibre thermochimique dans le cas du cyclohexane que dans celui du cyclopentane.

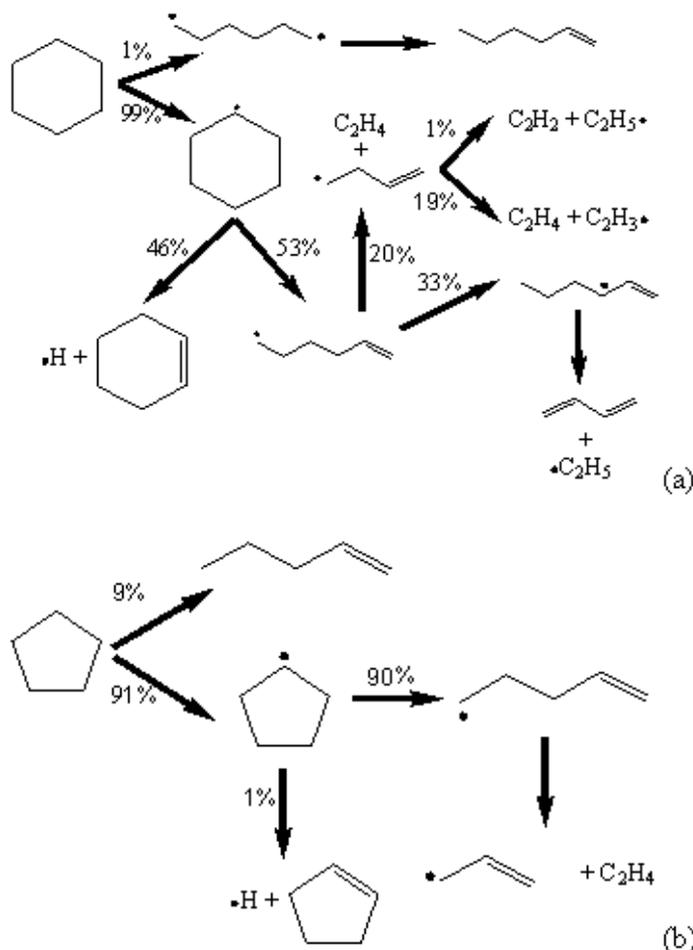


Figure V-6 : Analyses de flux à $\phi = 1$, 1360 K et 7,5 bar pour une conversion de 50% en réactif pour des mélanges contenant (a) 0,5% de cyclohexane et (b) 0,5% de cyclopentane.

Les cyclanes réagissent principalement par arrachage d'un atome d'hydrogène par les radicaux $\text{H}\cdot$ et $\text{OH}\cdot$ pour former les radicaux cycloalkyles correspondant, tandis qu'une petite quantité de 1-alcènes est formée par les étapes d'amorçage. Le comportement des radicaux cycloalkyles diffère ensuite selon la taille du cycle. Les radicaux cyclopentyles donnent en majorité les radicaux 1-pentèn-5-yles, alors que les radicaux cyclohexyles mènent en proportions similaires à des radicaux 1-hexèn-6-yles et au cyclohexène et à des radicaux $\text{H}\cdot$. Comme nous l'avons déjà signalé dans le cas du mécanisme d'oxydation du 1-pentène à haute température, les radicaux $\text{H}\cdot$ sont impliqués dans la réaction de branchement avec l'oxygène donnant des atomes d'oxygène et des radicaux hydroxyles. Leur formation permet ainsi une multiplication du nombre de radicaux dans le milieu réactionnel et explique par conséquent pourquoi le cyclohexane est plus réactif que le cyclopentane. Comme le montre le tableau V-1, cette différence de réactivité ne provient pas de la différence des constantes de vitesse des décompositions directes par bêta-scission, mais de l'équilibre thermodynamique. Du fait de la

comparaison entre les enthalpies de réactions présentées dans le tableau V-1, la bêta-scission impliquant la rupture d'une liaison C-H s'approche plus facilement de l'équilibre thermochimique dans le cas du cyclopentane que dans celui du cyclohexane.

Comme on le remarque sur la figure V-6a, les radicaux 1-hexèn-6-yles sont consommés par bêta-scission pour donner l'éthylène et des radicaux 1-butèn-4-yles et par isomérisation pour donner des radicaux 1-hexèn-3-yles. Les radicaux 1-butèn-4-yles forment l'éthylène et des radicaux vinyliques ou, après isomérisation, l'acétylène et des radicaux éthyliques. Les radicaux 1-hexèn-3-yles stabilisés par résonance se décomposent pour former le 1,3-butadiène et des radicaux éthyliques. La figure V-6b montre que les radicaux 1-pentèn-5-yles se décomposent quant à eux rapidement pour former l'éthylène et des radicaux allyliques qui à leur tour donnent du propène et de l'acroléine.

2.1.2.2. Analyse de sensibilité du schéma d'amorçage proposé par Tsang

La figure V-5 présente une analyse de sensibilité portant sur les étapes d'amorçage proposées par Tsang (1978a, 1978b) et montre que ces réactions ont un léger effet promoteur à la fois dans le cas du cyclopentane et dans celui du cyclohexane. Cet effet est dû aux amorçages unimoléculaires des 1-alcènes pour donner des radicaux éthyliques (pour le 1-pentène) ou propyles (pour le 1-hexène) et des radicaux allyliques stabilisés par résonance ($E_a = 71$ kcal/mol). Ces réactions sont plus faciles que les amorçages des cyclanes par rupture d'une liaison C-H ($E_a = 99,5$ kcal/mol). L'effet promoteur est plus marqué dans le cas du cyclopentane car les radicaux éthyliques peuvent facilement conduire à la formation de radicaux $H\bullet$ impliqués dans la réaction de branchement $H\bullet + O_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet O\bullet$.

La figure V-5 montre également l'effet inhibiteur important des métathèses avec les radicaux $H\bullet$, consommant des atomes d'hydrogène pour produire des radicaux moins réactifs et entrant par conséquent en concurrence avec la réaction de branchement $H\bullet + O_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet O\bullet$. Cet effet inhibiteur est légèrement plus marqué dans le cas du cyclohexane, car un nombre plus important d'atomes d'hydrogène sont issus de la décomposition par bêta-scission des radicaux cyclohexyles qu'à partir des radicaux cyclopentyles.

2.2. Machine à compression rapide

2.2.1. Résultats des simulations

Lemaire *et al.* (2001) ont étudié l'oxydation et l'auto-inflammation du cyclohexane en machine à compression rapide pour des températures entre 600 et 900 K et des pressions entre 7 et 14 bar. L'évolution des concentrations en certains produits intermédiaires à 6 atomes de carbone a également été mesurée. La figure V-7 présente la comparaison entre les délais

d'auto-inflammation et de flamme froide mesurés et simulés pour une richesse de 1 et des pressions initiales de 350 à 600 Torr.

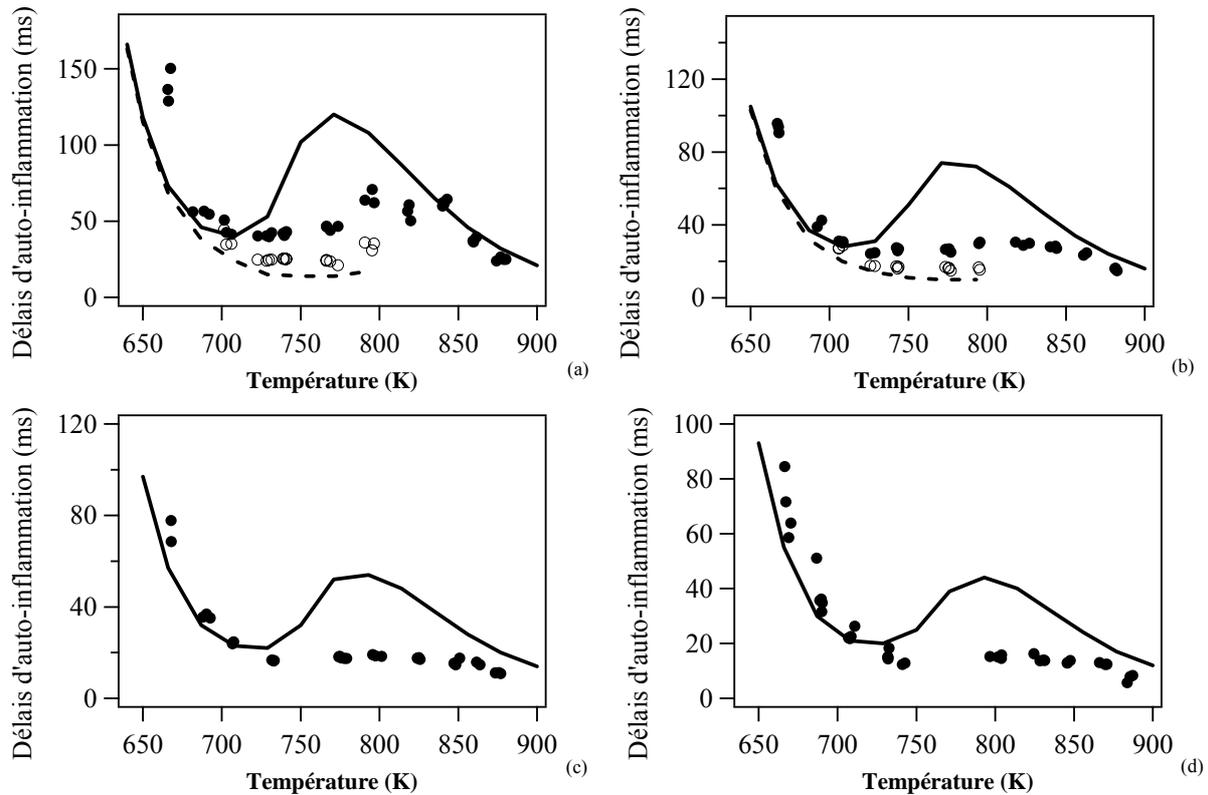


Figure V-7 : Délais d'auto-inflammation et de flamme froide du cyclohexane en fonction de la température en machine à compression rapide pour une richesse de 1 et des pressions après compression de (a) 7,2 à 9,2 bar (pression initiale de 350 Torr), (b) 9 à 12,3 bar (pression initiale de 450 Torr), (c) 11,1 à 14,7 bar (pression initiale de 550 Torr) et (d) de 12,2 à 16,6 bar (pression initiale de 600 Torr) (Lemaire et al., 2001).

Ces résultats montrent que notre modèle de l'oxydation du cyclohexane permet de reproduire de façon satisfaisante l'évolution des délais avec la température, notamment les délais de flamme froide. Toutefois, la zone du coefficient négatif de température reste trop marquée. Ce désaccord peut s'expliquer par une prise en compte imprécise des phénomènes physiques ayant lieu dans la machine à compression rapide, mais aussi par le fait que le mécanisme secondaire du cyclohexène utilisé n'est qu'un mécanisme de haute température.

La figure V-8 présente la comparaison entre la conversion du cyclohexane ainsi que les sélectivités de certains produits intermédiaires en C₆ de son oxydation mesurés par Lemaire *et al.* (2001) et nos simulations.

La sélectivité $S_i(t)$, en pourcentage molaire pour une espèce i , à un temps t , est définie comme suit :

$$S_i(t) = 100 \times n_i(t) / (n_r(t_0) - n_r(t))$$

avec :

- $n_i(t)$: nombre de mole de l'espèce i au temps de séjour t ,
- $n_r(t_0)$: nombre de mole du réactif à l'instant initial t_0 ,
- $n_r(t)$: nombre de mole du réactif au temps de séjour t .

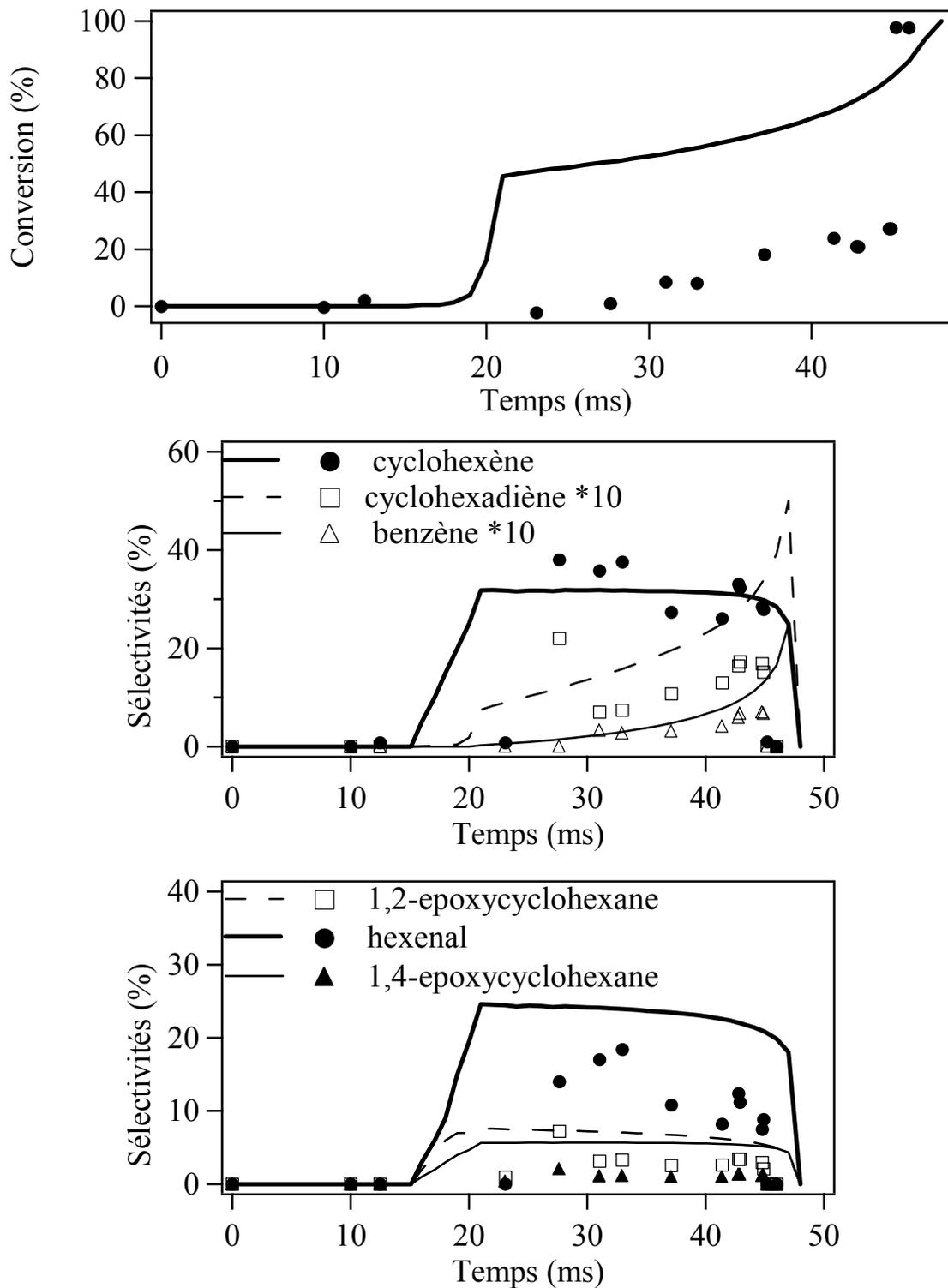


Figure V-8 : Conversion du cyclohexane et sélectivités des produits majeurs de la réaction en fonction du temps en machine à compression dans les conditions de la figure V-7a à 722 K. Les traits représentent les résultats de nos simulations et les points ou les points avec les traits représentent les mesures expérimentales (Lemaire et al., 2001).

On observe que la conversion du cyclohexane est surestimée par notre modèle. Toutefois, la comparaison des sélectivités des principaux produits d'oxydation reste intéressante. La figure V-8 montre que les sélectivités du cyclohexène, du cyclohexadiène, du

benzène et de l'hexenal sont prédites de façon satisfaisante., et que les ordres de grandeur relatifs des sélectivités des deux époxycyclohexanes sont respectés.

2.2.2. *Analyses des résultats*

2.2.2.1. *Analyses de flux*

La figure V-9 représente les analyses de flux menées dans les cas du cyclohexane en machine à compression rapide à 650 K et 750 K dans les conditions de la figure V-7a pour une conversion du réactif de 20 % (correspondant à des températures du mélange de respectivement de 694 et 790 K).

La principale voie de consommation du cyclohexane est la réaction de métathèse avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ pour former le radical cyclohexyle. Celui-ci va alors réagir soit par oxydation pour former du cyclohexène (19 % à 650 K, 37 % à 750 K), soit par addition sur l'oxygène pour former le radical peroxy-cyclohexyle. A 750 K commence à apparaître la voie de bêta-scission du radical cyclohexyle (très présente dans le schéma de haute température) pour former le radical hexén-1-yle (3 % de la consommation du radical cyclohexyle à 750 K). Lorsque la température augmente et passe de 650 K à 750 K, l'équilibre d'addition sur l'oxygène se déplace et la voie d'addition sur l'oxygène des radicaux cyclohexyles passe de 81 % à 60 % du flux total.

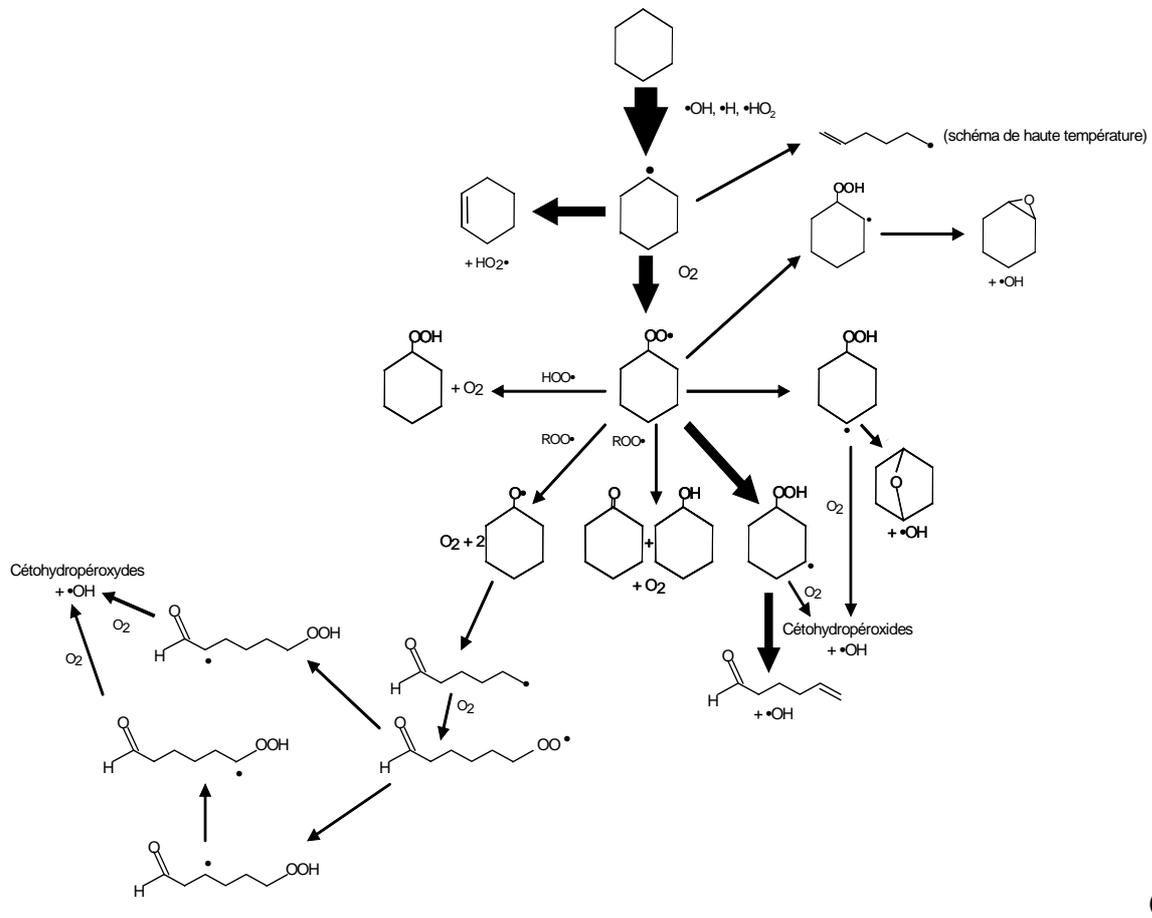
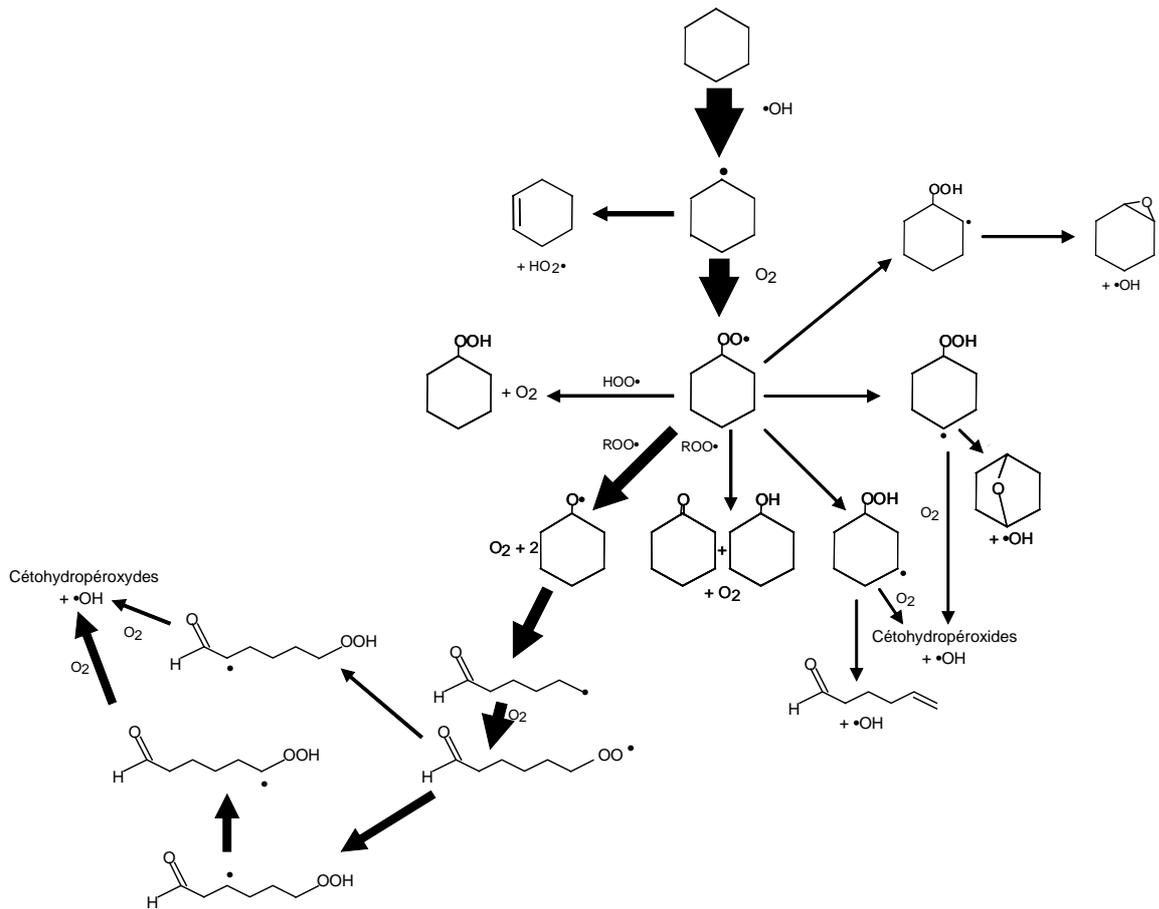
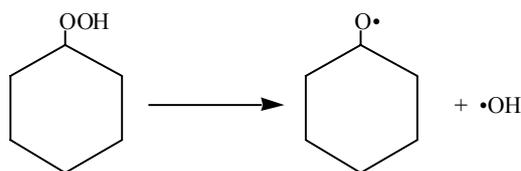


Figure V-9 : Analyses de flux du cyclohexane en machine à compression rapide dans les conditions de la figure V-7a pour une conversion de 20% (a) à 650 K et (b) 750 K. La largeur des flèches est proportionnelle au flux de la voie réactionnelle considérée.

Réactions des radicaux peroxy-cyclohexyles : Le devenir des radicaux peroxy-cyclohexyles varie avec la température. A 650 K, les radicaux peroxy-cyclohexyles vont réagir majoritairement par recombinaison avec eux-mêmes. La réaction entre deux radicaux peroxy-cyclohexyles conduit directement à la formation de deux radicaux cyclohexyloxy et d'oxygène. Cette réaction, non élémentaire, n'est alors pas à proprement parler une réaction de terminaison mais une réaction de propagation. Elle représente 45 % du flux total à 650 K, mais seulement 1 % à 750 K. A 650 K, la réaction donnant R=O et R-OH représente elle aussi près de 10 % du flux total.

Les radicaux cyclohexyloxy sont issus de la combinaison entre deux radicaux peroxy-cyclohexyles précédente mais également de la réaction secondaire de décomposition des hydroperoxy-cyclohexanes :



Ils réagissent alors dans le mécanisme primaire. Dans les conditions expérimentales considérées ici, ils vont réagir totalement par bêta-scission et ouverture du cycle puis par addition sur l'oxygène et ensuite par isomérisation. Les radicaux ainsi formés réagissent par une deuxième addition sur l'oxygène pour former un agent de branchement dégénéré. Ces réactions, voie majoritaire à 650 K, sont importantes en terme de réactivité car elles conduisent à la formation d'agents de branchement dégénérés, et vont donc permettre d'augmenter la réactivité à basse température.

A 750 K, les réactions d'isomérisation représentent les principales voies de consommation des radicaux peroxy-cyclohexyles. Ils vont majoritairement former les radicaux 3-hydroperoxy-cyclohexyles (50 % du flux total de consommation des radicaux peroxy-cyclohexyles) qui vont principalement se décomposer en 5-hexenal et en radicaux •OH. L'isomérisation des radicaux peroxy-cyclohexyles en radicaux 4-hydroperoxy-cyclohexyles représente 12,7 % du flux total de consommation des radicaux peroxy-cyclohexyles. Les radicaux formés vont réagir en majorité par décomposition en 3-époxy-cyclohexane (98 % du flux de radicaux 4-hydroperoxy-cyclohexyles) par rapport à l'addition sur l'oxygène quasiment négligeable. L'isomérisation en radicaux 2-hydroperoxy-cyclohexyles représente quant à elle moins de 10 % de la consommation des radicaux peroxy-cyclohexyles. Cette isomérisation aboutit également en majorité à une décomposition en 1,2-époxy-cyclohexane. Ces réactions ne produisant que très peu d'agents de branchement dégénérés à 750 K vont expliquer la présence d'une zone de coefficient négatif de température dans laquelle la réactivité globale se trouve diminuée.

2.2.2.2. Analyse de sensibilité

La figure V-10 présente une analyse de sensibilité du mécanisme du cyclohexane à basse température en machine à compression rapide pour une pression initiale de 350 Torr (figure V-7a). Dans le cadre de cette analyse, nous avons divisé par 10 les constantes de vitesse de chaque type de réaction et l'effet de cette modification sur le délai d'auto-inflammation a été étudié. On observe que les réactions du mécanisme primaire ayant l'effet promoteur le plus important sont, comme dans le cas des alcanes, les additions sur l'oxygène (réactions les plus sensibles), les métathèses et la décomposition des hydroperoxydes à basse température (agents de branchement). Toutefois, de façon plus surprenante comparé aux phénomènes observés pour les alcanes, les isomérisations ont un effet inhibiteur à partir de 700 K. Ceci peut s'expliquer par le fait que les isomérisations conduisent à ces températures principalement à des réactions de décomposition en éthers cycliques, réactions globalement inhibitrices, comme observé sur l'analyse de flux à 750 K de la figure V-9b. Les autres réactions primaires présentant un effet inhibiteur important sont les réactions entrant directement en compétition avec les additions sur l'oxygène, c'est-à-dire les oxydations et les bêta-scissions des radicaux alkyles, ainsi que la formation des éthers.

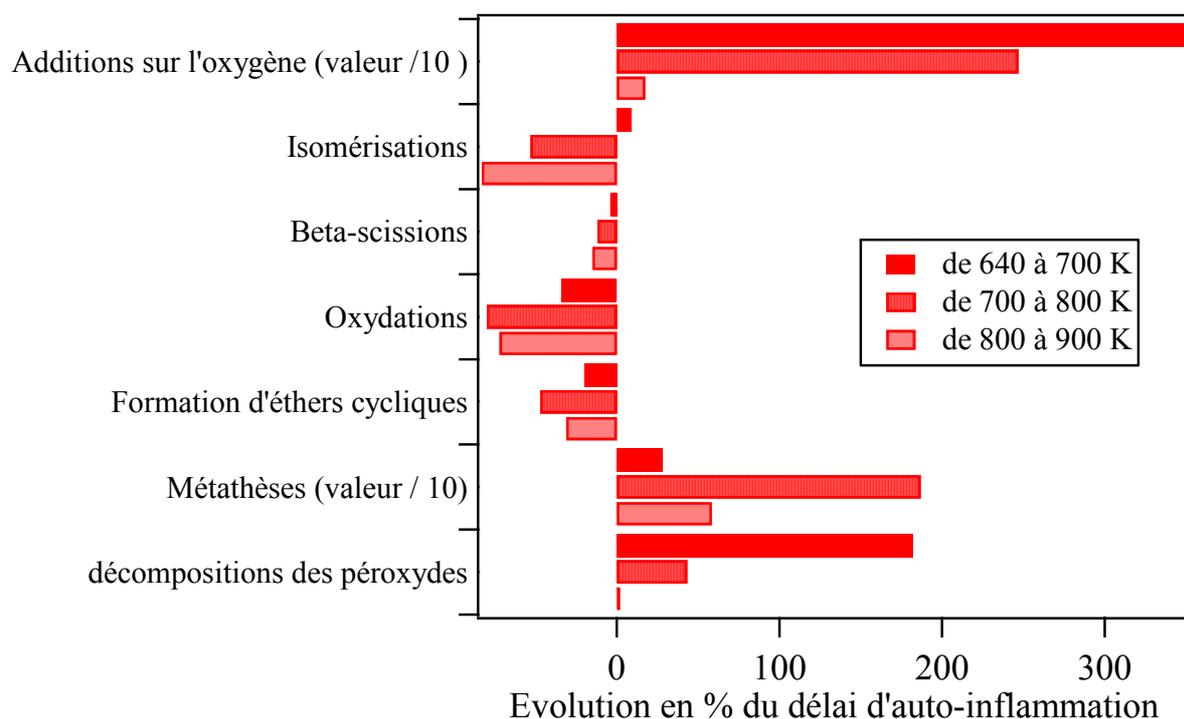


Figure V-10 : Analyse de sensibilité pour le cyclohexane dans les conditions de la figure V-7a : les constantes de vitesse de chaque réaction générique considérée ont été divisées par 10. Seules les réactions ayant pour effet un changement du délai d'auto-inflammation de plus de 5 % sont représentées. Pour des raisons pratiques, les changements en % des délais d'auto-inflammation entraînés par les réactions les plus sensibles ont été divisés par un facteur 10.

La figure V-11 présente en outre une analyse de sensibilité de la réaction de métathèse du cyclohexane par le radical peroxy cyclohexyle dont nous avons multiplié la constante de vitesse par 5. On constate que cette multiplication par 5 permet de simuler de façon plus acceptable la zone du coefficient négatif de température, mais la réactivité à basse température et les délais de flamme froide se trouvent fortement dégradés.

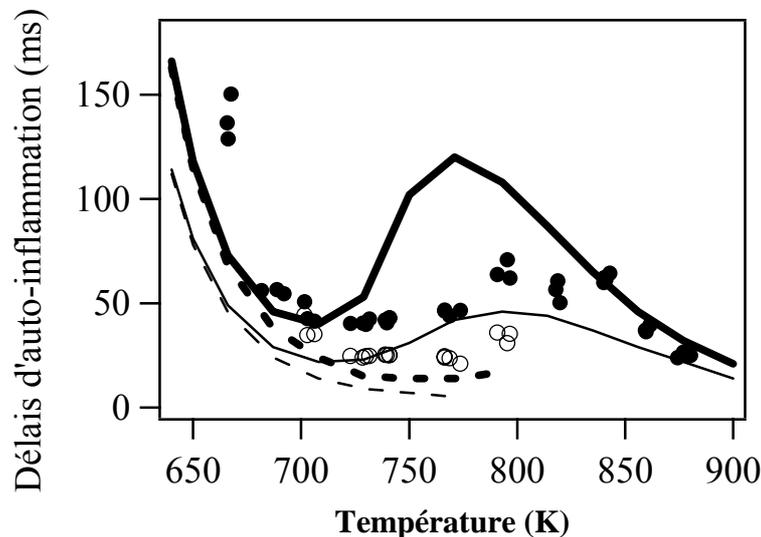


Figure V-11 : Analyse de sensibilité de la réaction de métathèse du cyclohexane par les radicaux peroxy cyclohexyles dont la constante de vitesse a été multipliée par 5 (traits fins) pour des pressions après compression de 7,2 à 9,2 bar (pression initiale de 350 Torr) (Lemaire et al., 2001).

2.3. Réacteur parfaitement agité

Nos simulations ont porté sur les profils de concentration de différents produits intermédiaires de l'oxydation du cyclohexane en réacteur parfaitement agité.

2.3.1. Résultats des simulations

Voisin *et al.* (1998) ont étudié expérimentalement l'oxydation du cyclohexane en réacteur agité par jets gazeux entre 750 et 1050 K, pour une pression de 10 bar, un temps de séjour de 0,5 s, un taux de dilution dans l'azote de 98 % et trois richesses (ϕ) différentes ; 0,5 ; 1 et 1,5. Les figures V-12 à V-14 représentent les comparaisons entre les profils de concentration expérimentaux et mesurés, respectivement pour les trois richesses précédentes.

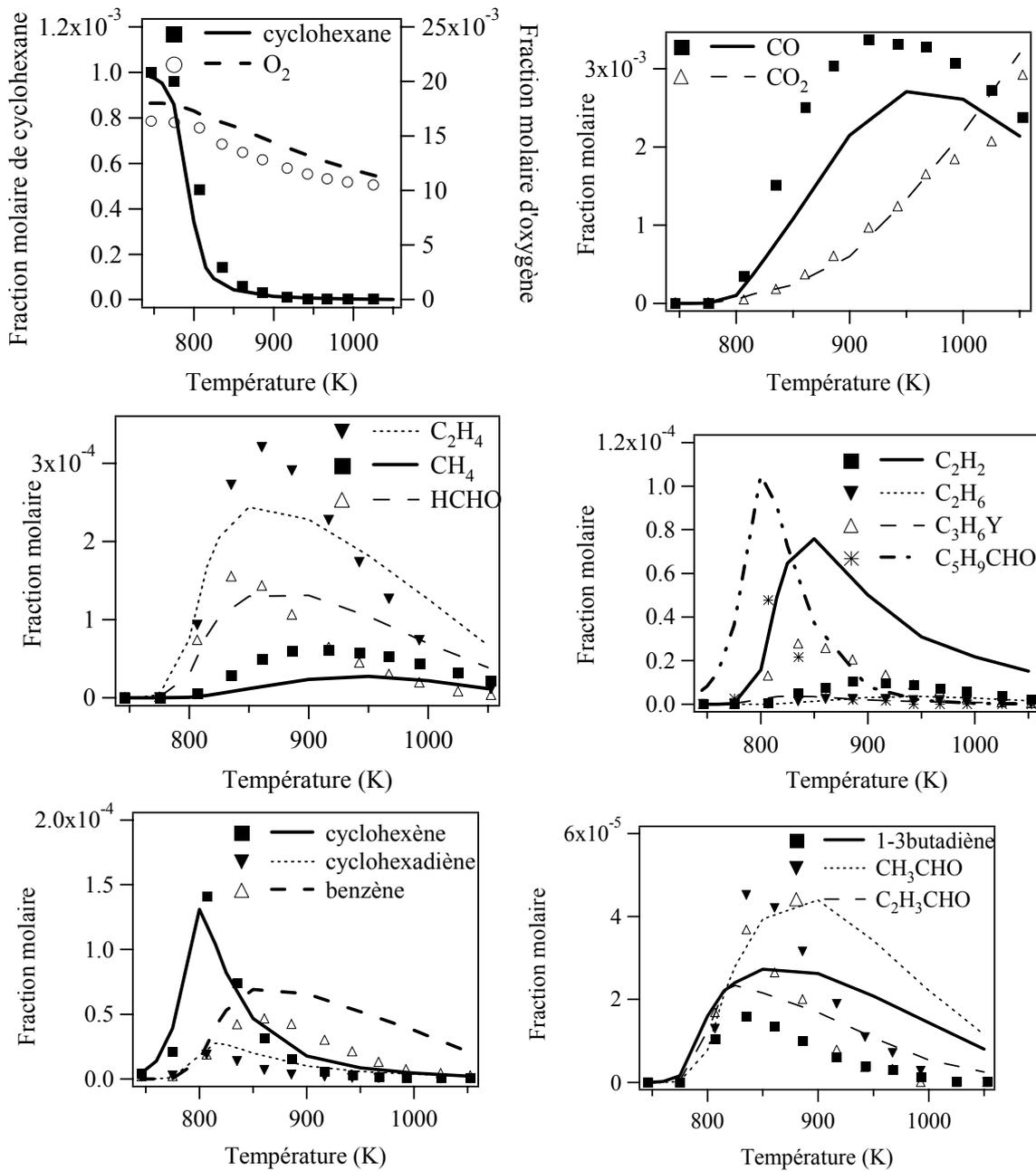


Figure V-12 : Profils de fraction molaire de certaines espèces de l'oxydation du cyclohexane en fonction de la température en réacteur parfaitement agité à une pression de 10 bar, une richesse de 0,5 et un temps de séjour de 0,5 s (Voisin et al., 1998).

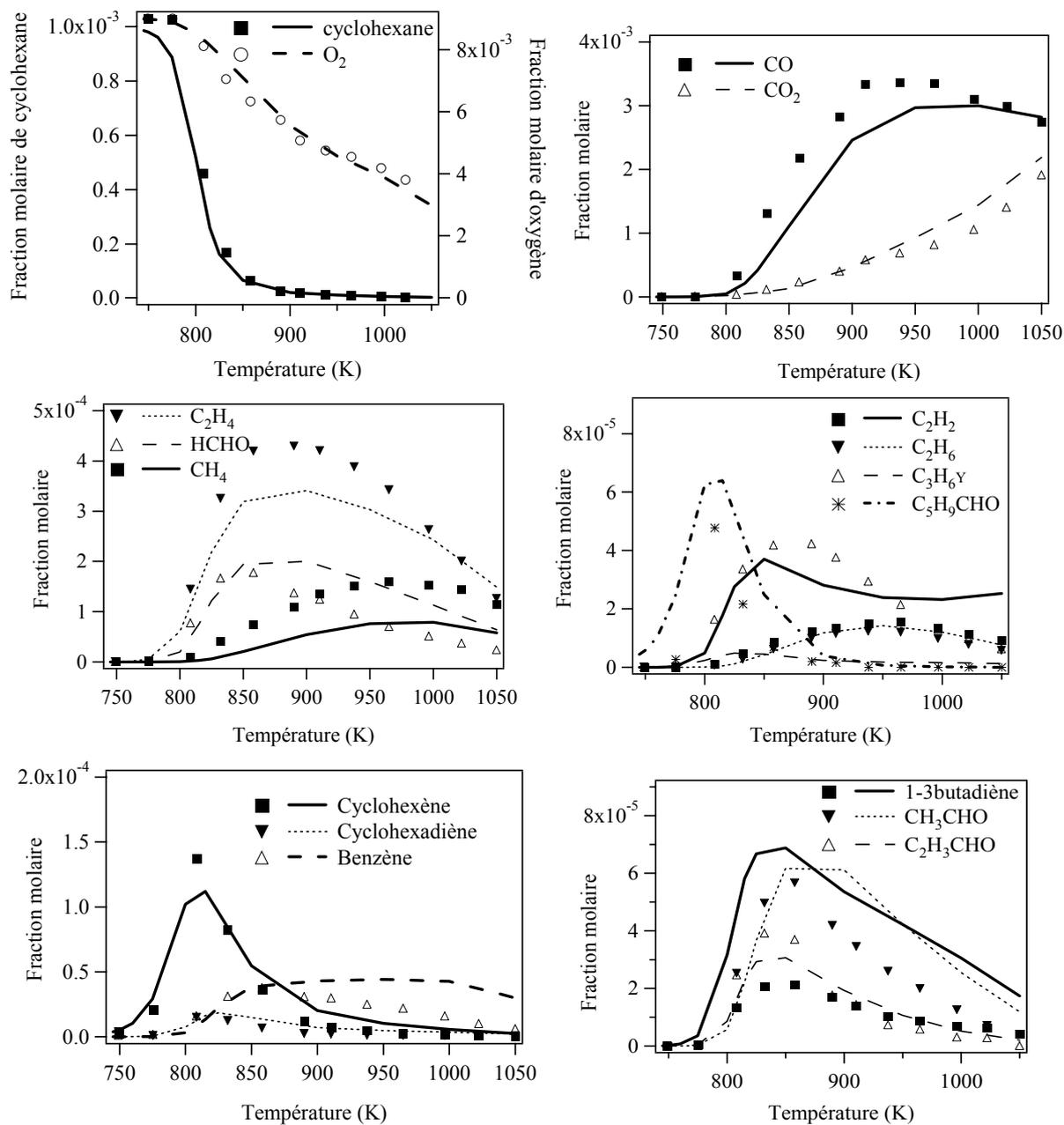


Figure V-13 : Profils de fraction molaire de certaines espèces de l'oxydation du cyclohexane en fonction de la température en réacteur parfaitement agité à une pression de 10 bar, une richesse de 1 et un temps de séjour de 0,5 s (Voisin et al., 1998).

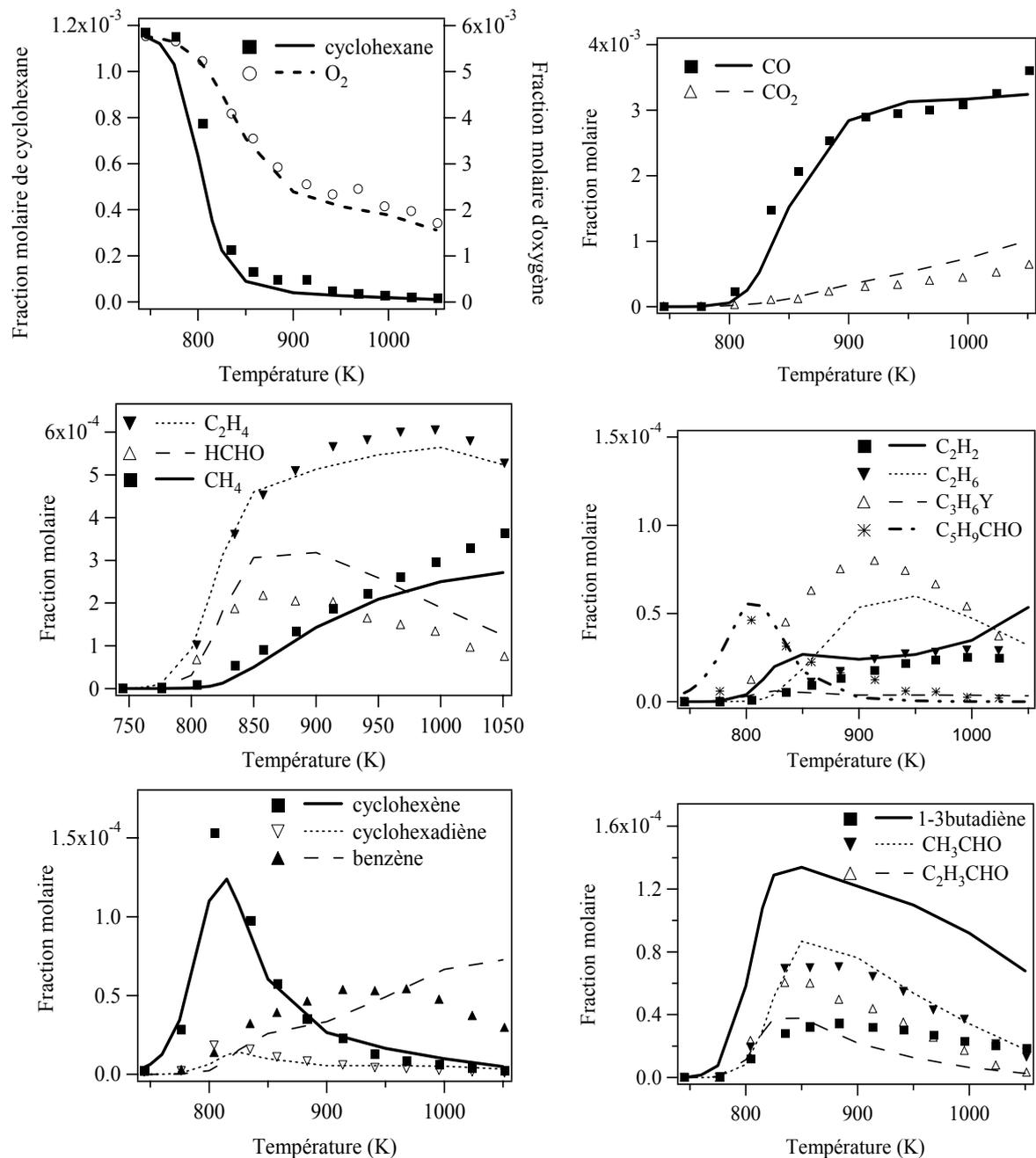


Figure V-14 : Profils de fraction molaire de certaines espèces de l'oxydation du cyclohexane en fonction de la température en réacteur parfaitement agité à une pression de 10 bar, une richesse de 1,5 et un temps de séjour de 0,5 s (Voisin et al., 1998).

Notre modèle permet de reproduire de façon très satisfaisante la consommation du cyclohexane et de l'oxygène ainsi que la formation des produits primaires majeurs, le cyclohexène et l'hexenal. Notons que ces produits n'ont pas été modélisés par Granata *et al.* (2003) sauf à $\phi = 0,5$ où la formation de l'hexenal fut surestimée d'un facteur proche de 2. La formation de cyclohexadiène et de benzène, qui sont des produits secondaires dérivant du cyclohexène, est également simulée de façon satisfaisante. La formation de l'éthylène qui est le produit primaire principal dérivant de l'ouverture des radicaux cyclohexyles est bien reproduite par notre modèle. Le profil de 1,3-butadiène, produit également issu de l'ouverture

des radicaux cyclohexyles, est surestimé par nos calculs. L'accord concernant les aldéhydes légers (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine) et les oxydes de carbone est globalement acceptable et dans la plupart des cas correct à un facteur inférieur à 1,5 près.

2.3.2. Analyses des résultats

2.3.2.1. Analyses de flux

La figure V-15 représente une analyse de flux menée dans le cas du cyclohexane en réacteur parfaitement agité à 900 K dans les conditions de la figure V-13 (richesse de 1), pour une conversion du réactif de 20 %.

Le cyclohexane est tout d'abord consommé par les réactions de métathèse avec les radicaux $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$ et $\text{HO}_2\bullet$ pour former le radical cyclohexyle. Celui-ci réagit alors, soit par oxydation pour former du cyclohexène, soit par addition sur l'oxygène ce qui conduit à la formation des radicaux peroxy-cyclohexyles ou encore par bêta-scission pour former le radical hex-1-én-6-yle.

Réactions des radicaux peroxy-cyclohexyles : Les principales voies de consommation des radicaux peroxy-cyclohexyles sont les réactions d'isomérisation en radicaux 2-hydroperoxy-cyclohexyles (quantité inférieure à 17 % du flux total de consommation des radicaux peroxy-cyclohexyles), 3-hydroperoxy-cyclohexyles (68 % du flux total de consommation des radicaux peroxy-cyclohexyles) et 4-hydroperoxy-cyclohexyles (10 % du flux total de consommation des radicaux peroxy-cyclohexyles). Les radicaux 2-hydroperoxy-cyclohexyles, 3-hydroperoxy-cyclohexyles, et 4-hydroperoxy-cyclohexyles se décomposent respectivement en 1,2-époxy-cyclohexane, en 5-hexéanal, en 1,3-époxy-cyclohexane et en radicaux $\bullet\text{OH}$. L'addition des radicaux hydroperoxy-cyclohexyles sur l'oxygène est négligeable à 900 K.

Réactions des radicaux hex-1-én-6-yles : Les radicaux hex-1-én-6-yles, après isomérisation en radicaux hex-1-én-3-yles réagissent principalement par rupture d'une liaison C—C pour former du 1,3-butadiène et des radicaux éthyles, mais également par oxydation pour former du 1,3-hexadiène et des radicaux $\text{HO}_2\bullet$.

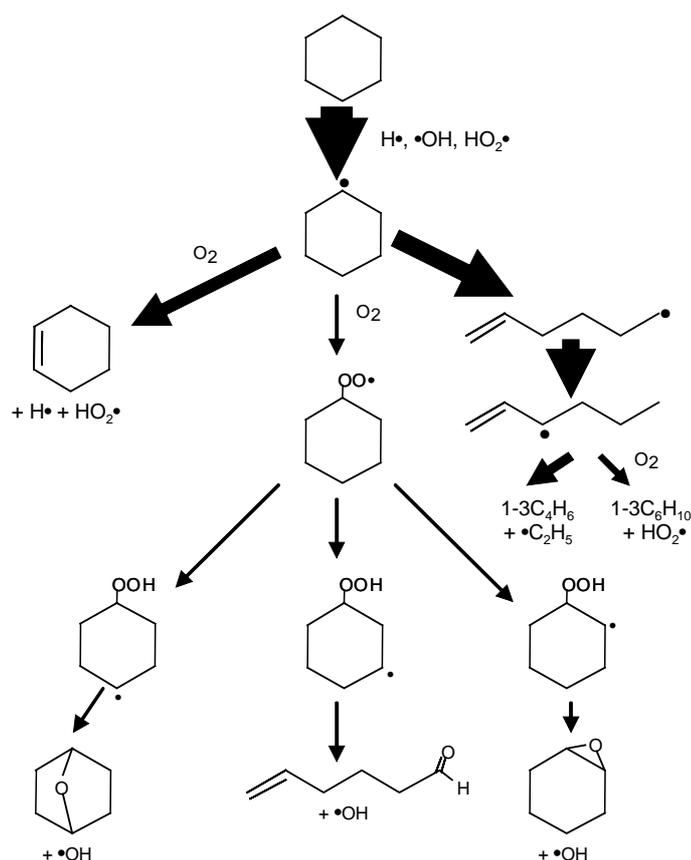


Figure V-15 : Analyse de flux du cyclohexane en réacteur parfaitement agité dans les conditions de la figure V-13, à une température de 900 K pour une conversion de 20%.

Formation du formaldéhyde : La voie réactionnelle principale de formation du formaldéhyde est la réaction d'oxydation des radicaux vinyles (32 %). La décomposition de radicaux $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ en formaldéhyde et radicaux $\cdot\text{H}$ représente 23 % du flux total de formation du formaldéhyde.

Formation de CO et CO₂ : Le monoxyde de carbone est essentiellement formé par oxydation du radical $\cdot\text{CHO}$ (51 %). Celui-ci est issu de l'oxydation du radical vinyle (70 %) mais également des réactions de métathèses des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$ sur le formaldéhyde (13 %). Le monoxyde de carbone est consommé par réactions avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$ pour former du CO_2 . Cependant ces voies réactionnelles ne contribuent pas significativement à la formation de CO_2 qui provient essentiellement des réactions secondaires du 5-hexénal.

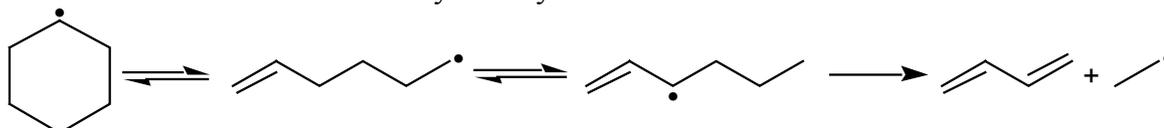
Formation du méthane : Il est formé par réactions de métathèse des radicaux $\cdot\text{CH}_3$ sur le réactif et les principaux produits primaires tels que le cyclohexène ou le 5-hexénal.

Formation des hydrocarbures en C₂ : L'éthylène, qui est le principal produit hydrocarboné en C₂, est principalement formé par oxydation des radicaux éthyles (plus de 75 % de la formation de l'éthylène). Les voies minoritaires sont les réactions secondaires de décomposition des produits primaires. La voie principale de formation d'acétylène est

l'oxydation des radicaux vinyles (62 %). L'éthane est quant à lui issu des réactions de métathèses avec les radicaux éthyles mais également des réactions de la base C₀-C₂.

Formation du propène : La principale voie de formation du propène est une réaction de bêta-scission d'un radical hydroperoxyhexyle.

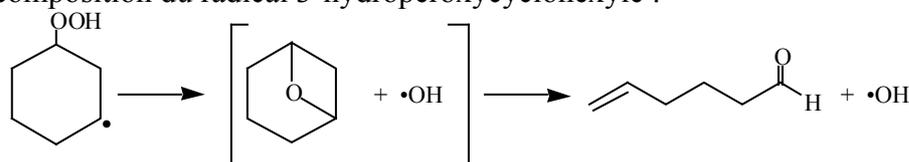
Formation du 1,3-butadiène : La principale voie de formation du 1,3-butadiène (plus de 95 %) est la réaction de bêta-scission des radicaux stabilisés hex-1-én-3-yles issus de la réaction de bêta-scission des radicaux cyclohexyles suivie d'une réaction d'isomérisation :



Or les figures V-12, V-13 et V-14 montrent que le modèle surestime systématiquement la formation du 1,3-butadiène au-delà de 800 K. Le problème viendrait donc d'une mauvaise réactivité des radicaux hexényles.

Réactions du cyclohexène, du cyclohexadiène et formation du benzène : La voie réactionnelle essentielle de formation du cyclohexène est la réaction d'oxydation des radicaux cyclohexyles. Le cyclohexène va alors réagir par métathèse des atomes d'hydrogène allylique, notamment avec les radicaux $\bullet\text{OH}$, pour former le radical cyclohexényle, stabilisé par résonance. Celui-ci va s'oxyder pour former du 1,3-cyclohexadiène. Le 1,3-cyclohexadiène réagit lui aussi par métathèse des atomes d'hydrogène allyliques (42 %), mais également par amorçage bimoléculaire avec l'oxygène (47 %) pour former le radical cyclohexadiényle qui va à son tour s'oxyder pour finalement former du benzène. Le benzène est essentiellement consommé par métathèses.

Réactions des aldéhydes : Les trois principaux aldéhydes formés, mis à part le formaldéhyde, sont l'acétaldéhyde, l'acroléine et le 5-hexenal. L'acétaldéhyde est issu de l'addition des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur le 1,3-butadiène (44 %) et de l'oxydation des radicaux éthyles en acétaldéhyde et radicaux $\bullet\text{OH}$. Le fait que la formation d'acétaldéhyde soit surestimée au-delà de 900 K est lié à la surestimation du 1,3-butadiène à haute température, là où les réactions de bêta-scission sont favorisées. L'acroléine est issue principalement de la réaction de la base entre $\text{HO}_2\bullet$ et du radical allyle stabilisé par résonance (77 %). L'addition des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur le 1,3-butadiène est également une voie de formation d'acroléine. La surestimation de la formation de 1,3-butadiène pourrait par conséquent à nouveau expliquer le fait que le modèle surestime la formation d'acroléine. Enfin, le 5-hexenal est issu de la réaction de décomposition du radical 3-hydroperoxycyclohexyle :



Cette analyse des voies réactionnelles de formation des principaux produits d'oxydation du cyclohexane montre que la formation de la plupart de ces produits est conditionnée par une bonne réactivité des radicaux cyclohexyles. En effet, la formation du cyclohexène, du cyclohexadiène et du benzène va dépendre de l'oxydation des radicaux cyclohexyles. La formation de 1,3-butadiène et de l'acroléine va dépendre de la réactivité des radicaux hexényles obtenus par ouverture du cycle, ainsi que la formation de la plupart des autres produits des réactions de consommation du 5-hexénal, issu de l'isomérisation des radicaux peroxy-cyclohexyles suivie de la décomposition des radicaux 3-hydroperoxy-cyclohexyles. Le fait que le modèle cinétique d'oxydation du cyclohexane généré à l'aide du logiciel EXGAS permette d'obtenir des profils de consommation des réactifs et de répartition des produits relative en accord avec les résultats expérimentaux montre que les réactions et paramètres cinétiques génériques définis dans le cadre de l'oxydation des cyclanes sont globalement corrects.

2.3.2.2. Analyse de sensibilité

La figure V-16 présente une analyse de sensibilité du mécanisme du cyclohexane en réacteur parfaitement agité pour une richesse de 1 (figure V-13). Dans le cadre de cette analyse, nous avons divisé par 10 les constantes de vitesse de chaque type de réaction et l'effet de cette modification sur la quantité de réactif en sortie du réacteur a été étudié.

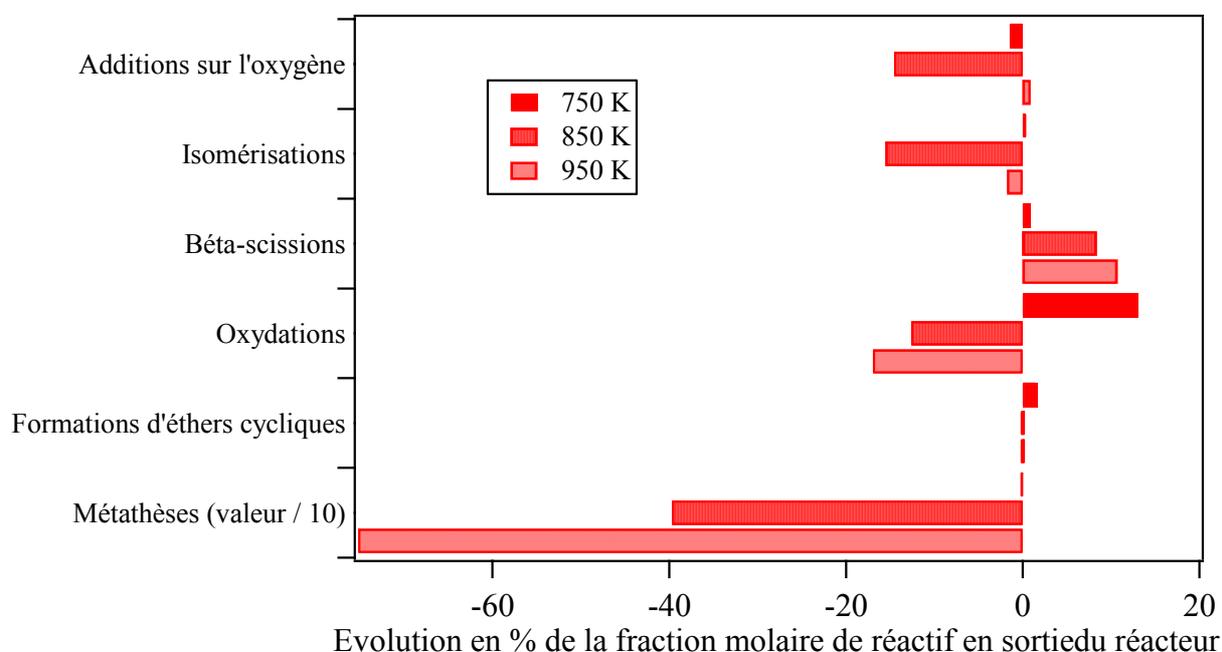


Figure V-16 : Analyse de sensibilité pour le cyclohexane en réacteur parfaitement agité dans les conditions de la figure V-13 : les constantes de vitesse de chaque réaction générique considérée ont été divisées par 10. Pour des raisons pratiques, les changements en % de la consommation de cyclohexane entraînés par les réactions de métathèse ont été divisés par un facteur 10.

En réacteur parfaitement agité, les réactions du mécanisme primaire ayant l'effet promoteur le plus important à haute température sont les métathèses. A plus basse température, les additions sur l'oxygène et les isomérisations ont un effet promoteur qui diminue quand la température augmente. L'effet promoteur le plus important des réactions d'additions sur l'oxygène correspond aux températures où le cyclohexane est consommé sur la figure V-13 (entre 800 et 900 K). Les bêta-scissions et, à un degré moindre, la formation des éthers cycliques ont un effet inhibiteur sur la totalité du domaine de température.

3. Conclusion de l'étude de l'auto-inflammation des cyclanes

Nous avons présenté ici des modèles cinétiques détaillés de l'oxydation des cyclanes capables de reproduire nos mesures expérimentales en tube à onde de choc ainsi que des travaux en machine à compression rapide et en réacteur parfaitement agité issus de la littérature. Nous avons pu ainsi vérifier non seulement la qualité de notre modèle en comparant les réactivités globales des systèmes mais aussi en suivant en machine à compression rapide et en réacteur parfaitement agité les profils de certains produits intermédiaires de l'oxydation du cyclohexane.

A basse température, nous avons mené des analyses de flux permettant d'observer les voies principales de consommation du réactif en machine à compression rapide et en réacteur parfaitement agité, et des analyses de sensibilité des constantes cinétiques de notre modèle afin de déterminer les réactions les plus sensibles sur les délais d'auto-inflammation et sur la consommation du réactif.

A haute température, nous avons en outre expliqué la réactivité plus faible du cyclopentane par rapport au cyclohexane par la différence entre les comportements des radicaux cycloalkyles correspondant : les radicaux cyclopentyles donnent principalement des radicaux 1-pentèn-5-yles, tandis que les radicaux cyclohexyles mènent en proportions égales à des radicaux 1-hexèn-6yles et au cyclohexène et à des radicaux H• dont la formation permet la propagation de la réaction à travers la réaction de branchement $H\cdot + O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot O\cdot$. Disposer de mesures expérimentales concernant l'auto-inflammation du cyclopentane en machine à compression rapide eut été intéressant afin de comparer les réactivités des deux cycles sur une plus large gamme de température.

CHAPITRE VI

PREDICTION

DE CRITERES DE SECURITE

Le but de ce travail de thèse réside dans le développement de modèles cinétiques d'oxydation d'hydrocarbures et dans leur application à la prédiction de critères de sécurité. Nous allons dans ce chapitre présenter les différentes simulations effectuées afin d'atteindre ce dernier objectif : calculs de températures d'auto-inflammation, de délais d'induction (auto-inflammation, flammes froides ou combustion lente) et de diagrammes de phénomènes d'oxydation. Les données expérimentales proviennent en partie des recherches menées par nos partenaires du projet européen SAFEKINEX. Les techniques expérimentales utilisées seront décrites brièvement.

Modéliser ces expériences ne nécessite pas seulement une description correcte des phénomènes chimiques impliqués, mais aussi des phénomènes physiques tels que les transferts de chaleur ou la mécanique des fluides, ce qui explique qu'il n'est pas toujours aisé de mener des simulations concluantes. Nous allons toutefois montrer que nos mécanismes chimiques accompagnés de modèles physiques simples permettent une description acceptable des phénomènes observés.

1. Température d'auto-inflammation du n-butane

La "Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung" (BAM) à Berlin, participant au projet SAFEKINEX, a procédé à des mesures de températures d'auto-inflammation (B.A.M. et T.U.D., 2005 ; B.A.M. *et al.*, 2006) pour différentes espèces, et notamment pour des mélanges n-butane/air pour trois richesses différentes ($\varphi = 1$, $\varphi = 0,67$, $\varphi = 3,33$) à 4 pressions différentes (1 bar, 5 bar, 10 bar et 30 bar).

1.1. Méthode expérimentale

Les conditions opératoires ont été standardisées dans le cadre du projet SAFEKINEX. On utilise un réacteur cylindrique en acier inoxydable de 0,2 dm³ équipé d'un thermocouple (NiCr/NiAl) et d'un capteur de pression. Afin d'optimiser la distribution de chaleur, le réacteur est placé au sein d'un cylindre d'aluminium couplé à un système de chauffage électrique de 1 kW. L'isolation thermique est assurée par de la laine minérale et une feuille d'aluminium. Le mélange est préparé par la méthode des pressions partielles et homogénéisé.

La température d'auto-inflammation est définie comme la température minimale du réacteur à partir de laquelle il y a auto-inflammation du mélange. Expérimentalement, les mélanges n-butane/air sont introduits dans le réacteur et la pression et la température sont mesurées en fonction du temps. Le critère définissant alors l'auto-inflammation est une augmentation de pression de 5 %. Nous reprendrons ce critère dans nos simulations.

Afin d'étudier l'influence du volume du réacteur, des expériences ont également été menées dans un réacteur similaire de 6,3 dm³ pour les richesses de 1 et de 3,33.

1.2. Résultats des simulations

Afin de mener à bien nos calculs, il a été nécessaire de prendre en compte, certes de façon grossière, les phénomènes de transfert thermique dans le réacteur, à travers l'introduction de pertes thermiques à la paroi telles que présentées en annexe III. Nous avons considéré une valeur du coefficient d'échange thermique $h = 19 \text{ W/m}^2\text{K}$, réaliste comparée à la valeur proposée par Pekalski (2004). L'influence du choix de ce coefficient de transfert a été étudiée à travers une deuxième série de simulation pour $h = 1100 \text{ W/m}^2\text{K}$.

La figure VI-1 présente la comparaison entre les mesures expérimentales et nos simulations pour le réacteur de $0,2 \text{ dm}^3$. La figure VI-2 compare les résultats obtenus dans ce même réacteur et dans le réacteur de $6,3 \text{ dm}^3$ pour des compositions similaires.

On constate sur la figure VI-1 que les simulations reproduisent bien la diminution des températures d'auto-inflammation avec la pression. Toutefois, pour une valeur de coefficient d'échange thermique conforme à celle proposée par Pekalski (2004), nos calculs sous-estiment les températures d'auto-inflammation de 50 K en moyenne, ce qui reste malgré tout relativement correct. Afin d'améliorer nos prédictions, il est nécessaire d'augmenter ce coefficient de façon démesurée et irréaliste, comme en témoigne les résultats des simulations pour $h = 1100 \text{ W/m}^2\text{K}$. La figure VI-2 confirme ces conclusions pour un réacteur de taille plus importante.

En somme, l'analyse de ces résultats montre la difficulté à prédire de façon précise les températures d'auto-inflammation. Toutefois, nos modèles représentent correctement l'effet de la pression et du volume du réacteur sur les températures d'auto-inflammation. Ce critère de sécurité est en effet mesuré dans un réacteur où les phénomènes physiques, notamment la convection, ont une grande importance, contrairement au tube à onde de choc et à la machine à compression rapide où nous avons pu valider nos modèles. Nous avons essayé de prendre en compte les phénomènes d'échange de chaleur à travers l'introduction de pertes thermiques à la paroi, sans que ce paramètre ne puisse à lui seul permettre de décrire le comportement du réacteur et les mesures expérimentales de façon satisfaisante. Ainsi, le calcul du nombre de Biot (Bi) permettant d'exprimer le rapport entre les pertes thermiques à la paroi et la conduction au sein du réacteur donne :

$$Bi = \frac{hr}{\lambda} \text{ avec :}$$

- $h = 19 \text{ W/m}^2\text{K}$ tel que présenté ci-dessus.
- r le rayon du réacteur (0,05 m)
- λ est la conductivité thermique de l'air, gaz diluant ($0,024 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Soit $Bi \sim 40$, valeur confirmant l'importance de la conduction dans le système. On peut supposer que de la même façon la convection a un effet non négligeable sur la réactivité du mélange n-butane / air.

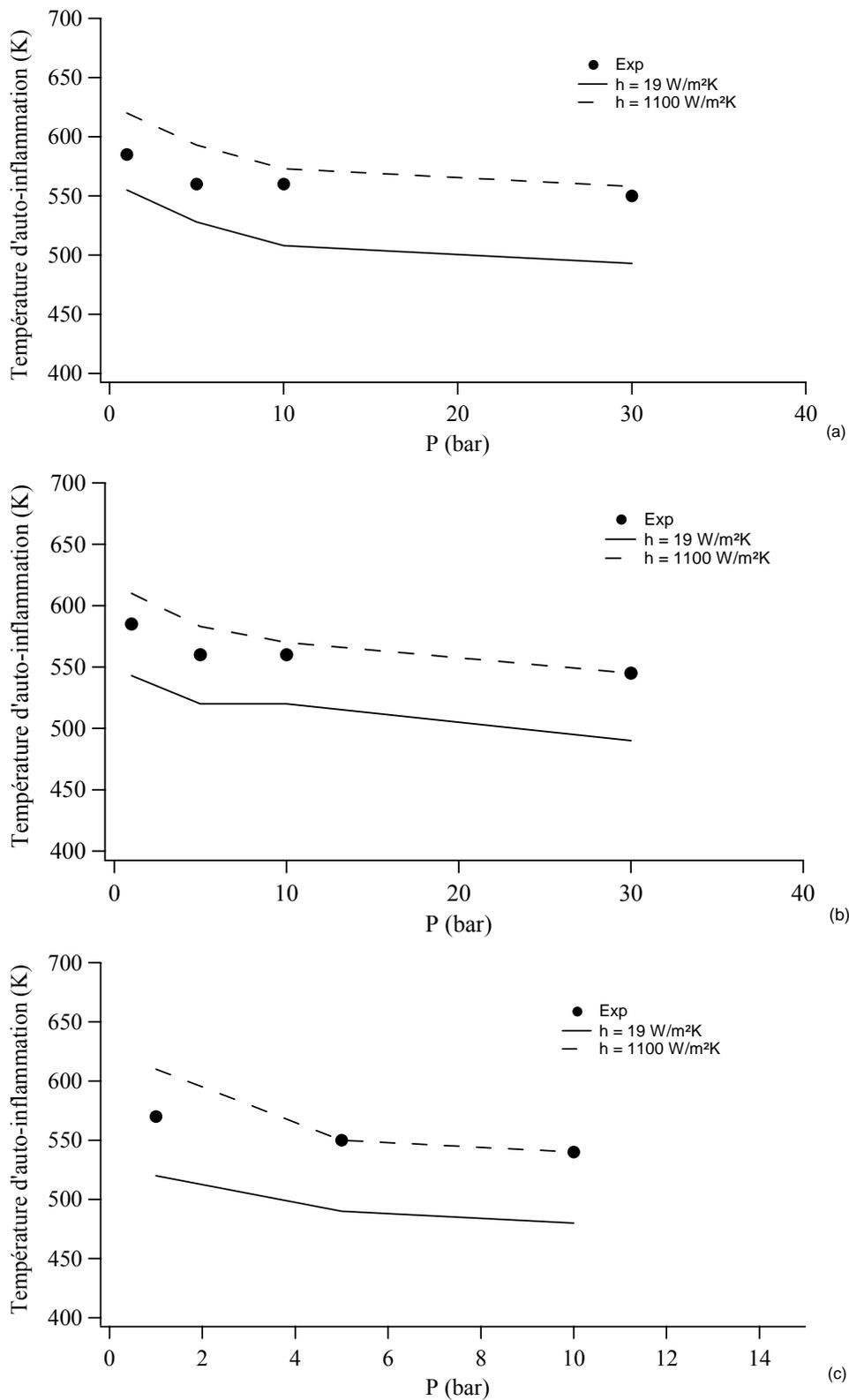


Figure VI-1 : Températures d'auto-inflammation mesurées et simulées dans un réacteur de $0,2 \text{ dm}^3$ pour deux coefficients d'échange thermique à la paroi en fonction de la pression, pour des richesses de (a) 0,67, (b) 1, et (c) 1,33 (B.A.M. et T.U.D., 2005).

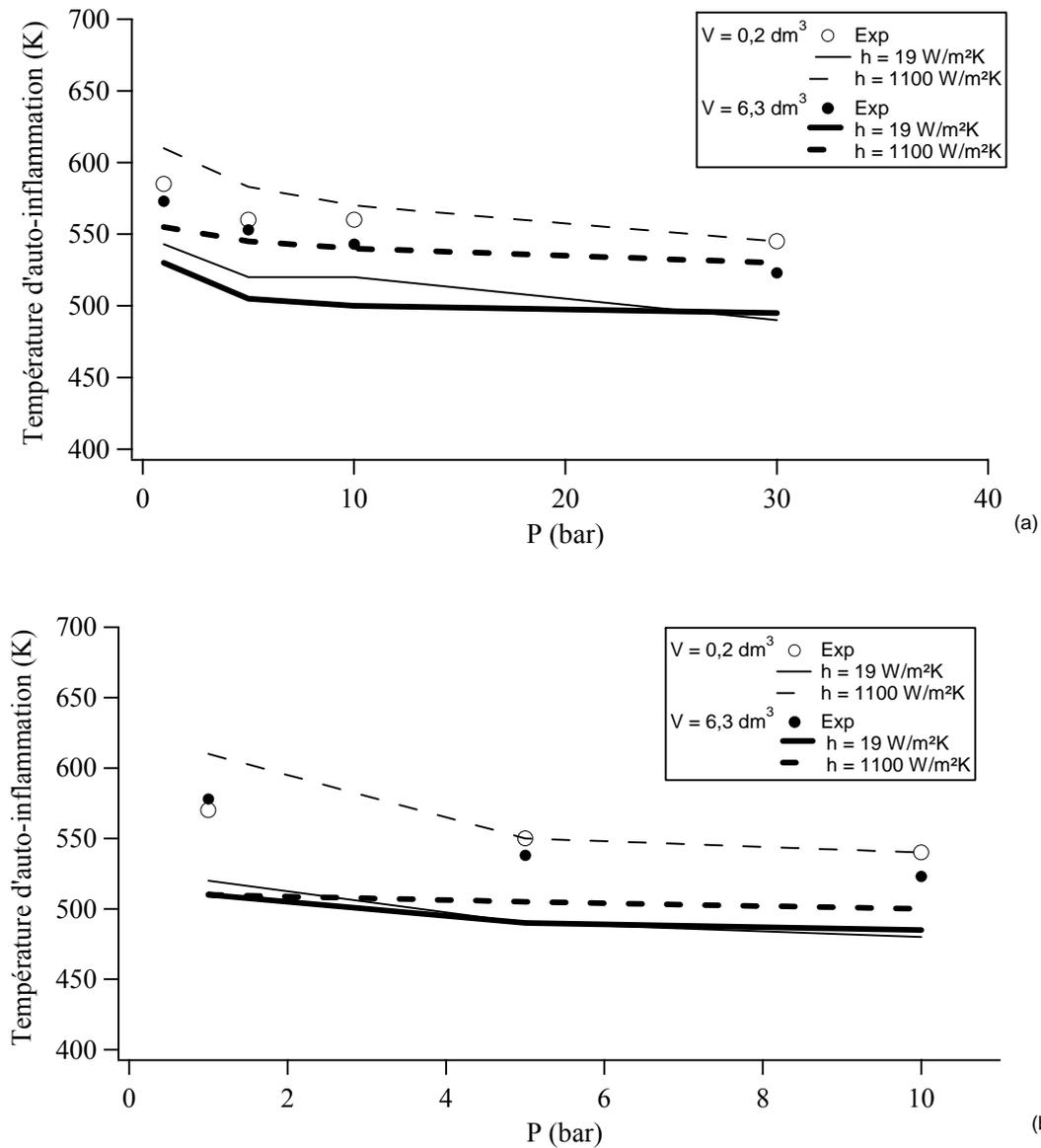


Figure VI-2 : Températures d'auto-inflammation mesurées et simulées dans deux réacteurs de $0,2 \text{ dm}^3$ (traits fins) et $6,3 \text{ dm}^3$ (traits gras) pour deux coefficients d'échange thermique à la paroi en fonction de la pression, pour des richesses de (a) 1 et (b) 1,33 (B.A.M. et T.U.D., 2005 ; B.A.M. et al., 2006).

2. Délais d'induction du n-butane

Nos partenaires au sein du projet SAFEKINEX de la Technische Universiteit Delft (TUD) aux Pays-Bas ont mesuré les délais d'induction du n-butane à pression atmosphérique pour une concentration de 9,5 % dans l'air correspondant à une richesse de 3,33.

2.1. Dispositif expérimental et procédure

Ce temps d'induction est défini comme le temps s'écoulant entre le début de l'injection du mélange réactionnel dans le réacteur et l'apparition d'un phénomène d'oxydation, que ce soit une auto-inflammation, une flamme froide ou une combustion lente.

Les mesures ont été effectuées dans un réacteur en borosilicates de 500 ml, dont la conception s'est basée sur la norme ASTM E 659, à pression atmosphérique en suivant la température en fonction du temps à l'aide de quatre thermocouples (Pekalski, 2004). Le système est ouvert pour permettre l'injection des gaz, puis un bouchon de quartz est mis en place afin d'éviter l'échappement de gaz chauds pendant la combustion lente du système. Toutefois, une explosion peut entraîner un échappement des gaz.

Le point d'apparition d'un phénomène chimique est calculé à partir de la courbe de température par une méthode tangentielle au point où l'augmentation de température est maximale. On estime qu'il y a auto-inflammation lorsqu'un pic de température de 200 K ou un pic de pression de deux fois la valeur initiale est observé.

2.2. Résultats des simulations

La comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats de nos calculs en supposant le réacteur adiabatique est présentée sur la figure VI-3. On observe un accord correct avant la zone du coefficient négatif de température (entre 550 et 700 K), c'est-à-dire dans les zones où des flammes froides ou une combustion lente sont observés. A plus haute température lorsqu'une auto-inflammation a lieu, le modèle sous-estime grandement les délais d'induction, même lorsque nous décidons de prendre en compte des pertes thermiques à la paroi comme présenté en annexe III. Les auto-inflammations étant fortement exothermiques, ce désaccord s'explique par une mauvaise représentation des phénomènes physiques réels à l'aide de nos modèles à une dimension. En effet, les échanges de chaleur sont considérés de façon trop simpliste pour envisager une prise en compte correcte de l'évolution des flux thermiques engagés en fonction de la température et des phénomènes physiques observés.

La figure IV-4 montre l'influence de l'introduction de pertes thermiques à la paroi dans nos modèles, pour une température initiale de 550 K. On constate que cette influence est négligeable sur le temps d'induction, modifiant uniquement le régime de combustion :

flamme froide pour un pic de température inférieur à 200 K, auto-inflammation pour un pic de température supérieur à 200 K, ou combustion lente...

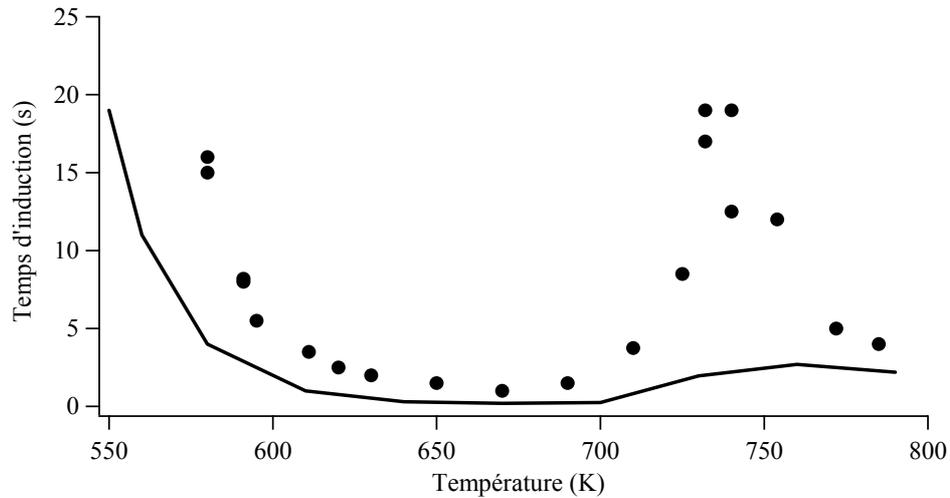


Figure VI-3 : Temps d'induction de mélanges n-butane/air pour 9,5 % d'hydrocarbure à pression atmosphérique dans un réacteur en quartz de 500 ml (Pekalski, 2004).

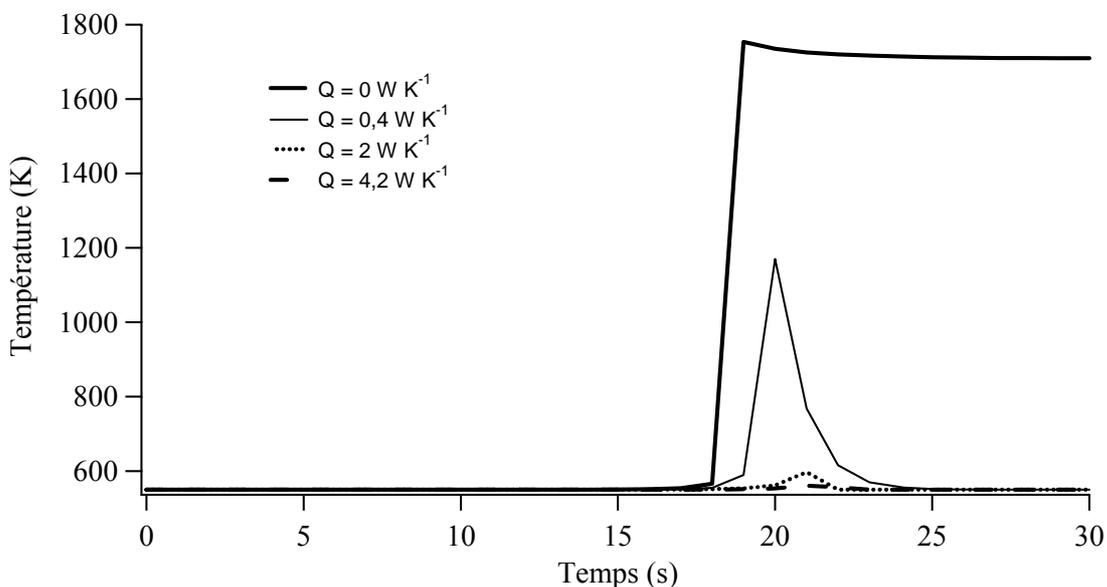


Figure VI-4 : Influence des pertes thermiques à la paroi sur l'évolution de la température du système n-butane / air en réacteur de 500 ml pour une température initiale de 550 K à pression atmosphérique.

Pekalski (2004) a mené le même type d'expérience dans des réacteurs de 100 et 200 ml, comme le montre la comparaison de la figure IV-5. On note que les temps d'induction diffèrent essentiellement dans la zone du coefficient négatif de température, ce qui semble confirmer l'importance particulière des effets physiques de volume dans cette zone, expliquant par la même nos difficultés à reproduire les mesures expérimentales avec un modèle physique simple.

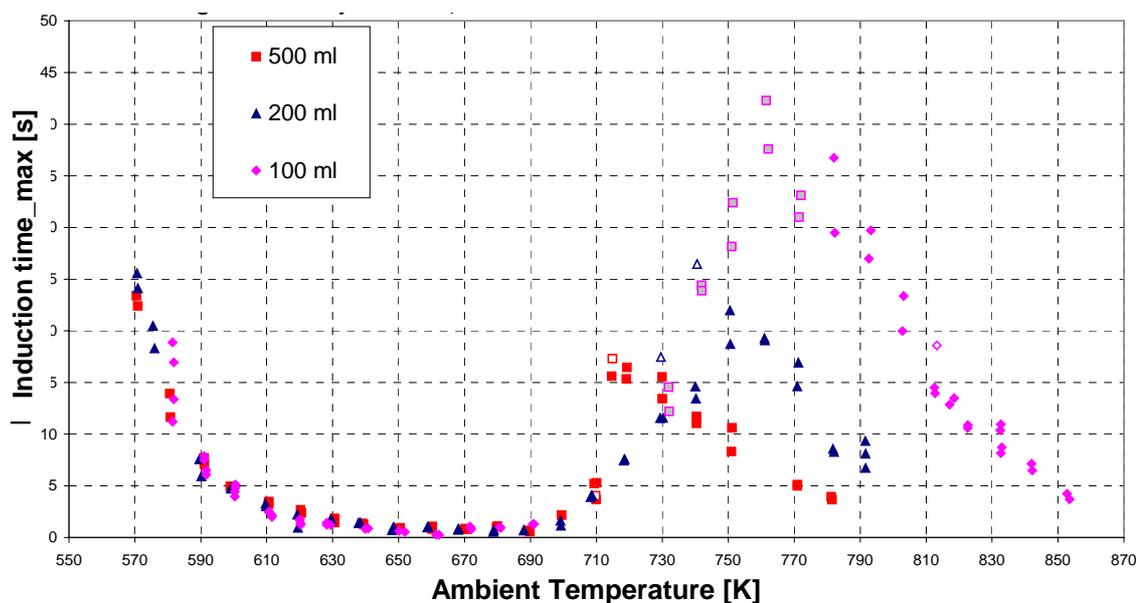


Figure VI-5 : Temps d'induction de mélanges n-butane/air pour 9,5 % d'hydrocarbure à pression atmosphérique dans des réacteurs en quartz de 100, 200 et 500 ml (Pekalski, 2004). Les points clairs représentent un phénomène d'explosion aux températures où soit une explosion soit une combustion lente ont pu être observées.

3. Diagramme des phénomènes d'oxydation du n-butane

Nous avons vu au chapitre I qu'il est intéressant de représenter le comportement d'un mélange hydrocarbure/oxydant dans un diagramme des phénomènes d'oxydation en fonction de la pression et de la température. Ainsi, on peut associer à un couple de coordonnées (P, T) le type de phénomène d'oxydation observé : auto-inflammation, auto-inflammation de n^{ième} stade, n flammes froides, combustion lente... Nos partenaires au sein du projet SAFEKINEX de l'Université de Leeds ont également effectué un travail conséquent de simulation de ces diagrammes (Griffiths, 2005).

3.1. Résultats expérimentaux

Il existe dans la littérature de nombreux travaux expérimentaux portant sur la réalisation de diagramme (P, T) des phénomènes d'oxydation (Pollard, 1977).

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux travaux de Brown *et al.* (1973) sur un mélange n-butane/oxygène 1/2. Les auteurs utilisent un réacteur sphérique en pyrex de 500 ml au sein duquel ils varient la pression et la température dans un large domaine allant de 25 à 275 Torr et de 275 à 425°C (548 à 698 K). Brown *et al.* observent ainsi jusqu'à 7 flammes froides et jusqu'à des inflammations de troisième stade.

3.2. Résultats des simulations

Le principe de la simulation d'un diagramme (P, T) des phénomènes d'oxydation est similaire à celui du protocole expérimental : nous balayons de façon détaillée un large domaine de température et de pression en caractérisant les différents phénomènes observés. L'obtention de flammes froides multiples nécessite toutefois l'introduction de pertes thermiques à la paroi, que nous avons fixés à $2,5 \text{ W.K}^{-1}$. La figure VI-6 présente les différents types de profils de température obtenus au cours de la construction du diagramme d'auto-inflammation simulé.

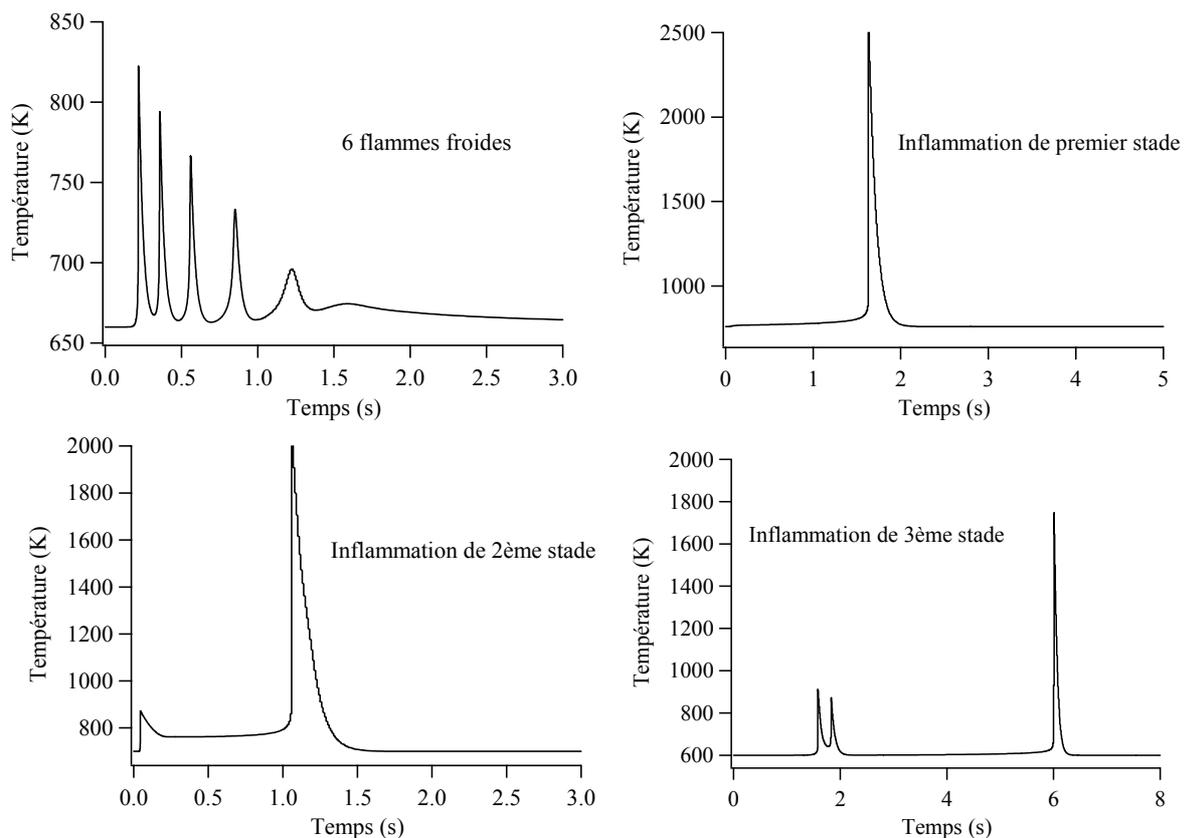


Figure VI-6 : Exemples de phénomènes observés dans le cadre de la simulation du diagramme d'auto-inflammation du mélange n-butane / oxygène 1/2 en réacteur sphérique en pyrex de 500 ml.

La figure VI-7 représente quant à elle le diagramme d'auto-inflammation simulé du mélange n-butane/oxygène 1/2 comparé au diagramme expérimental en réacteur sphérique en pyrex de 500 ml (Brown *et al.*, 1973). Si on constate un décalage d'environ 50 Torr en pression et 25°C en température, l'allure des deux diagrammes est toutefois très similaire. Aux basses pressions, le phénomène observé est une combustion lente, tandis qu'au dessus de 250 à 300 Torr, le mélange subit une auto-inflammation, majoritairement de 2^{ème} stade. Aux basses températures, la combustion est lente, tandis qu'au dessus de 420°C pour l'expérience ou 450°C pour les simulations, on a une inflammation de premier stade. Au centre du diagramme se situe la zone des flammes froides multiples. Expérimentalement, 7 flammes

froides sont observées, alors que la simulation nous permet de prédire jusqu'à 10 flammes froides. On notera à ce propos que l'observation visuelle des flammes froides est soumise à des incertitudes. Il existe également une petite zone d'inflammation de 3^{ème} stade reproduite correctement par nos calculs.

En somme, on peut estimer que malgré certains décalages en pression et en température, il est possible de reproduire à l'aide de nos modèles le diagramme d'auto-inflammation du n-butane étudié par Brown *et al.* de façon satisfaisante.

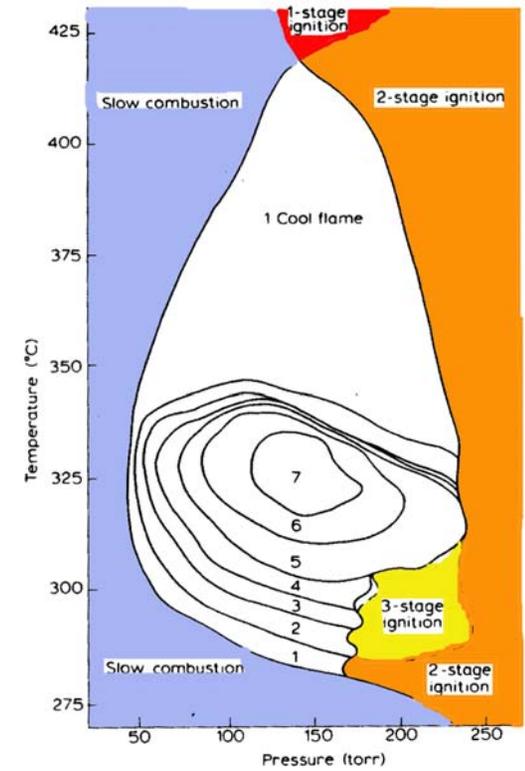
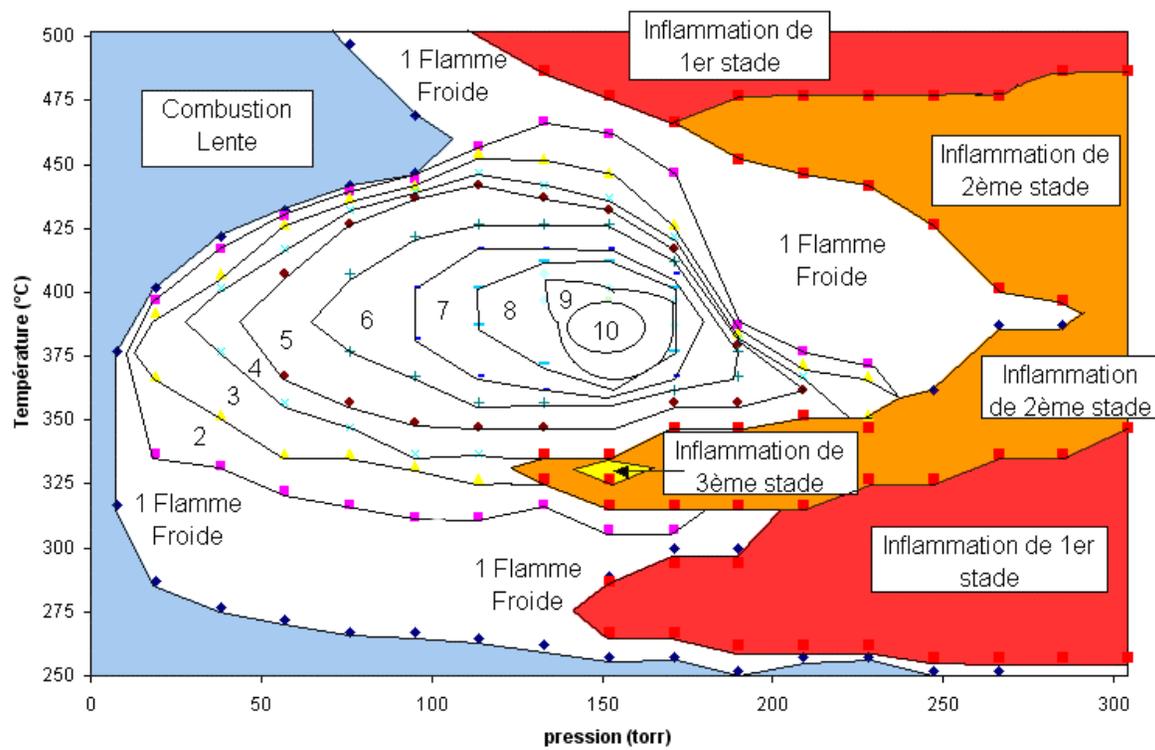


Figure VI-7 : Comparaison des diagrammes d'auto-inflammation simulé (à gauche) et expérimental (à droite) du mélange n-butane / oxygène 1/2 en réacteur sphérique en pyrex de 500 ml (Brown et al., 1973).

4. Prise en compte d'un phénomène physique important : modélisation des effets de paroi

Nous avons vu tout au long de ce chapitre que la simplicité du modèle physique employé pour prédire les divers critères de sécurité étudiés est une limitation importante à la validité de nos simulations. Parmi les phénomènes physiques jouant un rôle majeur dans le déroulement de la combustion au sein des réacteurs de mesures utilisés, on peut citer la diffusion, la convection, les pertes thermiques à la paroi... Améliorer la prise en compte de ces phénomènes dans nos modèles nécessiterait un effort considérable, étant donné la nécessité du passage d'un modèle à une dimension à un modèle bien plus complexe.

Il existe toutefois un phénomène physico-chimique particulier que nous nous sommes attachés à prendre en compte pour en étudier l'effet sur nos simulations : les effets de paroi.

4.1. Etude bibliographique

4.1.1. Mise en évidence des effets de paroi sur la combustion du n-butane

Différents auteurs ont cherché à mettre en évidence et à expliquer l'influence des parois sur la combustion des hydrocarbures. On peut par exemple citer le travail de Cherneskey et Bardwell (1960) qui ont étudié les effets de surface sur l'oxydation du n-butane.

Le diagramme pression-température que les auteurs ont obtenu pour le n-butane dans un réacteur en silice est représenté sur la figure VI-8.

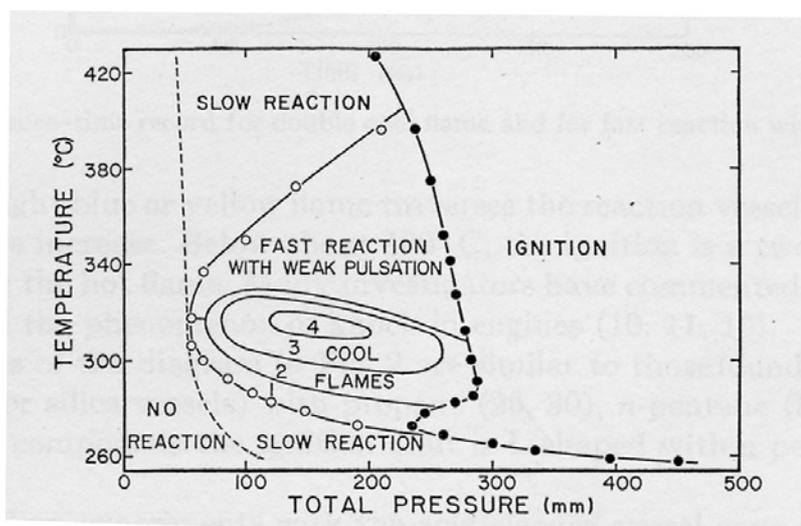


Figure VI-8 : Diagramme pression / température du mélange n-butane / oxygène (50 %) dans un réacteur en silice (Cherneskey et Bardwell, 1960).

Des expériences similaires ont été réalisées dans un réacteur en silice dont les parois ont été couvertes de NiO. Le diagramme correspondant est représenté sur la figure VI-9.

On constate que la région de non réaction est plus importante, l'allumage ayant lieu à des conditions (P, T) plus importantes (inhibition). De plus, les régions de flammes froides multiples ont disparu. Pour des parois couvertes de NiO, il y a une inhibition globale du système réactif.

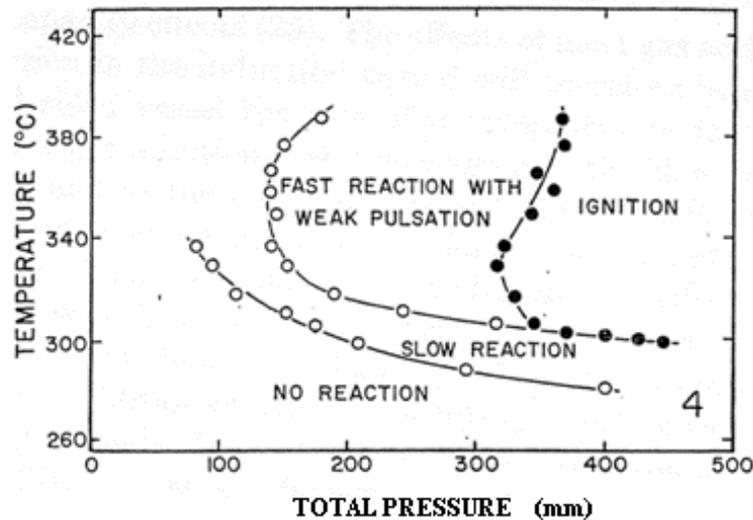


Figure VI-9 : Diagramme pression / température du mélange *n*-butane / oxygène (50 %) dans un réacteur traité à NiO (Cherneskey et Bardwell, 1960).

Un réacteur traité à PbO a également été étudié par Cherneskey et Bardwell (1960). Les résultats sont représentés sur la figure VI-10.

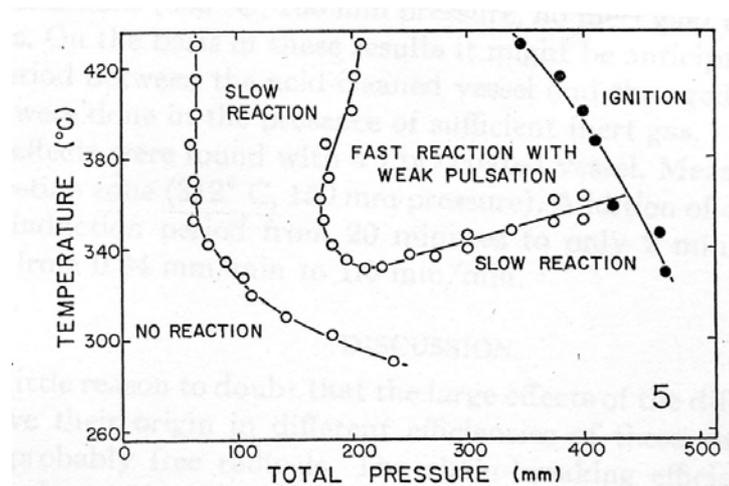


Figure VI-10 : Diagramme pression / température du mélange *n*-butane / oxygène (50 %) dans un réacteur traité à PbO (Cherneskey et Bardwell, 1960).

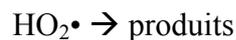
Dans ce cas, les régions de non réaction et d'oxydation lente sont plus étendues. Les limites d'inflammation sont encore plus élevées que précédemment, l'inhibition est plus importante.

Ces résultats expérimentaux confirment bien le fait qu'il existe un lien entre les phénomènes de combustion observés et la nature de la surface du réacteur utilisé.

4.1.2. Radicaux mis en jeu lors des effets de paroi

Dans le but d'introduire une réaction de destruction de radicaux à la paroi dans leur mécanisme réactionnel, Chamberlain, Hoare et Walsh (1953) ont étudié le mode d'action de l'inhibiteur PbO dans le cas de l'oxydation du méthane et ont tenté de déterminer quel radical parmi $H\cdot$, $\cdot CHO$, $\cdot O\cdot$, $\cdot OH$, $HO_2\cdot$, et $HCO_3\cdot$ était le plus apte à réagir à la paroi. Ils arrivent à la conclusion que les radicaux ayant la plus grande probabilité de réagir à la paroi sont les radicaux $HO_2\cdot$ car ils sont les moins réactifs en phase gaz et ont le temps de diffuser.

Conformément à ces travaux, R. Zils a cherché à examiner dans sa thèse (1996) l'influence des parois sur la pyrolyse et l'oxydation de l'isobutane, considérant la réaction :



Il justifie ce choix de radical en précisant que $HO_2\cdot$ est un radical peu réactif et en concentration quasi-stationnaire, ayant ainsi le temps de diffuser et de réagir.

4.1.3. Existence de différents types de surfaces

Cheaney *et al.* (1969), dont le travail a été plus tard repris par Sahetchian *et al.* (1986), considèrent qu'il existe plusieurs types de surfaces et qu'il est possible de rassembler les différents traitements de surface en deux catégories avec une loi cinétique d'oxydation correspondante :

- Catégorie I : surfaces traitées à l'acide silicique, borique ou phosphorique, au dioxyde de titane ou de germanium.
- Catégorie II : surfaces couvertes de sels ou d'oxydes métalliques (et certainement d'hydroxydes).

Ces deux catégories sont essentiellement caractérisées par leur différence de comportement concernant la vitesse de variation de la pression totale et l'expression de la loi cinétique comme précisé ci-dessous :

- La vitesse de variation de la pression :
 - varie peu au sein de la catégorie I,
 - varie beaucoup au sein de la catégorie II,

- La loi cinétique : catégorie II par rapport à la catégorie I :
- Un plus grand ordre global,
 - Un plus grand ordre par rapport à la pression en gaz inertes,
 - Une plus grande énergie d'activation.

Comme on considère ici que les radicaux mis en jeu à la paroi sont les radicaux HO₂•, il s'en suit que ces radicaux ne réagissent pas de la même façon sur les deux types de surface puisque les comportements sont différents.

Les surfaces entrant dans la première catégorie sont des surfaces acides. Elles peuvent donc faire don d'un proton au radical HO₂• :



De plus, l'analyse des produits formés montre que H₂O₂ est présent pour la catégorie I, ce qui est en accord avec la réaction proposée.

Les surfaces de la catégorie II ont un caractère différent et peuvent faire don d'un électron au radical HO₂• :



Cette réaction, consommatrice de radicaux HO₂•, inhibe l'oxydation. Par ailleurs, la disponibilité des électrons de la surface détermine l'importance de la réaction (2), conditionnant ainsi l'efficacité d'une surface en tant qu'inhibiteur. Par conséquent, une surface métallique sera un inhibiteur plus efficace qu'un oxyde ou un sel. Des expériences ont été menées dans ce sens et confirme cette hypothèse. Enfin, l'analyse des produits formés montre qu'il n'y a pas de H₂O₂ formé pour la catégorie II, ce qui est en accord avec la réaction (2) proposée.

Toutefois, dans les conditions d'étude, la réaction suivante en phase gazeuse ne peut pas être négligée :



H₂O₂ n'étant pas présent pour les surfaces de la catégorie II, sa formation par la réaction (3) pose donc un problème.

Cheaney *et al.* (1969) ont ainsi proposé une réaction supplémentaire pour la catégorie II :



La combinaison des réactions (3) et (4) pourrait expliquer l'absence de H₂O₂ dans les produits de la catégorie II.

Cheaney *et al.* (1969) ont finalement mis en évidence un troisième type de surface proche de la catégorie II, mais différant par son comportement vis-à-vis de la destruction de H_2O_2 : destruction contrôlée (catégorie III) ou non (catégorie II) par la diffusion. Etant donné que dans nos modèles il ne sera pas possible de prendre en compte la diffusion, les catégories II et III seront confondues dans notre étude.

4.2. Expression des lois cinétiques de réaction des radicaux à la paroi

D. R. Blackmore (1978) a proposé différentes expressions de la constante de vitesse pour une réaction de terminaison d'un radical à la paroi d'un réacteur sphérique ou cylindrique, notée k_w . L'auteur en donne une expression simplifiée, dans le cas d'une réaction en chaînes droites et amorcée en phase gazeuse :

$$k_w = \left(\frac{d}{\gamma \bar{c}} + \frac{d^2}{K D} \right)^{-1} \text{ avec } K \text{ une constante}$$

Où :

d est le diamètre du réacteur,

γ est le coefficient de collage de $\text{HO}_2\bullet$ sur la paroi ;

\bar{c} est la vitesse moyenne des radicaux $\text{HO}_2\bullet$,

D est le coefficient de diffusion du radical $\text{HO}_2\bullet$.

Les expériences ayant montré que la constante de vitesse de réaction à la paroi ne dépendait pas de la pression, k_w est indépendant du coefficient de diffusion. En faisant apparaître le rapport S/V (grandeur caractéristique), on obtient alors :

$$k_w = \frac{1}{4} \gamma \bar{c} \frac{S}{V}$$

La difficulté concernant l'application de cette formule dans le cas de notre étude réside dans le fait que nous ne connaissons pas la vitesse moyenne \bar{c} des radicaux $\text{HO}_2\bullet$.

R. Zils, dans sa thèse (1996), a ajouté au schéma cinétique d'oxydation de l'isobutane la réaction suivante à la paroi :



Il a ensuite voulu adapter ce nouveau schéma cinétique aux données expérimentales en jouant uniquement sur la valeur de la constante cinétique k_w . Si l'oxygène et l'hydrocarbure sont introduits simultanément dans le réacteur, cette adaptation se révèle très satisfaisante pour :

$$k_w = 10^{6.55} \exp\left(\frac{-13000}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \text{ pour un rapport S/V (surface sur volume) de } 23 \text{ cm}^{-1}.$$

Parallèlement à ces résultats expérimentaux, Zils a associé les valeurs de k_w obtenues aux expressions théoriques de Blackmore afin de déterminer les valeurs des coefficients de collage de $\text{HO}_2\bullet$ sur les parois étudiées. Il a obtenu en particulier, pour une paroi de PbO :

$$\gamma_{\text{HO}_2\bullet} = 8.76 \exp\left(\frac{-13000}{RT}\right) \text{ pour S/V} = 23 \text{ cm}^{-1}.$$

La valeur de $\bar{c}_{\text{HO}_2\bullet}$ utilisée est de :

$$\bar{c}_{\text{HO}_2\bullet} = 70\,441 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$$

On notera toutefois que les expériences de Zils ont été réalisées à une température comprise entre 773 et 798 K, pour une pression partielle en isobutane entre 50 et 113,5 Torr et en oxygène entre 1 et 50 Torr, en absence d'inerte, ce qui ne sera évidemment pas applicable *a priori* dans d'autres cas. Ainsi, ces conditions opératoires étant différentes, le fait que la constante cinétique ne dépende pas du coefficient de diffusion ne sera pas forcément vérifié dans les cas étudiés dans le cadre de ce travail. Ces expériences ont notamment eu lieu à faible pression alors qu'on cherchera à faire varier la pression entre 0,5 et 10 atm lors des simulations. L'extrapolation des résultats de Zils aux cas qui vont être étudiés va donc reposer sur certaines hypothèses qu'il ne faudra pas perdre de vue.

Pour le calcul de la constante cinétique des réactions mettant en jeu $\text{HO}_2\bullet$, on considère un réacteur de rapport $\text{S/V} = 0,6 \text{ cm}^{-1}$ et une efficacité de chocs de 1% soit $\gamma = 0,01$. On obtient ainsi finalement :

$$k_{w\text{HO}_2\bullet} = 105 \text{ s}^{-1}$$

L'étude cinétique de Blackmore (1978) concerne normalement les réactions de radicaux à la paroi et H_2O_2 n'est pas un radical. Cependant, comme on ne dispose pas d'autres données cinétiques, on va utiliser la même expression théorique de la constante cinétique, avec les mêmes approximations que pour le cas de $\text{HO}_2\bullet$.

Il est alors nécessaire d'estimer $\overline{c_{H_2O_2}}$. Pour cela, il est possible d'utiliser une relation issue de la théorie cinétique des gaz :

$$\overline{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{AB}}}$$

avec $M_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ où M_I est la masse molaire du corps I, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Ici A représente H_2O_2 et B la paroi du réacteur. Considérant que B a une masse infinie, on a finalement : $M_{AB} = M_A$.

De plus, l'efficacité des chocs est moins importante pour H_2O_2 , on considère donc $\gamma_{H_2O_2} = 3 \times 10^{-5}$. Il s'en suit que :

$$k_{w_{H_2O_2}} = \frac{1}{4} \gamma \frac{S}{V} \sqrt{\frac{8R}{\pi M_A}} T^{1/2}$$

Soit : $k_{w_{H_2O_2}} = 1.12 \cdot 10^{-2} T^{1/2} s^{-1}$ et $k_{w_{H_2O_2}} = 0.314 s^{-1}$ à la température moyenne de l'étude de Zils (1996).

4.3. Simulations incluant les effets de paroi

Nous allons étudier l'influence des effets de paroi sur l'oxydation du n-butane. La démarche de simulation a consisté à ajouter au mécanisme du n-butane généré par EXGAS la ou les réaction(s) supposées à la paroi en utilisant les données cinétiques estimées au paragraphe précédent. Après avoir étudié l'effet de l'introduction de ces réactions sur des simulations en machine à compression rapide, nous évaluerons leur influence sur la forme du diagramme d'auto-inflammation (P, T) du n-butane.

Rappelons que lors de ces simulations, il ne sera pas fait de différence entre les catégories II et III (noté catégorie II) puisque les phénomènes inclus dans le mécanisme ont la forme de l'équation de la réaction de désactivation associée à la valeur de la constante cinétique correspondante. Il n'est donc pas possible de faire état de l'influence plus importante de la diffusion pour la catégorie III que pour la catégorie II à travers un ordre de réaction plus élevé par rapport à la pression en inertes.

La constante de vitesse correspondant à la terminaison du radical $HO_2\cdot$ ayant été calculé sous certaines hypothèses, nous évaluerons en outre l'influence de cette constante.

4.3.1. Simulations pour un mélange stoechiométrique *n*-butane/air

Ces simulations ont été effectuées dans les conditions de composition du mélange de la machine à compression rapide de Carlier *et al.* (1994) présentée au chapitre IV, sans considérer de pertes thermiques à la paroi.

4.3.1.1. Simulations pour $k_{HO_2} = 105 \text{ s}^{-1}$

La figure VI-11 représente les résultats des simulations à une pression de 10 atm. Les simulations pour une pression de 10 atm montrent que les réactions prises en compte à la paroi ont un effet pour une température supérieure à 780 K et cet effet est maximal à environ 840 K. A ces températures, les délais d'auto-inflammation sont plus importants pour la catégorie II que pour la catégorie I. Les réactions à la paroi ont donc bien un effet inhibiteur sur la réaction de combustion, cet effet n'est cependant pas très marqué pour cette pression.

La figure VI-12 représente les résultats des simulations pour une pression de 5 atm. A 5 atm, l'effet inhibiteur est plus important et on observe toujours un effet plus marqué pour la catégorie II. L'inhibition est plus importante pour une température autour de 790 K où le délai est multiplié par 1,17 environ si on passe d'un système sans réaction à la paroi à une paroi de deuxième catégorie.

La figure VI-13 représente les résultats des simulations pour une pression de 1 atm. Pour une pression de 1 atm, l'effet inhibiteur des parois est beaucoup plus important. Cet effet est le plus marqué à 750 K environ et à cette température le délai d'auto-inflammation est multiplié par environ 3,7 entre un système sans réaction à la paroi et une surface de catégorie I et par environ 930 entre un système sans réaction à la paroi et une surface de catégorie II.

La figure VI-14 représente les résultats des simulations pour une pression de 0,5 atm. A cette dernière pression de 0,5 atm, l'effet des réactions à la paroi est considérable. Comme on l'attendait, on observe un effet inhibiteur plus important à basse pression. L'effet est maximal pour une température de 730 K pour la catégorie I où le délai est multiplié par plus de 10. Pour la catégorie II, l'inhibition est la plus marquée pour une température inférieure et à 710 K, le délai étant multiplié par 1500. Pour des températures inférieures à 750 K, le délai d'auto-inflammation pour des parois de la catégorie II est supérieur à 20000 s soit plus 5h30. Lorsqu'on atteint de telles valeurs de délai, il ne s'agit plus véritablement d'inflammation mais de réaction lente.

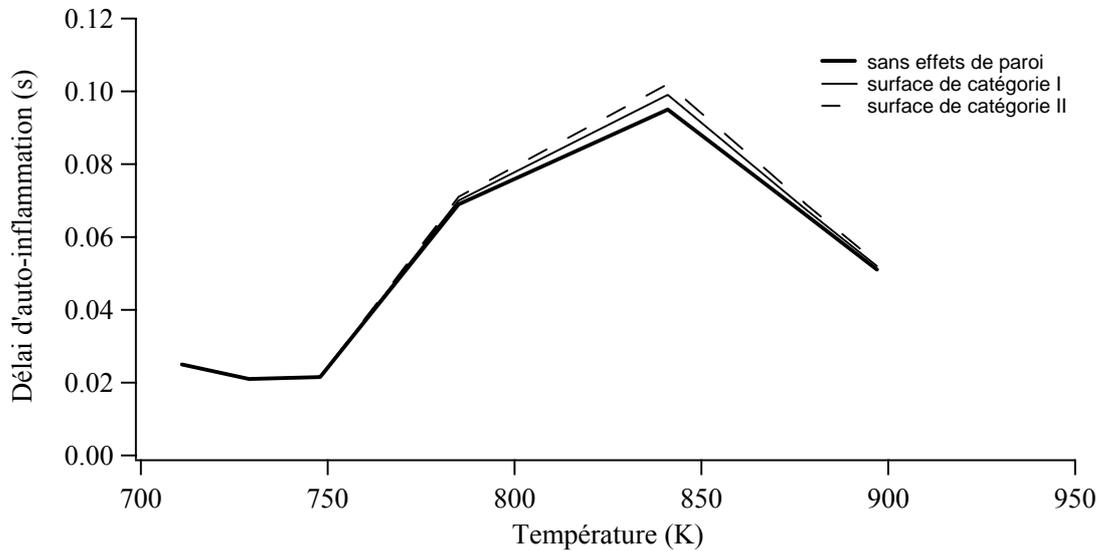


Figure VI-11 : Simulations des délais d'auto-inflammation du mélange stœchiométrique *n*-butane/ oxygène/azote/argon à une pression de 10 atm pour différents types d'effets de paroi.

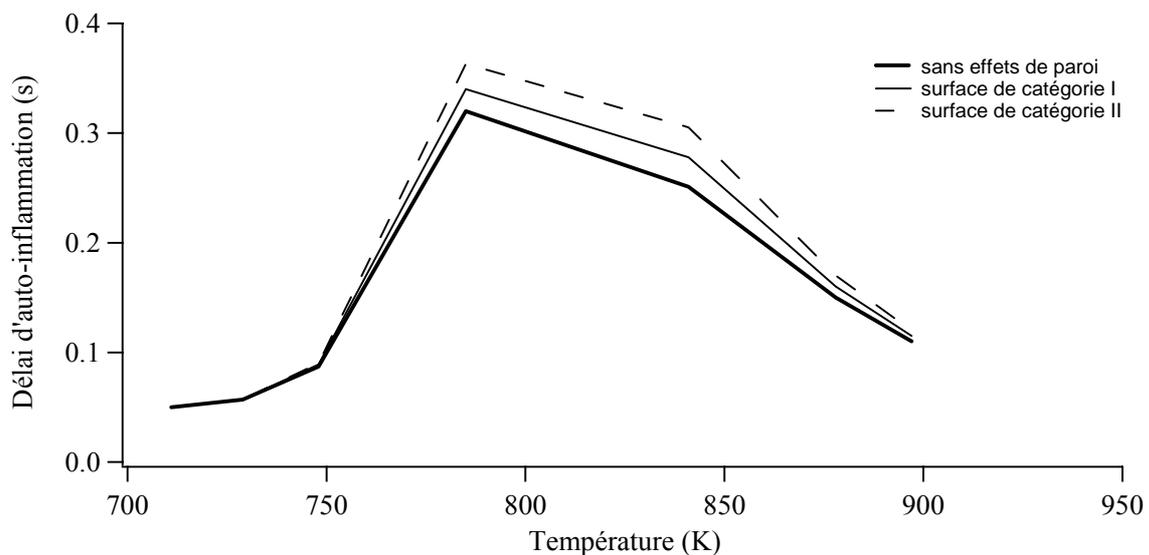


Figure VI-12 : Simulations des délais d'auto-inflammation du mélange stœchiométrique *n*-butane/ oxygène/azote/argon à une pression de 5 atm pour différents types d'effets de paroi.

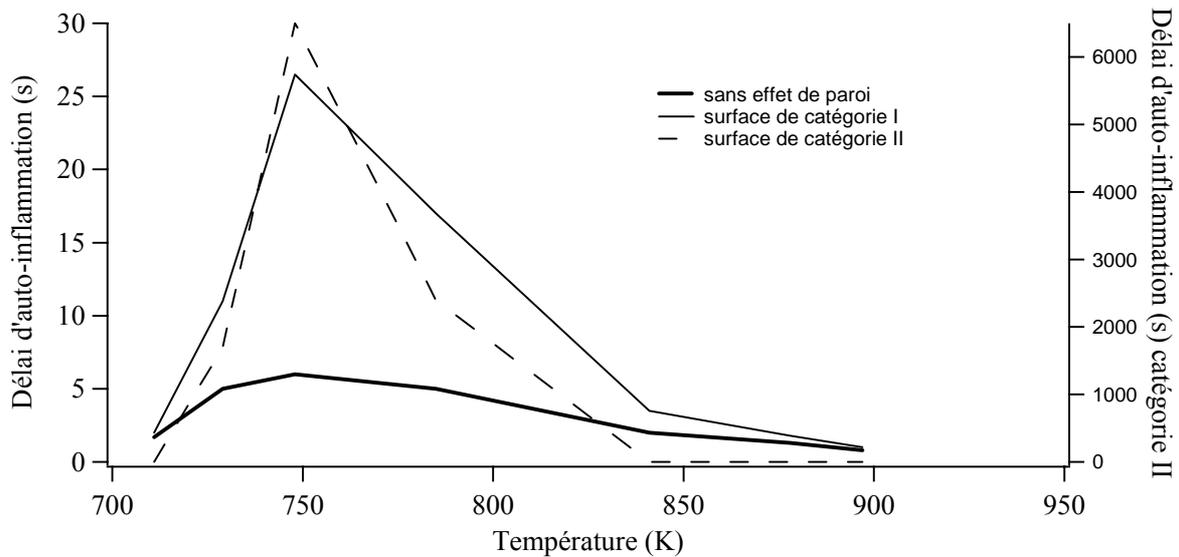


Figure VI-13 : Simulations des délais d'auto-inflammation du mélange stœchiométrique *n*-butane/ oxygène/azote/argon à une pression de 1 atm sans effet de paroi (axe de gauche), pour une paroi de catégorie I (axe de gauche) et pour une paroi de catégorie II (axe de droite).

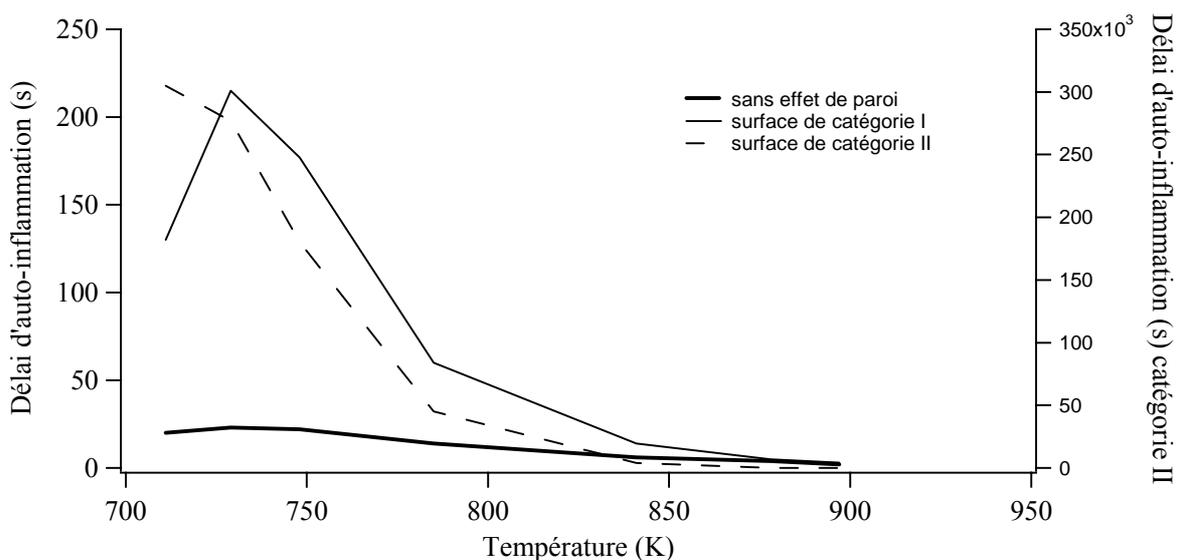


Figure VI-14 : Simulations des délais d'auto-inflammation du mélange stœchiométrique *n*-butane/ oxygène/azote/argon à une pression de 0,5 atm sans effet de paroi (axe de gauche), pour une paroi de catégorie I (axe de gauche) et pour une paroi de catégorie II (axe de droite).

4.3.1.2. Sensibilité de la valeur de k_{HO_2} .

Afin de rendre compte de l'influence de la constante cinétique de la réaction de $HO_2\bullet$ qui a été déterminée grossièrement et sous certaines hypothèses, les mêmes simulations ont été effectuées pour des pressions de 10 et 1 atm en multipliant ou en divisant la valeur de k_{HO_2} par 10.

4.3.1.2.1. Sensibilités des simulations à la constante k_{HO_2} , à une pression de 10 atm

La figure VI-15 représente l'étude de sensibilité de la constante k_{HO_2} , à une pression de 10 atm pour une surface de catégorie I.

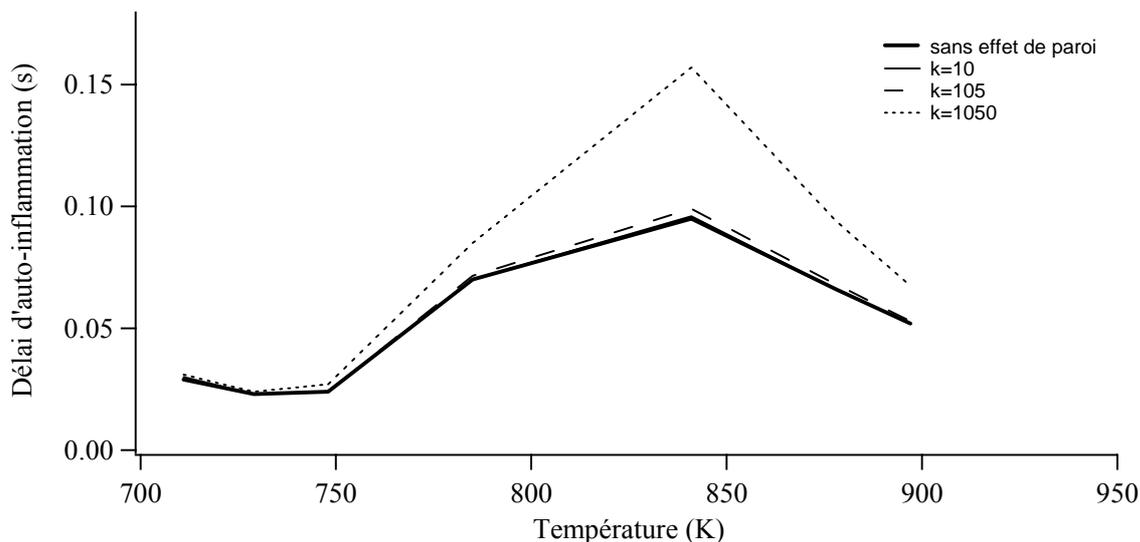


Figure VI-15 : Simulations des délais d'auto-inflammation du mélange stœchiométrique *n*-butane/ oxygène/azote/argon à une pression de 10 atm pour une paroi de catégorie I et différentes valeurs de k_{HO_2} .

A cette pression et pour la catégorie I, on peut constater que le fait de multiplier par dix la constante cinétique a un effet important sur le délai d'auto-inflammation qui se trouve au maximum multiplié par 1,5. Si on considère une constante de 10 s^{-1} , l'effet de l'inhibition est quasi-nul et la situation est analogue à un système sans paroi. En divisant la constante par dix, on a donc pratiquement plus d'effet.

La figure VI-16 représente l'étude de sensibilité de la constante k_{HO_2} , à une pression de 10 atm pour une surface de catégorie II.

On obtient ici, pour la catégorie II, le même type de graphique avec des écart plus marqués dus à la plus grande influence des parois de cette catégorie, l'effet inhibiteur résultant pour une constante de 10 s^{-1} étant un peu plus important mais ne restant que peu significatif.

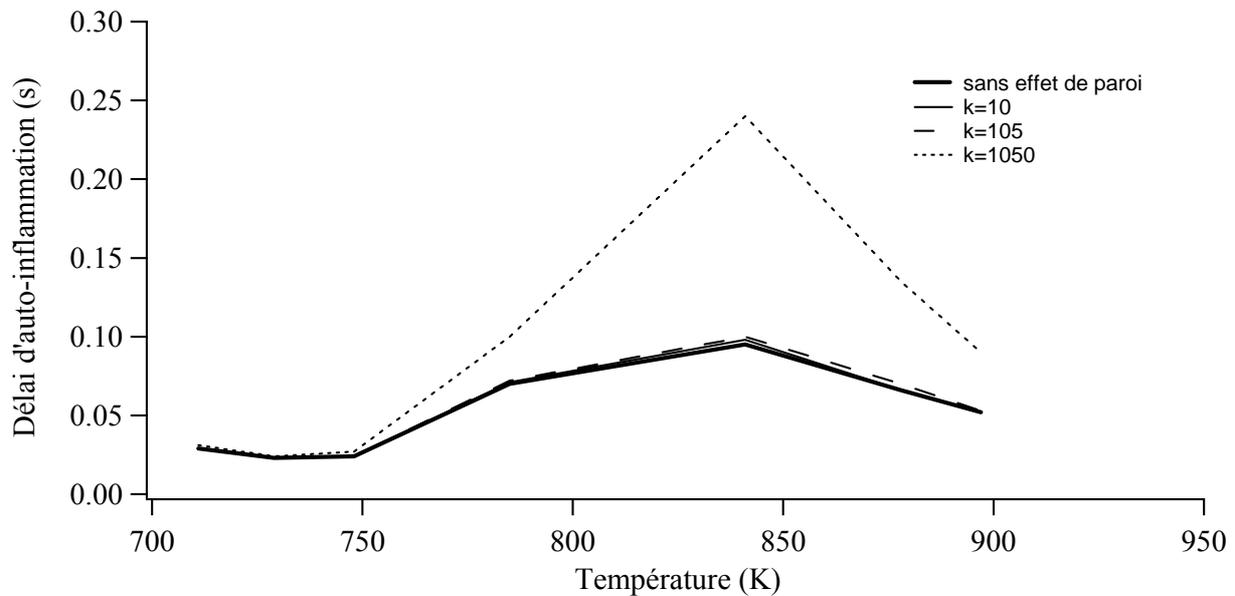


Figure VI-16 : Simulations des délais d'auto-inflammation du mélange stœchiométrique *n*-butane/ oxygène/azote/argon à une pression de 10 atm pour une paroi de catégorie II et différentes valeurs de k_{HO_2} .

4.3.1.2.2. Sensibilités des simulations à la constante k_{HO_2} à une pression de 1 atm

Les figures VI-17 et IV-18 représentent l'étude de sensibilité de la constante k_{HO_2} à une pression de 1 atm pour respectivement une surface de catégorie I et une surface de catégorie II.

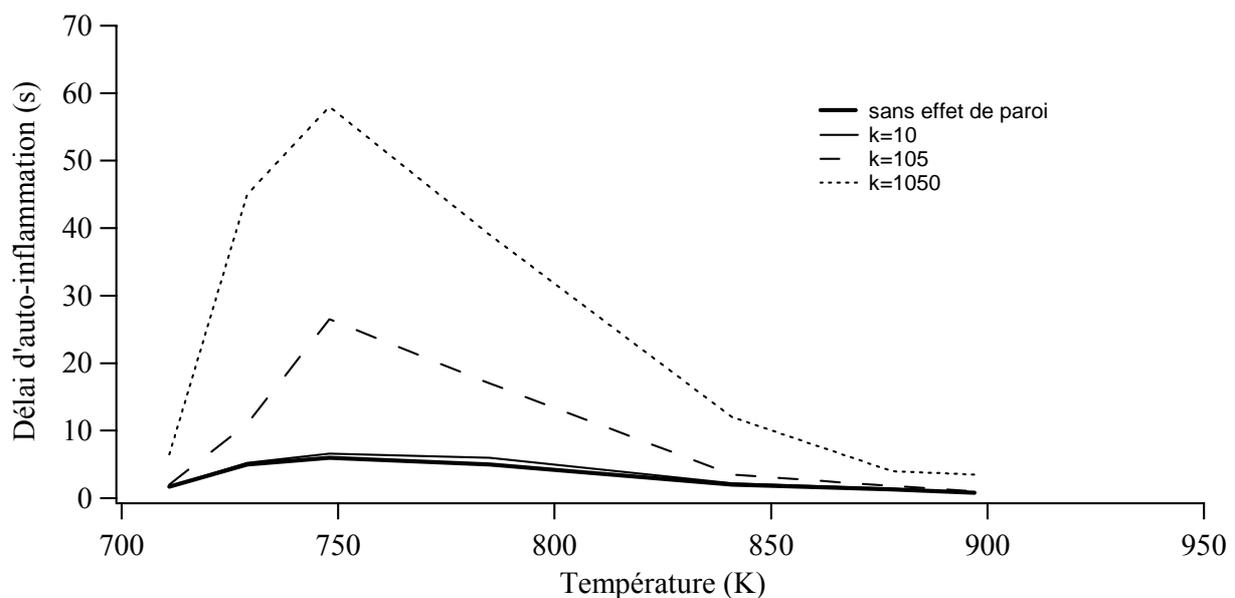


Figure VI-17 : Simulations des délais d'auto-inflammation du mélange stœchiométrique *n*-butane/ oxygène/azote/argon à une pression de 1 atm pour une paroi de catégorie I et différentes valeurs de k_{HO_2} .

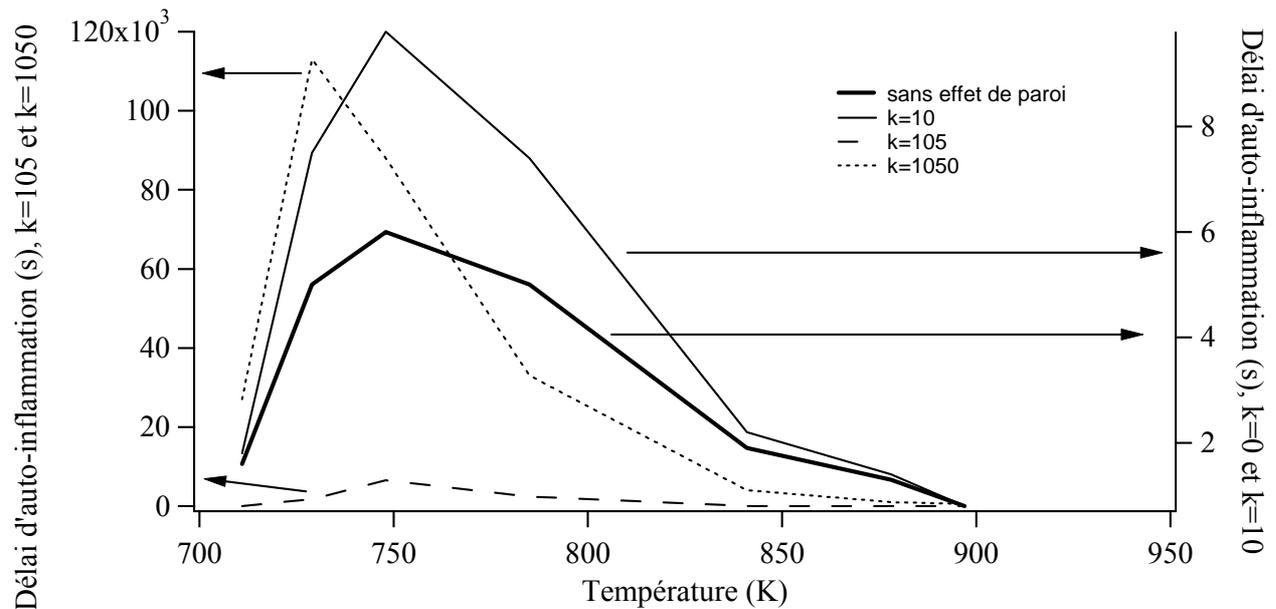


Figure VI-18 : Simulations des délais d'auto-inflammation mélange stœchiométrique n-butane/ oxygène/azote/argon à une pression de 1 atm pour une paroi de catégorie II et différentes valeurs de k_{HO_2} .

Pour une pression de 1 atm, comme précédemment, multiplier par 10 la constante a un effet très important. Pour la catégorie I, l'effet inhibiteur reste très faible lorsque la constante cinétique est divisée par 10. En revanche, pour la catégorie II où l'effet de paroi est le plus marqué, le délai d'auto-inflammation à 750 K est 1,5 fois plus grand pour une constante divisée par 10 que pour un système sans paroi. L'effet inhibiteur des réactions aux parois reste important, même pour une constante 10 fois plus petite.

4.3.1.2.3. Conclusion de l'analyse de sensibilité

La principale incertitude concernant la valeur de la constante cinétique relative à la destruction de $HO_2\bullet$ à la paroi porte sur la valeur du coefficient d'efficacité des chocs à la paroi γ . Ce dernier a été estimé à 0,01 pour une constante de 105 s^{-1} . Nos simulations pour des constantes de 1050 et 10 s^{-1} pourraient correspondre respectivement à des coefficients d'efficacité des chocs de 0,1 et 0,001 soient des efficacités de chocs de 10 ou 0,1 %.

Dans la thèse de Zils (1996), le coefficient d'efficacité des chocs de $HO_2\bullet$ sur une paroi de PbO a été déterminé et vaut $1,9 \cdot 10^{-3}$ à 733 K. En considérant comme nous l'avons fait un coefficient de 10^{-2} , la valeur de la constante a alors été surestimée. Cependant, il existe peu de données sur les valeurs de ces coefficients dans le cas de radicaux $HO_2\bullet$ et on ne peut donc pas tirer de conclusion sur la validité de la constante utilisée. Notre analyse de sensibilité a néanmoins montré que l'effet inhibiteur de la paroi devient minime lorsque la constante est divisée par 10, mise à part à basse pression pour la catégorie II.

4.3.2. Influence simulée des effets de paroi sur les diagrammes d'auto-inflammation du n-butane

Nous avons évoqué au paragraphe VI.4.1.1. des études expérimentales démontrant l'influence importantes des effets de paroi sur la forme des diagrammes des phénomènes d'oxydation de mélanges hydrocarbure / comburant. Nous allons essayer de retrouver cette influence par des simulations de diagrammes d'auto-inflammation du n-butane.

4.3.2.1. Utilisation du logiciel de simulation de diagrammes d'auto-inflammation fourni par l'Université de Leeds

Contrairement au diagramme présenté au paragraphe VI.3.2. qui fut tracé par des simulations « point par point », nous allons utiliser ici un programme provenant de nos partenaires de l'Université de Leeds au sein du projet SAFEKINEX. Ce code de calcul permet de réaliser des diagrammes d'auto-inflammation (P, T) à partir d'un mécanisme. Les bornes de variation de la pression sont fixées et vont de 0 à 1000 Torr, tandis que la plage de variation de la température doit être choisie par l'utilisateur tout comme le pas de température à étudier.

Nous avons utilisé ce programme pour un mélange équimolaire n-butane/oxygène en considérant les différentes réactions aux parois.

4.3.2.2. Résultats des simulations

La figure VI-19 représente le diagramme (P, T) d'auto-inflammation d'un mélange équimolaire n-butane / oxygène sans considérer d'effets de paroi.

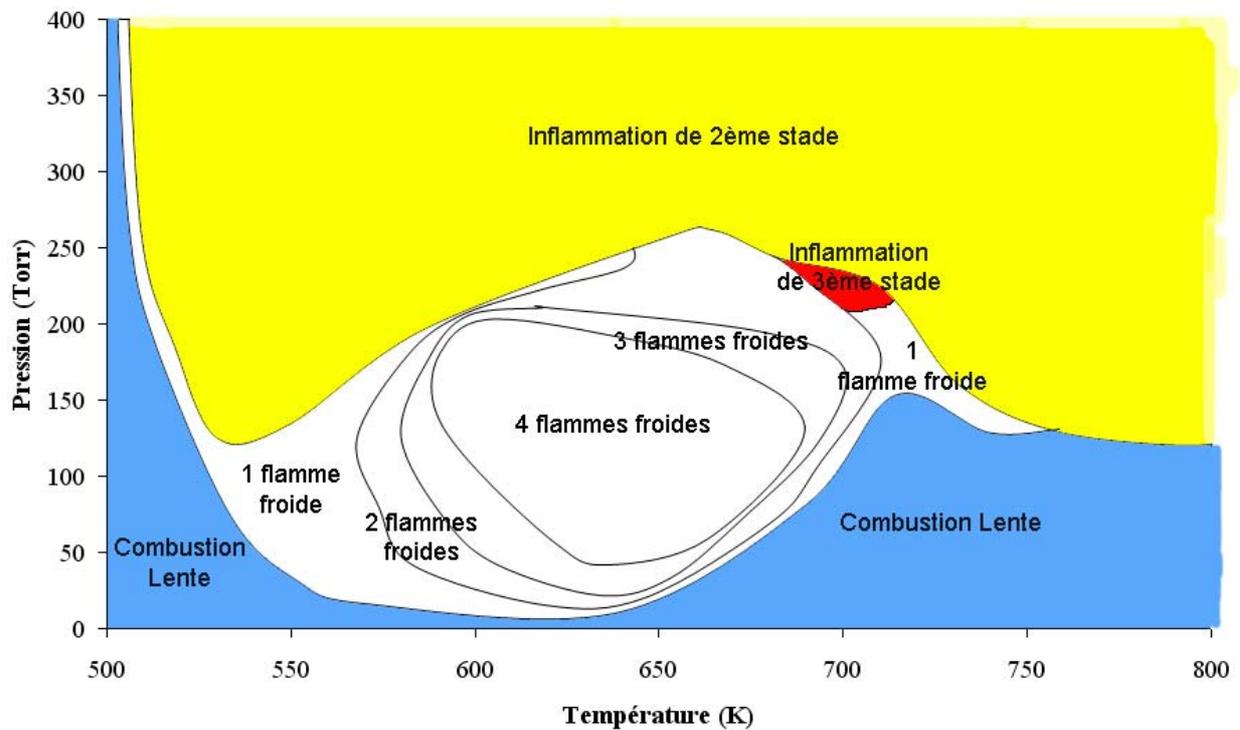


Figure VI-19 : Diagramme pression / température d'un mélange équimolaire de n-butane et d'oxygène sans considérer de réaction à la paroi.

La figure VI-20 représente le diagramme (P, T) d'auto-inflammation d'un mélange équimolaire n-butane / oxygène pour une paroi de catégorie I.

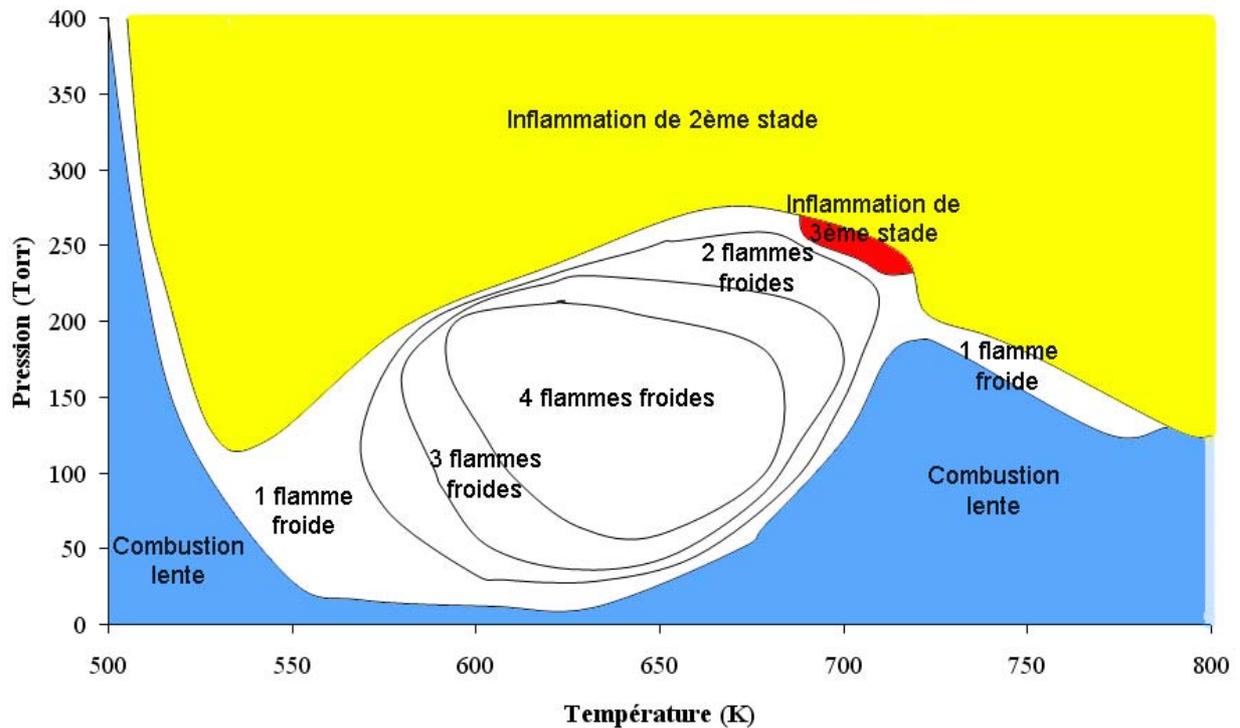


Figure VI-20 : Diagramme pression / température d'un mélange équimolaire de *n*-butane et d'oxygène pour une paroi de catégorie I.

La figure VI-21 représente le diagramme (P, T) d'auto-inflammation d'un mélange équimolaire *n*-butane / oxygène pour une paroi de catégorie II.

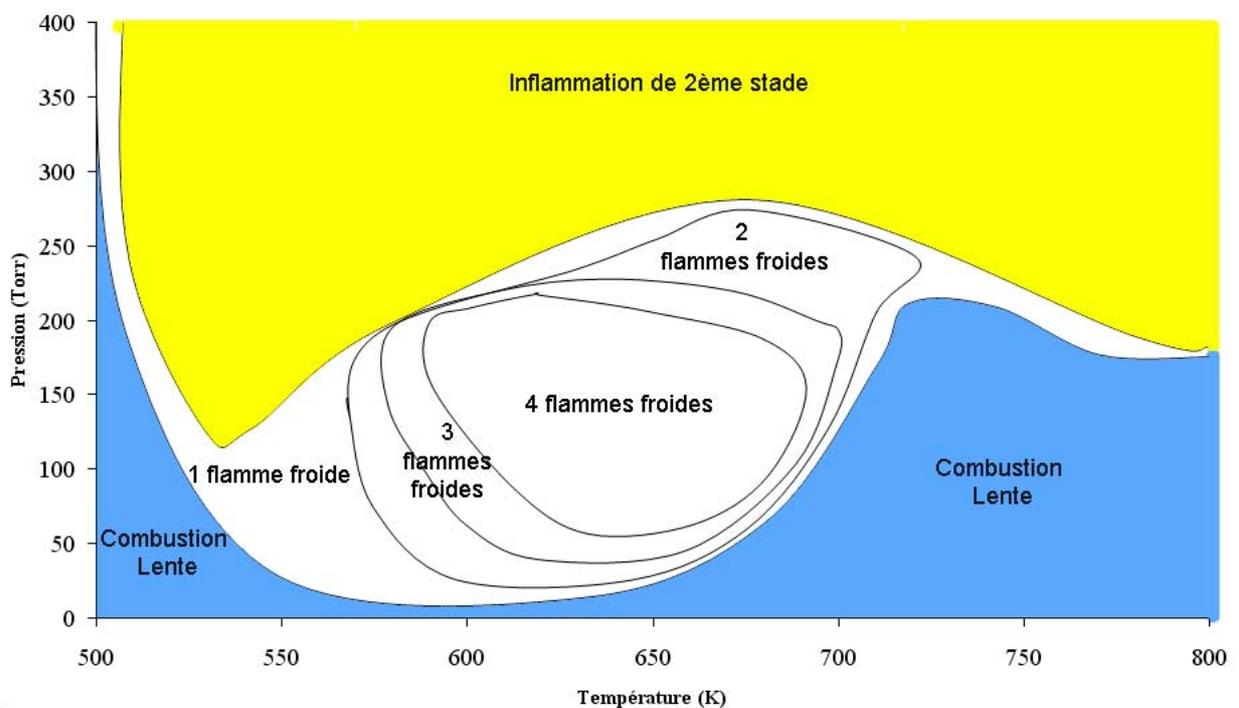


Figure VI-21 : Diagramme pression / température d'un mélange équimolaire de *n*-butane et d'oxygène pour une paroi de catégorie II.

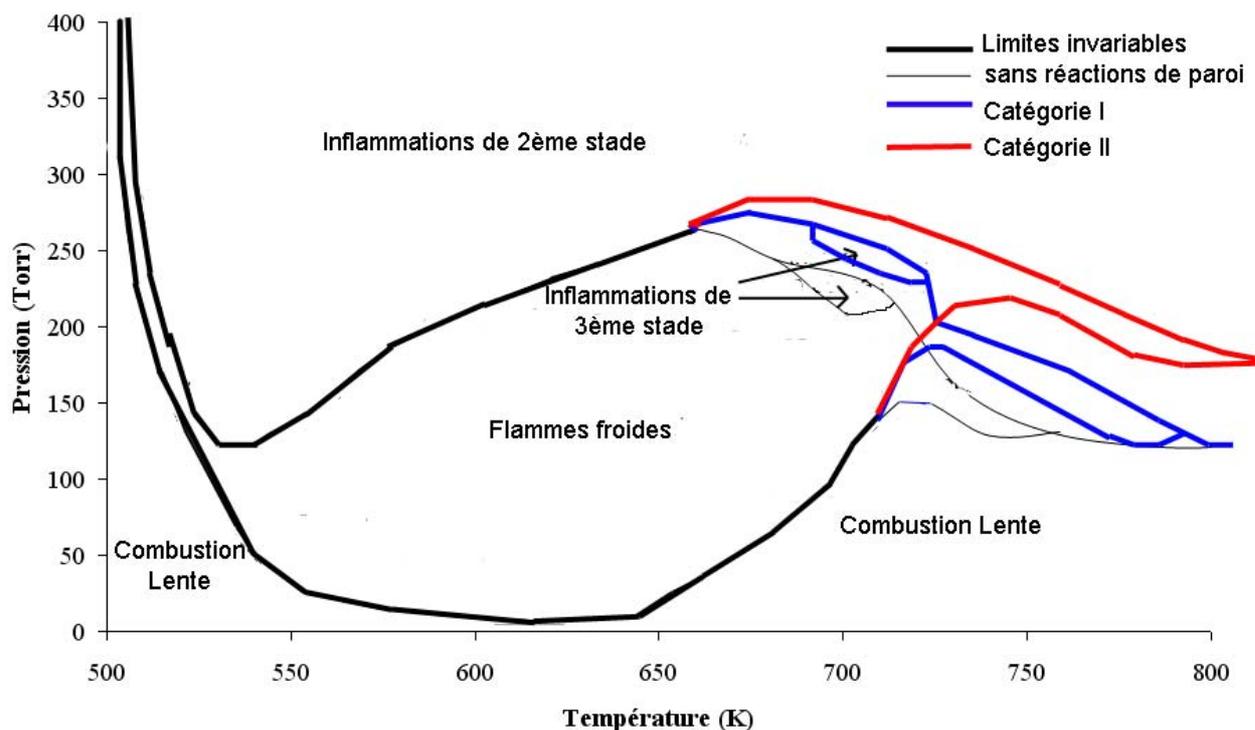


Figure VI-22 : Influence de l'introduction de réactions à la paroi sur le diagramme des phénomènes d'oxydation d'un mélange équimolaire *n*-butane/oxygène.

La figure VI-22 représente l'influence de l'introduction des réactions à la paroi sur le diagramme des phénomènes d'oxydation du mélange équimolaire *n*-butane/oxygène. On peut constater que les diagrammes pression/température sont très légèrement déformés au dessus de 700 K lorsqu'on considère les réactions à la paroi. Les limites de flammes froides et d'inflammations de 2^{ème} stade sont plus élevées en terme de pression au dessus de cette température pour les catégories I et II. De plus, la zone d'inflammation de 3^{ème} stade apparaît à des pressions plus élevées lorsqu'on considère une paroi de catégorie I, puis disparaît complètement pour une paroi de catégorie II.

Compte-tenu de l'influence des réactions à paroi sur les délais d'auto-inflammation et des constatations expérimentales présentées au paragraphe VI.4.1.1, nous nous attendions à des différences plus marquées lors de ces simulations. Il semblerait donc que dans nos calculs les réactions à la paroi introduites dans le mécanisme du *n*-butane modifient les délais d'auto-inflammation mais pas le phénomène d'oxydation observé.

5. Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion d'appliquer les modèles cinétiques développés au cours de ce travail de thèse à la prédiction de critères de sécurité. Nous avons ainsi successivement modélisé des mesures expérimentales de températures d'auto-inflammation et de délais d'induction effectuées par nos partenaires au sein du projet européen SAFEKINEX, et simulé un diagramme des phénomènes d'oxydation issu de la littérature.

Les résultats obtenus sont relativement satisfaisants. Toutefois, nous avons montré qu'une limitation importante de nos simulations se situait au niveau de la prise en compte de phénomènes physiques complexes telles que la convection, la diffusion ou le transfert de chaleur à la paroi.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'ajout d'effets de paroi dans nos modèles. Une étude bibliographique nous a permis de montrer que cette prise en compte pouvait s'effectuer par le simple ajout de réactions de terminaisons de radicaux à la surface du réacteur dans nos mécanismes. Des études de sensibilité ont été menées, montrant l'influence importante que pouvait avoir ce type de réaction sur les délais d'auto-inflammation. Toutefois, peu de changements significatifs ont été constatés lors de la modélisation de diagrammes (P, T) des phénomènes d'oxydation.

CONCLUSION
ET
PERSPECTIVES

L'objectif initial de ce travail de thèse était double. Tout d'abord, le logiciel de génération automatique de mécanismes cinétiques EXGAS devait être développé afin de permettre la modélisation des phénomènes d'auto-inflammation. Ensuite, les modèles générés devaient permettre de prédire certains critères de sécurité concernant les explosions de gaz, afin d'améliorer la sécurité des procédés d'oxydation d'hydrocarbures. En effet, EXGAS avait très peu été validé auparavant sur des données d'auto-inflammation, l'essentiel des travaux effectués portant sur des réacteurs continus. De plus, l'auto-inflammation et les flammes froides sont rarement pris en compte lors de la définition de limites opératoires sûres dans l'industrie, les seules considérations permettant de s'assurer de l'absence de risque d'explosion étant souvent thermodynamiques. Nous avons pourtant montré dans le premier chapitre de ce mémoire que ces phénomènes pouvaient avoir une grande influence sur les limites d'explosivité, et notamment que ces paramètres étaient fortement dépendant de la pression et de la température. En outre, les critères de sécurité sont encore peu étudiés hors des conditions ambiantes. Les installations chimiques industrielles fonctionnant souvent à haute pression et haute température, on comprend alors aisément l'intérêt d'un outil prédictif de ces valeurs.

L'intérêt de l'utilisation d'un système de génération automatique de mécanismes cinétiques réside entre autre dans la possibilité d'établir un jeu unique de paramètres cinétiques pour l'ensemble des réactions prises en compte. Toutefois, le chapitre II de ce mémoire a montré qu'aucun modèle issu de la littérature, établi manuellement ou automatiquement, n'utilise un unique jeu de constantes de vitesse pour prédire les délais d'auto-inflammation d'une large gamme d'alcanes. Notre premier objectif fut donc de déterminer un tel jeu en validant nos modèles sur des mesures expérimentales de délais d'auto-inflammation d'une large gamme de composés ; alcanes, alcènes et cyclanes.

Afin de compléter ces études expérimentales parfois rares dans le cas des cyclanes et dans une moindre mesure dans le cas des alcènes, nous avons mené une campagne de mesures en tube à onde de choc. Cette partie de notre travail, portant sur le 1-pentène, le cyclohexane, le cyclopentane et le cyclopentène, a été présentée au chapitre III. Une comparaison intéressante des réactivités des différents cyclanes, incluant l'étude de Dayma *et al.* (2003) sur le cyclohexène, révèle que dans des conditions similaires les cycles à 5 atomes (cyclopentane et cyclopentène) sont plus réactifs que les cycles à 6 atomes (cyclohexane et cyclohexène). De même, on observe que le 1-pentène est plus réactif que le 1-butène (Heyberger *et al.*, 2002a) en tube à onde de choc.

Les chapitres IV et V sont le cœur de ce travail de thèse. Ils présentent, respectivement pour les alcanes et les cyclanes, les améliorations du jeu de paramètres cinétiques utilisé par EXGAS nécessaires à la modélisation de l'auto-inflammation de ces hydrocarbures, ainsi que les validations des mécanismes correspondants. Une grande part de nos efforts a porté sur la prise en compte de l'influence de la structure des composés sur les constantes cinétiques de

certaines réactions génériques importantes, mais aussi sur les propriétés thermodynamiques de ces corps. En nous basant dans la mesure du possible sur une étude bibliographique des valeurs disponibles dans la littérature, nous avons ainsi proposé de nouvelles méthodes d'estimation des paramètres cinétiques des réactions suivantes :

- Amorçages bimoléculaires,
- Isomérisations des radicaux hydroperoxy,
- Formations d'éthers cycliques,
- Oxydations des radicaux alkyles,
- Additions des radicaux alkyles sur l'oxygène,
- Décompositions des hydroperoxydes dans le mécanisme secondaire.

Ces changements nous permettent de reproduire de façon satisfaisante les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc ou en machine à compression rapide pour le n-butane, le n-pentane, l'iso-pentane, le néo-pentane, le 2-methyl-pentane, le n-heptane, l'iso-octane, le n-décane et des mélanges de n-heptane et d'iso-octane pour des températures entre 600 et 1200 K. Dans un souci de cohérence, nous avons également vérifié la validité des nouveaux modèles en réacteur parfaitement agité pour le n-heptane.

Une analyse des résultats a permis notamment de vérifier l'importance de l'addition des radicaux alkyles et hydroperoxyalkyles sur l'oxygène dans la modélisation des délais d'auto-inflammation et de vérifier la nécessité de la nouvelle méthode d'évaluation des constantes cinétiques correspondantes dans le cas de radicaux branchés. L'évolution des délais en fonction de la structure du réactif a en outre pu être étudiée grâce à des simulations pour les 9 isomères de l'heptane. Afin d'établir la validité de nos mécanismes dans des conditions industrielles, l'influence de la pression a été déterminée, montrant que les délais d'auto-inflammation diminuent avec la pression et que la zone du NTC devient moins marquée quand la pression augmente. Enfin, l'utilisation des réactions génériques et du jeu de paramètres proposés par Sylvain Touchard (2005) pour l'étude des alcènes nous a permis de modéliser nos mesures de délais d'auto-inflammation du 1-pentène en tube à onde de choc.

L'étude de l'auto-inflammation des cyclanes présentée au chapitre V présente, de même que dans le cas des alcanes, les améliorations du modèle nécessaires à la modélisation de l'auto-inflammation de ces composés. Nous avons ainsi dû prendre en compte les spécificités liées à la présence du cycle et leur influence sur les réactions génériques suivantes :

- Réactions d'amorçage,
- Métathèses,
- Additions sur l'oxygène,
- Oxydations,
- Isomérisations,
- Formations d'éthers cycliques,
- Dismutations.

Ces améliorations ont permis d'écrire des mécanismes de haute et basse température pour le cyclohexane, et de haute température pour le cyclopentane. Des validations sont données concernant les délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc et en machine à compression rapide et des profils de produits en machine à compression rapide et en réacteur parfaitement agité pour le cyclohexane, et sur les délais d'auto-inflammation mesurés en tube à onde de choc pour le cyclopentane.

Une analyse des résultats des simulations a permis d'expliquer la différence de réactivité entre les cycles à 5 atomes et les cycles à 6 atomes en tube à onde de choc présentée au chapitre III. Nous avons également mené des analyses de flux et de sensibilité permettant d'expliquer les résultats des simulations et de dégager les principales voies réactionnelles de ces composés.

Le chapitre VI rassemble les applications de nos mécanismes à la prédiction de critères de sécurité. Nous avons ainsi modélisé des températures d'auto-inflammation, des délais d'induction et un diagramme (P, T) des phénomènes d'oxydation du n-butane. Si les résultats sont relativement corrects, il apparaît qu'il est nécessaire de prendre en compte de façon plus poussée les phénomènes physiques présents dans les réacteurs de test, tels que la diffusion et la convection. En particulier, l'influence de la désactivation des radicaux à la paroi a été brièvement étudiée, sans toutefois reproduire correctement ses effets sur les diagrammes des phénomènes d'oxydation.

* *
*

Les perspectives de ce travail de thèse résident dans les nouveaux problèmes soulevés par cette étude, liés à la fois à la modélisation de l'auto-inflammation des hydrocarbures et à la prédiction de critères de sécurité.

Ainsi, les modélisations présentées au chapitre IV montrent qu'il reste difficile de prendre en compte de façon précise les effets du branchement des réactifs sur les constantes cinétiques génériques, comme en témoignent notamment les simulations des isomères de l'heptane en machine à compression rapide. Des méthodes *ab initio* d'évaluation de constantes cinétiques peuvent être utiles dans les cas où la littérature ne permet pas d'établir de corrélation, comme nous avons pu le voir dans le cas de la décomposition en éthers cycliques des cyclanes présenté au chapitre V. Il apparaît en outre que la globalisation du mécanisme secondaire est trop grossière pour reproduire correctement le comportement des espèces très branchées. Nos modèles ont également quelques difficultés à prédire des délais d'auto-inflammation à richesse faible, comme le montrent les calculs effectués sur le n-heptane en tube à onde de choc. Ces problèmes montrent qu'il est particulièrement délicat d'avoir un jeu unique de paramètres cinétiques valable dans des conditions très variées de température, de pression, mais aussi de composition.

Le chapitre VI portant sur la prédiction de critères de sécurité révèle par ailleurs qu'il s'avèrera nécessaire, pour produire des calculs plus quantitatifs, de considérer un modèle physique plus poussé notamment de transfert de chaleur et de mécanique des fluides. La taille des mécanismes pourrait alors être limitante pour leur utilisation au sein de codes de calculs à 2 ou 3 dimensions. Afin de limiter cette taille, la réduction des mécanismes est une voie à étudier avec le plus grand intérêt, comme le font nos partenaires de l'Université de Leeds au sein du projet SAFEKINEX. Enfin, les calculs présentés dans ce chapitre VI portant uniquement sur le n-butane, il serait intéressant de disposer de données expérimentales sur une plus large gamme de composés.

* *
*

Les résultats présentés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications dans des revues à comité de lecture et de communications à des colloques internationaux. La liste en est donnée au chapitre suivant.

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

ISSUES DE CE TRAVAIL DE THESE

1. Publications

BUDA F., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., PORTER R., HUGHES K.J., GRIFFITHS J.F. (2006).

Use of detailed kinetic mechanisms for the prediction of autoignitions.

Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **19**, p. 227-232.

BUDA F., BOUNACEUR R., WARTH V., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005).

Progress towards a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C₄ to C₁₀ between 600 and 1200 K.

Combustion and Flame, **142**, p. 170-186.

TOUCHARD S., BUDA F., DAYMA G., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005).

Experimental and modelling study of the oxidation of 1-pentene at high temperature.

International Journal of Chemical Kinetics, **37**, p. 451-463.

2. Proceedings

BATTIN-LECLERC F., BUDA F., FAIRWEATHER M., GLAUDE P.A., GRIFFITHS J.F., HUGHES K.J., PORTER R., TOMLIN A.S. (2005).

A Numerical Study of the Kinetic Origins of Two-Stage Autoignition and the Dependence of Autoignition Temperature on Reactant Pressure in Lean Alkane-Air Mixtures.

Proceedings of the European Combustion Meeting 2005, Louvain-la-Neuve (Belgique).

BATTIN-LECLERC F., BUDA F., FAIRWEATHER M., GLAUDE P.A., GRIFFITHS J.F., HUGHES K.J., PORTER R., TOMLIN A.S. (2005).

The Effect of Formal Mechanism Reduction on Simulated Propane Autoignition and a Quantitative Assessment of the Impact of Uncertainties in Parameter values.

Proceedings of the European Combustion Meeting 2005, Louvain-la-Neuve (Belgique).

BUDA F., TOUCHARD S., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2005).

Experimental and modeling study of the oxidation of 1-pentene at high temperature.

Proceedings of the European Combustion Meeting 2005, Louvain-la-Neuve (Belgique).

BUDA F., HAKKA H., GLAUDE P.A., FOURNET R., CONRAUD V., BATTIN-LECLER F. (2005).

The autoignition of cyclohexane and cyclopentane at high temperature.

Proceedings of the European Combustion Meeting 2005, Louvain-la-Neuve (Belgique).

3. Autres communications

BUDA F., BOUNACEUR R., WARTH V., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2004).

Modelling of the autoignition of alkanes.

Poster, Ecole de Combustion 2004, Ile d'Oléron.

CONRAUD V., GLAUDE P.A., BOUNACEUR R., BUDA F., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2004).

Automatically generated detailed kinetic mechanisms to model the autoignition of alkanes from C₄ to C₁₀.

Poster, Int. Symp. Combust. Inst., **30**.

BUDA F., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., PORTER R., HUGHES K.J., GRIFFITHS J.F. (2004).

Use of detailed kinetic mechanisms for the prediction of autoignitions.

Communication orale, 5th ISHPMIE, Cracovie (Pologne).

BUDA F., BOUNACEUR R., WARTH V., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2004).

Experimental and modeling study of the oxidation of 1-pentene at high temperature,

Poster, Journée des Doctorants en Combustion du Groupement Français de Combustion 2004.

BUDA F., BATTIN-LECLERC F., GLAUDE P.A., CONRAUD V., BOUNACEUR R. (2004).

Modèle Cinétique Unifié pour la Simulation de l'AutoInflammation des Alcanes.

Communication orale, Journée des Doctorants en Combustion du Groupement Français de Combustion 2004.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AGOSTA A., CERNANSKY N.P., MILLER D.L., FARAVELLI T., RANZI E. (2004).
Reference components of jet fuels: kinetic modeling and experimental results.
Experimental Thermal and Fluid Science, **28**, p. 701-708.
- ALLARA L.R., SHAW R. (1980).
A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules.
J. Phys. Chem. Ref. Data, **9**, n°3, p. 523.
- ASTM E 1232-91 (1996).
Standard Test Method for Temperature Limit of Flammability of Chemicals.
- ASTM E 918-83 (1999).
Standard Practice for Determining Limits of Flammability of Chemicals at Elevated Temperature and Pressure.
- ASTM E 681-94 (2004).
Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases).
- ASTM E 659 (2005).
Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals.
- AXELSON E.I., BREZINSKY K., DRYER F.L., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1986).
Chemical kinetic modeling of the oxidation of large alkane fuels : n-octane and iso-octane.
Proc. Combust. Inst., **21**, p. 783.
- BALDWIN R.R., DEAN C.E., WALKER R.W. (1986).
Relative rate study of addition of HO₂ radicals to C₂H₄ and C₃H₆.
J. Chem. Soc. Faraday Trans.2, **82**, p 1445-1457.
- BALES-GUERET C., CATHONNET M., BOETTNER J.C., GAILLARD F. (1997).
Experimental study and kinetic modeling of higher hydrocarbon oxidation in a jet-stirred flow reactor.
Energy Fuels, **6**, p. 189-94.
- B.A.M., T.U.D. (2005).
Report on experimentally determined self-ignition temperature and the ignition delay time (constant volume apparatuses).
SAFEKINEX Deliverable 5.
- B.A.M., T.U.D., INERIS (2006).
Report on experiments needed for kinetic model development (high pressure).
SAFEKINEX Deliverable 33.
- BARBE P., BATTIN-LECLERC F., COME G.M. (1995).
Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K.
J. Chim. Phys., **92**, p. 1666.
- BARONNET F., HALSTEAD M.P., PROTHERO A., QUINN C.P. (1972).
Un modèle mathématique de flammes froides de propane.
C.R. Acad. Sc. Paris, 275, C17.

- BATTIN-LECLERC F., FOURNET R., GLAUDE P.A., JUNDENHERC B., WARTH V., COME G.M., SCACCHI G. (2000).
Modeling of the gas-phase oxidation of decane from 600 to 1600 K.
Proc. Combust. Inst., **28**, p.1597.
- BAUGE J.C. (1998).
Etude de l'oxydation de composés insaturés en réacteur parfaitement agité et en tube à onde de choc.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.
- BAULCH D.L., COBOS C.J., COX R.A., FRANCK P., HAYMAN G.D., JUST T., KERR J.A., MURRELLS T.P., PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W., WARNATZ J. (1994).
Summary table of evaluated kinetic data for combustion modelling : Supplement 1.
Combust. Flame, **98**, p. 59-79.
- BELMEKKI N. (2001).
Etude de l'oxydation de composés insaturés en tube à onde de choc.
Thèse de l'INPL, Nancy.
- BELMEKKI N., GLAUDE P.A., DA COSTA I., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2002).
Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butyne and 2-butyne.
Int. J. Chem. Kin., **34**, p. 172-183
- BENSON S.W. (1976).
Thermochemical Kinetics 2nd ed.
Ed. John Wiley, New York.
- BENSON S .W., NANGIA P.S. (1979).
Some unresolved problems in oxidation and combustion.
Accounts of Chemical Research, **12** (7), p. 223.
- BIKAS G., PETERS N. (2001).
Kinetic modelling of n-decane combustion and autoignition.
Combust. Flame, **126**, p. 1456-75.
- BJERKETVEDT D., BAKKE J.R., VAN WINGERDEN K. (1997).
Gas Explosion Handbook.
J. Hazardous Materials, **52**, p. 1-150.
- BLACKMORE D.R. (1978).
Rate constants for the removal of radicals at the wall in linearly branched or terminated chain reactions.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **74**, p. 765.
- BLOCH-MICHEL V. (1995).
Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse.
Thèse de l'I.N.P.L.,Nancy.
- BLUROCK E.S. (1995).
Reaction : system for modeling chemical reactions.
J. Chem. Inf. Comput. Sci., **35**, p. 607-616.

- BLUROCK E.S. (2004).
Detailed mechanism generation: Generalized reactive properties as reaction class substructures.
J. Chem. Inf. Comput. Sci., **44**, p. 1336-1347.
- BOUNACEUR R., DA COSTA I., FOURNET R., BILLAUD F., BATTIN-LECLERC F. (2005).
Experimental and modeling study of the oxidation of toluene.
Int. J. Chem. Kinet., **37**, p. 25-49.
- BOWMAN C.T. (1970).
An experimental and analytical investigation of the high-temperature oxidation mechanisms of hydrocarbon fuels.
Comb. Sci. Tech., **2**, p. 161.
- BOWMAN C.T., HANSON R.K., DAVIDSON D.F., GARDINER W.C., LISSIANSKI V., SMITH G.P., GOLDEN D.M., FRENKLACH M., GOLDENBERG M. (1998).
GRI-Mech 2.11
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- BRADLEY D., EL-DIN HABIK S., EL-SHARIF S.A. (1991).
A generalization of laminar burning velocities and volumetric heat release rates.
Combust. Flame, **87**, p. 336-46.
- BRADLEY D., KALGHATGI G.T., MORLEY C., SNWODON P., YEO J. (1994).
CARS temperature measurements and the cyclic dispersion of knock in spark ignition engines.
Proc. Combust. Inst., **25**, p. 125.
- BRADLEY J.N. (1963).
Chemical applications of the shock tube
Meldola Medal Lecture.
- BREECE K.M. (2002).
Low-temperature partial oxidation processes in industry.
Internal report TUD, August 2002.
- BROADBELT L.J., STARK S.M., KLEIN M.T. (1994a).
Computer generated pyrolysis modelling: on-the-fly generation of species, reactions, and rates.
Ind. Eng. Chem. Res., **33**, p. 790-799.
- BROADBELT L.J., STARK S.M., KLEIN M.T. (1994b).
Computer generated reaction modeling: on-the-fly calculation of species properties using computational quantum chemistry.
Chem. Eng. Sci., **49**, p. 4991-5010.
- BROADBELT L.J., STARK S.M., KLEIN M.T. (1995).
Termination of computer-generated reaction mechanisms : species rank-based convergence criterion.
Ind. Eng. Chem. Res., **34**, p. 2566-2573.

- BROADBELT L.J., STARK S.M., KLEIN M.T. (1996).
Computer generated reaction modeling : decomposition and encoding algorithms for determining species uniqueness.
Comput. Chem. Eng., **20**, p. 113-129.
- BROCARD J.C., BARONNET F., O'NEAL H.E. (1983).
Chemical kinetics of the oxidation of MTBE.
Combust. Flame, **52**, 25.
- BROWN A.J., BURT N., LUCKETT A., POLLARD R.T. (1973).
Dans Pollard (1977).
Symposium on the Mechanisms of Hydrocarbon Reactions, Siofok, Hungary.
- BURCAT A., OLCCHANSKI E., SOKOLINSKI C. (1996).
Kinetics of hexane combustion in a shock tube.
Israel J. Chem., **36**, p. 313-20.
- BURCAT A., OLCCHANSKI E., SOKOLINSKI C. (1999).
2-Methyl-pentane ignition kinetics in a shock-tube.
Combust. Sci. Technol., **147**, p. 1.
- BURCAT A., DVINYANINOV M., OLCCHANSKI E. (2001).
Detailed combustion kinetics of cyclopentadiene studied in a shock-tube.
Int. J. Chem. Kinet., **33**, p. 491-508.
- CALLAHAN C.V., HELD T.J., DRYER F.L., MINETTI R., RIBAUCCOUR M., SOCHET L.R. (1996).
Experimental data and kinetic modelling of primary reference fuel mixtures.
Proc. Combust. Inst., **26**, p. 739-46.
- CARLIER M., FITTSCHEN C., MINETTI R., RIBAUCCOUR M., SOCHET L.R. (1994).
Experimental and modeling study of oxidation and autoignition of butane at high pressure.
Combust. Flame, **96**, p. 201-211.
- CASHDOLLAR K.L., HERTZBERG M. (1986).
Industrial Dust Explosions.
American Society of Testing Materials (ASTM), Philadelphia, p. 249.
- CATHONNET M., BOETTNER J.C., JAMES H. (1981).
Experimental and numerical modelling of high temperature oxidation of propane and n-butane.
Proc. Combust. Inst., **18**, p. 903.
- CHAKIR A., CATHONNET M., BOETTNER J.C., GAILLARD F. (1988).
Kinetic study of 1-butene oxidation in a jet-stirred reactor.
Proc. Combust. Inst., **22**, p. 873-881.
- CHAKIR A., CATHONNET M., BOETTNER J.C., GAILLARD F. (1989).
Kinetic study of n-butane oxidation.
Comb. Sci. Tech., **45**, p. 207.

- CHAKIR A., BELLIMAM M., BOETTNER J.C., CATHONNET M. (1991).
Kinetic study of n-pentane oxidation.
Comb. Sci. Tech., **77**, 239.
- CHAKIR A., BELLIMAM M., BOETTNER J.C., CATHONNET M. (1992).
Kinetic study of n-heptane oxidation.
Int. J. Chem. Kin., **24**, 285.
- CHAMBERLAIN G.H.N., HOARE D.E., WALSH A.D. (1953).
The mode of action of lead tetraethyl as an inhibitor of combustion processes.
Discussions of the Faraday Society, **14**, p. 89-97.
- CHEANEY D.E., DAVIES D.A., DAVIS A., HOARE D.E., PROTHEROE J., WALSH A.D. (1969).
Effects of surfaces on combustion of methane and mode of action of anti-knocks containing metals.
Proc. Combust. Inst., **7**, p. 183.
- CHEN J.S., LITZINGER T.A., CURRAN H.J. (2000).
The lean oxidation of iso-octane in the intermediate temperature regime at elevated pressures.
Combust. Sci. Tech., **156**, p. 49-79.
- CHERNESKY M., BARDWELL J. (1960).
Surface effects in butane oxidation.
Can. J. Chem., **38**, p. 482-492.
- CHEVALIER C., WARNATZ J., MELENK H. (1990).
Automatic generation of reaction mechanisms for the description of oxidation of higher hydrocarbon.
Bes. Buns. Phys. Chem., **94**, p. 1362-1367.
- CHEVALIER C., PITZ W.J., WARNATZ J., WESTBROOK C.K., MELENK H. (1992).
Hydrocarbon ignition: automatic generation of reaction mechanisms and applications to modeling of engine knock.
Proc. Combust. Inst., **24**, p. 93-101.
- CHINNICK S.J. (1987).
Computer based elucidation of reaction mechanisms.
Thèse de l'Université de Leeds.
- CIEZKI H.K., ADOMEIT G. (1993).
Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions.
Combust. Flame, **93**, p. 421.
- CLYMANS P.J., FROMENT G.F. (1984).
Computer-generation of reaction paths and rate equations in the thermal cracking of normal and branched paraffins.
Comp. Chem. Eng., **8**, p.137-142.
- COATS C.M., WILLIAMS A. (1979).
Investigation of the ignition and combustion of n-heptane-oxygen mixtures.

Proc. Combust. Inst., **17**, p. 611.

COFFEE R.D. (1971).

Evaluation of Chemical Stability.

Fire Technology, **7**(1), p. 37-45.

COFFEE R.D. (1980).

Cool flames and autoignition: two oxidation processes.

J. Loss Prevent., **13**, p. 74.

COFFEE R.D. (1982).

Cool flames. Safety and Accident Prevention in Chemical operations.

H.H. Fawcett & W.S. Wood, 2nd edition, John Wiley & Sons.

COME G.M., WARTH V., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI (1996).

Computer-aided design of gas-phase oxidation mechanisms : Application to the modeling of n-heptane and iso-octane oxidation.

Proc. Combust. Inst., **26**, p. 755-762.

COOKE D.F., WILLIAMS A. (1971).

Shock-tube studies of the ignition and combustion of ethan and slightly rich methane mixtures with oxygen.

Proc. Combust. Inst., **13**, p. 757.

CORRE C., DRYER F.L., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1992).

Two stage n-butane flame : a comparison between experimental measurements and kinetic modelling.

Proc. Combust. Inst., **24**, p. 843-835.

COX R. A., COLE J. A. (1985).

Chemical aspects of autoignition of hydrocarbon-air mixtures.

Combust. Flame, **60**, p. 109.

COX R.A. (1989).

Energy, kinetics and mechanisms of elementary chemical process of importance in combustion.

Rapport final, contrat européen N° EN3E-0096(2).UK(H).

CRAWLEY F. (1996).

Piper Alpha – Cost of the Lessons.

Redmond T.C., p.113.

CURRAN H.J., DUNPHY M.P., SIMMIE J.M., WESTBROOK C.K., PITZ W.J. (1992).

Shock-tube ignition of ethanol, isobutene and MTBE : experience and modelling.

Proc. Combust. Inst., **24**, p. 769-76.

CURRAN H.J., GAFFURI P., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., LEPPARD W.R. (1995).

Autoignition chemistry of the hexane isomers: an experimental and kinetic modelling study.

SAE-952406.

CURRAN H.J., PITZ W.J., WESTBROOK C.K., HISHAM M.W.M., WALKER R.W. (1996).

An intermediate temperature modeling study of the combustion of neopentane.

- Proc. Combust. Inst., **26**, p. 641-50.
CURRAN H.J., GAFFURI P., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1998).
A Comprehensive study of n-heptane oxidation.
Combust. Flame, **114**, p. 149-177.
- CURRAN H.J., GAFFURI P., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (2002).
A Comprehensive study of iso-octane oxidation.
Combust. Flame, **129**, p. 253-280.
- DA COSTA I. (2001).
Etude de l'oxydation de composés aromatiques en réacteur parfaitement agité et en tube à de choc.
Thèse de l'INPL, Nancy.
- DA COSTA I., FOURNET R., BILLAUD F., BATTIN-LECLERC F. (2003).
Experimental and modeling study of the oxidation of benzene.
Int. J. Chem. Kin., **35**, p. 503-524.
- DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1992).
Kinetic modelling of propane oxidation and pyrolysis.
Int. J. Chem. Kin., **24**, p. 813.
- DAGAUT P., REUILLON M., CATHONNET M. (1994).
High-pressure oxidation of liquid fuels from low to high-temperature. n-heptane and iso-octane.
Combust. Sci. Tech., **95**, p. 233-60.
- DAGAUT P., REUILLON M., CATHONNET M., VOISIN D. (1995).
High-pressure oxidation of n-decane and kerosene in dilute conditions from low to high-temperature.
J. Chem. Phys. Physico.-Chim. Biol., **92**, p. 47-76.
- DAGAUT P., CATHONNET M. (1999).
Oxidation of neo-pentane in a jet-stirred reactor from 1 to 10 atmospheres: an experimental and detailed kinetic modelling study.
Combust. Flame, **119**, p. 191-203.
- DAGAUT P., LUCHE J., CATHONNET M. (2000a).
Reduction of NO by n-butane in a JSR : experiments and kinetic modelling.
Energy Fuels, **14**, p. 712-9.
- DAGAUT P., LUCHE J., CATHONNET M. (2000b).
Experimental and kinetic modeling of the reduction of NO by iso-butane in a JSR at 1 atm.
Int. J. Chem. Kin., **32**, p. 365-77.
- DAGAUT P., HADJ ALI K. (2002).
Kinetics of oxidation of a LPG blend mixture in a JSR : experimental and modelling study.
Fuel, **82**, p. 475-80.

DAVENPORT J.A. (1983).

A study of vapour cloud incidents – an update.

4th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, p. C1.

DAVENPORT J.A. (1986).

Hazards and Protection of Pressure Storage of Liquefied Petroleum Gases.

5th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, p. 22/1-23.

DAVIDSON D.F., HORNING D.C., HANSON R.K., HITCH B. (1999).

Shock Tube Ignition Time Measurements for n-Heptane/O₂/Ar Mixtures with and without Additives.

22nd International Symposium on Shock Waves.

DAVIDSON D.F., HERBON J.T., HORNING D.C., HANSON R.K. (2001).

OH concentration time histories in n-alkane oxidation.

Int. J. Chem. Kinet., **33**, p. 775-83.

DAVIDSON D.F., OEHLSCHLAEGER M.A., HERBON J.T., HANSON R.K. (2002).

Shock tube measurements of iso-octane ignition times and OH concentration time histories.

Proc. Combust. Inst., **29**, p. 1295.

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

Laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane-air and n-heptane-air flames.

Proc. Combust. Inst., **27**, p. 521-7.

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

Determination of the influence of the fuel structure effects on laminar flame speeds of C₁ to C₈ hydrocarbons.

Combust. Sci. Tech., **140**, p. 427-49.

DAYMA G. (2003).

Etude de l'oxydation et de la combustion de précurseurs de suies.

Thèse de l'INPL, Nancy.

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

Experimental and modeling study of the oxidation of cyclohexene.

Int. J. Chem. Kinet., **35**, p. 273.

DELFAU J.L., BOUHRIA M., REUILLON M., SANOGO O., AKRICH R., VOVELLE C. (1990).

Experimental and computational investigation of the structure of a decane-O₂-Ar flame.

Proc. Combust. Inst., **23**, p. 1567-75.

DELFOSSÉ L., BAILLET C., LUCQUIN M., RYCHLY J. (1983)

Pulsating combustion of liquid hydrocarbons.

Combust. Flame, **54**, p. 203-207.

- DENTE M.E., RANZI E.M. (1983).
Pyrolysis, theory and industrial practice.
Academic press, New York, **7**, p. 133.
- DIN 1839 (2001).
Explosion limits of gases and vapours.
- DIN 51794 (2003).
Testing of Mineral Oil Hydrocarbons; Determination of Ignition Temperature.
- DOMALSKI E.S., HEARING E.D. (1993).
Estimation of thermodynamic properties of organic compounds.
J. Phys. Chem. Ref. Data, **22**, p. 4.
- D'ONOFRIO E.J. (1979).
Cool flame and autoignition in glycols.
Loss Prevent., **13**, p. 89.
- DOUTE C. (1995).
Cinétique de combustion d'hydrocarbures lourds. Etude expérimentale et modélisation de la structure de flamme du n-heptane et de l'iso-octane.
Thèse de l'université d'Orléans.
- DOUTE C., DELFAU J.L., AKRICH R., VOVELLE C. (1997a).
Experimental study of the chemical structure of low-pressure premixed n-heptane-O₂-Ar and iso-octane-O₂-Ar flames.
Combust. Sci. Tech., **124**, p. 249-76.
- DOUTE C., DELFAU J.L., VOVELLE C. (1997b).
Modeling of the structure of a premixed n-decane flame.
Combust. Sci. Tech., **130**, p. 569-313.
- DOUTE C., DELFAU J.L., VOVELLE C. (1999).
Detailed reaction mechanisms for low pressure premixed n-heptane flames.
Combust. Sci. Tech., **147**, p. 61-109.
- DRYER F.L., BREZINSKY K. (1986).
A flow reactor study of the oxidation of n-octane and isooctane.
Combust. Sci. Tech., **45**, p. 199-212.
- EDELMAN R.B., FORTUNE O.F. (1969).
A quasi-global chemical kinetic model for the finite rate combustion of hydrocarbone fuels with application to turbulent burning and mixing in hypersonic engines and nozzles.
AIAA 7th Aerosp. Sci. Meeting, AIAA paper n°69-86.
- EL BAKALI A., DELFAU J.L., VOVELLE C. (1999).
Kinetic modeling of a rich, atmospheric pressure, premixed n-heptane/O₂/N₂ flame.
Combust. Flame, **118**, p. 381-98.

EL BAKALI A., BRAUN-UNKHOFF M., DAGAUT P., FRANK P., CATHONNET M. (2000).

Detailed kinetic reaction mechanism for cyclohexane oxidation in a JSR at pressure up to ten atmospheres.

Proc. Combust. Inst., **28**, p. 1631-8.

EMANUEL N.M., GAL D. (1986).

Modelling of oxidation process.

Akademiai Kiado, Budapest.

EMELEUS H.J. (1929).

The light emission from the phosphorescent flames of ether, acetaldehyde, propaldehyde, and hexane.

J. Chem. Soc., p.1733.

EN 1127 (2003).

Explosive atmospheres – Explosion prevention and protection, part 1 : basic concepts and methodology.

EN 1839 (2003).

Determination of explosion limits of gases and vapours, document for formal vote.

EN 13673 (2003).

Determination of maximum explosion pressure and maximum explosion pressure rise – Part 1 : Maximum explosion pressure.

EN 14756 (2003).

Determination of the limiting oxygen concentration (LOC) for gases and vapours.

FARAVELLI T. (2005).

Chemistry ruling autoignition and the formation of pollutants.

Lecture, workshop "Clean I.C. Engines and Fuels", Louvain-La-Neuve.

<http://www.ensic.u-nancy.fr/ENSIC/DCPR/Louvain/WorkshopCleanIC.htm>

FIEWEGER K., BLUMENTHAL R., ADOMEIT G. (1994).

Shock-tube investigations on the self-ignition of hydrocarbon-air mixtures at high pressures.

Proc. Combust. Inst., **25**, p. 1579-85.

FIEWEGER K., BLUMENTHAL R., ADOMEIT G. (1997).

Self-ignition of SI engine model fuels: a shock tube investigation at high pressure.

Combust. Flame, **109**, p. 599-619.

FISH A. (1968a).

The cool flames of hydrocarbons.

Angew. Chem., Internat. Edit., **7**, p. 45.

FISH A. (1968b).

Oxidation of organic compounds, vol. 2.

Advances in Chemistry Series, **76**, p. 69.

FOURNET R., BAUGÉ J.C., BATTIN-LECLERC F. (1998).

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

Int. J. Chem. Kin. **30**, p. 949.

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

Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene.

Int. J. Chem. Kinet., **31**, p. 561.

FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., GLAUDE P.A., JUDENHERC B., WARTH V., COME G.-M. (2001).

The gas-phase oxidation of n-hexadecane.

Int. J. Chem. Kinet., **33**, p. 574-86.

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/

FRISCH, M.J., TRUCKS G.W., SCHLEGEL H.B., SCUSERIA G.E., ROBB M.A., CHEESMAN J.R., MONTGOMERY J.A. Jr., VREVEN T., KUDIN K.N., BURANT J.C., MILLAM J.M., IYENGAR S.S., TOMASI J., BARONE V., MENNUCCI B., COSSI M., SCALMANI G., REGA N., PETERSSON G.A., NAKATSUJI H., HADA M., EHARA M., TOYOTA K., FUKUDA R., HASEGAWA J., ISHIDA M., NAKAJIMA T., HONDA Y., KITAO O., NAKAI H., KLENE M., LI X., KNOX J.E., HRATCHIAN H.P., CROSS J.B., BAKKEN V., ADAMO C., JARAMILLO J., GOMPERS R., STRATMANN R.E., YAZYEV O., AUSTIN A.J., CAMMI R., POMELLI C., OCHTERSKI J.W., AYALA P.Y., MOROKUMA K., VOTH G.A., SALVADOR P., DANNENBERG J.J., ZAKRZEWSKI V.G., DAPPRICH S., DANIELS A.D., STRAIN M.C., FARKAS O., MALICK D.K., RABUCK A.D., RAGHAVACHARI K., FORESMAN J.B., ORTIZ J.V., CUI Q., BABOUL A.G., CLIFFORD S., CIOSLOWSKI J., STEFANOV B.B., LIU G., LIASHENKO A., PISKORZ P., KOMAROMI I., MARTIN R.L., FOX D.J., KEITH T., AL-LAHAM M.A., PENG C.Y., NANARAKKARA A., CHALLACOMBE M., GILL P.M.W., JOHNSON B., CHEN W., WONG M.W., GONZALEZ C., POPLE J.A. (2004).

Gaussian03, revision B05.

Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.

GAFFURI P., FARAVELLI T., RANZI E., CERNANSKY N.P., MILLER D., D'ANNA A., CIAJOLO A. (1997).

Comprehensive kinetic model for the low-temperature oxidation of n-butane.

AIChE J., **43**, p. 1278-1286.

GIBSON N. (1995).

Dust Explosion, protecting, people, equipment, buildings and environment.

11-12 October 1995, London UK.

- GIERCZAK T., GAWLOWSKI J., NIEDZIELSKI J. (1986).
Mutual isomerization of cyclopentyl and 1-penten-5-yl radicals.
Int. J. Chem. Kin., **18**, p. 623.
- GLAUDE P.A., WARTH V., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., COME G.M., SCACCHI G. (1997).
Modelling of n-heptane and iso-octane gas-phase oxidation at low temperature by using computer-aided designed mechanisms.
Bull. Soc. Chim. Belg., **106**, 6, p. 343.
- GLAUDE P.A., WARTH V., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI G., COME G.M. (1997).
Modeling of the oxidation of n-octane and n-decane using an automatic generationo mechanisms.
Int. J. Chem. Kin., **30**, p. 949.
- GLAUDE P.A (1999).
Construction automatique et validation de modèles cinétiques de combustion d'alcane et d'éthers.
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., FOURNET R., WARTH V., COME G.M., G.SCACCHI (2000).
Construction and simplification of a model of the oxidation of alkanes.
Combust. Flame, **122**, p. 451-462
- GLAUDE P.A., CONRAUD V.,FOURNET R., BATTIN-LECLERC F., COME G.M., SCACCHI G., DAGAUT P., CATHONNET M. (2002).
Modeling the oxidation of mixtures of primary reference fuels.
Energ. Fuels, **16**, p.1186-1195.
- GRANATA S., FARAVELLI T., RANZI E. (2003).
A wide range kinetic modeling study of the pyrolysis and combustion of naphthenes.
Combust. Flame, **132**, p. 533-544.
- GRAY B.F., YANG C.H. (1965).
On the unification of the thermal and chain theories of explosion limits.
J. Phys. Chem., **1139**, p. 2747.
- GREEN W.H., BARTON P.I., BHATTACHARJEE B., MATHEU D.M., SCHWER D.A., SONG J., SUMATHI R., CARSTENSEN H.H., DEAN A.M., GREYDA J.M. (2001).
Computer construction of detailed chemical kinetic models for gas-phase reactors.
Ind. Eng. Chem. Res., **40**, p. 5362-5370.
- GRIFFITHS J.F., GRAY B.F., GRAY P. (1971).
Multistage ignition in hydrocarbon combustion : Temperature effects and theories of nonisothermal combustion.
Proc. Combust. Inst., **13**, p. 239-248.
- GRIFFITHS J.F., JIAO Q., SCHREIBER M., MEYER J., KNOCHÉ F. (1992).
Development of thermokinetic models of autoignition in a CFD code : experimental validation and application of the results to rapid compression studies.
Proc. Combust. Inst., **23**, p. 1809.

- GRIFFITHS J.F. (1993).
Kinetic fundamentals of alkane autoignition at low temperature.
Combust. Flame, **93**, p. 202.
- GRIFFITHS J.F., HALFORD-MAW P.A., ROSE D.J. (1993).
Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine.
Combust. Flame, **95**, p. 291.
- GRIFFITHS J.F., HUGHES K.J., SCHEIBER M., POPPE C. (1994).
A unified approach to the reduced kinetic modelling of alkane combustion.
Combust. Flame, **99**, p. 533.
- GRIFFITHS J.F. (1995).
Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems.
Pro. Energy Combust. Sci., **21**, p. 25.
- GRIFFITHS J.F., MOHAMED C. (1997a).
Experimental and numerical studies of oxidation chemistry.
Comprehensive Chemical Kinetics.
M.J. Pilling, Ed., Elsevier, Amsterdam, **35**, p. 545–660.
- GRIFFITHS J.F., HALFORD-MAW P.A., MOHAMED C. (1997b).
Spontaneous ignition delays as a diagnostic of the propensity of alkanes to cause engine knock.
Combust. Flame, **111**, p. 327-37.
- GRIFFITHS J.F. (2004).
Why cool flames are a hot prospect.
New Scientist, 5 June, p. 28, <http://archive.newscientist.com>
- GRIFFITHS J.F. (2005).
Cool flames – a hot prospect ?
Proc. Eur. Comb. Meet., plenary lecture.
- GRIFFITHS J.F., HUGHES K.J., PORTER R. (2005).
The role and rate of hydrogen peroxide decomposition during hydrocarbon two-stage auto-ignition.
Proc. Combust. Inst., **30**, p. 1083-1091.
- GULATI S. K., WALKER R. W. (1989).
Addition of cyclohexane to slowly reacting H₂-O₂ mixtures at 480°C.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **85**, 1799.
- HALSTEADT M.P., KIRSCH L.J., PROTHERO A., QUINN C.P. (1975).
A mathematical model for hydrocarbon autoignition at high pressure.
Proc. R. Soc. Lond., A. 346, 515.
- HANDFORD-STYRING S. M., WALKER R. (1995).
*Addition of cyclopentane to slowly reacting mixtures of H₂+O₂ between 673 and 783K:
Reactions of H and OH with cyclopentane and of cyclopentyl radicals.*
J. Chem. Soc., Faraday Trans., **91**, p. 1431.

- HAUTMAN D.J., DRYER F.L., SCHUG K.P., GLASSMAN I. (1981).
A multiple-step overall kinetic mechanism for the oxidation of hydrocarbon.
Comb. Sci. Tech., **25**, p. 219.
- HAUX L. (1982).
Mise en œuvre informatique de la modélisation de réactions chimiques.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.
- HAUX L., CUNIN P.Y., GRIFFITHS M., CÔME G.M. (1985).
Construction automatique d'un mécanisme de réaction radicalaire. I - Principe.
J. Chim. Phys., **82**, p.1027.
- HELD T.J., MARCHESE A.J., DRYER F.L. (1997).
A semi-empirical reaction mechanism for n-heptane oxidation and pyrolysis.
Combust. Sci. Tech., **123**, p. 107-46.
- HERZLER J., JERIG L., ROTH P. (2005).
Shock tube study of the ignition of lean n-heptane/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures.
Proc. Combust. Inst., **30**, p.1147.
- HEYBERGER B., BATTIN-LECLERC F., WARTH V., FOURNET R., COME G.M., SCACCHI G. (2001).
Comprehensive mechanism for the gas-phase oxidation of propene.
Combust. Flame, **126**, p. 1780.
- HEYBERGER B., BELMEKKI N., CONRAUD V., GLAUDE P.A., FOURNET R., BATTIN-LECLERC F. (2002a).
Oxidation of small alkenes at high temperature.
Int. J. Chem. Kinet., **34**, p. 666-77.
- HEYBERGER B. (2002b).
Mécanismes de combustion d'alcane, d'alcènes et de cyclanes : contribution au développement du système EXGAS.
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- HILLEWAERT L.P., DIERRICKX J.L., FROMENT G.F. (1988).
Computer generation of reaction schemes and rate equations for thermal cracking.
AIChE J., **34**, p. 17-24.
- HORNING D.C., DAVIDSON D.F., HANSON R.K. (2001).
Ignition Time Correlations for n-Alkane/O₂/Ar Mixtures.
23rd International Symposium Shock Waves.
- HORNING D.C., DAVIDSON D.F., HANSON R.K. (2002).
A Study of the High-Temperature Autoignition of n-Alkane/O₂/Ar Mixtures.
J. Propul. Power, **18**, p. 363-71.
- HU H., KECK J.C. (1987).
Autoignition of adiabatically compressed combustible gas mixtures.
SAE Technical Paper 872210, SAE Trans. 96.

DAVY H. (1812).

Gmelin's Handbook of Inorganic Chemistry, **8**, p. 179.

DAVY H. (1817).

Phil. Trans. Roy. Soc. London 77.

IBANESCU L. (2004).

Programmation par règles et stratégies pour la génération automatique de mécanismes de combustion d'hydrocarbures polycycliques

Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.

INGEMARSSON A.T., PEDERSEN J.R., OLSSON J.O. (1999).

Oxidation of n-heptane in a premixed laminar flame.

J. Chem. Phys. A., **103**, p. 8222-30.

INGHAM T., WALKER R.W., WOOLFORD R.E. (1994).

Kinetic parameters for the initiation reaction $RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$.

Proc. Combust. Inst., **25**, p. 767-774.

INSTONE (1989).

Losses in the Hydrocarbon Process Industries.

Loss Prevention and Safety Promotion, **6**, p. 119.

JONES W.P., LINDSTEDT R.P. (1988).

Global reaction schemes for hydrocarbon combustion.

Combust. Flame, **73**, p. 233.

KEE R.J., RUPLEY F.M., MILLER J.A. (1993).

Chemkin II. A fortran chemical kinetics package for the analysis of a gas-phase chemical kinetics.

Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B.

KHAN F.I., ABBIASI S.A. (1999).

Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences.

Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **12**, p. 361-378.

KLAÏ S.E. (1986).

Etude chimique et cinétique de l'oxydation en phase gazeuse du cyclohexane. Modélisation de la réaction.

Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.

KLAÏ S.E., BARONNET F. (1993a).

Etude de l'oxydation homogène du cyclohexane en phase gazeuse. I. Etude expérimentale.

J. Chim. Phys., **90**, p. 1929.

KLAÏ S.E., BARONNET F. (1993b).

Etude de l'oxydation homogène du cyclohexane en phase gazeuse. II. Mécanisme réactionnel et modélisation.

J. Chim. Phys., **90**, p. 1951.

- KOERT D.N., PITZ W.J., BOZZELLI J.W., CERNANSKY N.P. (1996).
Chemical kinetic modelling of high-pressure propane oxidation and comparison to experimental results.
Proc. Combust. Inst., **26**, p. 633-40.
- KOJIMA S. (1994).
Detailed modelling of n-butane autoignition chemistry.
Combust. Flame, **99**, p. 87.
- KONNOV A. (2000).
Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5.
<http://homepage.vub.ac.be/~akonnov/>
- KRISHNAMAHARI S., BROIDA H. (1961)
Effect of molecular oxygen on the emission spectra of atomic oxygen-acetylene flames.
J. Chem. Phys., **34**, p. 1709-1711.
- LEES FRANK P. (1996).
Loss Prevention in the Process Industries.
2nd edition, Butterworth Heinemann, **3**, A19/1-16, A1/9-23.
- LEMAIRE O., RIBAUOUR M., CARLIER M., MINETTI R. (2001).
The production of benzene in the low-temperature oxidation of cyclohexane, cyclohexene, and cyclohexa-1,3-diene.
Combust. Flame, **127**, p. 1971.
- LEMKOWITZ S.M., SCHOTTE R.M. (1999).
Explosion theory for dummies.
NPT Procestechologie, **2**, p. 19.
- LEPPARD W.R. (1992).
A comparison of olefin and paraffin autoignition chemistries: a motored-engine study.
SAE-922325.
- LEUNG K.M., LINDSTEDT R.P. (1994).
Detailed kinetic modeling of C1-C3 alkane diffusion flames.
Combust. Flame, **102**, p. 129.
- LIGNOLA P.G., REVERCHON E. (1987).
Cool flames.
Progress in Energy and Combustion Science, **13**, p. 75-96.
- LINDSTEDT R.P., MAURICE L.Q. (1995).
Detailed kinetic modelling of n-heptane combustion.
Comb. Sci. Tech., **107**, p. 317.
- LUCKETT G.A., POLLARD R.T. (1973).
The gaseous oxidation of isobutane (part 1).
Combust. Flame, **21**, p. 265.

MARCHAL A. (1997).

Etude de la contribution des familles chimiques constitutives des gazoles à la formation de polluants non réglementés.

Thèse de l'Université d'Orléans.

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**, p. 192-213

http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion_home.html

MARINOV N. M. (1999).

A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation

Int. J. Chem. Kin., **31**, p. 183-220.

MATHEU D.M., DEAN A.M., GREYDA J.M., GREEN W.H. Jr. (2003).

Mechanism Generation with Integrated Pressure-Dependence: A New Model for Methane Pyrolysis.

J. Phys. Chem. A, **107** (41), p. 8552-8565.

MILLER J.A., KEE R.J., WESTBROOK C.K. (1990).

Chemical kinetics and combustion modeling.

Annu. Rev. Phys. Chem., **41**, p. 345.

MINETTI R., CARLIER M., RIBAUOUR M., THERSSEN E., SOCHET L.R. (1995).

A rapid compression machine investigation of oxidation and autoignition of n-heptane : measurements and modeling.

Combust. Flame, **102**, p. 298.

MINETTI R., RIBAUOUR M., CARLIER M., SOCHET L.R. (1996a).

Autoignition delays of a series of linear and branched chain alkanes in the intermediate range of temperature.

Combust. Sci. Technol., **113-114**, p. 179.

MINETTI R., CARLIER M., RIBAUOUR M., THERSSEN E., SOCHET L.R. (1996b).

Comparison of oxidation and autoignition of the two primary reference fuels by rapid compression.

Proc. Combust. Inst., **26**, p. 747.

MORLEY C. (1993).

Automatic analysis of the mechanism for the auto-ignition of alkanes and ethers; correlation with octane number.

Anglo-German Combustion Symposium, Queen's College, Cambridge, p. 548.

MORLEY C. (2005).

Gaseq: A chemical equilibrium program for Windows.

Le programme Gaseq (version 0.79) est disponible à l'adresse <http://www.gaseq.co.uk/>

MOUSTAFA T.M., FROMENT G.F. (2003).

Kinetic modeling of coke formation and deactivation in catalytic cracking of vacuum gas oil.

Ind. Eng. Chem. Res., **42**, p. 14-25.

MUHARAM Y. (2005).

Detailed kinetic modelling of the oxidation and combustion of large hydrocarbons using an automatic generation of mechanisms.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaftlich-Matematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

MULLER C. (1987).

Logiciels de calcul de grandeurs thermochimiques de molécules et de radicaux libres en phase gazeuse.

Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.

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

THERGAS : a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase.

J. Chim. Phys., **92**, p. 1154-1178.

MULLER U.C., PETERS N., LINAN A. (1992).

Global kinetics for n-heptane ignition at high pressure

Proc. Combust. Inst., **24**, p. 777.

NEHSE M., WARNATZ J., CHEVALIER C. (1996).

Kinetic modeling of the oxidation of large aliphatic hydrocarbons.

Proc. Combust. Inst., **26**, p. 773.

NELSON D.P. (1996).

Handbook of Fire and Explosion Protection Engineering Principles for Oil, Gas, Chemical, and Related Facilities.

Noyes Publication, **6**.

NEMES I., VIDOCZY T., BOTAR L., GAL D. (1977).

A possible construction of a complex chemical reaction network. I. Definition and procedure for construction.

Theoret. Chim. Acta, **45**, p. 215.

NEMETH A., VIDOCZY T., HEBERGER K., KUTI Z., WAGNER J. (2002).

MECHGEN: Computer aided generation and reduction of reaction mechanisms.

J. Chem. Inf. Comput. Sci., **42** (2), p. 208-214.

NFPA 325 (1994).

Guide to fire hazard, properties of flammable liquid, gases and volatile solids.

National Fire Protection Association, American National Standards Institute.

NIST (National Institute of Standard and Technology) Chemical Kinetic Database. (1993).

NSRDS-NBS 73, 1, 2, édité par WESTLEY F., HERRON J.T., CVETANOVIC R.J., HAMPSON R.F., GALLARD W.G..

Base disponible sur le site Internet : <http://kinetics.nist.gov/index.php>

OEHLSCHAEGER M.A., DAVIDSON D.F., HERBON J.T., HANSON R.K. (2003).

Shock tube measurements of branched alkane ignition times and OH concentration time histories.

Int. J. Chem. Kin., **36**, p. 67-78.

- ORME J., SIMMIE J.M., CURRAN H.J. (2003).
A Shock tube study of methylcyclopentane oxidation.
Proc. Eur. Comb. Meet.
- ORME J., CURRAN H.J., SIMMIE J.M. (2005).
Shock tube study of 5 membered cyclic hydrocarbon oxidation.
Proc. Eur. Comb. Meet.
- PARK T.-Y., FROMENT G.F. (2001).
Kinetic modeling of the methanol to olefins process
Ind. Eng. Chem. Res., **40**, p.4172-4186.
- PASMAN H.J., PEKALSKI A.A., BRAITHWAITE M., GRIFFITHS J.F., SCHROEDER V.,
BATTIN-LECLERC F. (2005).
*Playing with fire: Safety and reaction efficiency research on gas phase hydrocarbon
oxidation processes: Project SAFEKINEX.*
"Process Safety and Environmental Protection" 83 (4 B), p. 317-323.
- PEDLEY J. B., NAYLOR R.D., KIRBY S.P. (1986).
Thermochemical data of organic compounds.
2nd ed., Chapman and Hall.
- PEKALSKI A.A (1997).
Review of preventive and protective systems for explosion risk in the process industry.
Internal report of TUD, 1997.
- PEKALSKI A.A., ZEVENBERGEN J.F., PASMAN H.J., LEMKOWITZ S.M., DAHOE
A.E., SCARLETT B. (2002).
*The relation of cool flames and auto-ignition phenomena to process safety at elevated
pressure and temperature.*
J. Haz. Mat., **93**, p. 93.
- PEKALSKI A.A. (2004).
*Theoretical and experimental study on explosion safety of hydrocarbons oxidation at
elevated conditions: Relevance for safe design and operation of industrial processes.*
Thèse de l'Université de Delft (TUD).
- PFAHL U., FIEWEGER K., ADOMEIT G. (1996).
*Shock tube investigation of ignition delay times of multi-component fuel/air mixtures
under engine relevant conditions.*
Final report, subprogramme FK4, IDEA-EFFECT.
- PILLIER L. (2003).
*Formation de monoxyde d'Azote dans des flammes prémélangées
CH₄/C₂H₆/C₃H₈/O₂/N₂ : Etude expérimentale par diagnostics laser et modélisation.*
Thèse de l'Université de Lille.
- 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>.

- PILLING M.J. (1997).
Low-temperature combustion and autoignition.
Comprehensive Chemical Kinetics, **35**, p. 83, Elsevier, New York.
- PITZ W.J., WESTBROOK C.K., PROSCIA W.M., DRYER F.L. (1984).
A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of n-butane.
Proc. Combust. Inst., **20**, p. 831.
- PITZ W.J., WESTBROOK C.K., CERNANSKY N.P. (1988).
The oxidation of n-butane at low and intermediate temperatures : an experimental and modeling study.
Paper n° WSSCI 88-51, Western States Sections / The Combustion Institute Spring Meeting.
- POLLARD R.T. (1977).
Hydrocarbons in Comprehensive chemical kinetics. Gas-phase combustion.
C.H. Bamford et C.F.H. Tippers Eds, Elsevier, New-York, **17**, p. 249.
- PRABHU S.,K., BHAT R.K., MILLER D.L., CERNANSKY N.P. (1996).
1-pentene oxidation and its interaction with nitric oxide in the low and negative temperature coefficient regions.
Combust. Flame, **104**, p. 377-390.
- RANZI E., SOGARO A., GAFFURI P., PENNATI G., FARAVELLI T. (1994a).
A wide-range modeling study of methane oxidation.
Comb. Sci. Tech., **96**, p. 279-325.
- RANZI E., SOGARO A., GAFFURI P., PENNATI G., WESTBROOK C.K.,
PITZ W.J. (1994b).
A new comprehensive reaction mechanism for combustion of hydrocarbon fuels.
Combust. Flame, **99**, p. 201-211.
- RANZI E., FARAVELLI T., GAFFURI P., PENNATI G., SOGARO A. (1994c).
A wide range modeling study of propane and n-butane oxidation.
Comb. Sci. Tech., **100**, p. 299-330.
- RANZI E., DENTE M., FARAVELLI T., PENNATI G. (1994d).
Prediction of kinetic parameters for hydrogen abstraction reactions.
Comb. Sci. Tech., **95**, p. 1-6.
- RANZI E., FARAVELLI T., GAFFURI P., SOGARO A. (1995a).
Low-temperature combustion : automatic generation of primary oxidation reactions and lumping procedures.
Combust. Flame, **102**, p. 179-192.
- RANZI E., GAFFURI P., FARAVELLI T., DAGAUT P. (1995b).
A wide-range modeling study of n-heptane oxidation.
Combust. Flame, **103**, p. 91-106.
- RANZI E., FARAVELLI T., GAFFURI P., SOGARO S., D'ANNA A., CIAJOLO A. (1997).
A wide-range modeling study of iso-octane oxidation.
Combust. Flame., **108**, p. 24-42.

- RANZI E., DENTE M., BOZZANO G., GOLDANIGA A., FARAVELLI T. (2001).
Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures
Prog. Energy Combust. Sci., **27**, p. 99-139.
- RESLER E.L., LIN S.C., KANTROWITZ A. (1952).
The production of high temperature gases in shock tubes.
J. Appl. Phys., **23**, p. 1390.
- REYNOLDS W. (1986).
STANJAN version 3.95, a FORTRAN program for Equilibrium.
- RIBAUOUR M., MINETTI R., SOCHET L.R. (1998).
Autoignition of n-pentane and 1-pentene : experimental data and kinetic modelling
Proc. Combust. Inst., **27**, p. 345-351.
- RIBAUOUR M., MINETTI R., SOCHET L.R., CURRAN H.J., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (2000).
Ignition of isomers of pentane : an experimental and kinetic modeling study.
Proc. Combust. Inst., **28**, p. 1671-8.
- RISTORI A. (2000).
Modélisation de la combustion du gazole. Etude des aspects chimiques.
Thèse de l'Université d'Orléans.
- RISTORI A., DAGAUT P., CATHONNET M. (2001a).
The oxidation of n-hexadecane: experimental and detailed kinetic modelling.
Combust. Flame, **125**, p. 1128-37.
- RISTORI A., DAGAUT P., EL BAKALI A., CATHONNET M. (2001b).
The oxidation of n-propylcyclohexane: experimental results and kinetic modeling.
Combust. Sci. Tech., **165**, p. 197-228.
- RITTER, E. R., BOZZELLI J. W. (1991).
THERM: Thermodynamic Property Estimation for Gas Phase Radicals and Molecules.
Int. J. Chem. Kin, **23**, p. 767-778.
- SAHETCHIAN K.A., RIGNY R., TARDIEU DE MALEISSYE J., BATT L., ANWAR KHAN M., MATHEWS S. (1992).
The pyrolysis of organic hydroperoxides (ROOH).
Proc. Combust. Inst., **24**, p. 637-643.
- SCHREIBER M., SADAT SAKAK A., LINGENS A., GRIFFITHS J.F. (1994).
A reduced thermokinetic model for the autoignition of fuels with variable octane rating.
Proc. Combust. Inst., **25**, p. 933.
- SEISER R., PITZSCH H., SESHADRI K., PITZ W.J., CURRAN H.J. (2000).
Extinction and auto-ignition of n-heptane in counterflow configuration.
Proc. Combust. Inst., **28**, p. 2029-37.

- SHEINSON R.S., WILLIAMS F.W. (1973).
Chemiluminescence Spectra from Cool and Blue Flames.
Combust. Flame, **21**, p. 221.
- SILKE E.J., CURRAN H.J., SIMMIE J.M. (2003).
A rapid compression machine study of the heptane isomers.
Proc. Eur. Comb. Meet.
- SIMMIE J.M. (2003).
Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels.
Prog. Energ. Combust. Sci., **29**, p. 599-634.
- SIMON V., SIMON Y., SCACCHI G., BARONNET F. (1997).
Experimental and modeling of oxidation of n-pentane and cyclopentane.
Can. J. Chem., **75**, p. 575-84.
- SIMON Y., SCACCHI G., BARONNET F. (1996).
Studies on the oxidation reactions of n-heptane and iso-octane.
Can. J. Chem., **74**, p. 1391-402.
- SKJOTH-RASMUSSEN M.S., BRAUN-UNKHOFF M., NAUMANN C., FRANCK P. (2003).
Experimental and Numerical Study of n-decane chemistry.
Proc. Eur. Comb. Meet.
- SLAGLE I.R., FENG Q., GUTMAN D. (1984).
Kinetics of the reaction of ethyl radicals with molecular oxygen from 294 to 1002 K.
J. Phys. Chem., **88**, p. 3648-53.
- SLUTSKY V.G., KAZAKOV O.D., SEVERIN E.S., BESPALOV E.V., TSYGANOV S.A. (1993).
Self-ignition of small-ring hydrocarbons behind reflected shock waves.
Combust. Flame, **94**, p. 108-112.
- SMITH W.R., MISSEN R.W. (1991).
Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms.
Krieger, Malabar, Fla; reprint, with corrections, of the same title by Wiley-Interscience, 1982.
- SONG J., RAMAN S., YU. J., WIJAYA C.D., STEPHANOPOULOS G., GREEN W.H. (2003).
RMG : The next generation automatic chemical reaction mechanism generator using object-oriented technology.
Comm. at annual meeting of AIChE.
- STARK M.S., WADDINGTON D.J. (1995).
Oxidation of Propene in the Gas Phase.
Int. J. Chem. Kinet., **27**, p. 123-151.
- STOCKER D.W., PILLING M.J. (1996).
Estimating the Kinetics and Thermodynamics for the Oxidation of Alkyl Radicals.
14th Int. Symp. Gas Kinetics.

- SUSNOW R.G., DEAN A.M., GREEN W.H., PECZAK P., BROADBELT L.J. (1997).
Rate-based construction of kinetic models for complex systems.
J. Phys. Chem. A, **101**, p. 3731-3740.
- TACONNET S., SIMON Y., SCACCHI G., BARONNET F. (1999).
Experimental study and modelling of the oxidation reactions of neopentane and isopentane.
Can. J. Chem., **77**, p. 1177-90.
- TAN Y., DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C., BACHMAN J.S., CARLIER P. (1994a).
Natural gas blend oxidation and ignition : experiments and modelling.
Proc. Combust. Inst., **25**, p. 1563.
- TAN Y., DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1994b).
Oxidation and ignition of methane-propane and methane-ethane-propane mixtures : experiments and modelling.
Comb. Sci. Tech., **103**, p. 133.
- TAN Y., DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1994c).
Acetylene oxidation in a JSR from 1 to 10 atm and comprehensive kinetic modelling.
Combust. Flame, **102**, p. 21.
- TAN Y., DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C. (1995).
Pyrolysis, oxidation and ignition of C₁ and C₂ hydrocarbons : experiments and modelling.
J. Chim. Phys., **92**, p. 726.
- TOMLIN A.S., TURANYI T., PILLING M.J. (1997).
Mathematic tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms.
Comprehensive chemical kinetics, **35**, low-temperature combustion and auto-ignition, p. 293 (M.J. Pilling ed.), Elsevier, Amsterdam.
- TOUCHARD S. (2005).
Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.
- TOUCHARD S., BUDA F., DAYMA G., GLAUDE P.A., FOURNER R., BATTIN-LECLERC F. (2005).
Experimental and modelling study of the oxidation of 1-pentene at high temperature.
Int. J. Chem. Kin., **37**, p. 451-463.
- TOWNEND D.T.A., HSIEH M.S. (1939).
The inflammation of mixtures of air with diethyl ether and with various hydrocarbons at reduced pressures : green flames.
J.Chem.Soc. (London), Pt. 1, p. 332-345.
- TROE J. (1974).
Fall-off curves of unimolecular reaction.
Ber. Buns. Phys. Chem., **78**, p. 478.

- TSANG W. (1978a).
Thermal decomposition of cyclopentane and related compounds.
Int. J. Chem. Kin., **10**, p. 599-617.
- TSANG W. (1978b).
Thermal stability of cyclohexane and 1-hexene.
Int. J. Chem. Kin., **10**, p. 1119-1138.
- TSANG W., HAMPSON R.F. (1986).
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds.
J. Phys. Chem. Ref. Data, **15**, p. 1087-1279.
- TSANG W. (1987).
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 2. Methanol.
J. Phys. Chem. Ref. Data, **16**, p. 471-508.
- TSANG W. (1988).
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 3. Propane.
J. Phys. Chem. Ref. Data, **17**, p. 887-951.
- 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.
- VANHOVE G., RIBAUOUR M., MINETTI R. (2004).
On the influence of the position of the double bond on the low-temperature chemistry of hexenes.
Proc. Combust. Inst, **30**, p. 1065-1072.
- VANHOVE G. (2004).
Oxydation, co-oxydation et auto-inflammation à basses températures d'alcènes et d'aromatiques types. Etude expérimentale des interactions au sein d'un carburant-modèle.
Thèse de l'Université de Lille 1.
- VERMEER D.J., MEYER J.W., OPPENHEIM A.K. (1972).
Autoignition of hydrocarbons behind reflected shock waves.
Combust. Flame, **18**, p. 327-336.
- VIOLI A., YAN S., EDDINGS E.G., SAROFIM A.F., GRANATA T., FARAVELLI T., RANZI E. (2002).
Experimental formulation and kinetic model for JP-8 surrogate mixtures.
Comb. Sci. Tech., **174** (11-12), p. 399-417.
- VOISIN D., MARCHAL A., REUILLON M., BOETTNER J.-C., CATHONNET M. (1998).
Experimental and kinetic modelling study of cyclohexane oxidation in a JSR at high pressure.
Comb. Sci. Tech., **138**, p. 137-58.

- WALKER R.W. (1975).
Reaction Kinetics.
Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London, **1**, p.161.
- WALKER R. W., MORLEY C (1997).
Basic chemistry of combustion. Low-temperature combustion and autoignition.
M.J. PILLING Ed., **35**, p. 1.
- WANG S.Q., MILLER D.L., CERNANSKY N.P., CURRAN H.J., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1999).
A flow reactor study of neopentane oxidation at 8 atmospheres: experiments and modeling.
Combust. Flame, **118**, p. 415-30.
- WANG X.J., MOU C.Y. (1985).
A thermokinetic model of complex oscillations in gaseous hydrocarbon oxidation.
J. Chem. Phys., **83**, p. 4554.
- WARNATZ J. (1983).
Hydrocarbon oxidation at high temperature.
Ber. Bunsenges. Phys. Chemie., **87**, p. 1008.
- WARNATZ J. (1992).
Resolution of gas-phase and surface combustion chemistry into elementary reactions.
Proc. Combust. Inst., **24**, p. 553.
- WARTH V., STEF N., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI G., COME G.M. (1998).
Computed-aided derivation of gas-phase oxidation mechanisms : application to the modeling of the oxidation of n-butane.
Combust. Flame, **114**, p. 81.
- WARTH V. (1999).
Conception et développement d'un logiciel de génération de mécanismes réactionnels d'oxydation et de combustion de substances organiques.
Thèse de l'I.N.P.L., Nancy.
- WARTH V., BATTIN-LECLERC F., FOURNET R., GLAUDE P.A., CÔME G.M., SCACCHI G., (2000).
Computer based generation of reactions mechanisms for gas-phase oxidation.
Comp. Chem., **24**, p. 541.
- WESTBROOK C.K., DRYER F.L. (1981).
Simplified reaction mechanisms for the oxydation of hydrocarbon fuels in flames.
Comb. Sci. Tech., **27**, p. 31.
- WESTBROOK C.K., DRYER F.L. (1984).
Chemical kinetic modelling of hydrocarbon combustion.
Prog. Energy Combust. Sci., **10**, p. 1.
- WESTBROOK C.K., PITZ W.J. (1987).
Proceeding of the 2nd workshop on modelling of Chemical reaction systems.
Warnatz J. et Jager W. ed., Springer-Verlag, Heidelberg, p. 39.

- WESTBROOK C.K., WARNATZ J., PITZ W.J. (1988a).
A detailed kinetic reaction mechanism for the oxidation of iso-octane and n-heptane over an extended temperature range and its application to analysis of engine knock.
Proc. Combust. Inst., **22**, p. 893.
- WESTBROOK C.K., PITZ W.J., THORNTON M.M., MALTE P.C. (1988b).
A kinetic modelling study of n-pentane oxidation in a well-stirred reactor.
Combust. Flame, **72**, p. 45.
- WESTBROOK C.K., CURRAN H.J., PITZ W.J., GRIFFITHS J.F., MOHAMED C., WO S.K. (1998).
The effects of pressure, temperature and concentration on the reactivity of alkanes : experiments and modeling in a rapid compression machine.
Proc. Combust. Inst., **27**, p. 371-8.
- WESTBROOK C.K. (2000).
Chemical kinetics of hydrocarbon ignition in practical combustion systems.
Proc. Combust. Inst., **28**, p. 1563-1577.
- WESTBROOK C.K., PITZ W.J., CURRAN H.C., BOERCKER J., KUNRATH E. (2001).
Chemical kinetic modelling study of shock tube ignition of heptane isomers.
Int. J. Chem. Kin., **33**, p. 868-77.
- WESTBROOK C.K., PITZ W.J., CURRAN H.C., BOERCKER J., GRIFFITHS J.F., MOHAMED C., RIBAUOUR M. (2002).
Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for autoignition of isomers of heptane under rapid compression.
Proc. Combust. Inst., **29**, p. 1311-8.
- WILK R.D., CERNANSKY N.P., PITZ W.J., WESTBROOK C.K. (1989).
Propene oxidation at low and intermediate temperatures: A detailed chemical kinetic study.
Combust. Flame, **77**, p. 145-170.
- WILK R.D., COHEN R.S., CERNANSKY N.P. (1995).
Oxidation of n-butane : transition in the mechanism across the region of negative temperature-coefficient.
Ind. Eng. Chem. Res., **34**, p. 2285-2297.
- YAHYAOU M., CHAUMEIX N., PAILLARD C.-E., TOUCHARD S., FOURNET R., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F. (2005).
Experimental and modeling study of 1-hexene oxidation behind reflected shock waves.
Proc. Combust. Inst., **30**, p. 1137-1145.
- YAHYAOU M. (2005).
Etude cinétique de la formation de polluants à partir de mélanges représentatifs des essences.
Thèse de l'Université d'Orléans.

YONEDA Y. (1979).

A computer program package for the analysis, creation and estimation of generalized reactions - GRACE. I. Generation of elementary reaction network in radical reactions - A/(GRACE(1).

Bull. Chem. Soc. Jpn., **52**, p. 8-14.

ZEPIERI S.P., KLOTZ S.D., DRYER F.L. (2000).

Modeling concepts for larger carbon number alkanes: a partially reduced skeletal mechanism for n-decane oxidation and pyrolysis.

Proc. Combust. Inst., **28**, p. 1587-1595.

ZILS R. (1996).

Réactions hétéro-homogènes de pyrolyse et d'oxydation de l'isobutane vers 800 K. Etude cinétique et modélisation.

Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1.

ANNEXE I

CALCUL DE L'ETAT DES GAZ

APRES L'ONDE DE CHOC

1. Détermination des paramètres de choc

Pour déterminer les paramètres de choc, on suppose que les gaz sont parfaits, non visqueux, non thermiquement conducteurs et on néglige les effets de paroi. Considérons le passage du gaz à travers une unité de surface du front de choc, qui est considéré immobile : on se place donc dans un référentiel lié au front de choc. Pour un tube de section constante nous pouvons écrire les équations de conservation de la masse (1), de la quantité de mouvement (2) et de l'énergie (3) concernant par exemple l'onde de choc incidente :

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

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

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

où ρ , P , h et u désignent respectivement la masse volumique, la pression, l'enthalpie par unité de masse et la vitesse du gaz dans le référentiel lié au front de choc. Les indices 0 et 1 correspondent à l'aval et à l'amont du front de choc. En exprimant u_0^2 et u_1^2 à partir des relations (1) et (2), on obtient, avec la relation (3), l'équation de Hugoniot caractéristique d'une onde de choc :

$$h_1 - h_0 = \frac{1}{2}(P_1 - P_0) \left(\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_1} \right)$$

Dans le cas d'un gaz parfait $P = \rho RT$:

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

En éliminant u_1 dans les relations (1) et (2), on détermine u_0 qui représente en fait la vitesse de l'onde de choc dans un référentiel fixe dans le cas où la vitesse matérielle du gaz en aval est nulle, ce qui est le cas dans notre tube à onde de choc.

$$u_0 = \sqrt{\frac{R(\rho_{10} T_1 - T_0)}{1 - \frac{1}{\rho_{10}}}}$$

où $\rho_{10} = \frac{\rho_1}{\rho_0}$, calculé en résolvant l'équation (4).

Il convient alors d'introduire le concept de nombre de Mach (\mathcal{M}) en relation avec l'écoulement du gaz. C'est le rapport de la vitesse du gaz sur la célérité du son, a , dans ce même gaz :

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

On obtient alors les paramètres de l'onde incidente :

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

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

2. Commentaires sur le programme de calcul

Le calcul des paramètres après les ondes de choc incidentes et réfléchies est effectué à l'aide du programme « CHOC » (Belmekki, 2001).

2.1. Calcul des paramètres du choc incident

On rappelle que dans notre étude, quatre capteurs de pression permettent de suivre le passage de l'onde incidente et permettent d'obtenir la vitesse moyenne de cette onde (V_{inc}). Un premier calcul aux conditions initiales permet d'estimer le nombre de Mach de l'onde incidente (\mathcal{M}_{inc}) et la température du mélange derrière l'onde incidente (T_{inc}) :

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

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

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

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

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

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

Une boucle sur T_{inc} permet ensuite d'obtenir une valeur calculée de la vitesse de l'onde incidente : à partir de cette température sont successivement calculés h_1 et h_2 (enthalpies du mélange initial et du mélange choqué), ρ_{10} (rapport des densités du mélange choqué et initial) et enfin $V_{\text{inc.calc}}$ (vitesse calculée de l'onde incidente). La condition d'itération repose sur la comparaison entre V_{inc} (connue expérimentalement) et $V_{\text{inc.calc}}$. On obtient alors une nouvelle valeur de T_{inc} . Le nombre de Mach calculé ($\mathcal{M}_{\text{inc.calc}}$) permet, quant à lui, de connaître la pression derrière l'onde de choc incidente ($P_{\text{inc.calc}}$) :

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

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

2.2. Calcul des paramètres du choc réfléchi

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

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

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

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

ANNEXE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

EN TUBE A ONDE DE CHOC

Tableau AII-1 : Composition des mélanges, conditions après l'onde de choc réfléchie et délais d'auto-inflammation du 1-pentène

Composition (pourcentage molaire)		P ₁	V	P ₅	T ₅	τ	Composition (pourcentage molaire)		P ₁	V	P ₅	T ₅	τ	
C ₅ H ₁₀	O ₂	(Torr)	(m/s)	(atm)	(K)	(μs)	C ₅ H ₁₀	O ₂	(Torr)	(m/s)	(atm)	(K)	(μs)	
2,0	15	240	754	8,81	1139	683	1,0	7,5	250	749	8,43	1222	813	
		228,5	763	8,69	1161	345			255	750	8,64	1225	1880	
	240,4	772	9,47	1183	260	245		754	8,43	1236	428			
	Φ = 1	220	772	8,67	118	250		Φ = 1	242,5	759	8,52	1251	585	
		205	781	8,38	1206	185			240	763	8,57	1262	296	
		201	785	9,17	1216	164			230	772	8,49	1286	283	
		201	789	9,32	1226	167			200,1	772	7,39	1286	134	
		200	799	8,74	1250	56,5			230	799	8,62	1298	157	
		193	803	8,57	1261	89,5			184	785	7,15	1324	74	
		180,2	808	8,13	1272	37			207	785	8,04	1324	111	
		190	817	8,85	1294	62			220	788	8,63	1332	142	
		160	818	7,49	1298	26,5			205	788	8,05	1332	125	
		175	823	8,33	1309	37,5			215	769	8,70	1356	72	
		171	823	8,14	1309	29			209,7	804	8,71	1377	74,7	
		167	823	7,95	1309	23,5			200	805	8,35	1381	37	
		162	839	8,18	1352	11,7			208,8	805	8,72	1381	69,5	
		155	841	7,87	1357	15			195	806	8,18	1385	57,7	
		170,1	849	8,88	1377	14,3			200	808	8,44	1390	70	
		169,7	849	8,86	1377	7,7			184,8	808	7,80	1390	40	
										210	814	9,05	1407	38
							192,5		814	8,31	1409	64,5		
						180	824	8,04	1438	21,3				
						190	826	8,53	1442	26,7				
						165,2	837	7,71	1475	17,5				
1,0	15	245	748	8,30	1175	1035	1,0	3,75	223	769	8,10	1304	1265	
		250,6	751	8,58	1182	1510			220	783	8,42	1344	1515	
	247,6	751	8,47	1182	1380	210,2		789	8,25	1364	393			
	246,2	751	8,43	1182	817	217		792	8,61	1372	1000			
	Φ = 0,5	243,9	243,9	8,61	1202	360		Φ = 2	215	794	8,57	1376	657	
		245,2	764	8,84	1216	357			205	804	8,47	1406	260	
		240	771	8,88	1233	187			190	805	7,89	1410	180,8	
		242,5	773	9,04	1240	235			190	808	7,98	1419	161	
		230,3	777	8,73	1250	121			210	809	8,86	1424	411	
		220	782	8,51	1264	70			200	814	8,59	1439	237	
		170	798	8,97	1307	86			200	826	8,94	1473	126	
		210,1	803	8,77	1320	31			170	826	7,61	1475	118	
		190,1	817	8,36	1361	8,5			175,1	830	7,95	1487	85,3	
		200	819	8,85	1365	20,5			180	855	8,21	1492	101	
		170	833	7,91	1405	9			165,3	833	7,58	1497	51,3	
		180,1	836	8,45	1412	11			160	851	7,80	1554	56,5	
		160	859	8,11	1478	3,7			155,1	856	7,69	1569	41,5	
										150	859	7,49	1577	55,5
										145,1	865	7,41	1598	25,3
										140,1	871	7,29	1617	18,5

Note AI-1 : P₁ est la pression du mélange avant le choc, V la vitesse de l'onde incidente, P₅ et T₅ sont les pressions et températures derrière l'onde de choc réfléchie, τ est le délai d'auto-inflammation.

Tableau AII-2 : Composition des mélanges, conditions après l'onde de choc réfléchie et délais d'auto-inflammation du cyclohexane

Composition (pourcentage molaire)		P ₁	V	P ₅	T ₅	τ	Composition (pourcentage molaire)		P ₁	V	P ₅	T ₅	τ
C ₆ H ₁₂	O ₂	(Torr)	(m/s)	(atm)	(K)	(μs)	C ₆ H ₁₂	O ₂	(Torr)	(m/s)	(atm)	(K)	(μs)
1,0	9	240	763	8,68	1234	1297	0,5	4,5	240	756	8,1	1287	1010
		220,2	770	8,2	1255	241			240	765	8,38	1314	256
		240,1	776	9,13	1270	593			240	769	8,51	1325	268
	Φ = 1	240	776	9,13	1270	767		Φ = 1	235	769	8,33	1325	257
		208	785	8,2	1295	129			240	775	8,69	1342	238
		230	785	9,07	1295	191			220	776	8	1345	127
		220	786	8,69	1297	133			230	779	8,47	1355	149
		205	793	8,32	1317	86			230	780	8,48	1356	150
		210	794	8,55	1319	105			210	794	8,15	1399	76
		200	806	8,52	1354	60			200	805	8,09	1434	52
		195,2	812	8,5	1370	33			200	806	8,12	1437	70
		190,2	828	8,74	1414	25			190,1	810	7,83	1450	95
									190	822	8,16	1487	53
									190	822	8,16	1487	25
					190	835	8,53	1528	19				
					170,1	841	7,79	1547	30				
					170	849	8,01	1574	16				
					160	876	8,22	1663	6				
0,5	9	250	748	8,2	1232	287	0,5	2,25	200	828	8,73	1527	172
		220	769	7,85	1293	154			190	833	8,45	1544	160
		240	776	8,78	1312	100			180	833	8,01	1544	153
	Φ = 0,5	230	776	8,43	1314	87		Φ = 2	170	846	7,89	1586	116
		220,2	784	8,28	1334	77			163	851	7,71	1604	86
		210	791	8,14	1357	54			165	855	7,88	1615	107
		200	796	7,9	1372	37			162	864	7,98	1646	59
		220	800	8,79	1382	51			160	878	8,25	1695	62
		190	807	7,79	1403	35			150	882	7,83	1709	58
		210	809	8,69	1410	27			140	892	7,54	1743	32
		180	810	7,46	1412	18			136,8	904	7,64	1785	24
		190	815	8,03	1428	37							
		200	822	8,66	1449	11							
		180	827	7,82	1463	15							
200	831	8,94	1477	6									

Note AI-2 : P₁ est la pression du mélange avant le choc, V la vitesse de l'onde incidente, P₅ et T₅ sont les pressions et températures derrière l'onde de choc réfléchie, τ est le délai d'auto-inflammation.

Tableau AII-3 : Composition des mélanges, conditions après l'onde de choc réfléchie et délais d'auto-inflammation du cyclopentane

Composition (% molaire)		P ₁	V	P ₅	T ₅	τ	Composition (% molaire)		P ₁	V	P ₅	T ₅	τ		
C ₅ H ₁₀	O ₂	(Torr)	(m/s)	(atm)	(K)	(μs)	C ₅ H ₁₀	O ₂	(Torr)	(m/s)	(atm)	(K)	(μs)		
1,0	7,5	200	804	8,25	1376	373	0,5	3,75	210	776	7,55	1362	1807		
		210	804	8,67	1376	407			211,8	794	8,13	1417	433		
		195	806	8,12	1384	250			195	809	7,92	1466	247		
		Φ = 1	190	814	8,13	1406			167	Φ = 1	190	820	8	1499	191
			180	823	7,95	1432			73		180	828	7,81	1528	74
			175	842	8,27	1491			44		180	832	7,9	1538	83
			160	850	7,76	1514			64		200	835	8,87	1549	93
			165	852	8,06	1521			95		190	837	8,49	1557	120
			152,1	865	7,76	1562			46		170	841	7,7	1570	85
			165	870	8,55	1576			45		175	842	7,95	1573	79
			165	871	8,57	1579			57		165	848	7,66	1594	109
			160	883	8,64	1616			16		160	858	7,66	1626	80
			150	890	8,3	1640			21		170	860	8,2	1633	55
										156,3	870	7,79	1668	34	
0,5	7,5	220	776	7,95	1333	2193	0,5	1,875	185	821	7,8	1522	255		
		241,8	776	8,74	1333	2235			190	823	8,05	1527	400		
		231,2	785	8,66	1361	675			197,4	825	8,43	1534	350		
		220	791	8,41	1378	245			185,7	825	7,93	1534	450		
		Φ = 0,5	225,1	792	8,62	1380			308	Φ = 2	195	828	8,42	1544	160
			210	793	8,1	1385			382		182	833	7,98	1560	167
			218	796	8,48	1393			330		190,7	839	8,55	1582	317
			219	803	8,75	1415			270		179,4	841	8,09	1587	212
			210,6	814	8,74	1448			135		170	854	8	1632	147
			204	817	8,56	1458			101		169,2	861	8,14	1655	133
			184,1	823	7,88	1476			55		180	864	8,76	1666	150
			190	824	8,17	1479			40		161	866	7,88	1672	107
			180	833	7,99	1508			46		150	871	7,46	1690	99
			186,1	835	8,31	1514			43		150	874	7,52	1699	90
170	842	7,78	1537	17	150	888	7,86	1748	73						
176,4	846	8,17	1549	16	140	896	7,54	1780	78						
165	856	7,89	1580	19	145	898	7,85	1786	40						
160	862	7,81	1602	22	142,1	895	7,86	1812	34						
165	865	8,16	1612	19	145,3	911	8,18	1832	23						
162	876	8,26	1647	8	147	913	8,32	1838	35						
0,5	4,5	228,5	791	8,69	1402	716	0,83	187,1	822	7,96	1501	100			
		211,1	804	8,41	1442	252		160,7	823	6,85	1502	94			
		198,4	809	8,04	1457	116		175	825	7,52	1511	130			
		204,9	819	8,63	1492	205		171,4	841	7,78	1563	50			
		172,5	850	8,05	1591	113		164,3	855	7,8	1607	50			
		169	859	8,14	1623	27		171	869	8,49	1654	39,5			
		157,1	887	8,27	1717	11		151	896	8,17	1748	9			

Note AI-3 : P₁ est la pression du mélange avant le choc, V la vitesse de l'onde incidente, P₅ et T₅ sont les pressions et températures derrière l'onde de choc réfléchie, τ est le délai d'auto-inflammation.

Tableau AII-4 : Composition des mélanges, conditions après l'onde de choc réfléchie et délais d'auto-inflammation du cyclopentène

Composition (pourcentage molaire)		P ₁	V	P ₅	T ₅	τ	Composition (pourcentage molaire)		P ₁	V	P ₅	T ₅	τ
C ₅ H ₈	O ₂	(Torr)	(m/s)	(atm)	(K)	(μs)	C ₅ H ₈	O ₂	(Torr)	(m/s)	(atm)	(K)	(μs)
1,0	7	225,6	778	8,39	1317	1268	0,5	3,5	203,6	804	8,06	1457	250
		212,7	785	8,14	1339	1233			192,7	809	7,79	1476	345
Φ = 1	1	220	785	8,42	1339	973	Φ = 1	1	213,4	812	8,70	1483	186
		222,2	788	8,59	1346	814			192,8	818	8,04	1504	170
		215,1	796	8,57	1370	470			183,8	821	7,74	1514	106
		209,9	802	8,55	1388	327			188,6	826	8,07	1529	88
		200	810	8,37	1410	247			185,4	831	8,07	1546	100
		199	811	8,36	1414	192			175,9	832	7,68	1549	106
		199	811	8,36	1414	214			180	842	8,14	1583	109
		190	825	8,39	1456	112			183	845	8,36	1594	73
		180	833	8,16	1479	76			170	849	7,85	1605	95
		170	848	8,13	1528	89			173,8	849	8,03	1605	82
		162	849	7,77	1530	46			174,7	851	8,14	1614	79
		160,4	864	8,07	1576	54			157	869	7,75	1674	40
		150,1	867	7,63	1585	30			173,6	874	8,72	1693	24
		156	869	7,98	1592	38			154,4	890	8,15	1748	15
		143	884	7,68	1641	20			147,1	895	7,88	1766	11

Note AI-4 : P₁ est la pression du mélange avant le choc, V la vitesse de l'onde incidente, P₅ et T₅ sont les pressions et températures derrière l'onde de choc réfléchie, τ est le délai d'auto-inflammation.

ANNEXE III

PROTOCOLE DE GENERATION DE MECANISMES

ET DE SIMULATION

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

Le logiciel EXGAS propose à l'utilisateur, lors de la génération d'un mécanisme cinétique d'oxydation des alcanes, toutes les réactions génériques incluses dans le modèle. En fonction de la nature des réactifs et des conditions expérimentales, celui-ci pourra activer ou non les différentes réactions proposées.

1.1. Ecriture des réactifs

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

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

1.2. Génération du mécanisme primaire

Dans le but de simplifier a priori les mécanismes générés, EXGAS ne considère pas systématiquement tous les processus élémentaires possibles, mais uniquement ceux qui répondent à certains critères fixés par l'utilisateur. Pour déterminer ces critères, un certain nombre de questions décrites ci-dessous sont posées préalablement à la génération.

Primary reactions activated ?

Unimolecular initiation ? Les amorçages unimoléculaires sont typiquement des réactions de haute température. Les radicaux qui en sont uniquement issus ne réagissent donc que par bêta-scission. Ce processus pourra être négligé devant l'amorçage bimoléculaire avec l'oxygène aux très basses températures (< 600 K) . La constante cinétique est calculée par le logiciel KINGAS (Bloch-Michel, 1995) à 800 K.

Bimolecular initiation ? Les amorçages bimoléculaires avec l'oxygène sont générés quelle que soit la température considérée.

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

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

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

Isomerizations ? Ces réactions sont nécessaires quelles que soient les conditions considérées. La constante cinétique est calculée par le logiciel KINGAS (Bloch-Michel, 1995) à 800 K.

Beta-scission ? Ce sont essentiellement des réactions de haute température. Certaines d'entre elles peuvent éventuellement être négligées à basse température, ce qui permet de réduire la taille du mécanisme :

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

Decomposition to o-ring ? La décomposition des radicaux hydroperoxydes en éthers cycliques est toujours générée.

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

Oxidation ? Les réactions d'oxydation sont toujours générées. Il est cependant possible d'en limiter le nombre.

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

with radicals derived from reactants or no ? Il est utile de pouvoir générer ces réactions, car les radicaux " issus des réactifs " sont présents en quantité non négligeable. Ces derniers regroupent des radicaux formés par amorçage bimoléculaire ou par métathèse avec les réactifs.

Metatheses ?

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

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

Combinations ?

for all radicals, for beta radicals or for beta-mu radicals ? D'une façon générale les réactions de combinaison sont écrites avec les seuls radicaux bêta (H•, CH₃•, •OH) et bêta-mu (HO₂•, •tC₄H₉, •iC₃H₇) et ce afin d'éviter une augmentation exponentielle de la taille du mécanisme.

Disproportionations ? Les réactions de dismutation sont la plupart du temps générées. Elles impliquent les radicaux HO₂• qui réagissent avec les radicaux avec ROO•. Elles sont surtout importantes à basse température, là où la concentration des radicaux ROO• est forte.

Le tableau AII-1 récapitule ces questions, énonce les réponses possibles ainsi que les réponses habituellement données lors de la génération d'un modèle cinétique détaillé d'oxydation d'un alcane entre 650 et 900 K.

Tableau AIII-1 : Menu proposé par EXGAS-ALKANES lors de la génération des mécanismes primaires des hydrocarbures

Questions	Réponses possibles	Réponses usuelles (entre 650 et 900 K)
<i>Unimolecular initiation?</i>	yes or no	yes
<i>Bimolecular initiation?</i>	yes or no	yes
<i>Addition with oxygen ?</i>	yes or no	yes
<i>only one addition or two</i>	1 or 2	2
<i>second addition globalized ?</i>	yes or no	yes
<i>Isomerizations ?</i>	yes or no	yes
<i>Beta-scission?</i>	yes or no	yes
<i>C-H bond breaking?</i>	yes or no	no
<i>C-C bond breaking?</i>	yes or no	yes
<i>Decomposition to o-ring?</i>	yes or no	yes
<i>cycle size lesser than ?</i>	3, 4, 5, 6	6
<i>Oxidation?</i>	yes or no	yes
<i>for all radicals, for beta radicals or for beta-mu radicals?</i>	all, beta, beta-mu	beta or beta-mu
<i>with radicals derived from reactants or no ?</i>	yes or no	yes
<i>Metatheses?</i>	yes or no	yes
<i>for all radicals, for beta radicals or for beta-mu radicals?</i>	all, beta, beta-mu	beta or beta-mu
<i>with •OOR radicals issued from reactants ?</i>	yes or no	yes
<i>Combinations?</i>	yes or no	yes
<i>for all radicals, for beta radicals or for beta-mu radicals?</i>	all, beta, beta-mu	beta and beta-mu
<i>Disproportionations ?</i>	yes or no	yes

2. Méthodes de calcul utilisées pour les simulations

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

2.1. Méthodes de simulation des réacteurs étudiés

La simulation des réactions chimiques dans différents types de réacteurs est effectuée au moyen des programmes contenus dans la bibliothèque du logiciel CHEMKIN II (Kee *et al.*, 1993). Ce logiciel a été élaboré aux U.S.A. par Sandia National Laboratories. Nous utilisons la seconde version proposée en 1993 et écrite en FORTRAN 77. Le logiciel CHEMKIN II n'est en fait qu'un programme de résolution d'équations qui permet, à partir du mécanisme de

réactions chimiques donné par l'utilisateur, de résoudre les équations de conservation des espèces et de l'énergie pour les différents types de réacteurs.

Les liens entre les différents fichiers nécessaires pour mener à bien un calcul de simulation sont illustrés par la figure AII-1. Un interpréteur lit tout d'abord la description symbolique d'un mécanisme réactionnel et extrait les données thermodynamiques pour chaque espèce impliquée et les données cinétiques de chaque réaction. La sortie primaire de l'interpréteur est un fichier binaire appelé fichier de liens. Celui-ci contient toutes les informations requises concernant la description des éléments, des espèces et du mécanisme réactionnel. L'utilisateur dispose à ce niveau de différents sous-programmes pour traiter son problème. Lors de notre travail de recherche, nous avons utilisé les programmes suivants :

- PSR (réacteur parfaitement agité) pour les simulations en réacteur parfaitement agité et les analyses de flux,
- SENKIN (réacteur fermé) pour les simulations en tube à onde de choc et en machine à compression rapide.

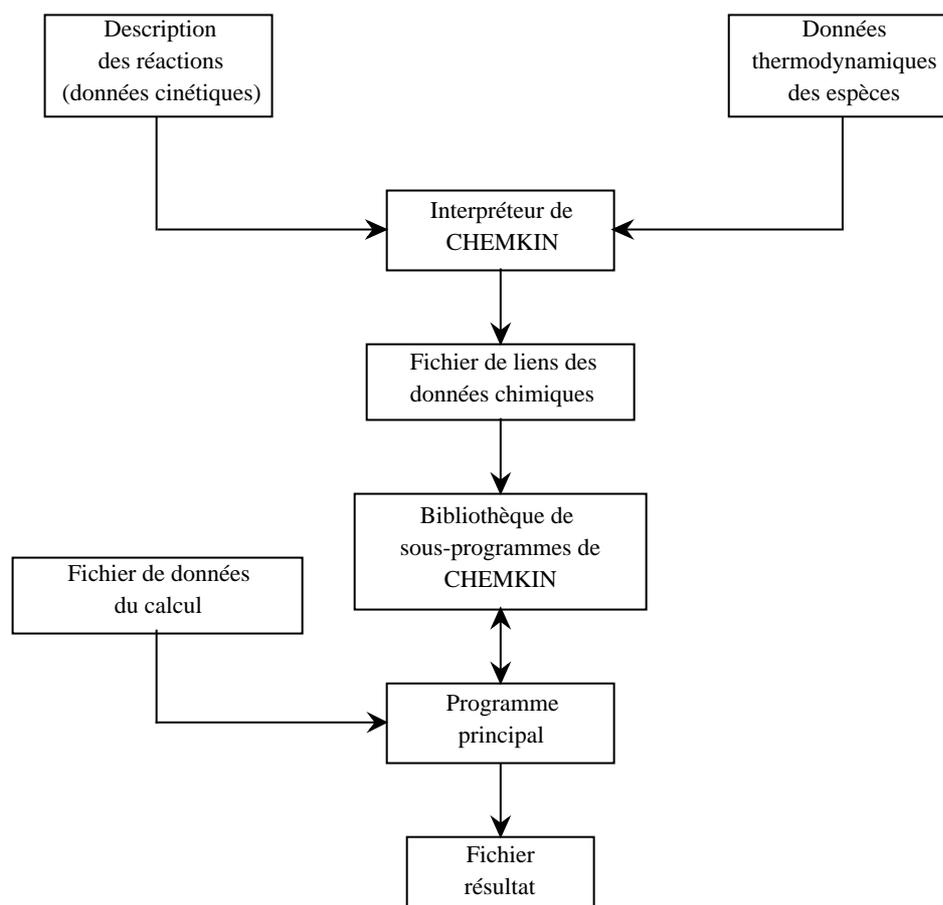


Figure AIII-1 : Représentation simplifiée des relations entre les programmes et les fichiers utilisés par le logiciel CHEMKIN II.

Les données expérimentales utilisées pour valider nos modèles ont pour la plupart été obtenues dans des réacteurs pouvant être assimilés à un réacteur fermé. Les simulations dans ce type de réacteur ont été réalisées grâce au programme SENKIN qui permet de calculer

l'évolution de la température, de la pression, du volume et des concentrations des espèces chimiques dans un réacteur fermé. Plusieurs modes de fonctionnement du réacteur peuvent être simulés, selon le paramètre (pression, volume ou température) maintenu constant.

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2.1. Simulation des résultats obtenus en machine à compression rapide

La machine à compression rapide peut être modélisée comme un réacteur fermé fonctionnant de façon adiabatique.

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

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

Il faut noter que l'intensité de l'émission lumineuse détectée expérimentalement est liée au nombre de radicaux $\bullet\text{OH}^*$ excités ne varie pas linéairement avec la concentration globale en radicaux $\bullet\text{OH}$. Ceci implique une incertitude non quantifiable sur le délai simulé par rapport au délai expérimental. Toutefois, les résultats ne sont pas sensiblement modifiés si l'on considère le pic de radicaux $\bullet\text{CH}$, radicaux dont la réaction avec l'oxygène est généralement considérée comme la source principale de radicaux $\bullet\text{OH}^*$ excités (Krishnamahari *et al.*, 1961).

2.2.2. Simulation des résultats obtenus en tube à onde de choc

Au D.C.P.R., les délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc sont déterminés expérimentalement par chimiluminescence des radicaux $\bullet\text{OH}^*$ excités ; ces derniers sont formés dans le milieu réactionnel lors de la consommation des réactifs. Les délais d'auto-inflammation expérimentaux sont définis comme le temps s'écoulant entre le passage de l'onde de choc réfléchi et 10 % du pic d'émission des radicaux $\bullet\text{OH}^*$. Dans les expériences menées à Aachen (voir paragraphe 1.2.1.3.), l'auto-inflammation est suivie à l'aide de mesures de pression et d'émission de radicaux $\bullet\text{CH}$.

Les délais simulés sont calculés au moment du pic observé pour le profil de concentration des radicaux $\bullet\text{OH}$. Toutefois, ce pic se superpose au pic de concentration de radicaux $\bullet\text{CH}$ ainsi qu'aux paliers de pression ou de température, si bien que le traitement de ces profils aboutit à des valeurs de délais extrêmement proches.

ANNEXE IV

MECANISMES PRIMAIRES DE L'OXYDATION DU CYCLOHEXANE ET DU CYCLOPENTANE

Tableau AIV-1 : Mécanisme primaire de l'oxydation du cyclohexane. Seules les réactions des espèces contenant un cycle de 6 atomes sont écrites.

Réactions	A ^a	n ^a	E _a ^a
Amorçage unimoléculaire			
H+C6H11<=>C6H12	1.0x10 ¹⁴	0.0	0.0
.CH2CH2CH2CH2CH2CH2.<=>C6H12	1.0x10 ¹³	0.0	0.0
Amorçage bimoléculaire			
C6H12+O2=>C6H11+HO2	8.3x10 ¹³	0.0	50870
Additions sur l'oxygène			
C6H11+O2<=>C6H11OO	6.0x10 ¹⁸	-2.5	0.0
C5H9OOH-1+O2<=>OOC6H10OOH-1	6.0x10 ¹⁸	-2.5	0.0
C5H9OOH-2+O2<=>OOC6H10OOH-2	3.5x10 ¹⁸	-2.5	0.0
C5H9OOH-3+O2<=>OOC6H10OOH-3	6.0x10 ¹⁸	-2.5	0.0
C5H9OOH-4+O2<=>OOC6H10OOH-4	6.0x10 ¹⁸	-2.5	0.0
Isomérisations			
C6H11OO<=>C5H9OOH-1	9.7x10 ⁹	1.0	35000
C6H11OO<=>C5H9OOH-2	3.9x10 ¹⁰	1.0	35285
C6H11OO<=>C5H9OOH-3	3.9x10 ¹⁰	1.0	32800
C6H11OO<=>C5H9OOH-4	9.7x10 ⁷	1.0	25556
OOC6H10OOH-1=>OH+C5H9COOOH	3.9x10 ¹⁰	1.0	35285
OOC6H10OOH-1=>OH+C5H9COOOH	3.9x10 ¹⁰	1.0	32800
OOC6H10OOH-1=>OH+C5H9COOOH	9.7x10 ⁷	1.0	25556
OOC6H10OOH-2=>OH+C5H9COOOH	9.7x10 ⁹	1.0	35000
OOC6H10OOH-2=>OH+C5H9COOOH	9.7x10 ⁹	1.0	30285
OOC6H10OOH-2=>OH+C5H9COOOH	3.9x10 ¹⁰	1.0	32800
OOC6H10OOH-2=>OH+C5H9COOOH	9.7x10 ⁷	1.0	25556
OOC6H10OOH-2=>OH+C5H9COOOH	1.9x10 ¹⁰	1.0	35285
OOC6H10OOH-3=>OH+C5H9COOOH	9.7x10 ⁹	1.0	35000
OOC6H10OOH-3=>OH+C5H9COOOH	3.9x10 ¹⁰	1.0	35285
OOC6H10OOH-3=>OH+C5H9COOOH	9.7x10 ⁹	1.0	27800
OOC6H10OOH-3=>OH+C5H9COOOH	9.7x10 ⁷	1.0	25556
OOC6H10OOH-3=>OH+C5H9COOOH	1.9x10 ¹⁰	1.0	32800
OOC6H10OOH-4=>OH+C5H9COOOH	9.7x10 ⁹	1.0	35000
OOC6H10OOH-4=>OH+C5H9COOOH	3.9x10 ¹⁰	1.0	35285
OOC6H10OOH-4=>OH+C5H9COOOH	3.9x10 ¹⁰	1.0	32800
OOC6H10OOH-4=>OH+C5H9COOOH	4.9x10 ⁷	1.0	20556
Bêta-scissions			
C6H11<=>CH2=CHCH2CH2CH2CH2	4.0x10 ¹³	0.0	28700
H+C6H10<=>C6H11	2.6x10 ¹³	0.0	1560
C5H9OOH-1=>OH+C5H10CO	1.0x10 ¹⁹	0.0	7500
C5H9OOH-2=>HO2+C6H10	8.5x10 ¹²	0.0	26000
C5H9OOH-1=>CH2=C(OOH)CH2CH2CH2CH2	4.0x10 ¹³	0.0	28700
C5H9OOH-2=>CH2=CHCH(OOH)CH2CH2CH2	2.0x10 ¹³	0.0	28700
C5H9OOH-2=>CH(OOH)=CHCH2CH2CH2CH2	2.0x10 ¹³	0.0	28700
C5H9OOH-3=>CH2=CHCH2CH(OOH)CH2CH2	2.0x10 ¹³	0.0	28700
C5H9OOH-3=>CH2=CHCH2CH2CH2CH(OOH)	2.0x10 ¹³	0.0	28700
C5H9OOH-4=>CH2=CHCH2CH2CH(OOH)CH2	4.0x10 ¹³	0.0	28700
C6H11O=>C5H10CHO	2.0E+13	0.0	15000
Décompositions en éthers cycliques			
C5H9OOH-2=>OH+C6H10#6O#3 ^b	2.06E+13	0.0	9680
C5H9OOH-3=>OH+C5H9CHO	2.06E+13	0.0	19590
C5H9OOH-4=>OH+C6H10#6O#5 ^b	2.06E+13	0.0	17100
Oxydations			
C6H11+O2=>C6H10+HO2	3.9x10 ¹²	0.0	5000
Métathèses			
C6H12+H=>C6H11+H2	2.68x10 ⁸	2.0	5000
C6H12+OH=>C6H11+H2O	0.77x10 ⁸	2.0	-770
C6H12+HO2=>C6H11+H2O2	1.20x10 ¹³	0.0	15500
C6H12+CH3=>C6H11+CH4	1.20x10 ¹²	0.0	9600
C6H12+CHO=>C6H11+HCHO	6.44x10 ⁷	1.9	17000
C6H12+CH2OH=>C6H11+CH3OH	3.62x10 ²	2.95	12000
C6H12+CH3O=>C6H11+CH3OH	8.69x10 ¹¹	0.0	4500
C6H12+CH3OO=>C6H11+CH3OOH	1.81x10 ¹³	0.0	17500
C6H12+C2H5=>C6H11+C2H6	1.20x10 ¹²	0.0	11000
C6H12+C6H11OO=>C6H11+C6H11OOH	1.80x10 ¹³	0.0	17500
Dismutations			
C6H11OO+HO2=>C6H11OOH+O2	2.0x10 ¹¹	0.0	-1300

<chem>C6H11OO+C6H11OO=>C5H10CO+C6H11OH+O2</chem>	1.4×10^{10}	0.0	-725
<chem>2C6H11OO=>2C6H11O+O2</chem>	6.30×10^{10}	0.0	-725
<chem>C6H11OO+CH3OO=>C5H10CO+CH3OH+O2</chem>	$1.4 \text{E} \times 10^{10}$	0.0	-725
<chem>C6H11OO+CH3OO=>C6H11OH+HCHO+O2</chem>	$1.4 \text{E} \times 10^{10}$	0.0	-725
<chem>C6H11OO+C2H5OO=>C5H10CO+C2H5OH+O2</chem>	$1.4 \text{E} \times 10^{10}$	0.0	-725
<chem>C6H11OO+C2H5OO=>C6H11OH+CH3CHO+O2</chem>	$1.4 \text{E} \times 10^{10}$	0.0	-725
<chem>C6H11OO+iC3H7OO=>C5H10CO+C3H7OH+O2</chem>	$1.4 \text{E} \times 10^{10}$	0.0	-725
<chem>C6H11OO+iC3H7OO=>C6H11OH+C2H5CHO+O2</chem>	$1.4 \text{E} \times 10^{10}$	0.0	-725

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

^b Une espèce dont le nom s'achève par #x est un éther cyclique contenant à la fois un cycle de 6 atomes et un cycle de x atomes.

Tableau AIV-2 : Mécanisme primaire de l'oxydation du cyclopentane à haute température. Seules les réactions des espèces contenant un cycle de 5 atomes sont écrites.

Réactions	A ^a	n ^a	E _a ^a
Amorçage unimoléculaire			
H+C5H9<=>C5H10	1.0x10 ¹⁴	0.0	0.0
C5H10=>CH2=CHCH2CH2CH3	1.25x10 ¹⁶	0.0	84844
C5H10=>C3H6+CH2=CH2	1.77x10 ¹⁶	0.0	95058
Amorçage bimoléculaire			
C5H10+O2=>C5H9+HO2	6.9x10 ¹³	0.0	47400
Bêta-scissions			
C5H9<=>CH2=CHCH2CH2CH2	4.0x10 ¹³	0.0	22700
H+C5H8<=>C5H9	2.6x10 ¹³	0.0	1560
Métathèses			
C5H10+H=>C5H9+H2	2.25x10 ⁸	2.0	5000
C5H10+OH=>C5H9+H2O	6.50x10 ⁷	2.0	-770
C5H10+HO2=>C5H9+H2O2	1.00x10 ¹³	0.0	15500
C5H10+CH3=>C5H9+CH4	1.00x10 ¹²	0.0	9600
C5H10+CHO=>C5H9+HCHO	5.40x10 ⁷	1.9	17000
C5H10+CH2OH=>C5H9+CH3OH	3.00x10 ²	2.95	12000
C5H10+CH3O=>C5H9+CH3OH	7.20x10 ¹¹	0.0	4500
C5H10+CH3OO=>C5H9+CH3OOH	1.50x10 ¹³	0.0	17500
C5H10+C2H5=>C5H9+C2H6	1.00x10 ¹²	0.0	11000

^a Les constantes de vitesse sont données sous la forme $k=A T^n \exp(-E_a/RT)$ en cm³, mol, s, cal.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jean-Pierre SAWERYSYN, Professeur, PC2A, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq

Monsieur Philippe GILLARD, Professeur, LEES, IUT Bourges, Bourges

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BUDA Frédéric

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures"

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
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 »

Par délégation
Le Secrétaire Général,

J.Y. RIVIERE

Fait à Vandoeuvre, le 15 mars 2006

Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER



Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures

La méconnaissance des propriétés explosives des hydrocarbures à haute pression et haute température, conditions opératoires fréquemment rencontrées dans l'industrie, et l'influence peu étudiée sur ces paramètres de phénomènes tels que les flammes froides nous ont conduit à effectuer ce travail ayant pour but l'application de mécanismes cinétiques complexes à la prédiction de critères de sécurité. Le chapitre I de ce mémoire reprend des généralités concernant les procédés d'oxydation des hydrocarbures, les explosions de gaz et l'influence des flammes froides sur les limites d'explosivité d'un système. Le chapitre II regroupe les bases des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures et les différents types de modèles présents dans la littérature. Cette partie s'achève sur la présentation du logiciel EXGAS que nous avons utilisé pour générer automatiquement la plupart des mécanismes cinétiques utilisés. Le chapitre III présente le montage expérimental du tube à onde de choc dans lequel ont été menées des mesures de délais d'auto-inflammation utiles à la validation de nos mécanismes. Le chapitre IV regroupe les modifications apportées aux modèles pour décrire correctement l'auto-inflammation d'une large gamme d'alcanes dans des conditions variées, ainsi que les validations pour les alcanes et un alcène. Les améliorations du modèle nécessaires à la bonne description de l'auto-inflammation des cyclanes et les validations correspondantes forment le chapitre V. Enfin, le chapitre VI a pour objet les applications de nos modèles à la prédiction de paramètres d'explosivité. Il permet de démontrer l'importance d'une bonne description des phénomènes physiques, outre les phénomènes chimiques pris en compte dans nos mécanismes, pour une modélisation correcte des mesures expérimentales de critères de sécurité.

Mots clés : combustion, oxydation, sécurité, alcanes, alcènes, cyclanes, auto-inflammation, flammes froides, critères d'explosivité, mécanismes cinétiques, tube à onde de choc

Kinetic mechanisms for the improvement of hydrocarbons oxidation processes safety

Hydrocarbons explosion parameters are mostly known at atmospheric pressure and temperature, far from the operating conditions of numerous industrial processes at which phenomenon like cool flames might have a big influence on explosivity. That is why the goal of this study is to use kinetic mechanisms to predict safety parameters at relevant conditions. The chapter I of this report gives generalities about hydrocarbons oxidation processes safety, gas explosions and the influence of cool flames on explosion limits. Chapter II presents hydrocarbons oxidation mechanisms and sums up the modeling work available in the literature, including a presentation of the home-made software EXGAS that allowed us to automatically generate our kinetic mechanisms. Improvements of the models concerning alkanes and corresponding validations are gathered in chapter IV, also including validations for one alkene. Specificities of the kinetic mechanisms of oxidation of cyclanes and corresponding validations form the basis of chapter V. Finally, chapters VI allows us to demonstrate the feasibility of the prediction of safety parameters using our kinetic models and the necessity to include an in-depth description of physical phenomenon to fully match experimental explosion data.

Keywords : combustion, oxidation, safety, alkanes, alkenes, cyclanes, auto-ignition, cool flames, explosion parameters, kinetic mechanisms, shock tube