HAL
open science

Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène en réacteur auto-agité par jets gazeux

Philippe Dagaut

To cite this version:

Philippe Dagaut. Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène en réacteur auto-agité par jets gazeux. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1986. Français. NNT : . tel-00429868

HAL Id: tel-00429868

https://theses.hal.science/tel-00429868

Submitted on 4 Nov 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :

CINETIQUE CHIMIQUE APPLIQUEE

présentée

par M. Philippe DAGAUT

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

" Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène en réacteur auto-agité par jets gazeux"

Soutenue le 8 Décembre 1986 à l'Université d'ORLEANS

devant le jury composé de :

M. R.I. BEN AIM, Rapporteur, Président

M. G. SCACCHI, Rapporteur

M. M. CATHONNET, Examinateur

M. J. COMBOURIEU, Examinateur

M. H. JAMES, Directeur de thèse

M. N. PETERS, Examinateur

AVANT-PROPOS

L'ensemble de ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures, laboratoire propre du Centre National de Recherches Scientifiques à Orléans. Je voudrais que soit remercié ici son Directeur, Monsieur H. Mellottée qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire.

Je voudrais remercier Monsieur R.I. Ben-Aim, Professeur à l'Université Paris 6, qui a accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur G. Scacchi, Professeur à l'I.N.P.L. de Nancy, d'avoir accepté de juger ce travail.

Que soit remercié ici Monsieur J. Combourieu, Professeur à l'Université d'Orléans pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Je remercie le professeur N. Peters de l'Université de Aachen de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Je voudrais remercier Monsieur H. James, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui a bien voulu m'accueillir dans son équipe et de l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail.

Je voudrais exprimer ici ma profonde reconnaissance à Monsieur M. Cathonnet, Chargé de Recherches au C.N.R.S., qui a dirigé ces travaux.

Que soit remercié ici Monsieur J.C. Boettner, chargé de Recherches au C.N.R.S. pour ses compétences irremplaçables dans le domaine de la modélisation dont il m'a fait bénéficier et pour toute l'attention qu'il a porté à ce travail.

Je remercie également Madame F. Gaillard pour l'attention qu'elle a porté à ce travail et pour tous ses enseignements.

Je remercie enfin l'ensemble des membres du laboratoire pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter et pour leur accueil.

INTRODUCTION

1986, dans le monde avide d'énergie dans lequel nous vivons, la combustion des hydrocarbures représente une part importante de notre consommation nationale d'énergie primaire (pétrole 46,7 %, gaz naturel 13,2 %) [1]. Malgré le développement de nouvelles sources d'énergie, la combustion des hydrocarbures est une voie de production énergétique qui ne semble pas prête de disparaître. Or, l'achat de pétrole et de gaz naturel, indispensables au maintien de notre autonomie énergétique, coûte cher à la France, c'est pourquoi des programmes d'études ont été mis en place sur le thème des économies d'énergie.

Par ailleurs, les motoristes français (aviation, véhicules terrestres), afin de rester compétitifs sur le plan mondial et pour proposer des produits répondant aux nouvelles normes nationales et étrangères (nuisance sonore, pollution) ont dû mettre sur pied des programmes à moyen et long termes, afin d'améliorer leurs technologies.

Pour atteindre leurs objectifs, les industriels français doivent en premier lieu améliorer les modèles (codes de calcul) actuellement utilisés pour le dimensionnement des chambres de combustion, la prédiction et l'optimisation de leurs performances. En effet, de plus en plus, les essais en vraie grandeur, trop coûteux, ne seront plus que le moyen de vérifier la validité des prévisions issues d'une modélisation toujours plus fine, plus complexe et plus déterminante.

Etant donnée la complexité des phénomènes physiques à considérer pour modéliser la combustion dans un moteur à explosion ou une turbo-machine, on comprendra que la part prise par la cinétique chimique au sein du modèle industriel doit être la plus réduite possible.

Ainsi, ont été développés des modèles utilisant un mécanisme cinétique global puis semi-global, ne reflétant qu'imparfaitement la cinétique de combustion des hydrocarbures.

L'insuffisance des modèles globaux et semi-globaux conduit à rechercher l'établissement de mécanismes cinétiques détaillés, dont la supériorité est de fournir une représentation, par un mécanisme unique, de la combustion d'un hydrocarbure dans des conditions opératoires très différentes. Toutefois, on ne peut actuellement envisager l'utilisation des mécanismes détaillés, directement dans les modèles industriels. On devra alors opérer une simplification du schéma cinétique détaillé, afin de l'intégrer plus facilement au sein du modèle industriel. Cette simplification, indispensable, ne peut être envisagée que sur la base d'une bonne connaissance de la cinétique détaillée de l'oxydation des hydrocarbures.

Les fuels que l'on brûle étant trop complexes pour être directement impliqués dans les études cinétiques, on doit s'orienter vers l'étude de l'oxydation de leurs principaux produits de dégradation, ou d'hydrocarbures montrant des caractéristiques proches de celles des combustibles pratiques.

Il a alors été choisi d'étudier l'oxydation du propane, combustible gazeux industriel, celle du propène et celle de l'éthylène, importants produits intermédiaires de l'oxydation des produits pétroliers. De plus, ces trois hydrocarbures présentent l'avantage d'avoir fait l'objet de nombreuses études cinétiques qui doivent permettre le développement d'un mécanisme cinétique détaillé fiable.

Toutefois, on notera qu'aucune étude expérimentale de l'oxydation du propène, aux alentours de 1000 K, comprenant une mesure des principales espèces moléculaires rencontrées au cours de l'évolution réactionnelle, n'est disponible dans la littérature.

C'est au moyen d'un réacteur pressurisable, auto-agité par jets gazeux, que l'étude expérimentale de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène a été menée, visant à suivre l'évolution réac-

tionnelle dans sa quasi-intégralité.

L'établissement du mécanisme cinétique détaillé fait appel à l'utilisation d'une technique d'analyse de sensibilité et la prise en compte de nombreux travaux de détermination de constantes de vitesse publiés dans la littérature.

Le schéma cinétique est validé par la confrontation des prévisions du modèle avec les résultats expérimentaux obtenus dans la présente étude.

Enfin, le mécanisme détaillé, développé pour représenter l'oxydation du propane, du propène et de l'éthylène devra pouvoir servir de base à l'établissement d'un schéma cinétique rendant compte de l'oxydation d'hydrocarbures supérieurs.

CHAPITRE I

HISTORIQUE : LES DIFFERENTS TYPES DE MODELES CINETIQUES EN COMBUSTION

1 - INTRODUCTION

Dans la combustion d'un hydrocarbure, on peut distinguer trois étapes qui diffèrent par les produits formés et le bilan énergétique.

Première étape:

L'hydrocarbure initial se dégrade en hydrocarbures intermédiaires oléfiniques plus légers.

Ces intermédiaires majoritaires, pour des alcanes jusqu'en C_8, sont respectivement l'éthylène puis le propène; le bilan énergétique de cette première étape est sensiblement nul ()T - 0) du fait de la compensation entre l'exothermicité de la réaction d'oxydation de l'hydrogène et l'endothermicité des réactions de pyrolyse.

Deuxième étape :

Elle consiste dans l'oxydation des oléfines intermédiaires avec production de monoxyde de carbone. Cette étape est faiblement exothermique.

Troisième étape :

Le monoxyde de carbone s'oxyde en dioxyde de carbone. Cette étape est fortement exothermique et produit la majeure partie de l'énergie totale libérée par la combustion.

2 - LES DIFFERENTS SCHEMAS CINETIQUES

2.1 Les schémas globaux à une seule réaction

2.1.1 Principe et exemple d'application

La réaction d'oxydation d'un hydrocarbure par l'oxygène s'écrit le plus simplement :

$$C_nH_m + (n + m/4)\ O_2 = n\ CO_2 + m/2\ H_2O$$

la vitesse de cette réaction globale peut s'écrire :

$$V\ \text{globale} = AT^c\ (C_nH_m)^a\ (O_2)^b\ \exp(-E_a/RT)$$

Ce schéma a été appliqué au calcul des vitesses de flamme laminaire de divers hydrocarbures dont des alcanes normaux (du méthane au n-décane), des méthyl-alcanes, l'acétylène, des oléfines et des aromatiques par WESTBROOK et DRYER [2].

D'autres auteurs introduisent la concentration en eau dans l'expression de vitesse.

2.1.2 Inconvénients de ces schémas

Ces schémas à une seule réaction supposent que les seuls produits formés sont CO_2 et H_2O et ne permettent pas de représenter les détails d'inflammation liés à l'accumulation des composés intermédiaires. La température calculée est sensiblement plus élevée que celle mesurée dans la flamme, conséquence de la non-prise en compte des équilibres entre CO_2 et CO et entre H_2O et H_2, en fin de réaction.

2.2 Les schémas globaux à deux réactions

2.2.1 Principe et exemple d'application

On représente la combustion de l'hydrocarbure par une séquence de deux réactions (la première irréversible et la seconde réversible) :

(1) $C_nH_m + (2n + m)/4\ 0_2 \ - \ n\ CO + m/2\ H_2O$

(2) $CO + 1/2\ O_2 = CO_2$

WESTBROOK et DRYER [2] utilisent ce schéma pour calculer des vitesses de flammes laminaires.

2.2.2 Avantages et inconvénients

La température de flamme peut être calculée avec une bonne précision tout comme la concentration en monoxyde de carbone à l'équilibre. Mais ces schémas rendent compte de manière insuffisante de la nature séquentielle de la combustion des hydrocarbures.

La phase initiale d'oxydation précédant l'élévation de température n'apparaît pas.

2.3 Les schémas semi-globaux à plusieurs étapes

2.3.1 Principe et exemple d'application

Ce schéma développé par HAUTMAN et coll. [3] représente la combustion de l'hydrocarbure par une première étape globale produisant de l'éthylène :

1) $C_nH_{2n+2} = n/2\ C_2H_4 + H_2$

suivie de trois autres équations correspondant respectivement à l'oxydation de l'éthylène, l'équilibre entre CO_2 et CO et l'équilibre entre H_2O et H_2 :

2) $C_2H_4 + O_2 = 2\ CO + 2\ H_2$

3) $CO + 1/2\ O_2 = CO_2$

4) $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$

2.3.2 Avantages de ce schéma

Ce schéma prend en compte des étapes principales de la combustion des hydrocarbures et permet de représenter l'accumulation d'éthylène comme composé intermédiaire.

Il donne aussi une représentation correcte du profil de concentration de l'hydrocarbure initial en fonction du temps ; il prend en compte les processus compétitifs entre produits intermédiaires et produits initiaux au cours de la réaction.

2.3.3 Exemple d'application et critique

J.C. BELLET et coll. [4] ont utilisé ce modèle pour rendre compte de résultats expérimentaux, obtenus en réacteur tubulaire à écoulement turbulent, sur des flammes de mélange C_3H_8-air-gaz brûlés.

Ils notent un bon accord avec le schéma pour la phase de délai, mais pas pour la phase de combustion vive : selon eux, ceci pourrait être dû à l'absence de réactions inverses, ce qui ne permet pas de différencier les gaz brûlés du gaz inerte vis-à-vis de la dilution alors que les gaz de combustion favorisent les réactions inverses.

2.4 Les schémas quasi-globaux

2.4.1 Principe et exemple d'application

EDELMAN et FORTUNE [5] proposent un mécanisme avec une étape globale suivie de neuf réactions élémentaires pour l'oxydation de CO et H_2.

EDELMAN et HARSHA [6] proposent une autre version de ce mécanisme avec la même réaction globale,

$$C_nH_m + n/2\ O_2 = m/2\ H_2 + n\ CO$$

suivie de 21 réactions élémentaires pour le système CO, H_2, CO_2.

2.4.2 Avantages et inconvénients

Ce mécanisme permet de calculer avec précision la température des gaz brûlés et leur composition, mais il ne permet pas de représenter correctement les premières étapes de la combustion :

* les réactions de l'hydrocarbure initial avec les atomes et radicaux ne sont pas prises en compte.

* Les hydrocarbures intermédiaires n'apparaissent pas.

Ceci a pour conséquence une mauvaise estimation des concentrations en atomes, en radicaux et en monoxyde de carbone, pendant une partie de la réaction.

Une amélioration de ce mécanisme a été apportée par J. DUTERQUE et coll [7], en subdivisant la première étape globale en deux étapes mettant en jeu des composés intermédiaires.

2.5 Conclusion

Devant les mauvaises prévisions de ces schémas, on a été amené à rechercher des mécanismes détaillés devant mieux rendre compte du phénomène de combustion.

Nous allons envisager dans le paragraphe suivant les bases sur lesquelles de tels mécanismes peuvent être établis.

2.6 Les mécanismes cinétiques détaillés

Grâce au développement de méthodes de calcul de plus en plus efficaces, de calculateurs de plus en plus performants et grâce à une meilleure connaissance des paramètres cinétiques d'un nombre de réactions de plus en plus grand, il est possible d'envisager l'utilisation de schémas cinétiques détaillés pour modéliser l'oxydation des hydrocarbures.

2.6.1 Le mécanisme réactionnel : Principe

Le mécanisme ou schéma cinétique détaillé est un ensemble de réactions chimiques, pour la plupart élémentaires. Les autres réactions transcrivent globalement des processus complexes où les espèces intermédiaires ont été négligées dans la mesure où elles n'affectent pas les prévisions du modèle.

Pour n espèces, on peut avoir n^2 paires de réactifs et pour chaque paire, il y a un nombre donné de produits possibles.

Actuellement, il n'existe pas de méthodes d'écriture automatique de mécanisme cinétique pour l'oxydation d'un hydrocarbure, comme cela est/sera le cas pour la pyrolyse (8), (9).

Pour l'écriture du schéma cinétique présenté dans ce travail, nous avons essentiellement utilisé les résultats d'études mécanistiques publiés dans la littérature.

L'écriture du mécanisme peut se faire à partir des espèces les plus simples, jusqu'à l'hydrocarbure initial ; c'est ainsi que l'on peut distinguer le système H_2/O_2, le système $CO/H_2/O_2$, le système espèces intermédiaires/H_2/O_2 et enfin la partie propre à l'hydrocarbure initial.

Pour qu'un mécanisme soit validé, il faut qu'il soit testé dans un grand nombre de conditions expérimentales, car des réactions élémentaires données peuvent jouer un rôle différent pour des régimes expérimentaux différents. Par exemple, les réactions entre un hydrocarbure et l'hydrogène atomique sont importantes pour les mélanges riches et moins importantes dans le cas des mélanges pauvres pour lesquels les réactions avec le radical hydroxyle et l'oxygène atomique prédominent. De même, en fonction de la température, l'importance relative des différentes réactions peut subir des variations notables.

En plus des processus élémentaires, on peut être amené à écrire des étapes globales, faute de connaître le cheminement réactionnel exact ou pour éviter de compliquer inutilement le mécanisme par l'introduction d'espèces intermédiaires non indispensables.

2.6.2 Equation de vitesse

Pour modéliser l'oxydation des hydrocarbures, il est apparu nécessaire d'adopter une manière uniforme pour exprimer la vitesse de réaction en fonction de la température. On utilise généralement la formulation modifiée de l'expression d'Arrhénius :

$$k = A * T^b * \exp(-E/RT),$$

où k représente la constante de vitesse, A le facteur de fréquence, E

l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température en degrés Kelvin. L'exposant de T est nécessaire pour rendre compte de l'écart observé par rapport à la loi d'Arrhénius classique si l'on considère un large domaine de température.

L'évaluation des vitesses de réaction est difficile et longue et n'a pas été menée à bien dans certains cas, ce qui conduit à employer dans les mécanismes de combustion des données cinétiques incertaines.

L'utilisation de la théorie de l'état de transition et autres méthodes théoriques peuvent donner de bonnes évaluations des vitesses des réactions élémentaires et les études de modélisation peuvent fournir des valeurs estimées des vitesses, en particulier pour des réactions très difficiles à étudier expérimentalement.

Un autre élément essentiel pour les études de modélisation est la connaissance précise des caractéristiques thermochimiques des espèces intervenant dans le mécanisme (chaleur de formation, chaleur spécifique, entropie, enthalpie) ce qui malheureusement n'est pas toujours possible, en particulier pour les espèces intermédiaires fugaces. Ainsi, il peut arriver que les modèles soient incapables de refléter l'expérience, à moins d'assigner à des constantes de vitesses bien établies des valeurs très différentes de celles connues.

Invariablement, ceci indique que le mécanisme proposé est incomplet ou bien qu'une partie du mécanisme est incorrecte ou bien encore que le modèle physique est faux [10].

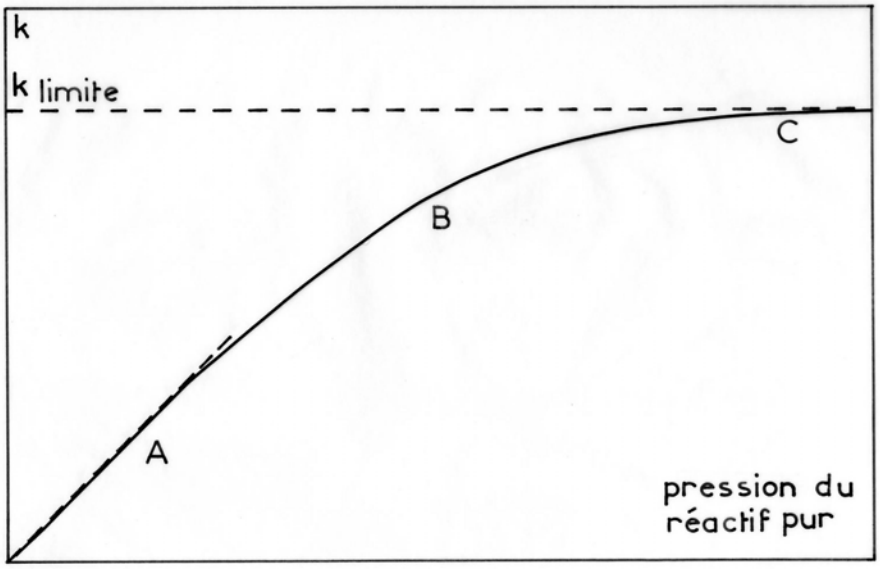
Outre la dépendance de la température, la constante de vitesse peut dépendre de la pression ; c'est un phénomène encore plus difficile à exprimer.

Ainsi, de nombreuses décompositions unimoléculaires montrent une dépendance significative de la pression pour certains régimes.

Comme l'a exposé GOLDEN au 20ème Symposium International sur la Combustion [11], il est important de prendre en compte l'effet de la pression dans les modélisations de combustion.

Depuis le schéma de LINDEMANN [12] proposé en 1922, apportant une réponse qualitative aux observations expérimentales, diverses théories ont été ébauchées. Nous ne présenterons que très brièvement ces méthodes exposées en détail dans la thèse de SIMON [13].

La variation de la "constante" de vitesse en fonction de la pression peut se représenter de la manière suivante :



<u>Figure 1.1</u> : Influence de la pression sur la constante de vitesse d'une réaction de décomposition thermique

A: région où k est pratiquement proportionnel à la pression ; la réaction est d'ordre 2 : $V = k' [\text{réactif}]^2$

B : région intermédiaire dite de "fall-off"

C : région où k est pratiquement indépendante de la pression ; la réaction est d'ordre 1 : $V = k_{limite} [\text{réactif}]$

Le schéma proposé par LINDEMANN pour expliquer l'effet de la pression sur les réactions thermiques unimoléculaires est le suivant :

$$\text{molécules de réactif} \underset{k_2}{\overset{k_1}{W}} \text{molécules activées} \xrightarrow{k_3} \text{produits}$$

Les étapes d'activation et de désactivation pour les molécules A sont :

$$A + M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + M$$

où M représente le partenaire de collision qui peut être le réactif A, une molécule de gaz inerte, ou un produit de réaction.

L'étape de décomposition de la molécule activée est la suivante :

$$A^* \xrightarrow{k_3} \text{produits}$$

Pour LINDEMANN, les constantes de vitesses k_1, k_2 et k_3 sont indépendantes de l'énergie acquise ou perdue par les molécules A et A^*, k_1 et k_2 étant calculées par la théorie des collisions.

En supposant, comme on le fait généralement, que chaque collision est efficace pour la désactivation ; k_2 peut être égalée à la fréquence de collision Z_2.

En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour calculer la concentration en molécules activées $[A^*]$, on obtient

$$[A^*] = k_1 [A] [M] / (k_2 [M] + k_3)$$

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$V = k_3 [A^*] = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 [M] + k_3} [A] = k_{uni} [A]$$

On voit que k_{uni} décroît avec la pression ; ce phénomène est appelé "fall-off".

Les résultats classiques à faible et haute pression seront :

- **à faible pression** $k_2 [M] << k_3$

$V_o = k_1 [A] [M] = k_o [A]$; $k_{uni} = k_1 [M]$; l'ordre global de la réaction est deux.

- **à pression élevée** $k_2 [M] >> k_3$

$V = (k_1 k_3)/k_2 [A] = k [A]$; $k_{uni} = (k_1 k_3)/k_2$: l'ordre global de la réaction est un.

C'est en 1927 que HINSHELWOOD [14] développe la première théorie microscopique des réactions unimoléculaires. Il admet que les collisions peuvent aussi bien activer que désactiver les molécules de réactif et propose de tenir compte du nombre de degrés de liberté vibrationnels de ces molécules.

La probabilité qu'a une molécule d'acquérir une énergie E_o devient alors supérieure à exp $(-E_o / k_B T)$, où k_B est la constante de Boltzmann, et augmente avec le nombre de degrés de libertés, s.

En utilisant les résultats de la mécanique statistique, il montre que

$$k_1 = \frac{Z_1}{(s-1)!} (E_o/kT)^{s-1} \exp(-E_o/k_T) \quad \text{et}$$

$$k = \frac{k_3}{(s-1)!} (E_o/kT)^{s-1} \exp(-E_o/kT)$$

Ici contrairement à la théorie de LINDEMANN, k_1 dépend de l'énergie acquise par la molécule A^*.

Certains désaccords subsistent encore entre la théorie et l'expérience à savoir que l'on ne prévoit pas correctement la forte décroissance de l'énergie d'activation quand la pression diminue ; la représentation de $1/k_{uni}$ en fonction de 1/P est une courbe alors que la théorie prévoit une droite d'équation :

$$1/k_{uni} = 1/k_1 \; 1/P + 1/k$$

La raison de cette courbure est que le processus de décomposition de A^* dépend lui aussi de l'énergie acquise par A^*.

Les théories ébauchées par la suite tiennent compte de cette dépendance. Elles peuvent être classées en deux groupes :

* les unes font l'hypothèse de libre circulation de l'énergie ("free flow theories")

Ces théories ont été proposées par KASSEL [15], par RICE et RAMSPERGER [16] et sont généralement regroupées sous le sigle R.R.K.

Une amélioration des théories RRK a été développée par MARCUS [17] ; cette théorie quantique désignée par RRKM utilise les méthodes de la théorie du complexe activé avec un mécanisme différent de celui utilisé dans le modèle RRK soit :

$$A + M \;\; {}^{o} \;\; A^{*} + M \quad \text{et } A^{*} \;\; {}^{o} \;\; A^{\ddagger} \;\; \text{--->} \quad \text{produits}$$

où $A^{\ddagger}$ représente le complexe activé.

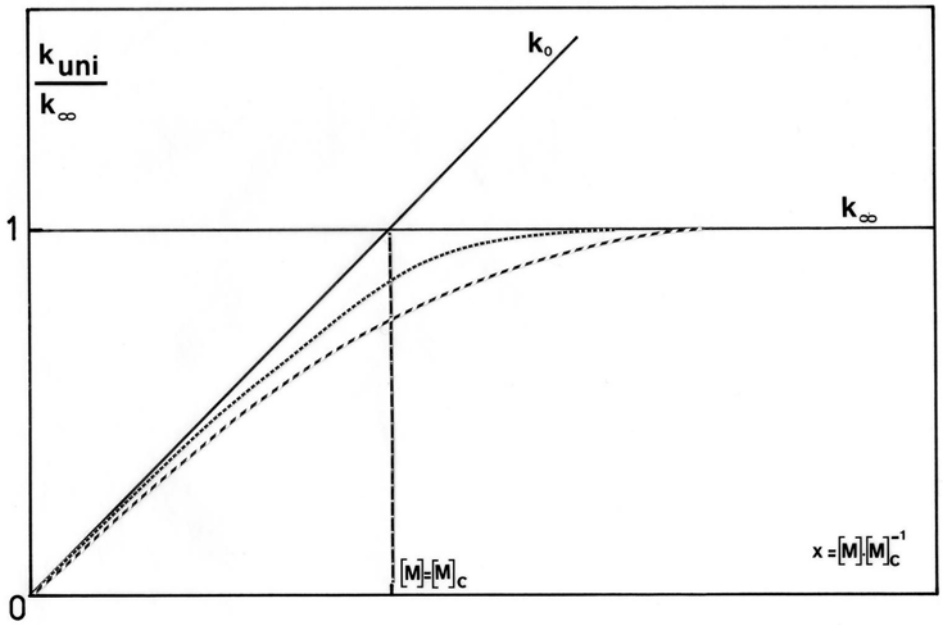
Enfin, TROE [18, 19] propose une approche plus simple, dérivée de la méthode RRK et permettant d'obtenir une aussi bonne représentation des résultats expérimentaux que par la théorie RRKM.

***** une autre théorie, n'impliquant pas le principe de libre circulation de l'énergie, a été proposée par SLATER [20] qui décrit la molécule de réactif comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques. Cette théorie utilise la mécanique quantique et les méthodes de la théorie du complexe activé. Selon SLATER la réaction se produit lorsque la liaison a rompre atteint une certaine valeur critique.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la 2ème méthode de TROE pour prévoir la variation de constantes de vitesse avec la pression.

Cette méthode utilise au départ l'équation de LINDEMANN :

$$k_{uni} = k_1 \frac{k_3}{k_3 + k_2 [M]} [M] \quad \text{avec } k\,4 = \frac{k_1 k_3}{k_2} \text{ et } k_o = k_1 [M]$$



<u>Figure 1.2</u> : Courbe fall-off en coordonnées réduites

Si on définit $[M]_c$, la concentration de M au centre de la courbe "fall-off" (équivalente à $P_{1/2}$) :

$$[M]/[M]_c = k_o/k \quad = x$$

$$\text{alors} \quad \frac{k_{uni}}{k4} = \frac{k_o/k4}{1 + k_o/k4} = \frac{x}{1 + x} = F_{LH}\ (x)$$

(l'indice LH correspond à LINDEMANN-HINSHELWOOD)

Cette expression doit être modifiée pour rendre compte de l'expérience ; TROE utilise dans ce but une fonction nomnée F(x).

Alors,

$$k_{uni}/k4 \quad = F_{LH}(x)\ F(x)$$

qui s'écrira sous la forme logarithmique :

$$\log k_{uni}/k4 = \log F_{LH}(x) + \log F(x)$$

avec $\log F(x) = \dfrac{1}{1 + [(\log x)/N]^2} \log F_{cent}$

où $\log F_{cent}$ représente la dépression de la courbe "fall-off" pour x=1 dans la représentation $\log (k_{uni}/k4) = f (\log x)$.

N est le "facteur d'échelle" ; N . 0,75 - 1,27 $\log F_c$
F_c s'exprime en fonction des paramètres efficaces S_k et B_k de l'intégrale de KASSEL.

Pour plus de détails concernant cette méthode, le lecteur pourra se reporter à l'article de TROE et GARDINER [19] publié dans"Combustion Chemistry" édité par GARDINER et à la thèse de SIMON [13].

L'utilisation de cette méthode nécessite les paramètres suivants :

- les fréquences de vibration du complexe activé approximables à celles du réactif,

- le nombre de vibrations du complexe activé ou du réactif,

- le nombre de rotations dans le complexe activé ou dans le réac tif,
- l'énergie seuil approximable à l'énergie d'activation de k4 ,

- l'expression de $k_1 1$ (T),

- l'expression de k 4 (T).

2.6.3 Exemples d'application et critiques

Si l'on voulait situer dans le temps l'apparition des mécanismes détaillés pour modéliser l'oxydation d'hydrocarbures, on pourrait prendre comme date le 18ème Symposium sur la Combustion en 1981 où sont présentés un mécanisme pour l'oxydation du propane et du butane [21], un mécanisme pour la combustion d'alcanes et d'alcènes jusqu'en C_4 et de l'acétylène [22].

Avant cette date, le méthane était le seul hydrocarbure pour lequel avaient été simulés, à l'aide d'un mécanisme détaillé, les profils de concentration des espèces intervenant dans sa combustion [23, 24].

Depuis, de nombreux mécanismes cinétiques détaillés ont été publiés pour un domaine d'application plus ou moins large et parmi ces schémas, trois modèles principaux apparaissent : le schéma de WESTBROOK et coll., celui de WARNATZ et celui de MILLER et coll.. En fait, comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, ces équipes ont développé une "famille" de modèles dont la base reste la même et qui ont été utilisés par d'autres équipes pour modéliser, avec plus ou moins de succès, leurs propres résultats expérimentaux.

2.6.3.1 Schémas cinétiques de Westbrook et coll.

Les mécanismes développés par ces auteurs dérivent du mécanisme proposé pour l'oxydation et la pyrolyse de l'éthylène en 1982 [25].

Le mécanisme développé pour l'éthylène comporte 93 réactions réversibles faisant intervenir 26 espèces chimiques. Ce schéma a été utilisé pour rendre compte de résultats expérimentaux obtenus en tube à choc, en réacteur tubulaire à écoulement turbulent et pour modéliser des flammes laminaires.

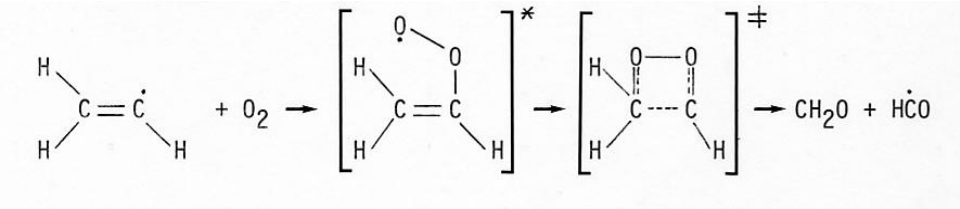
Ce mécanisme rend assez bien compte de l'évolution des

intermédiaires principaux lors de l'oxydation de C_2H_4.

D'un point de vue cinétique, plusieurs étapes importantes sont critiquables :

- la réaction $C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + HO_2$ pour laquelle les paramètres cinétiques sont en contradiction avec plusieurs déterminations plus récentes : en effet cette réaction aurait une énergie d'activation négative et non pas positive comme l'écrivent les auteurs. Ainsi, à 1000 K la valeur utilisée dans ce mécanisme est deux fois supérieure à celle récemment déterminée par deux équipes [26, 27] dans un large domaine de température (300 - 900 K).

- Les produits de la réaction du radical vinyle avec l'oxygène moléculaire sont eux issus d'une abstraction selon WESTBROOK et coll. alors que GUTMAN [28]a montré que la réaction se faisait selon la voie:



- Les paramètres cinétiques pour la réaction $HCO + O_2$, réaction très importante pour la prévision des profils de concentration en monoxyde de carbone sont assez différents de ceux plus communément acceptés.

La liste pourrait encore s'allonger, mais nous en resterons là et voyons maintenant le mécanisme développé à partir du précédent, pour la pyrolyse et l'oxydation du propène et du propane [29].

Ce mécanisme publié en 1984 ne tient pas compte des nouvelles déterminations de constantes de vitesse pour la "partie" C_2H_4.

Le mécanisme a été écrit de manière assez globale en ce qui concerne les étapes C_3H_6 + OH et surtout, en ce qui concerne les réactions des produits de dégradation du propène. Ainsi, les auteurs utilisent une espèce C_3H_4 qui représente à la fois un composé acétylénique, le propyne et un diène, l'allène.

Ce mécanisme comprenant 163 étapes réversibles faisant intervenir 41 espèces chimiques a été utilisé aux mêmes fins que le précédent. WESTBROOK et coll. ont ensuite complété ce mécanisme pour modéliser l'oxydation du n-butane [30, 31].

On notera enfin que, contrairement aux schémas cinétiques de WARNATZ et de MILLER et coll., ces mécanismes ne prennent pas en compte l'effet de la pression.

2.6.3.2 Schémas cinétiques de Warnatz

WARNATZ [22] a développé un mécanisme détaillé pour rendre compte des structures de flammes laminaires de prémélange.

Il utilise ce schéma pour modéliser la combustion du méthane, de l'éthane, du propane, du butane, de l'éthylène, du propène, du butène-1 et l'acétylène.

Les prévisions du modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux. Toutefois, comme l'a montré WESTBROOK [25] ce schéma n'est pas utilisable pour modéliser l'oxydation de l'éthylène en réacteur tubulaire aux environs de 1000 K.

Depuis, WARNATZ a développé plusieurs mécanismes et modélisé la combustion d'hydrocarbures jusqu'en C_8 [32].

Ces schémas cinétiques sont développés pour être utilisés à très haute température (température de flamme) où les mécanismes cinétiques peuvent être écrits plus simplement que dans le domaine de température de la présente étude, c'est-à-dire aux environs de 1000 K.

2.6.3.3 Schémas cinétiques de Miller et coll.

En 1982, MILLER et coll. [33] proposaient un mécanisme cinétique détaillé pour l'oxydation de l'acétylène. Grâce à ce schéma, les auteurs rendent compte des profils de concentration des différentes espèces mesurées dans des flammes d'acétylène stabilisées sur brûleur. Les vitesses de flamme calculées sont en accord avec les données expérimentales et les délais mesurés en tube à choc sont reproduits correctement par le calcul.

Le mécanisme est constitué de 100 étapes réversibles.

Ce schéma cinétique a ensuite été complété [34] par les réactions des oxydes d'azote pour modéliser la formation des NO_x lors de la combustion du méthane, en réacteur agité.

2.7 Les schémas semi-globaux à plusieurs étapes obtenus à partir des mécanismes détaillés

2.7.1 Principe et exemples d'application

Il s'agit de réduire un mécanisme détaillé, au préalable validé dans un large domaine de variations paramétriques, aux étapes déterminantes.

Ceci a été réalisé pour des flammes turbulentes, pauvres ou stoechiométriques, de méthane par ABDALLA et coll. [35], en partant d'un mécanisme détaillé développé pour la modélisation de flammes laminaires.

La réaction principale de consommation du méthane,

(1) $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$

est suivie d'une série de réactions rapides

(2) CH_3 -> CH_2 –> CHO -> CO
–> H_2

et enfin les réactions du système $H_2/O_2/CO$:

(3) $H_2 + OH = H_2O + H$
(4) $H_2 + O = OH + H$
(5) $H + O_2 = OH + O$
(6) $CO + OH = CO_2 + H$

Les auteurs obtiennent une prévision correcte des profils de température, de concentration du méthane, du dioxyde de carbone et de l'eau ; mais les prévisions pour l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont moins bonnes.

JACHIMOWSKI [36], en 1985 a publié un mécanisme simplifié pour rendre compte des délais d'inflammation du propane, mesurés en tube à choc.

Ce mécanisme comporte 26 réactions et fait intervenir 13 espèces chimiques. L'auteur utilise également ce mécanisme pour le calcul de vitesse de flammes laminaires.

Plus récemment ABDALLA et coll. [37] ont présenté un mécanisme simplifié devant rendre compte des délais d'inflammation du propane, mesurés en tube à choc et des concentrations des principales espèces moléculaires. Ce mécanisme de 55 réactions réversibles faisant intervenir 23 espèces chimiques rend aussi compte des vitesses de flammes laminaires de propane.

Augmenté de dix réactions faisant intervenir une espèce supplémentaire (CH_3O), le schéma cinétique rend compte des délais d'inflammation mesurés en tube à choc pour le méthane, l'éthylène et le propane. Ce travail a été présenté au dernier Symposium International sur la Combustion à Münich [38] ; une publication est en préparation.

C'est très récemment aussi que l'équipe du Professeur PETERS [39] vient de proposer un modèle simplifié pour des flammes de méthane, de méthanol et de propane. La prévision des structures de flamme et de vitesses de flamme sont en accord avec les résultats expérimentaux, autant pour les mélanges riches que pour les mélanges pauvres.

Le mécanisme utilisé consiste en quatre étapes pour le méthane et le méthanol et cinq étapes pour le propane.

2.7.2 Conclusion

Il est donc possible, à partir d'un mécanisme cinétique détaillé permettant de prévoir la cinétique d'oxydation d'un hydrocarbure de manière précise, de produire un mécanisme simplifié efficace, qui ne pouvait être établi a priori.

Ceci justifie les recherches ayant pour but d'établir de manière la plus précise possible un schéma cinétique détaillé.

CHAPITRE II

LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1 - LE REACTEUR

1.1 Introduction

Des résultats avaient déjà été obtenus au laboratoire sur l'oxydation d'hydrocarbures légers [21, 40, 41] en opérant dans un réacteur tubulaire en quartz, travaillant en régime laminaire pour des températures allant jusqu'à 1200 K, des pressions allant jusqu'à 10 bars et des stoechiométries comprises entre 0,25 et 4. En prenant soin de faire les mesures cinétiques dans une zone où le gradient de température était faible, ce réacteur pouvait être assimilé à un réacteur piston. De fait, il n'était pas possible de poursuivre les investigations pour de grands avancements réactionnels, la dernière phase de l'oxydation où l'on a transformation de CO en CO_2 étant fortement exothermique et entraînant l'apparition d'un gradient radial de température.

1.2 Le choix du réacteur, ses caractéristiques

Etant donnée la limitation dans l'étude de l'oxydation des hydrocarbures, inhérente à l'utilisation du réacteur tubulaire à écoulement laminaire assimilé à un réacteur piston, le laboratoire a entrepris de mettre en oeuvre une nouvelle technique, bien adaptée à l'étude des grands avancements réactionnels : le réacteur autoagité par jets gazeux, inspiré des travaux de MATRAS et coll. [42, 44] et DAVID et coll. [43, 44]. De tels réacteurs ont été utilisés, en particulier, pour l'étude de la pyrolyse des hydrocarbures [45, 46, 47]. Le réacteur utilisé a été dessiné et construit au CRCCHT [48], en respectant les règles de

construction préconisées par DAVID et coll. [44]. Il a été réalisé en quartz ; il a 4 cm de diamètre, un volume de 29,5 cm^3 et quatre injecteurs, de 1 mm de diamètre à la sortie, sont dirigés de façon à assurer une bonne homogénéité dans l'ensemble du volume réactionnel.

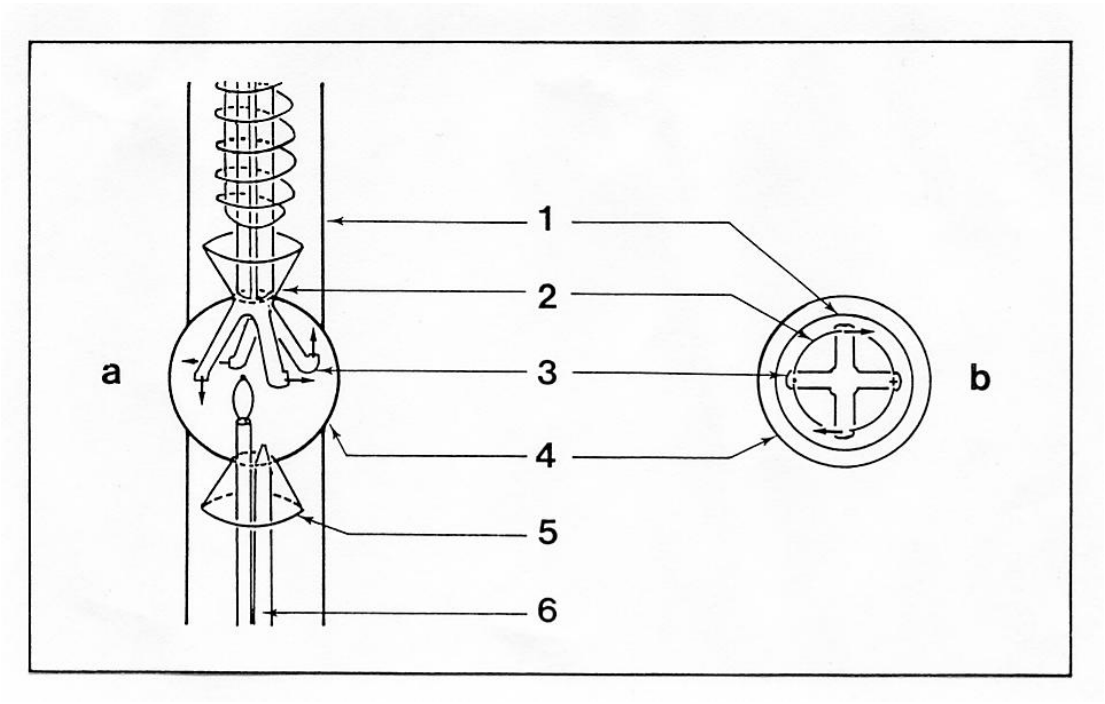
La figure 2.1 donne deux représentations du réacteur.

La forme particulière des injecteurs permet de déplacer une sonde et un thermocouple le long de l'axe vertical du réacteur pour en vérifier son homogénéité en température et concentration à tout moment.

L'originalité de cet appareillage réside dans le fait que le réacteur est placé dans une enceinte métallique étanche, ce qui permet de travailler pour des pressions allant jusqu'à 10 atmosphères, grâce à un équilibre de part et d'autre des parois du réacteur. Cet équilibre est réalisé au moyen de trous au bas du tube externe faisant communiquer les gaz sortant du réacteur avec l'enceinte extérieure (voir figure 2.2).

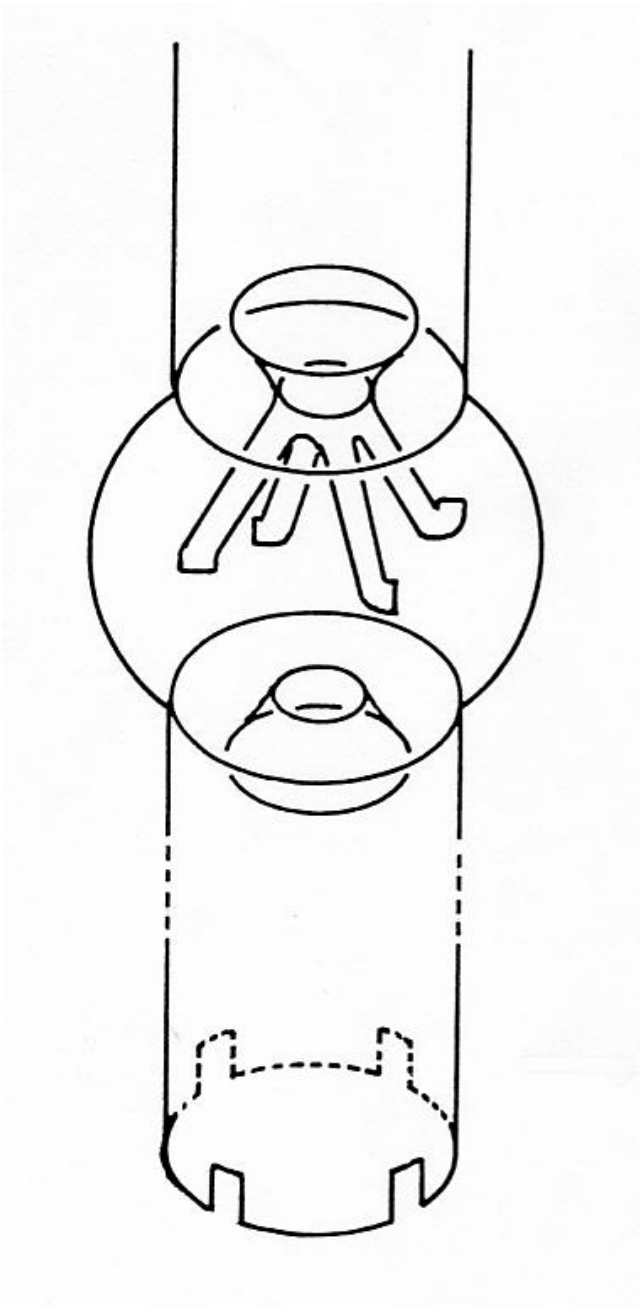
Au préalable, il a été effectué une étude de distribution des temps de séjour [49] sur une maquette froide (réacteur métallique de même géométrie) afin de vérifier que le réacteur est bien agité, même sous pression. En effet, le degré de l'homogénéité des réactifs et des produits dans un réacteur est caractérisé par la distribution du temps de séjour des molécules [50]. La mesure de la distribution du temps de séjour se fait par injection d'un traceur (Ar) dans un courant d'azote à l'entrée du réacteur. On prélève alternativement les gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur. L'analyse de la forme du signal de concentration du traceur à la sortie du réacteur permet de calculer, selon un traitement mathématique approprié [51], le temps de séjour réel.

Le réacteur est bien agité lorsque le temps de séjour réel calculé est égal au temps de séjour théorique obtenu à partir du débit gazeux et du volume du réacteur.



<u>Figure 2.1</u> : Détails du réacteur, vue de face (a) et vue de dessus (b)

1. le tube externe
2. le convergent
3. les injecteurs
4. le réacteur sphérique en quartz
5. le divergent
6. le système de sonde : un thermocouple et une sonde sonique en quartz.



<u>Figure 2.2</u> : Détails du réacteur, équilibrage des pressions à l'intérieur et à l'extérieur du réacteur

On notera que pour un réacteur agité, la distribution des temps de séjour est une exponentielle décroissante de la forme [52] :

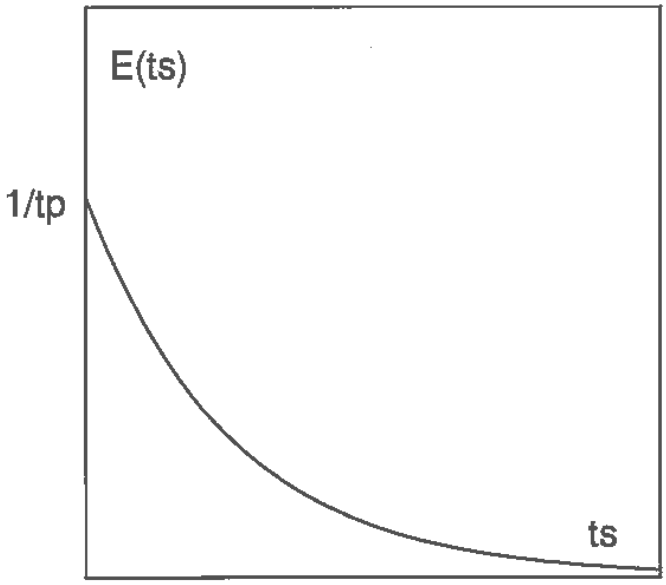
$$E(t_s) = 1/t_p \exp(-t_s/t_p) \;;$$

t_p étant le temps de passage, c'est-à-dire l'inverse de la vitesse spatiale ; t_s est le temps de séjour ; $E(t_s)$ étant la fonction de fréquence de la distribution des temps du séjour et $\int_0^4 E(t_s)\, dt_s = 1$; pour une injection impulsion de n molécules du traceur, la concentration s'établit immédiatement à $C_o = n/V$ puis évolue ensuite suivant le bilan de conservation :

$$QC + V\,(dC)/dt = 0 \text{ dont la solution est } C = C_o \exp(-t/t_p)$$

Q étant le flux volumique, V étant le volume du réacteur, C_o et C étant respectivement la concentration molaire initiale et au temps t.

D'où la distribution des temps de séjour suivante :



<u>Figure 2.3</u> : Distribution théorique des temps de séjour

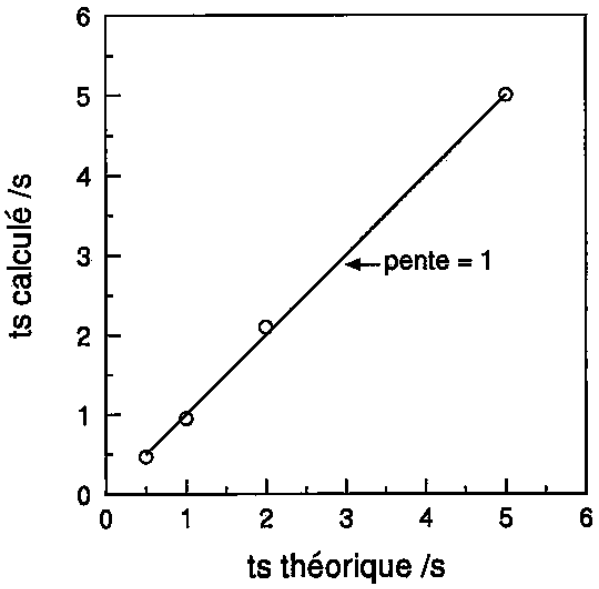
Trois contraintes peuvent être envisagées pour que les injecteurs rendent véritablement la composition du mélange homogène dans tout le réacteur [44] :

- il faut d'abord que chaque jet soit turbulent, c'est-à-dire qu'il y ait un brassage interne dans chaque jet, (condition de turbulence du jet).

- il faut que les quatre jets arrivent à entraîner tout le volume gazeux du réacteur, (condition du recyclage).

- on ne peut dépasser la vitesse du son au débouché des tuyères, (condition de la limite sonique).

On peut voir sur la figure 2.4 qu'à 10 bars le réacteur est en état de macromélange maximal.



<u>Figure 2.4</u> : Vérification de l'homogénéité du réacteur auto-agité à partir de l'étude de la distribution des temps de séjour

Ce type de vérification ne pouvant être fait qu'à la température ambiante, le réacteur a été construit de telle façon que l'on puisse déplacer un thermocouple ou une sonde de prélèvement sur l'axe vertical du réacteur et cela avec une amplitude maximale afin de vérifier son homogénéité dans les conditions réelles de fonctionnement, c'est-à-dire à haute température et en milieu réactif.

Si la pression peut avoir théoriquement un effet défavorable sur l'homogénéité du réacteur, la température, par contre, améliore ses performances et permet d'obtenir une meilleure homogénéité pour des temps de passage plus courts [44].

De plus, il a été montré [53] qu'un bon préchauffage des gaz peut limiter le gradient de température observé dans le réacteur.

G. SCACCHI et coll. [54] préconisent de préchauffer fortement les gaz réactifs à une température voisine de la température de travail.

Quant à l'influence de la nature des gaz, on doit descendre à des temps de passage plus bas que pour l'air, si ces gaz sont plus légers, pour retrouver une bonne agitation.

La vérification de l'homogénéité en température dans le réacteur est effectuée systématiquement au cours des manipulations. Ce point est décrit dans le protocole expérimental, paragraphe 3.

2 - ASPECT TECHNOLOGIQUE

2.1 Le montage expérimental

On distingue le circuit d'entrée, le circuit de sortie, le circuit de refroidissement et le circuit de prélèvement.

On trouvera une représentation schématique du montage expérimental que nous allons maintenant décrire sur la figure 2.5.

2.1.1 Le circuit d'entrée

Le circuit d'entrée comprend le circuit d'azote, celui de l'hydrocarbure et celui de l'oxygène.

A la sortie de la bouteille d'azote, après le manomètre détendeur, on peut lire la pression en amont des débitmètres volumiques (rotamètre à flotteur BROOKS type R2-15) $\mathbf{V_1}$ et $\mathbf{V_2}$ grâce au manomètre **2**.

Le circuit d'azote est alors scindé en deux parties, puisqu'il est indispensable de n'introduire l'hydrocarbure dans le réacteur qu'après l'avoir dilué par l'azote, afin d'éviter tout démarrage de la réaction avant la sortie des injecteurs ; c'est ce qui est réalisé par le circuit d'azote secondaire, noté **S** ; l'autre canalisation, **P**, sert à l'acheminement de l'azote, dit principal, qui dilue l'oxygène.

Des régulateurs de débit massiques, $\mathbf{R_1}$ et $\mathbf{R_2}$, composés d'un débitmètre massique et d'une électrovanne de commande, assurant une grande stabilité du débit en sortie -ce système est spécialement dans le cas de l'utilisation de faibles débits-, sont utilisés sur les circuits d'hydrocarbure et d'oxygène.

Sur le circuit primaire, noté **P**, un autre manomètre **1** nous indique la pression juste avant la jonction avec le circuit d'oxygène, en aval du régulateur de débit massique d'oxygène.

Le circuit secondaire, noté **S**, rejoint celui de l'hydrocarbure juste après le régulateur de débit massique $\mathbf{R_1}$.

Après les manomètres détendeurs des bouteilles d'oxygène et d'hydrocarbure, on trouve respectivement les manomètres **3** et **4**, permettant une lecture de la pression imposée en amont des débitmètres massiques $\mathbf{R_1}$

et $\mathbf{R_2}$. Les régulateurs utilisés sont de marque MATHESSON type 8141 et BROOKS type 5810-N.

Enfin, on remarque sur la figure 2.5 les deux arrivées de gaz dans le réacteur : celle de l'oxygène dilué par l'azote et celle de l'hydrocarbure, également dilué par l'azote. Sur la figure 2.6, on trouvera une représentation du système expérimental où l'on distingue l'arrivée des réactifs et leur point de mélange, en amont des injecteurs.

2.1.2 Le circuit de sortie

Le circuit de sortie prend naissance au bas du réacteur, il est relié à une pompe à vide primaire, notée **10** , permettant d'obtenir un vide d'environ 10^{-2} torr ; la commutation du vide s'effectue grâce à une vanne à trois voies. En **8** , on trouve un clapet anti-retour, et en **9** , une soupape de sécurité.

Après le manomètre **6** , permettant une lecture de la pression de sortie, a été installé un dispositif permettant d'imposer, avec précision, une sur-pression dans le dispositif expérimental ; ceci est réalisé au moyen d'un robinet à pointeau et un régulateur de pression FAIRCHILD, noté **7** .

2.1.3 Le circuit de prélèvement

Ce circuit est constitué d'une sonde de prélèvement en quartz, prolongée d'un tube flexible raccordé à un ballon en Pyrex, préalablement vidé, pour le stockage de l'échantillon. On peut suivre la montée en pression dans le ballon, lors du prélèvement, au moyen d'un capteur de pression L.H. SOGEV type CI, calorifugé.

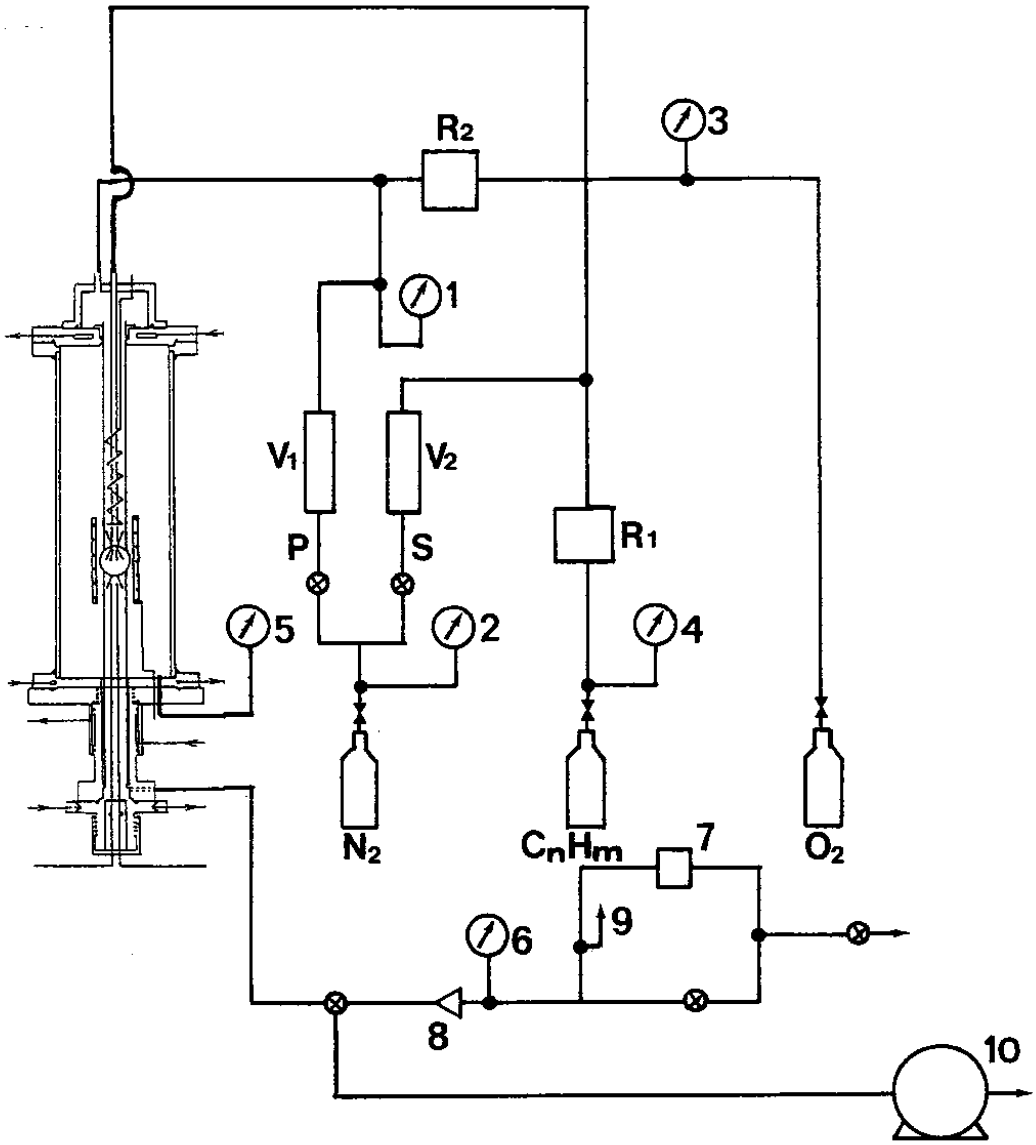
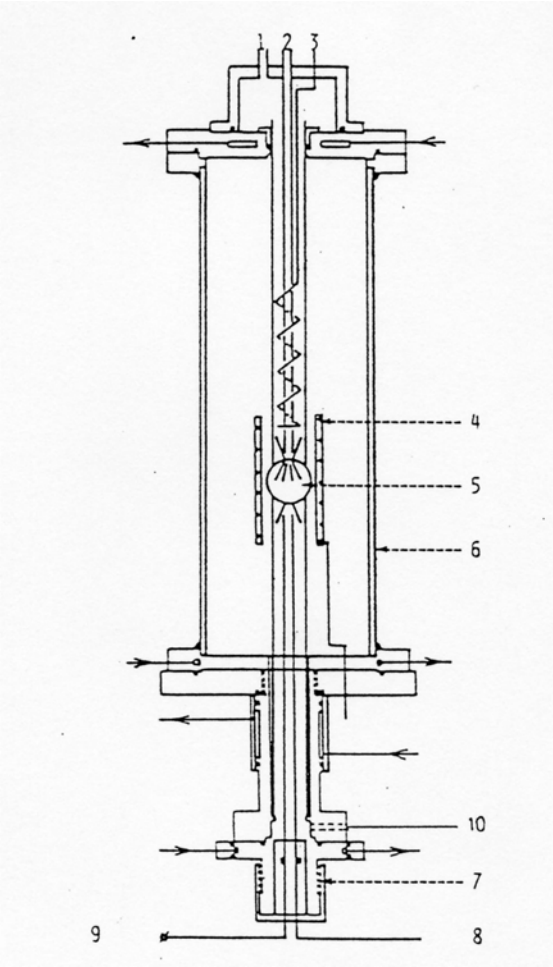


Figure 2.5 : Le montage expérimental

Les notations utilisées sont explicitées dans le texte.



<u>Figure 2.6</u> : Le réacteur dans son enceinte pressurisable

1. introduction de l'oxygène dilué par l'azote
2. capillaire d'introduction de l'hydrocarbure dilué par l'azote
3. élément chauffant du préchauffage
4. chauffage extérieur
5. le réacteur en quartz
6. l'enceinte métallique pressurisable
7. dispositif permettant le déplacement de la sonde et du thermocouple
8. sortie de la sonde, vers le circuit de prélèvement
9. thermocouple
10. évacuation des gaz

2.1.4 Le circuit de refroidissement liquide

Nous avons utilisé une circulation d'eau pour refroidir les joints toriques en Viton, servant à assurer l'étanchéité de l'enceinte pressurisable entourant le réacteur. Une deuxième circulation d'eau assure le refroidissement des gaz à la sortie du réacteur.

2.2 Chauffage, préchauffage. Régulation de température

Un système de chauffage permettant une bonne homogénéisation de la température dans le réacteur (gradients inférieurs à 5 degrés) a été mis au point. Le chauffage et le préchauffage sont réalisés respectivement par des éléments chauffants THERMOCOAX, de résistance 11,3 Ohm (puissance de 4400 Watt à 20 Ampère), et de résistance 19 Ohm (puissance 1900 Watt à 10 Ampère). Cet ensemble chauffant est régulé en température par deux régulateurs EUROTHERM, l'un pour le chauffage et l'autre pour le préchauffage, commandés chacun par un thermocouple de commande. La mesure de la température est effectuée au moyen d'un thermocouple THERMOCOAX isolé (Pt, Pt-Rh).

L'homogénéisation en température est réalisée de la manière suivante : le réacteur étant alimenté avec un courant d'azote, dont le débit correspond au temps de passage désiré, on déplace le thermocouple chromel-alumel le long de l'axe vertical du réacteur et on enregistre le signal électrique du thermocouple au moyen d'un enregistreur SEFRAM type Servotrace ; un réglage adéquat du chauffage et du préchauffage permet ensuite de réduire l'éventuel gradient de température et de l'amener à une valeur inférieure à 5 degrés.

C'est seulement après l'obtention d'une bonne homogénéité en température au sein du réacteur, balayé uniquement par un courant d'azote, que l'on admet les flux d'oxygène puis d'hydrocarbure.

2.3 Les débits gazeux

Le calcul des débits gazeux est effectué à partir de l'expression du temps de passage des gaz dans le réacteur :

$$Tp = \frac{V_r}{D_{tot}} * \frac{T_0}{T} * \frac{P}{P_0}$$

Notations :

- Tp temps de passage moyen des gaz dans le réacteur
- V_r volume du réacteur
- D_{tot} débit gazeux total à l'entrée du réacteur
- T température de travail
- T_0 température ambiante
- P pression de travail
- P_0 pression normale

Ce calcul est informatisé ; ainsi, pour le temps de passage désiré, on obtient directement les affichages à utiliser pour la commande des débitmètres.

Les débitmètres utilisés sont de deux types :

* rotamètres à flotteur pour l'azote,
* régulateur de débit massique pour l'hydrocarbure et l'oxy gène.

Un étalonnage préalable est effectué pour chaque débitmètre utilisé, dans les conditions précises de fonctionnement.

L'équation de la courbe d'étalonnage est ensuite calculée grâce à un programme approprié ; ce point est précisé en annexe A-3.

Le calcul détaillé des débit gazeux est présenté en annexe A-4.

Remarque : certains débitmètres sont équipés par le constructeur d'un filtre à gaz sinon, on utilisera un filtre à gaz placé à la sortie de la

bouteille.

2.4 Les prélèvements gazeux et la mesure de la température

Le dispositif utilisé, comprenant un thermocouple et une sonde de prélèvements est présenté sur la figure 2.7 .

2.4.1 Les prélèvements gazeux

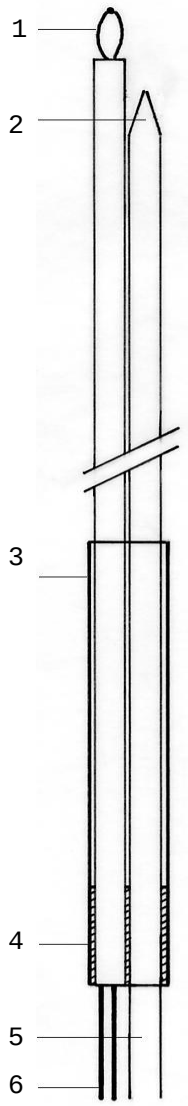
Afin de déterminer la composition du milieu réactionnel, il nous faut effectuer des prélèvements gazeux dans le réacteur. Les gaz prélevés seront ensuite analysés par une méthode physico-chimique appropriée, à savoir la chromatographie en phase gazeuse (C.P.G).

La mesure des concentrations dans un système réactif à l'état gazeux n'est précise que si les réactions chimiques en cours, en amont de la sonde de prélèvement, sont figées à l'intérieur de la sonde.

Les vitesses de réaction étant sensibles à la température et à la pression, le figeage de la réaction peut alors être obtenu par refroidissement des gaz au contact des parois d'une sonde refroidie, ou par abaissement de la pression à l'intérieur de la sonde de prélèvement [55].

C'est une sonde en quartz où règne une faible pression, environ 2 torrs, qui a été utilisée pour effectuer les prélèvements gazeux dans le réacteur où les gaz sont à une pression comprise entre 760 et 7600 torrs. Le rapport des pressions à l'extérieur et à l'intérieur de la sonde étant largement supérieur à 2,5 , on peut alors considérer que l'on utilise une sonde sonique, capable de parfaitement figer la réaction ; d'autant plus que le temps de passage des gaz dans la partie chauffée de la sonde est bien inférieur à celui des gaz dans le réacteur.

La manière de procéder aux prélèvements gazeux dans le réacteur est décrite dans l'annexe A-5.



<u>Figure 2.7</u> : Le système de sonde utilisé

1. le thermocouple chromel-alumel (fils de 0,16 mm de diamètre)
2. la sonde sonique en quartz (diamètre intérieur de 1,5 mm)
3. l'enveloppe en quartz
4. joint d'étanchéité en Araldite
5. sortie de la sonde, vers le système de prélèvement
6. fils du thermocouple, vers la soudure froide et l'enregistreur

2.4.2 La mesure de la température dans le milieu réactionnel

On effectue la mesure de la température au moyen d'un thermocouple chromel-alumel de 0,16 mm de diamètre ; la température de référence étant donnée par une soudure froide de même nature.

Le thermocouple est introduit dans une gaine bifilaire en alumine. Il peut être déplacé le long de l'axe vertical du réacteur au moyen d'une molette présentée figure 2.6 .

La température de la soudure froide, placée dans un vase Dewar rempli d'eau, est mesurée au moyen d'un thermomètre à mercure précis au 1/20e de degré.

La température des gaz dans le réacteur est déduite de la tension lue sur l'enregistreur relié au thermocouple, corrigée de la température de la soudure froide. La conversion tension-température est réalisée au moyen des tables MECI. Aucune correction n'a été effectuée pour prendre en compte les pertes par rayonnement au niveau du thermocouple, considérant que le rayonnement du four compensait cet effet.

3 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

3.1 Préparation du réacteur : réglage de sa température sous débit controlé d'azote

* Le vide est fait dans le réacteur et le circuit de sortie (10^{-2} à 10^{-3} torr)
* Les ballons de stockage de prélèvements sont vidés à 10^{-3} torr
* L'ensemble réacteur et circuit de sortie est isolé
* On introduit un courant d'azote et on laisse la pression remonter à la valeur de 1 atmosphère ; dès lors, le système n'est plus isolé.
* On procède au réglage des pressions en amont des débitmètres et on

règle les débits d'azote principal et auxiliaire afin d'obtenir la valeur désirée du temps de passage des gaz dans le réacteur

* Le dispositif de refroidissement liquide est mis en marche
* On procède à une lente montée en température du réacteur, en réglant simultanément préchauffage et chauffage
* On procède au réglages nécessaires pour obtenir une bonne homogénéité en température au sein du réacteur

Cette première phase est relativement longue puisqu'elle dure environ deux heures et demie.

3.2 Admission des réactifs pour un temps de passage donné et prélèvements dans le milieu réactionnel

* Introduction de l'oxygène
* Introduction de l'hydrocarbure
* Mesure de la température le long de l'axe vertical du réacteur
* Positionnement de la sonde de prélèvement
* Purge du dispositif de prélèvement pendant au moins une minute et demie
* Prélèvement de l'échantillon gazeux

3.3 Transition entre deux expériences consécutives

* Interruption du courant d'hydrocarbure
* Interruption du courant d'oxygène
* On attend ensuite le rétablissement de l'équilibre thermique dans le réacteur, après avoir introduit l'azote aux débits correspondant à une nouvelle valeur du temps de passage des gaz dans le réacteur, avant un nouvel essai d'homogénéisation en température.

3.4 Arrêt de la manipulation

* Le courant d'hydrocarbure est coupé
* On observe une diminution de la température consécutive à l'absence d'hydrocarbure dans le réacteur ; on arrête alors l'alimentation en oxygène
* L'alimentation des éléments chauffants est interrompue
* On diminue alors progressivement le courant d'azote balayant le réacteur. Le flux d'azote sert alors à refroidir le réacteur. Ce courant est maintenu tant que la température dans le réacteur n'est pas redescendue en-dessous de 450 °C environ, afin de ménager les éléments chauffants
* L'alimentation du refroidissement liquide est arrêtée lorsque la température mesurée dans le réacteur n'excède plus 80 °C.

On notera que pour éviter la formation de suies, on introduira toujours l'hydrocarbure quand le réacteur est déjà alimenté en oxygène ; de même, le débit d'hydrocarbure sera systématiquement stoppé avant celui d'oxygène.

CHAPITRE III

LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - INTRODUCTION

C'est dans la continuité des recherches effectuées au C.R.C.C.H.T. [21, 40, 41, 56], pour préciser les schémas cinétiques détaillés de l'oxydation des hydrocarbures légers que se situe cette étude en réacteur auto-agité par jets gazeux.

Après une présentation générale de l'étude expérimentale, les résultats expérimentaux obtenus pour chacun des hydrocarbures étudiés seront présentés brièvement. Une discussion plus précise en sera faite au chapitre IV où nous confronterons ces résultats aux prévisions du modèle cinétique établi dans le présent travail.

2 - DOMAINE DE TRAVAIL CHOISI ET CONDITIONS EXPERIMENTALES GENERALES

2.1 Domaine de travail choisi

Pour tenter de généraliser les mécanismes d'oxydation de l'éthylène, du propène et du propane, il faut, en premier lieu, posséder un grand nombre de données expérimentales, dans une grande diversité de conditions. C'est pourquoi il a été choisi de travailler dans un domaine de température relativement étendu, compris entre 900 et 1200 K, mais aussi pour différentes pressions : 1, 5 et 8 ou 10 bars.

Le choix de la dilution découle de la prise en compte de divers paramètres :

- le maintien du système en condition d'évolution lente.

- la minimisation de l'élévation de température dûe à la combustion pour limiter les gradients de température dans le réacteur.
- la production des espèces moléculaires en quantité suffisante, au cours de l'évolution réactionnelle, pour permettre un dosage qui soit le plus précis possible.

Ceci nous a conduit à opter pour une dilution relativement grande ;la concentration en hydrocarbure primaire sera inférieure à 1,0 % en volume et généralement comprise entre 0,15 et 0,3 % .

2.2 Conditions expérimentales générales

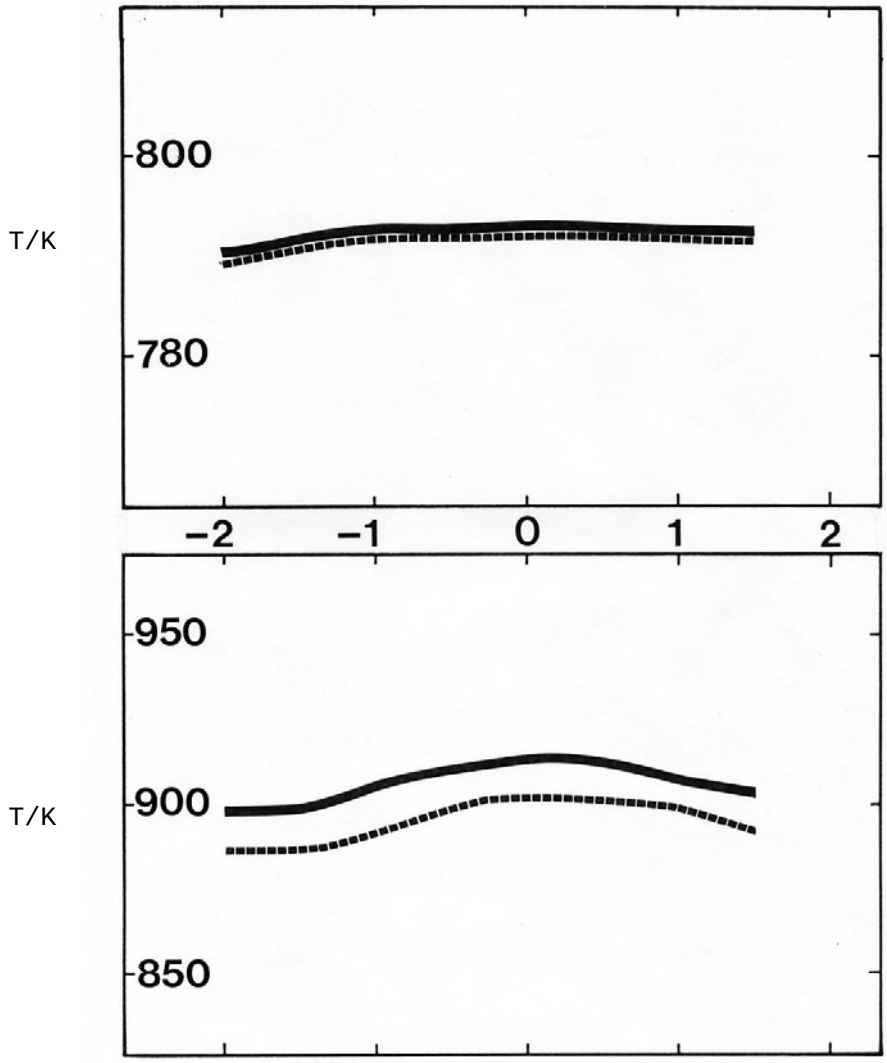
En premier lieu, des essais ont été menés, visant à déterminer le débit d'azote auxiliaire nécessaire à la dilution de l'hydrocarbure, pour éviter tout démarrage de la réaction avant les injecteurs. Pour ce faire, on a fait varier le débit d'azote auxiliaire de 45,0 à 100,0 l/h pour un mélange réactionnel commençant tout juste à évoluer ; l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) des prélèvements effectués a montré qu'un débit de 45,0 à 50,0 l/h d'azote était suffisant. D'autres essais nous ont amenés à opter pour une purge du circuit de prélèvement pendant une minute et demie. Ceci a été déterminé d'après l'analyse par CPG du contenu du ballon de prélèvement pour des temps de purge compris entre 30 secondes et deux minutes et demie.

Enfin, nous avons effectué des tests visant à montrer qu'une bonne homogénéité en température dans le réacteur entraînait une homogénéité en concentration, indépendante de la pression, entre 1 et 10 bars.

Après l'homogénéisation en température, vérifiée au moyen d'un thermocouple, on introduit les réactifs et on mesure de nouveau la température dans le réacteur. On procède ensuite à des prélèvements d'échantillons gazeux dans le milieu réactionnel, en différents points de l'axe vertical du réacteur. Cette opération est répétée pour plusieurs temps de passage. Le dosage par CPG des différents échantillons ne révèle pas de variations en concentration suivant l'axe vertical du réacteur.

Ces résultats, présentés sur les figures 3.1 et 3.2, permettent de considérer que le réacteur est bien homogénéisé en présence d'une réaction chimique lorsque les profils de température selon l'axe vertical témoignent d'un très faible gradient.

L'annexe A-1 décrit la composition des gaz utilisés et on trouvera dans l'annexe A-2 des détails concernant l'analyse chromatographique en phase gazeuse.



<u>Figure 3.1</u> : Exemples de profils de température mesurés dans le réacteur

- - en absence de réaction

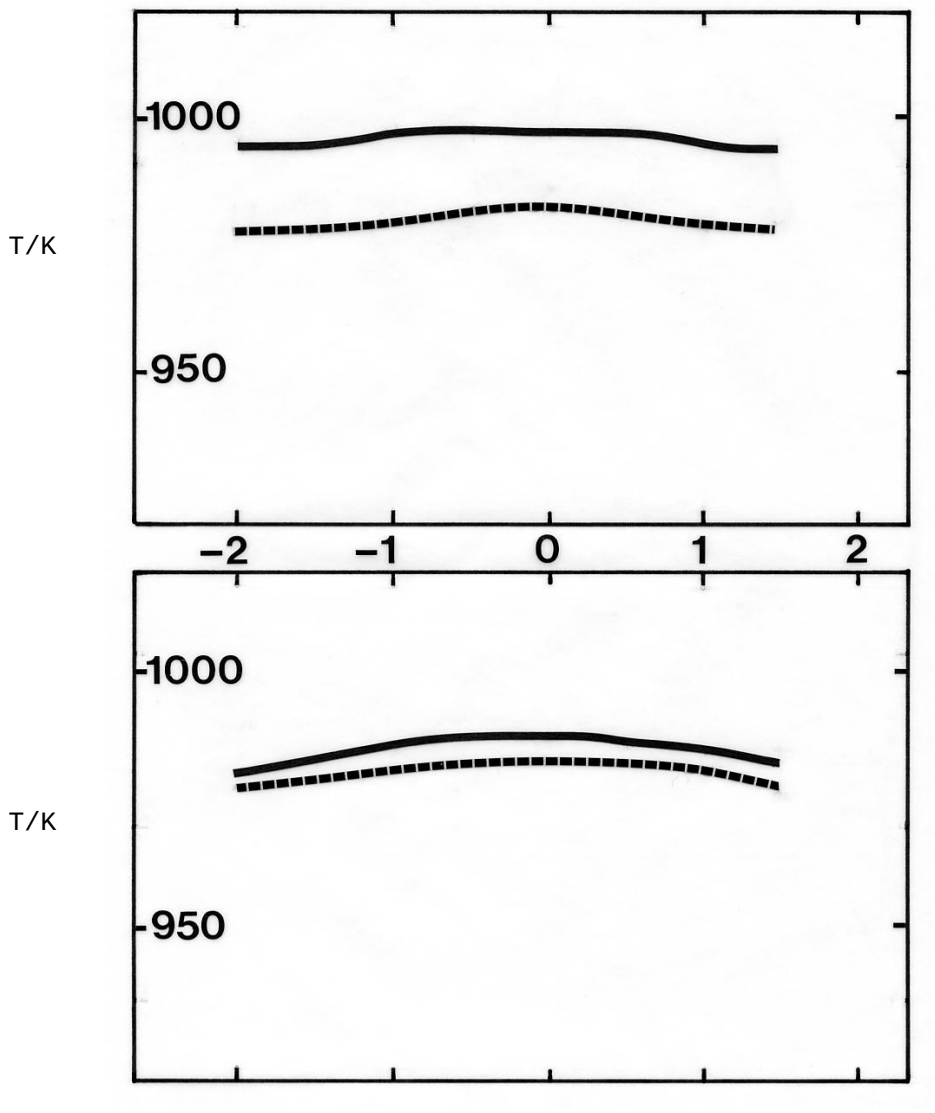
___ en présence de 0,15 % de propène

(a) P= 1 atm ;N = 0,15 ; J= 0,05 s

(b) P= 5 atm ;N = 2,00 ; J= 1,20 s

on donne N : richesse

J : temps de passage



<u>Figure 3.2</u> : Exemples de profils de température mesurés dans le réacteur

- - en absence de réaction

___ en présence de 0,15 % d'éthylène

(a) P= 10 atm ;N = 2,0 ; J= 0,3 s

(b) P= 10 atm ;N = 2,0 ; J= 1,8 s

3 - OXYDATION DE L'ETHYLENE

3.1 Conditions expérimentales particulières

L'ensemble des conditions expérimentales particulières concernant les manipulations effectuées pour l'étude de l'oxydation de l'éthylène en réacteur autoagité par jets gazeux sont rassemblées dans le tableau qui suit.

Temps de passage (s)	Pression (atm)	Température initiale (K)	Richesse	Conditions initiales C_2H_4 (%)	O_2 (%)
0,035 à 0,25	1	1020	0,15	0,15	3,0000
0,030 à 0,25	1	1000	0,25	0,15	1,8000
0,030 à 0,25	1	1033	0,25	0,15	1,8000
0,030 à 0,25	1	1033	0,40	0,15	1,1250
0,030 à 0,25	1	1070	1,00	0,15	0,4500
0,020 à 0,25	1	1150	2,00	0,30	0,4500
0,150 à 1,20	5	920	0,50	0,15	0,9000
0,200 à 1,20	5	980	1,00	0,15	0,4500
0,300 à 1,20	5	1000	1,00	0,15	0,4500
0,200 à 1,20	5	1050	1,50	0,15	0,3000
0,150 à 1,20	5	1080	2,00	0,15	0,2250
0,150 à 1,20	5	1100	2,00	0,15	0,2250
0,150 à 1,20	5	1100	4,00	0,15	0,1125
0,400 à 2,40	10	880	0,75	0,15	0,6000
0,300 à 2,40	10	900	1,00	0,15	0,4500
0,300 à 2,40	10	940	1,50	0,15	0,3000
0,300 à 2,10	10	980	2,00	0,15	0,2250
0,300 à 2,00	10	1010	4,00	0,15	0,1125

3.2 Résultats expérimentaux

Pour plus de clarté dans l'exposé, nous allons présenter séparément les résultats obtenus à pression atmosphérique et ceux obtenus sous 5 et 10 bars.

3.2.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique

3.2.1.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique

Les principales espèces moléculaires sont le monoxyde de carbone, le méthane et le dioxyde de carbone. Les espèces moléculaires mineures sont l'éthane, l'acétylène et l'hydrogène.

On observe la disparition régulière de l'éthylène au profit des intermédiaires de réaction (CO, CH_4, C_2H_6, C_2H_2), dont la concentration augmente et passe par un maximum pour ensuite décroître au bénéfice du dioxyde de carbone qui s'accumule lentement.

3.2.1.2 Les mélanges riches

On retrouve, bien entendu, les mêmes espèces moléculaires produites par la réaction, mais les taux d'éthane, d'acétylène et d'hydrogène sont plus importants. Etant en déficit d'oxygène au départ, le monoxyde de carbone a tendance à s'accumuler et le dioxyde de carbone est mesuré en faible concentration. La réactivité est fortement diminuée par rapport aux mélanges pauvres et stoechiométrique discutés précédemment.

On détecte la présence , en très faible concentration, du propène et d'hydrocarbures en C4 (butène-1 , butène-2).

3.2.2 Résultats obtenus à 5 et 10 bars

Le passage de la pression d'étude de 1 à 5 et 10 bars rend les mélanges plus réactifs et pour pouvoir suivre la réaction dans son ensemble, les expériences sont menées, pour une même richesse, à plus basse température.

3.2.2.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique

Les espèces moléculaires produites par la réaction sont les mêmes que celles rencontrées dans les expériences menées à pression atmosphérique.

Les profils d'évolution de la concentration des différentes espèces, au cours du temps, semblent plus tendus que précédemment.

3.2.2.2 Les mélanges riches

Comme pour les mélanges pauvres, les espèces moléculaires ne diffèrent pas de celles observées à pression atmosphérique. Comparativement aux observations faites sur les mélanges riches étudiés à une atmosphère, les premières étapes de la dégradation de l'hydrocarbure semblent être accélérées, tandis qu'ensuite, les composés intermédiaires ont plus tendance à s'accumuler et ralentir l'évolution réactionnelle.

4 - OXYDATION DU PROPENE

4.1 Conditions expérimentales particulières

L'ensemble de ces conditions est résumé dans le tableau qui suit.

Temps de passage (s)	Pression (atm)	Température initiale (K)	Richesse	Conditions initiales C3H6 (%)	O2 (%)
0,05 à 0,25	1	1033	0,15	0,15	4,50000
0,05 à 0,25	1	1070	0,15	0,15	4,50000
0,02 à 0,25	1	1140	0,50	0,15	1,35000
0,03 à 0,25	1	1150	0,50	0,15	1,35500
0,02 à 0,25	1	1160	0,50	0,15	1,35000
0,03 à 0,25	1	1200	1,00	0,15	0,67500
0,03 à 0,25	1	1210	1,50	0,15	0,45000
0,15 à 1,20	5	1050	0,50	0,15	1,35000
0,15 à 1,20	5	1100	1,00	0,15	0,67500
0,20 à 1,20	5	1140	1,50	0,15	0,45000
0,15 à 1,20	5	1160	2,00	0,15	0,33750
0,20 à 1,20	5	1180	4,00	0,15	0,16875
0,20 à 1,80	8	960	0,50	0,15	1,35500
0,20 à 1,80	8	990	0,75	0,15	0,90000
0,20 à 1,80	8	1020	1,00	0,15	0,67500
0,20 à 1,80	8	1070	1,50	0,15	0,45000
0,20 à 1,80	8	1100	2,00	0,15	0,33750
0,20 à 1,80	8	1130	4,00	0,15	0,16875

4.2 Résultats expérimentaux

Comme précédemment, nous allons présenter séparément les résultats obtenus à pression atmosphérique et ceux obtenus sous 5 et 8 bars.

4.2.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique

4.2.1.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique

Les principales espèces moléculaires observées sont l'éthylène, le méthane, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. En plus faible concentration, on observe la formation de l'éthane, de l'acétylène et de l'éthanal. On note aussi la présence, à l'état de traces, de l'allène, du propyne, du butène-1 et du butadiène-1,2.

Après une période assez longue, au cours de laquelle le propène se consomme très lentement, au profit des hydrocarbures intermédiaires et de l'acétaldéhyde, on observe une brusque disparition des composés hydrocarbonés et la formation importante de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone.

4.2.1.2 Les mélanges riches

Etant donnée la relativement faible réactivité du propène et le fait qu'expérimentalement nous ne puissions dépasser une température de 1200 K, nous n'avons étudié qu'un mélange faiblement sur-stoechiométrique.

On observe essentiellement les mêmes espèces moléculaires que précédemment, mais la consommation du propène est beaucoup plus régulière, semblable à celle observée lors de l'oxydation de l'éthylène.

4.2.2 Résultats obtenus à 5 et 8 bars

4.2.2.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique

Les espèces observées sont les mêmes que celles rencontrées dans l'étude effectuée à pression atmosphérique ; quant aux profils de concentration, on note plusieurs modifications majeures : la première phase, au cours de laquelle le propène réagissait très faiblement, a presque totalement disparu, tandis que la consommation des intermédiaires de réaction a subi un ralentissement notable, surtout en ce qui concerne le monoxyde de carbone.

4.2.2.2 Les mélanges riches

Pour l'ensemble des mélanges riches étudiés, on observe une consommation régulière du propène au profit des hydrocarbures intermédiaires et du monoxyde de carbone qui s'accumule progressivement. Le dioxyde de carbone, quant à lui, reste en faible concentration au cours de l'évolution réactionnelle étudiée.

5 - OXYDATION DU PROPANE

5.1 Conditions expérimentales particulières

L'ensemble de ces conditions est résumé dans le tableau qui suit.

Temps de passage (s)	Pression (atm)	Température initiale (K)	Richesse	Conditions initiales C3H8 (%)	O2 (%)
0,03 à 0,25	1	1033	0,15	0,15	5,0000
0,03 à 0,25	1	1033	0,25	0,15	3,0000
0,03 à 0,25	1	1085	0,50	0,15	1,5000
0,03 à 0,25	1	1100	0,50	0,15	1,5000
0,03 à 0,25	1	1150	1,00	0,15	0,7500
0,03 à 0,25	1	1140	1,00	0,15	0,7500
0,03 à 0,25	1	1200	1,50	0,15	0,5000
0,15 à 1,20	5	1000	0,50	0,15	1,5000
0,15 à 1,20	5	1050	0,50	0,15	1,5000
0,20 à 1,20	5	1050	1,00	0,15	0,7500
0,20 à 1,20	5	1050	1,50	0,15	0,5000
0,15 à 1,20	5	1100	2,00	0,15	0,3750
0,20 à 1,20	5	1100	2,00	0,30	0,7500
0,15 à 1,20	5	1100	4,00	0,15	0,1875
0,30 à 2,10	10	920	0,75	0,15	1,0000
0,30 à 2,10	10	940	1,00	0,15	0,7500
0,30 à 2,10	10	960	1,50	0,15	0,5000
0,30 à 2,10	10	1000	2,00	0,15	0,3750
0,30 à 2,10	10	1050	4,00	0,15	0,1875

5.2 Résultats expérimentaux

En conservant la structure utilisée pour présenter les résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de l'éthylène et du propène, nous allons présenter ceux obtenus dans le cas du propane.

5.2.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique

5.2.1.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique

Les espèces moléculaires rencontrées sont essentiellement les mêmes que celles observées lors de l'étude de l'oxydation du propène.

Après une première phase, plus ou moins longue selon les mélanges considérés, mais plus réduite que dans le cas du propène à la même pression, au cours de laquelle on observe une consommation régulière du propane au profit des hydrocarbures intermédiaires, l'hydrocarbure initial voit sa concentration diminuer rapidement. On a alors consommation des hydrocarbures intermédiaires et production rapide de dioxyde de carbone. Le monoxyde de carbone semble passer par un maximum de concentration au moment même où la concentration en dioxyde de carbone augmente très fortement.

5.2.1.2 Les mélanges riches

Les mêmes espèces moléculaires qu'au paragraphe 5.2.1.1 sont détectées.

On observe une consommation régulière de l'hydrocarbure initial au profit des composés intermédiaires dont la concentration passe par un maximum. Les profils de concentration sont plus tendus que précédemment et la concentration en dioxyde de carbone reste faible.

5.2.2 Résultats obtenus à 5 et 10 bars

5.2.2.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique

Cette étude a révélé la présence des mêmes espèces moléculaires que dans les expériences menées à pression atmosphérique.

Comparativement aux résultats obtenus à la pression atmosphérique, la réactivité de ces mélanges est moins brutale ; le monoxyde de carbone a le temps de s'accumuler avant que l'on observe une importante formation de dioxyde de carbone.

5.2.2.2 Les mélanges riches

Les mêmes espèces moléculaires qu'au paragraphe 5.2.2.1 sont détectées.

On observe une consommation régulière du propane avec formation d'hydrocarbures intermédiaires, les mêmes que précédemment, qui ont tendance à s'accumuler, à l'exception du propène qui atteint rapidement son maximum de concentration. Le monoxyde de carbone s'accumule régulièrement au cours de l'évolution réactionnelle, tandis que le dioxyde de carbone reste en faible concentration.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION

1 - MODELISATION EN COMBUSTION, UTILISATION DE MECANISMES DETAILLES

1.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre I en quoi consistait un schéma cinétique détaillé, nous allons maintenant présenter la manière dont nous avons modélisé l'oxydation des hydrocarbures dans notre système expérimental.

La composition des gaz dans le réacteur est régi par un système d'équations algébriques non-linéaires qui sera résolu par une méthode numérique appropriée.

Dans un deuxième temps, nous présenterons l'application du modèle au calcul des coefficients de sensibilité

1.2 La formulation mathématique choisie pour la présente étude

Dans ce paragraphe, nous allons présenter notre choix quant à la formulation mathématique du problème de la modélisation de la combustion dans un réacteur parfaitement agité.

On considère un réacteur aux parois non-catalytiques, homogène en température, pression et concentration. Le système est considéré à l'état stationnaire.

Le réacteur de volume v (cm^3) est rempli par des gaz à la pression P (atm) et sa température uniforme T (Kelvin) est connue.

Les gaz présents dans le réacteur sont constitués de I espèces chimiques symbolisées par S_i (i=1, 2, 3, ..., I).

Le débit massique gazeux total est **m** (g/s) ; la concentration massique de l'espèce i sera $_{i}^{*}$ (mol/g) à l'entrée du réacteur et $_{i}$ (mol/g) à la sortie.

De plus les gaz peuvent avoir été préchauffés à la température T_i^* (Kelvin).

Ceci peut se schématiser de la manière suivante :

Réacteur

Entrée **Sortie**

P, v, T

----------->$$$$$$$$$$$$$$$$$$----------->

m, T_i^*, F_i^* **m**, F_i

Le mécanisme réactionnel comprenant J espèces peut s'écrire :

$$\sum_{i=1}^{I} "'_{ij}\, S_i + "_j\, M = \sum_{i=1}^{I} ""_{ij}\, S_i + "_j\, M \qquad j=1, 2, ..., J \qquad (I)$$

avec les notations suivantes :

M espèce inerte, partenaire de collision

$"_{ij}$ coefficient stoechiométrique pour l'espèce i dans la réaction j

on note (') pour les réactifs et (") pour les produits

$"_j$ coefficient stoechiométrique pour l'inerte dans la réaction j

La concentration des gaz dans le réacteur est déterminée en égalant un terme de vitesse moyenne et un terme de vitesse cinétique :

$$\mathbf{m}/v\,(F^*_i - F_i) = \sum_{j=1}^{J} ("'_{ij} - ""_{ij})\,(R_j - R_{-j}) \qquad i:1, 2, ..., I \qquad (II)$$

En utilisant les constantes de vitesse directe k_j et inverse k_{-j}, on peut écrire les vitesses globales directe (R_j) et inverse (R_{-j}) :

$$R_j = k_j \, (D\,F_m)^{\nu_j} \prod_{i=1}^{I} (D\,F_i)^{\nu_{ij}}$$

$$R_{-j} = k_{-j} \, (D\,F_m)^{\nu_j} \prod_{i=1}^{I} (D\,F_i)^{\nu_{ij}} \qquad j=1,\ 2,\ \ldots,\ J \qquad \text{(III)}$$

où

D est la densité des gaz dans le réacteur en g/cm³ ,

F représente la concentration massique en mol/g,

on note ($_m$) pour l'inerte et ($_i$) pour l'espèce i

$$F_m = \sum_{i=1}^{I} F_i$$

La dépendance de la température pour les constantes de vitesse s'écrit sous la forme d'Arrhénius modifiée :

$$k_j = A_j \, T^{b_j} \exp(-E_j/RT)$$

$$j=1,\ 2,\ \ldots,\ J \qquad \text{(IV)}$$

$$k_{-j} = A_{-j} \, T^{b_{-j}} \exp(-E_j/RT)$$

où

A_j est le facteur de fréquence pour la réaction j

E_j est l'énergie d'activation pour la réaction j

b_j exposant de la température

Connaissant les paramètres cinétiques A_j, b_j, E_j de l'étape j, on peut calculer la constante de vitesse de la réaction inverse, k_{-j}, reliée à k_j par la constante d'équilibre K_j selon la relation :

$$k_j = k_{-j} \, K_j^{(p)} \, (P/R'T)^{\nu_j} \qquad j=1,\ 2,\ \ldots,\ J \qquad \text{(V)}$$

R et R' étant la constante des gaz parfait respectivement exprimée en (cal/K/mol) et (cm³.atm/K/mol)

$)n_j = n''_j - n'_j$; où n''_j et n'_j représentent respectivement l'ordre de la réaction directe et celui de la réaction inverse soit :

$$n'_j = \sum_{i=1}^{I} \nu'_{ij} \quad \text{et} \quad n''_j = \sum_{i=1}^{I} \nu''_{ij} \quad ; j=1, 2, ..., J$$

Les constantes de vitesse sont exprimées dans les unités suivantes: mol, cm^3, s. La constante d'équilibre doit être calculée pour chacune des j réactions, afin d'accéder à la valeur de k_{-j}. La procédure utilisée est décrite en annexe 7.

La conservation de l'énergie dans le réacteur à l'état stationnaire s'écrit :

$$\mathbf{m}/v \sum_{i=1}^{I} (F^*_i h^*_i - F_i h_i) = -Q/v \qquad \text{(VI)}$$

où

h_i est l'enthalpie de l'espèce i, fonction de la température ; son calcul est explicité en annexe 7.

Q représente les pertes calorifiques ; ce terme vaut zéro pour un système adiabatique.

Les gaz dans le réacteur sont supposés obéir à la loi des gaz parfaits qui s'écrira :

$$P = D R T \nu_m \qquad \text{(VII)}$$

Alors, la combinaison des équations (II), (VI) et (VII) aux équations (III), (IV) et (V) permet de déterminer la composition et la température des gaz dans le réacteur. Les conditions opératoires servent alors de conditions initiales ; pour une expérience donnée, et pour chaque temps de passage considéré, on aura :

* la composition des gaz à l'entrée du réacteur, F_i ; i=1 à I
* la température d'entrée, T^*
* le débit massique total, **m**
* le volume du réacteur, v
* la pression dans le réacteur, P

Il reste alors à introduire le mécanisme détaillé et les paramètres cinétiques pour chacune des réactions directes.

Si le réacteur est adiabatique, on opère à enthalpie constante, sinon, l'enthalpie du système, h, peut être calculée d'après l'équation (VI), sachant que :

$$h = \sum_{i=1}^{I} F_i \, h_i \qquad \text{(VIII)}$$

Afin de ne pas avoir à évaluer un coefficient de transfert de chaleur aux parois, nous avons choisi d'introduire directement la température mesurée expérimentalement dans le réacteur, pendant la réaction, à la place de T^*. A partir des équations (II), (III), (IV), (V) et (VII), on peut alors calculer la composition des gaz dans le réacteur.

En substituant les valeurs de D , issues de l'équation (VII), dans les équations (III), et les valeurs de R_j et de R_{-j} ainsi obtenues, dans l'équation (II), on obtient un système de I équations algébriques non-linéaires, pour les concentrations F_i.

Le système de I équations (II) est résolu numériquement, en introduisant en plus des contraintes relatives à la conservation de la masse pour les atomes H, C, O.

La résolution d'un système d'équations non-linéaires se fait généralement par approximations successives ; ceci a été réalisé ici en utilisant la **méthode de Newton-Raphson**.

Les équations (II) peuvent être écrites en notation vectorielle :

$f(F) = 0$ où $f = (f_1, f_2, \ldots, f_I)^T$ et $F = (F_1, F_2, \ldots, F_I)^T$

Sachant qu'une équation non-linéaire f( ) = 0 peut se développer

selon Taylor :

$$f(F^{(n)} + {}^{*}F^{(n)}) = f(F^{(n)}) + \sum_{k=1}^{I} {}^{*}F^{(n)}_{k} \quad Mf/ MF_k + O({}^{*}F^{2}) \qquad \text{(IX)}$$

si l'incrément est choisi tel que

$$f(F^{(n+1)}) = f(F^{(n)} + {}^{*}F^{(n)}) = 0 \qquad \text{(X)}$$

alors, en utilisant les deux premiers termes du développement de Taylor soit l'équation (IX), on obtient un système d'équations de la forme :

$$f_i(F^{(n)}) + \sum_{k=1}^{I} {}^{*}F^{(n)}_{k} \quad Mf_i/MF_k = 0 \quad ; \quad i=1, 2, \ldots, I \qquad \text{(XI)}$$

On doit alors évaluer les fonctions $f(F^{(n)})$ et la matrice jacobienne $J= Mf_i/ MF_j$ pour $F = F^{(n)}$

La nouvelle approximation est alors donnée par :

$$F^{(n+1)} = F^{(n)} - J^{-1} f(F^{(n)}) \qquad \text{(XII)}$$

qui génère la séquence $F^{(2)}$, $F^{(3)}$, $F^{(4)}$, ... d'approximations devant converger vers la solution F .

Les itérations sont arrêtées lorsque le critère de convergence,, est vérifié

$$m/v \; (F^{*}_{i} - F_i) - \sum_{j=1}^{J} ("'_{ij} - ""_{ij}) (R_j - R_{-j}) \; \#, \qquad \text{(XIII)}$$

Ici, , a été choisi égal à 10^{-15} .

On notera que l'on peut être confronté à des problèmes de convergence, dûs essentiellement à une mauvaise initialisation des solutions, c'est-à-dire que les valeurs initiales ne sont pas dans le rayon d'attraction de la méthode.

1.3 Etude de sensibilité

1.3.1 Introduction

Quand on commence à développer un schéma cinétique, il est important de pouvoir évaluer la sensibilité de chacune des variables non-indépendantes à la variation de différents paramètres. L'analyse de sensibilité doit nous permettre de quantifier l'influence de la modification des données d'entrée, pression, température, constantes cinétiques, paramètres thermochimiques, sur les prédictions du modèle.

L'étude de l'influence de ces modifications peut amener le modéliste à ajouter ou retirer des étapes du mécanisme cinétique détaillé, mais en aucun cas, l'étude de sensibilité ne permettra directement d'identifier les réactions manquantes ; le point crucial en modélisation cinétique étant en effet l'omission d'une ou plusieurs voies réactionnelles importantes.

1.3.2 Les méthodes d'analyse de sensibilité

Plusieurs méthodes ont été développées pour évaluer les coefficients de sensibilité de la forme

$$[\partial C_i / \partial p_j]_t \qquad \text{(I)}$$

où C_i représente la concentration de l'espèce i au temps t et p_j est le paramètre pour lequel on veut connaître l'effet de sa variation sur C_i.

Parmi les méthodes développées, on trouve la méthode directe [57], la méthode FAST ("Fourier Amplitude Sensitivity Technique") [58], la méthode utilisant les fonctions de Green [59], les méthodes d'approximation polynômiale [60] et les méthodes variationnelles [61].

Ces méthodes ont fait l'objet de plusieurs revues [62, 63] auxquelles le lecteur plus particulièrement intéressé pourra se reporter.

1.3.3 Méthode utilisée

Dans le présent travail, on calculera une **sensibilité locale**, du **premier ordre**, pour les concentrations chimiques des I espèces, relative à la variation de chacune des constantes de vitesse des J réactions du mécanisme cinétique détaillé.

On définit la sensibilité pour l'espèce i à la variation de la constante de vitesse de la réaction j, au temps de passage tp comme suit :

$$S_{i,j,tp} = [\ MF_i / \ Mp_j]_{\ tp}$$

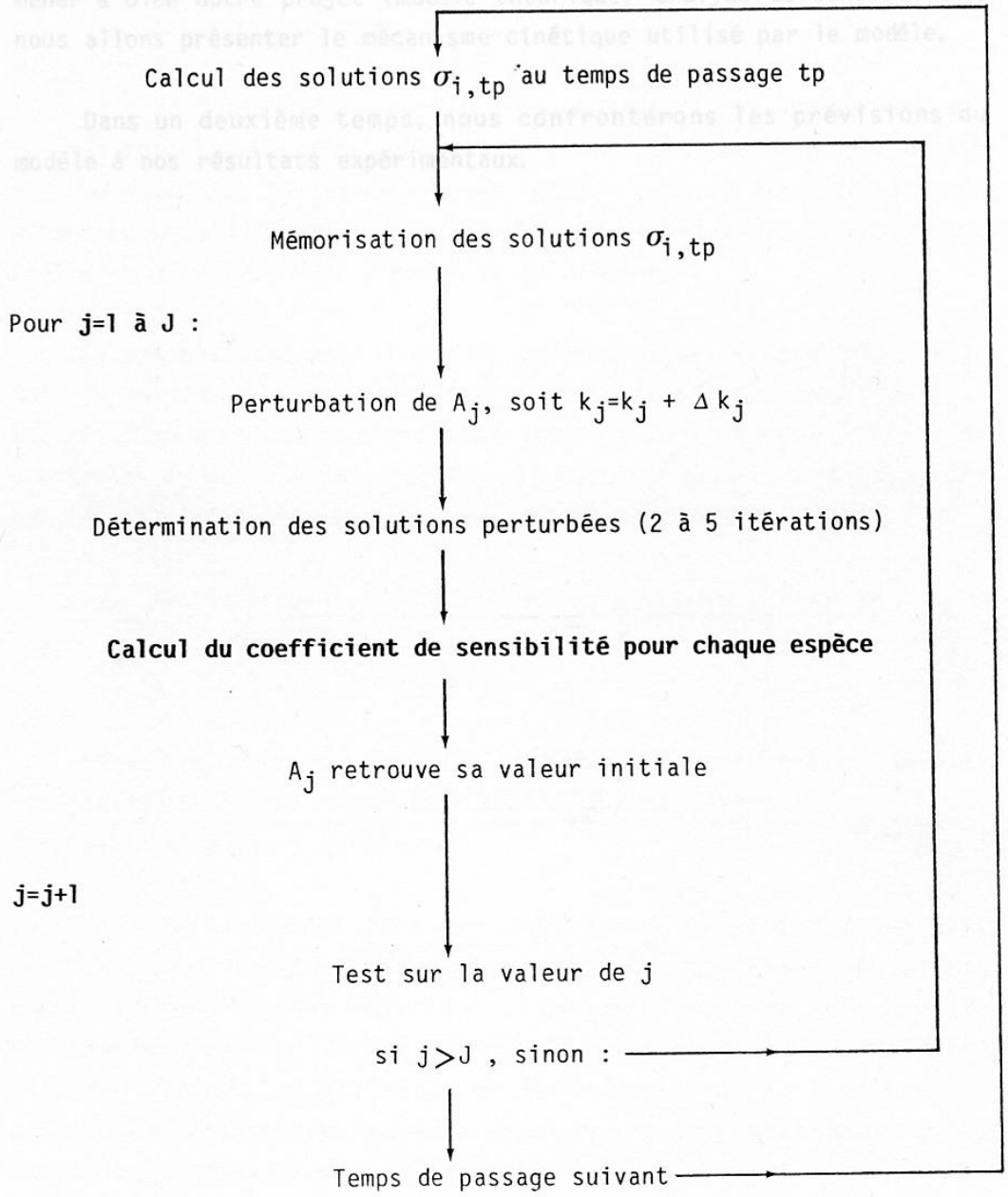
où F_i représente la concentration massique de l'espèce i ; le paramètre p est, dans notre cas, le facteur de fréquence de l'équation d'Arrhénius.

Afin de minimiser les problèmes d'échelle, nous définissons le coefficient de sensibilité suivant :

$$S_{i,j,tp} = [d\ Ln\ F_i / d\ Ln\ k_j\ ]_{\ tp}$$

La perturbation sur k_j doit être suffisamment faible pour pouvoir faire l'approximation de *F / *k par)F /)k ; de plus, plus cette valeur sera faible, plus le temps de calcul nécessaire à l'obtention des coefficients sera réduit. Ainsi, la perturbation sur k_j a été fixée ici à 10^{-3}.

La procédure qui est actuellement utilisée est la suivante :



Maintenant que nous avons défini notre objectif, à savoir la modélisation de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène en réacteur auto-agité par jets gazeux, et les outils développés pour mener à bien notre projet (modèle théorique, analyse de sensibilité), nous allons présenter le mécanisme cinétique utilisé par le modèle.

Dans un deuxième temps, nous confronterons les prévisions du modèle à nos résultats expérimentaux.

2 - CONFRONTATION ENTRE LA SIMULATION ET L'EXPERIENCE

2.1 Le mécanisme cinétique

2.1.1 Introduction

Le mécanisme établi dans le présent travail est une refonte des schémas réactionnels préalablement utilisés pour modéliser l'oxydation de l'éthylène [56, 64] et du propane [65], eux-mêmes étant inspirés du mécanisme détaillé proposé par WESTBROOK et coll. [29] pour rendre compte de l'oxydation du propane et du propène.

Le présent schéma utilise les grandes lignes du précédant [56], mais la partie du mécanisme détaillé concernant les composés en C_3 a été affinée. De plus, les récentes publications de compilations de constantes de vitesse [10, 66, 67, 68] nous ont permis d'utiliser des paramètres cinétiques plus sûrs que précédemment [56].

2.1.2 Présentation détaillée du mécanisme cinétique

2.1.2.1 Introduction

Le schéma cinétique détaillé établi au cours du présent travail est constitué de 278 réactions, dont 277 sont réversibles, faisant intervenir 47 espèces chimiques.

Le mécanisme peut être présenté comme un ensemble incluant plusieurs sous-ensembles. Ces sous-ensembles, comprenant un certain nombre d'éléments (des réactions chimiques), possèdent une caractéristique en commun : faire intervenir un nombre limité d'espèces chimiques. Ainsi, en utilisant ce formalisme, on peut distinguer plusieurs sous-ensembles que nous appellerons sous-mécanismes ; ils auront respectivement pour constituants :

les réactions du système H_2 - O_2

les réactions de CO et CO_2

les réactions de CH_4, CH_3, CH_2 et CH

les réactions de CH_3O et CH_2O

les réactions de C_2H_6 et C_2H_5

les réactions de C_2H_4 et C_2H_3

les réactions de C_2H_2 et ses produits

les réactions de CH_3OH et CH_3CHO

les réactions de C_3H_8

les réactions de C_3H_6 et ses produits

les réactions des composés en C_4

C'est en utilisant ce découpage, que nous allons maintenant tenter de présenter notre mécanisme cinétique détaillé.

2.1.2.2 Les réactions du système H_2 - O_2

D'un point de vue cinétique, cette partie du mécanisme est certainement la plus sûre, ayant fait l'objet de nombreuses études, les paramètres cinétiques utilisés pour ces réactions diffèrent assez peu selon les auteurs.

Parmi ces réactions, on notera que certaines d'entre elles ont un coefficient de sensibilité très élevé ; c'est le cas de la réaction de ramification suivante :

(6) $$H + O_2 = OH + O$$

Cette réaction est très importante dans nos conditions, quel que

soit le mélange considéré.

Les réactions suivantes présentent également une forte sensibilité :

(7) $H + O_2 + M = HO_2 + M$

(12) $HO_2 + OH = H_2O + O_2$

(14) $H + HO_2 = H_2 + O_2$

(16) $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$

(17) $H_2O_2 + M = OH + OH + M$

Les réactions (12) et (14) sont surtout sensibles pour les mélanges pauvres, et voient leur importance diminuer avec la pression. Ces réactions de terminaison ont pour effet de ralentir l'évolution réactionnelle.

La réaction (16), étape de terminaison, voit sa sensibilité augmenter avec la pression ; ceci peut s'expliquer par le fait que les radicaux HO_2 sont présents en concentration plus élevée lorsque la pression augmente.

Malgré des fractions molaires en peroxyde d'hydrogène assez faibles, de l'ordre de 10^{-6}, la réaction de ramification (17) présente une sensibilité importante, particulièrement dans le cas des mélanges pauvres.

2.1.2.3 Les réactions de CO et CO_2

Ce groupe de réactions joue un rôle déterminant dans la cinétique d'oxydation des hydrocarbures. Malgré un grand nombre d'études ayant porté sur l'oxydation du monoxyde de carbone, un certain nombre d'incertitudes subsistent quant aux paramètres cinétiques à utiliser pour certaines étapes.

Dans nos conditions, les étapes de propagation

(23) $$CO + HO_2 = CO_2 + OH$$

(24) $$CO + OH = CO_2 + H$$

sont les deux principales voies de formation du dioxyde de carbone.

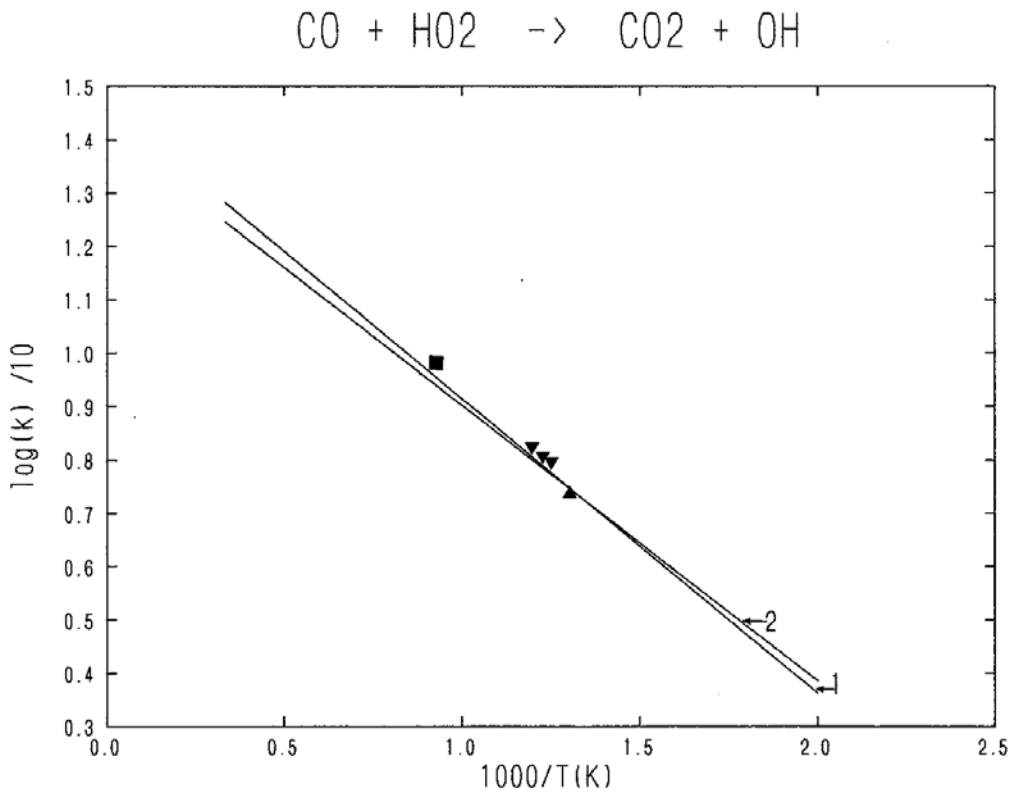
Les paramètres cinétiques utilisés pour la réaction (23) ont été ajustés pour mieux rendre compte de nos résultats expérimentaux ; ils prennent en considération un grand nombre de déterminations. Enfin, ils sont assez proches de ceux recommandés par WARNATZ [66],dans un domaine de température compris entre 700 et 1100 K.

En fait, WARNATZ reprend la valeur proposée dans la compilation de BAULCH [69] ; depuis, plusieurs autres déterminations ont été publiées [70, 71, 72], qui ne sont pas prises en compte dans la compilation de WARNATZ [66].

La figure 4.1 donne une représentation de plusieurs déterminations de la constante de vitesse de la réaction (23), en coordonnées d'Arrhénius. Sur cette figure, on peut voir que la valeur utilisée dans ce travail représente une valeur moyenne des diverses déterminations de la constante de vitesse de cette étape.

Pour la réaction (24), nous avons utilisé les paramètres cinétiques établis par WARNATZ [73], qui rendent bien compte des diverses déterminations publiées. Cette valeur de k_{24} est généralement retenue par les modélistes.

Toutefois, WARNATZ [66] signale la subsistance d'incertitudes concernant cette constante de vitesse à très haute température, et considère que de nouvelles déterminations sont nécessaires afin de préciser la courbure observée en coordonnées d'Arrhénius.



<u>Figure 4.1</u> : log(k) = f(1000/T) pour la réaction CO + HO_2 -> CO_2 + H

<u>Légende</u> :

1. constante de vitesse utilisée dans le présent travail
2. valeur de k_{23} recommandée par WARNATZ [66]

>. référence [70]

?. référence [72]

. référence [99]

Unités utilisées : cm^3, mole, s, Kelvin

La réaction de décomposition du radical formyle selon l'étape

(27) $$HCO + M = H + CO + M$$

présente une assez forte sensibilité dans nos conditions. Comme le souligne WARNATZ dans sa compilation [66], de nouvelles déterminations de la constante de vitesse de cette réaction sont encore nécessaires.

Il y a compétition entre la réaction (27) et les étapes faisant intervenir H, OH et O_2. Ainsi la réaction

(32) $$HCO + O_2 = CO + HO_2$$

est particulièrement importante pour prévoir le profil de concentration en monoxyde de carbone, au voisinage de son maximum, pour les mélanges pauvres en éthylène.

La valeur de la constante de vitesse choisie pour le présent mécanisme est celle déterminée par VEYRET et LESCLAUX [74] entre 298 et 503 K. Cette valeur diffère légèrement de celle recommandée par WARNATZ [66]. On notera enfin que GLARBORG et coll. [34] utilisent également la valeur de VEYRET et LESCLAUX à très haute température.

La réaction, peu importante dans nos conditions, du radical formyle avec l'hydrogène atomique

(31) $$HCO + H = CO + H_2$$

a fait l'objet de nombreuses déterminations ; malgré cela on note des différences non négligeables quant aux paramètres cinétiques issus de ces travaux. Récemment, GUTMAN et coll. [26, 75] et WAGNER et coll. [76] ont repris ce travail et ont déterminé la même expression de la constante de vitesse pour cette réaction, la première équipe de manière expérimentale et la seconde par la théorie. La valeur de la constante

proposée, utilisée dans le présent travail, est environ trois fois plus faible que celle recommandée par WARNATZ [66].

2.1.2.4 Les réactions de CH_4, CH_3, CH_2 et CH

La réaction de décomposition thermique du méthane

(34) $$CH_4 + M = CH_3 + H + M$$

est particulièrement importante aux températures rencontrées dans les flammes. Elle produit un atome d'hydrogène, particulièrement réactif, et le radical méthyle, beaucoup moins réactif, majoritairement consommé selon l'étape suivante [22, 24, 77, 78] :

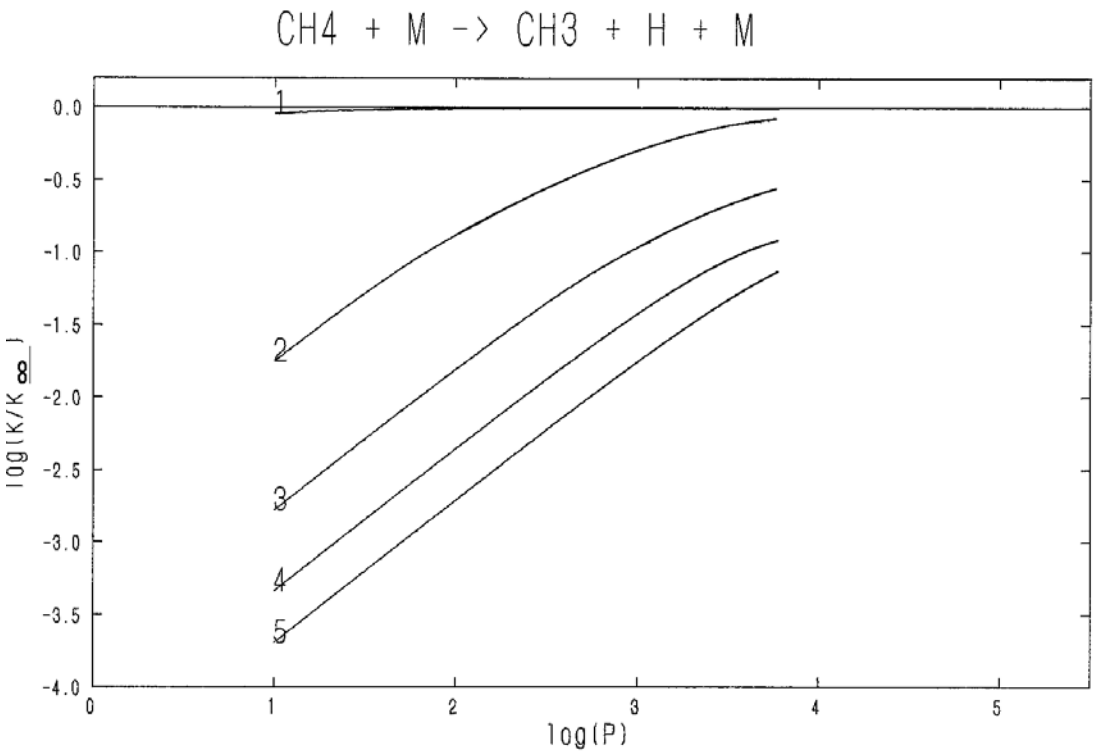
(-52) $$CH_3 + CH_3 = C_2H_6$$

De plus, la réaction (34) est en plein domaine de "fall-off" dans nos conditions expérimentales [66]. Nous avons utilisé la seconde méthode de TROE pour évaluer l'effet de la pression sur cette réaction et déterminé qu'à partir de 8000 torrs, la réaction a atteint son régime de haute pression.

On trouvera une représentation des courbes "fall-off" obtenues pour la décomposition thermique du méthane sur la figure 4.2 .

Le méthane est principalement formé par les réactions de transfert d'hydrogène entre l'hydrocarbure initial et le radical méthyle, ainsi que par la réaction du radical méthyle avec le radical hydroperoxyle :

(42) $$CH_3 + HO_2 = CH_4 + O_2$$



<u>Figure 4.2</u> : courbes "fall-off" pour la décomposition thermique du méthane

Paramètres utilisés : $k_0 = 3{,}0.10^{17} \exp(-88500/RT)$ [228]

$k4 = 1{,}5.10^{15} \exp(-100380/RT)$ [66]

1. 500 K
2. 1000 K
3. 1500 K
4. 2000 K
5. 2500 K

Le méthane est principalement consommé dans les étapes

(35) $CH_4 + HO_2 = CH_3 + H_2O_2$

(36) $CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$

(37) $CH_4 + O = CH_3 + OH$

(38) $CH_4 + H = CH_3 + H_2$

dont l'importance relative est fonction de la richesse du mélange. Ainsi, la réaction (38) sera prépondérante dans le cas des mélanges riches alors que la réaction (37) n'interviendra que pour les mélanges pauvres. La pression a aussi une influence sur l'importance relative de ces étapes ; c'est ainsi que la réaction (35), mettant en jeu les radicaux hydroperoxyle, est beaucoup plus importante à 10 bars qu'à la pression atmosphérique.

Dans nos conditions, la réaction (36) est la principale voie de consommation du méthane, quelles que soient la richesse du mélange et la pression considérée. Les paramètres cinétiques utilisés dans le présent travail ont été établi par COHEN [79] dans un très large domaine de température. Cette expression issue de calculs théoriques (Théorie de l'état de transition / TST) rend parfaitement compte d'un grand nombre de déterminations expérimentales.

Parmi les réactions du radical méthyle, on notera l'importance des réactions mettant en jeu le radical hydroperoxyle :

(41) $CH_3 + HO_2 = CH_3O + OH$

(42) $CH_3 + HO_2 = CH_4 + O_2$

La réaction (41) a fait l'objet d'une nouvelle détermination indirecte [80], dans un domaine de température proche de celui de la présente étude ; c'est cette expression qui a été choisie pour le

présent mécanisme. La réaction (42) est quant à elle une importante voie de formation de méthane lors de l'oxydation de l'éthylène, dans nos conditions.

WESTBROOK [10] signale que les deux autres réactions de recombinaison des radicaux méthyle

(50) $CH_3 + CH_3 = C_2H_5 + H$

(51) $CH_3 + CH_3 = C_2H_4 + H_2$

peuvent contribuer à la vitesse globale de réaction à très haute température ; ces étapes sont insensibles dans nos conditions.

Voyons enfin le groupe des réactions des radicaux CH et CH_2. Ce sous-mécanisme est largement emprunté au schéma cinétique établi par MILLER et coll. [33, 34].

En effet, la modélisation de l'oxydation de l'acétylène nécessite une très bonne connaissance des étapes faisant intervenir les radicaux CH et CH_2. MILLER et coll. [33, 34] ont particulièrement axé leur travail de modélisation sur l'affinement de ce sous-mécanisme, mais dans un domaine de températures plus élevées que celles rencontrées dans le présent travail.

Dans nos conditions, ces réactions sont assez peu sensibles mais, malgré cela, comme l'ont montré CATHONNET et coll. [41], elles sont importantes quant à la prévision de la concentration en acétylène lors de l'oxydation de l'éthylène.

2.1.2.5 Les réactions de CH_3O et CH_2O

Les radicaux méthoxy réagissent principalement selon les étapes

(77) $$CH_3O + M = CH_2O + H + M$$

(81) $$CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$$

avec prédominance de la réaction (81) pour les mélanges pauvres, et de la réaction (77) dans le cas des mélanges riches. A la stoechiométrie, on observe une importance comparable pour les deux processus.

Le méthanal réagit principalement selon les étapes

(85) $$CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$$

(86) $$CH_2O + OH = HCO + H_2O$$

avec prédominance de la réaction (86)

Les paramètres cinétiques utilisés correspondent à un ajustement des valeurs de la littérature, tout en restant dans le domaine d'incertitude des mesures.

2.1.2.6 Les réactions de C_2H_6 et C_2H_5

L'éthane est principalement formé par recombinaison des radicaux méthyle, selon la réaction (-52), mais aussi par la réaction de disproportionation des radicaux éthyle

(101) $$C_2H_5 + C_2H_5 = C_2H_4 + C_2H_6$$

Les paramètres cinétiques de cette réaction sont généralement déterminés par rapport à la réaction de recombinaison. On utilise ici la constante de vitesse recommandée par WARNATZ [66], tenant compte de plusieurs

déterminations.

L'éthane réagit principalement selon les étapes

(91) $C_2H_6 + HO_2 = C_2H_5 + H_2O_2$

(92) $C_2H_6 + OH = C_2H_5 + H_2O$

(94) $C_2H_6 + H = C_2H_5 + H_2$

mais aussi selon la réaction

(97) $C_2H_6 + CH_3 = C_2H_5 + CH_4$

dans le cas des mélanges riches pour lesquels la concentration des radicaux méthyle, relativement peu réactifs, est importante.

Pour la réaction (91), on utilise la constante de vitesse déterminée très récemment par BALDWIN et coll. [81]. Cette détermination est plus fiable que celle précédemment publiée [82] et recommandée par WARNATZ [66].

Les deux principales réactions consommant les radicaux éthyle sont:

(100) $C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + HO_2$

(110) $C_2H_5 + M = C_2H_4 + H + M$

Pour la réaction (100), de nombreuses déterminations de sa constante de vitesse sont disponibles dans la littérature, mais avec des valeurs très différentes les unes des autres. Récemment, ces travaux ont été repris [26, 27] et, comme nous l'avons indiqué au chapitre I, ces nouvelles déterminations sont en parfait accord entre elles. Ce sont ces résultats que nous utilisons dans le présent travail.

Enfin, notons que la réaction

(98) $C_2H_5 + O = CH_3CHO + H$

est la principale source d'acétaldéhyde, lors de l'oxydation de l'éthylène.

2.1.2.7 Les réactions de C_2H_4 et C_2H_3

Nous avons considéré les quatre réactions d'initiation suivantes :

(102) $C_2H_4 + M = C_2H_2 + H_2 + M$

(103) $C_2H_4 + M = C_2H_3 + H + M$

(111) $C_2H_4 + O_2 = C_2H_3 + HO_2$

(112) $C_2H_4 + C_2H_4 = C_2H_5 + C_2H_3$

D'une manière générale [83, 84], la réaction (102) est la plus rapide, ce qui est vérifié ici. Plusieurs auteurs ont signalé l'importance de la réaction (112) dans le cas où l'éthylène est en très forte concentration [85, 86], sinon, comme c'est le cas dans la présente étude, la contribution de cette réaction est négligeable.

Les radicaux réagissent avec l'éthylène soit par abstraction :

(105) $C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$

(109) $C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$

soit par addition pour former un complexe intermédiaire qui subit ensuite réarrangements et coupures :

(104) $C_2H_4 + HO_2 = C_2H_4O + OH$

(106) $C_2H_4 + OH = CH_2O + CH_3$

(107) $C_2H_4 + O = CH_2O + CH_2$

(108) $C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$

L'éthylène réagit principalement avec les radicaux OH ; à basse température, le mécanisme réactionnel serait le suivant [87, 88] :

$$C_2H_4 + OH \text{ -- } (C_2H_4OH)^* \xrightarrow{M} C_2H_4OH \qquad (M)$$

$$C_2H_5O^* \text{ -----,--> } CH_2O + CH_3 \qquad (i)$$

$$\text{.--> } CH_3CHO + H \qquad (ii)$$

et à haute température, la réaction d'abstraction

$$C_2H_4 + OH \text{ -> } C_2H_3 + H_2O \qquad (iii)$$

serait dominante.

BARTELS et coll. [89] ont évalué l'importance relative des réactions du complexe activé $(C_2H_4OH)^*$. A 700 K, ils trouvent les proportions suivantes : (M) / (i) / (ii) = 8 / 43 / 49 et à 1500 K, on aurait : (M) / (i) / (ii) = 1 / 33 / 67 .

BALDWIN et coll. [90] ont étudié l'oxydation de l'éthylène entre 623 et 823 K et proposent le mécanisme suivant :

$$OH + C_2H_4 \text{ -->} \; C_2H_4OH \xrightarrow{O_2} 2\ CH_2O + OH$$

$$OH + C_2H_4 \text{ -->} \; H_2O + C_2H_3$$

$$OH + C_2H_4 \text{ -->} \; CH_2O + CH_3$$

Selon ces auteurs, l'acétaldéhyde ne serait pas issu de (ii) mais de la réaction

$$HO_2 + C_2H_4 \rightarrow CH_3CHO + OH$$

dont la constante de vitesse à 500 °C serait 10 fois plus faible que celle de la réaction

$$HO_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4O + OH \quad ;$$

ce processus pourrait alors être négligé.

Considérant que ces résultats étaient encore insuffisants, nous avons choisi de reprendre le schéma proposé par WESTBROOK et coll. [25], soit les réactions (105) et (106).

Etant donné le bon accord [25] entre les valeurs des constantes de vitesse utilisées par WESTBROOK et coll. pour ces deux étapes et les résultats de plusieurs travaux antérieurs, nous avons, dans un premier temps, conservé ces données. Les études de sensibilité effectuées sur les mélanges d'éthylène étudiés dans le présent travail nous ont amené à réduire légèrement le facteur préexponentiel de la réaction (106).

La constante de vitesse utilisée est alors :

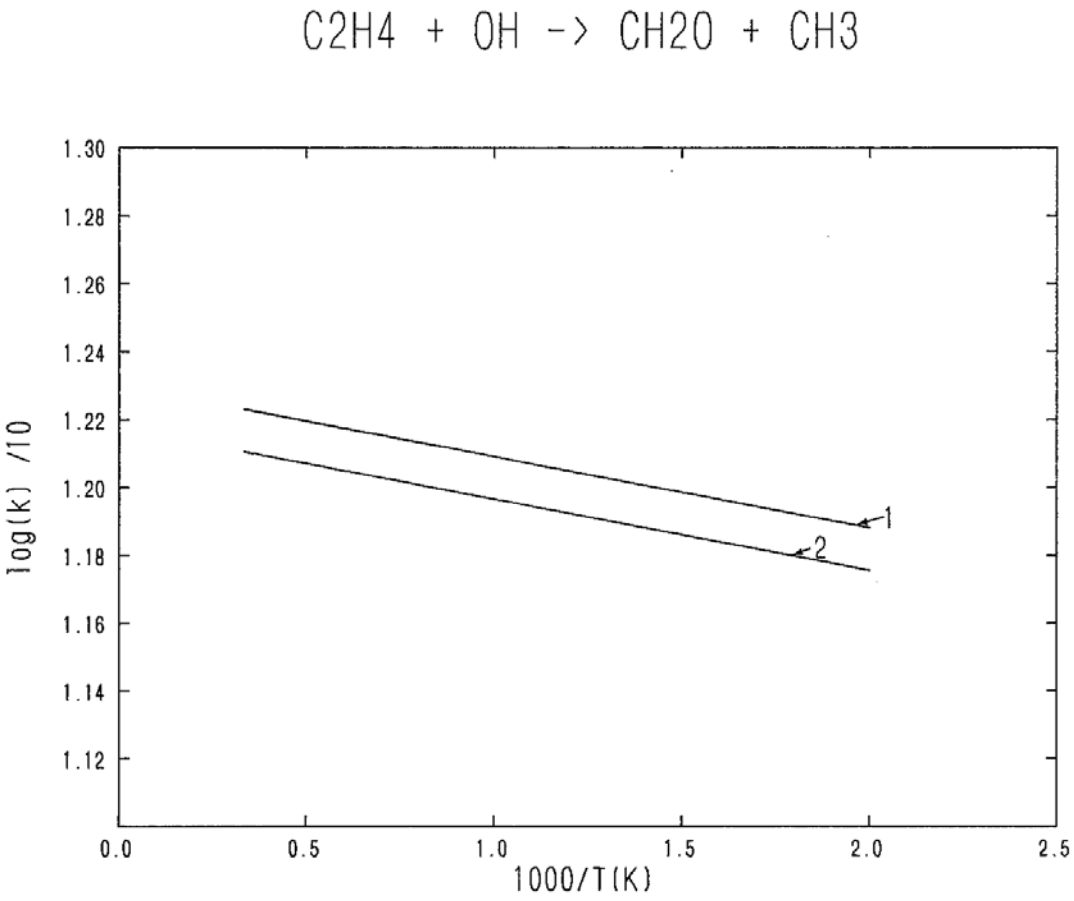
$$k_{106} = 1{,}5.10^{12} \exp(-483/T)$$

alors que WESTBROOK et coll.[25] utilisent l'expression suivante :

$$k_{106} = 2{,}0.10^{12} \exp(-483/T) \qquad (\text{ unités : cm}^3\text{, mole, s })$$

La figure 4.3 propose une comparaison de ces deux expressions en coordonnées d'Arrhénius.

On notera enfin que la réaction (106) est plus importante en début de réaction et voit son importance augmenter avec la pression.



<u>Figure 4.3</u>: log(k) = f(10^3/T) pour la réaction C_2H_4 + OH -> CH_2O+ CH_3

1. expression de k_{106} utilisée par WESTBROOK [25]

2. expression de k_{106} utilisée dans le présent travail

unités : cm^3, mole, s

Dans le cas des mélanges riches, la réaction d'abstraction

(109) $$C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$$

devient la principale voie réactionnelle. La constante de vitesse de cette réaction a été ajustée à partir de la valeur utilisée par WESTBROOK et coll. [25], pour mieux rendre compte de nos résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de mélanges riches d'éthylène, à pression atmosphérique.

La figure 4.4 propose une représentation, en coordonnées d'Arrhénius, de plusieurs déterminations et estimations de la constante de vitesse de la réaction (109). On peut ainsi voir que l'expression utilisée dans ce travail n'est pas en désaccord avec les données de la littérature.

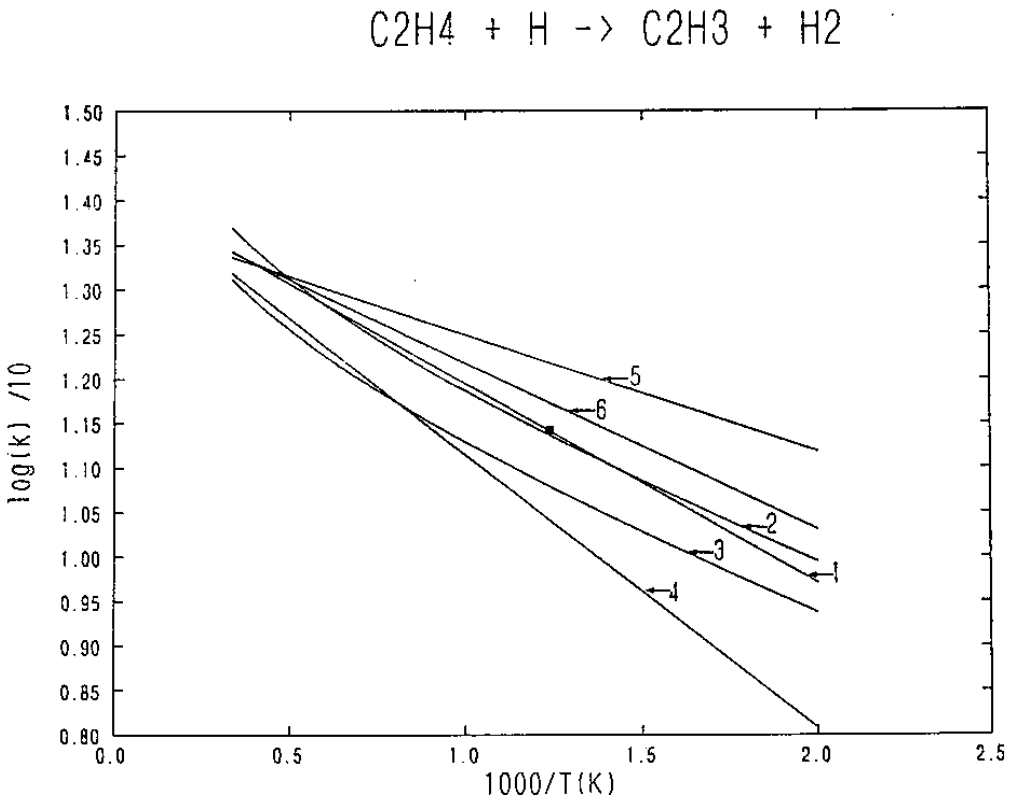
A pression atmosphérique, les réactions de l'éthylène avec les atomes d'oxygène font également partie des réactions importantes. Les étapes :

(107) $$C_2H_4 + O = CH_2O + CH_2$$

(108) $$C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$$

utilisées par WESTBROOK et coll. [25] ont été retenues pour la présente étude.

Les paramètres cinétiques utilisés ici sont ceux proposés par WESTBROOK et coll. [25] pour la réaction (107) et ceux recommandés par WARNATZ [66] pour la réaction (108).



<u>Figure 4.4</u>: log(k) = f(10^3/T) pour la réaction C_2H_4 + H -> C_2H_3+ H_2

1. expression de k_{109} recommandée par WARNATZ [66] (700-2000 K)
2. expression de k_{109} proposée par WESTBROOK [25]
3. expression de k_{109} utilisée dans le présent travail
4. détermination de SKINNER [229] (1100-1500 K)
5. détermination de BENSON et HAUGEN [230] (1200-1700 K)
6. détermination de PEETERS et MAHNEN [231] (1200-1700 K)

. détermination de BALDWIN et coll. [233] (813 K)

unités : cm^3, mole, s

Enfin, nous avons considéré la réaction

(104) $$C_2H_4 + HO_2 = C_2H_4O + OH$$

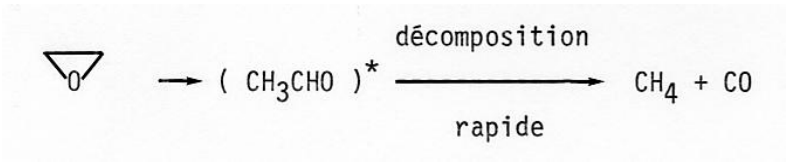
dont l'importance augmente avec la pression ; cette observation étant en relation directe avec la concentration des radicaux hydroperoxyle qui augmente, toutes choses étant égales par ailleurs, avec la pression. Les paramètres cinétiques utilisés pour cette étape sont ceux déterminés récemment par BALDWIN et coll. [90].

Etant donnée son "instabilité", nous avons considéré que l'oxyde d'éthylène formé par la réaction (104) réagissait principalement par décomposition thermique selon le processus global

(114) $$C_2H_4O = CH_4 + CO$$

proposé par BENSON [91]. Les paramètres cinétiques utilisés sont ceux recommandés par BENSON et O'NEIL [92].

Selon BENSON [91, 92], on aurait passage par une espèce activée qu'il nomme "hot acetaldehyde", dont les principaux produits seraient le méthane et le monoxyde de carbone :



Voyons maintenant les réactions du radical vinyle, produit par les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur l'éthylène.

Les principales voies réactionnelles du radical vinyle sont la réaction avec l'oxygène moléculaire et la décomposition thermique.

La cinétique des réactions du radical vinyle avec l'oxygène moléculaire est particulièrement importante pour la prévision des niveaux de concentration en acétylène.

Avant 1984, la seule référence bibliographique concernant la réaction du radical vinyle avec l'oxygène moléculaire était l'article de COOKE et WILLIAMS [93] qui, pour modéliser l'oxydation en tube à choc de mélanges C_2H_6-O_2-Ar entre 1400 et 1800 K et de mélanges CH_4-O_2-Ar entre 1700 et 2000 K, avaient postulé l'existence de l'étape

(119 bis) $$C_2H_3 + O_2 = C_2H_2 + HO_2$$

par analogie avec la réaction des radicaux méthyle et de l'oxygène moléculaire. Cette réaction a été reprise dans de nombreux mécanismes détaillés, avec les paramètres proposés par COOKE et WILLIAMS.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, cette étape a été remise en cause, d'abord par BALDWIN et WALKER [213], puis par GUTMAN et son équipe [28]. SLAGLE et coll. [28] ont démontré la prédominance du processus complexe suivant :

(119) $$C_2H_3 + O_2 = CH_2O + HCO$$

Récemment, l'équipe de SMITH a utilisé un mécanisme cinétique détaillé afin de modéliser des flammes de méthane et d'éthane [94] sous basse pression. Ces auteurs soulignent les difficultés qu'ils ont rencontrées pour modéliser correctement les profils de concentration en acétylène mesurés. Malgré plusieurs tentatives, en utilisant la réaction (119) et la réaction (119 bis), ils n'ont pu rendre compte des niveaux d'acétylène mesurés alors que pour la plupart des autres espèces, les prévisions du modèle sont en accord avec les mesures expérimentales.

En ce qui nous concerne, nous avons été amenés à utiliser ensemble et séparément le réactions (119) et (119 bis), sans toutefois rendre compte des niveaux d'acétylène observés dans nos expériences, comme nous le verrons aux paragraphes 2.2, 2.3 et 2.4 .

Il reste donc, à ce niveau, une lacune dans le présent mécanisme. Il peut s'agir de l'omission d'une étape importante intervenant dans la formation et/ou la consommation de l'acétylène et/ou d'une étape mal écrite, c'est-à-dire une réaction chimique présente dans le mécanisme, mais n'ayant pas lieu physiquement.

La décomposition thermique du radical vinyle

(115) $$C_2H_3 = C_2H_2 + H$$

est la principale voie de formation de l'acétylène. Cette étape dépend de la pression et, selon WARNATZ [66], nous pouvons considérer que dans nos conditions expérimentales, la constante de vitesse a atteint sa limite de haute pression.

2.1.2.8 Les réactions de C_2H_2 et ses produits

Ce sous-mécanisme est en majeure partie issu des travaux de MILLER et coll. [33, 34]

Ces réactions sont généralement importantes pour modéliser l'oxydation des mélanges riches d'hydrocarbures [95] ; elles ont été introduites dans notre schéma réactionnel à cet effet.

Bien que considérée comme étant une voie de faible importance [66], à cause de son énergie d'activation de 114 kcal/mole, la réaction de décomposition thermique de l'acétylène

(121) $$C_2H_2 + M = C_2H + H + M$$

a été prise en compte dans notre schéma cinétique.

Dans nos conditions, l'initiation se fait principalement par les étapes suivantes :

(128) $C_2H_2 + O_2 = HCCO + OH$

(129) $C_2H_2 + O_2 = HCO + HCO$

Une autre réaction d'initiation a été considérée :

(241) $C_2H_2 + C_2H_2 = C_4H_3 + H$,

surtout importante lorsque la concentration en acétylène est élevée.

Comme dans le cas de l'éthylène, les réactions de l'acétylène avec les radicaux seront généralement complexes. Ainsi on aura souvent addition d'un radical sur l'acétylène pour former une espèce intermédiaire qui subira ensuite réarrangements et coupures. Ceci se traduit généralement par une dépendance de la pression et, comme l'a souligné MILLER [33], les réactions de l'acétylène seront, d'une manière générale, dépendantes de la pression.

En ce qui concerne les déterminations de constantes de vitesse pour les réactions de l'acétylène, nous pouvons dire qu'elles sont trop peu nombreuses et souvent indirectes ; on devra aussi se contenter d'estimations des paramètres cinétiques.

Dans nos conditions, l'acétylène réagit principalement avec le radical hydroxyle, les atomes d'oxygène et l'oxygène moléculaire selon les étapes suivantes :

(122) $C_2H_2 + OH = C_2H + H_2O$

(125) $C_2H_2 + O = CH_2 + CO$

(128) $C_2H_2 + O_2 = HCCO + OH$

(129) $C_2H_2 + O_2 = HCO + HCO$

En ce qui concerne les radicaux cétyle (HCCO), issus des réactions d'oxydation de l'acétylène (127), (128), les données cinétiques sont incertaines et varient énormément selon les auteurs. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les déterminations des constantes de vitesse sont généralement indirectes.

2.1.2.9 Les réactions de CH_3OH et CH_3CHO

Le méthanol est principalement formé par les réactions du radical méthoxy avec un composé susceptible de lui céder un atome d'hydrogène selon l'équation générale :

(i) $CH_3O^{\cdot} + RH = CH_3OH + R^{\cdot}$

Voyons maintenant comment est consommé le méthanol. Les réactions d'initiation que l'on peut envisager sont les suivantes :

(145) $CH_3OH\ (+M) = CH_3 + OH\ (+M)$

(145a) $CH_3OH\ (+M) = CH_3O + H\ (+M)$

(145b) $CH_3OH\ (+M) = CH_2OH + H\ (+M)$

(154) $CH_3OH + O_2 = CH_2OH + HO_2$

Dans ce travail, nous n'avons considéré que les étapes (145) et (154) ; les réactions (145a) et (145b) ont été écartées après examen de l'énergie des liaisons mises en jeu. En effet, dans le méthanol, l'énergie de la liaison C-O est d'environ 328 kJ, celle de la liaison C-H est d'environ 416 kJ et celle de la liaison O-H d'environ 463 kJ.

La réaction (145) dépend de la pression, mais faute de données, nous n'avons pu utiliser la méthode de prédiction des courbes "fall-off"

de TROE. Les études de sensibilité que nous avons effectuées nous ont amené à considérer que la réaction (145) avait atteint sa limite de haute pression au delà de 8 bars, dans le domaine de température dans lequel nous avons travaillé. Ainsi, pour des pressions inférieures à 8 bars, nous avons considéré la réaction suivante :
$CH_3OH + M = CH_3 + OH$, $k = 3,0.10^{18} \exp(-80000/RT)$ [96]

Au-delà de 5 bars, nous avons considéré la réaction suivante :
$CH_3OH = CH_3 + OH$, $k = 6,0.10^{16} \exp(-91060/RT)$ établie par ARONOWITZ et coll. [97], entre 1000 et 1200 K.

Voyons maintenant les réactions de l'acétaldéhyde.

La pyrolyse et l'oxydation de l'acétaldéhyde ont fait l'objet de plusieurs confrontations avec des modèles détaillés de cinétique chimique [98, 99, 100]

Les principales étapes d'initiation

(155) $$CH_3CHO = CH_3 + HCO$$

(156) $$CH_3CHO + O_2 = CH_3 + CO + HO_2$$

ont été considérées dans le présent travail.

Le radical acétyle (CH_3CO), produit habituel de la réaction (156) n'apparait pas dans le mécanisme détaillé que nous présentons ici et a été remplacé par ses produits de décomposition thermique, à savoir le monoxyde de carbone et le radical méthyle. En effet, le radical acétyle est très instable dans notre domaine de température. Dans un premier temps, nous l'avons inclus dans notre mécanisme ; nous avons alors considéré sa réaction de décomposition thermique

$$CH_3CO = CH_3 + CO$$

avec les paramètres cinétiques recommandés par WARNATZ [66].

La prise en compte du radical acétyle ne modifiant nullement les prévisions du modèle, nous l'avons négligé et systématiquement remplacé par le monoxyde de carbone et le radical méthyle.

L'acétaldéhyde réagit principalement selon les étapes suivantes :

(157) $CH_3CHO + OH = CH_3 + CO + H_2O_2$

(159) $CH_3CHO + H = CH_3 + CO + H_2$

La réaction (159) est la principale voie de consommation de l'acétaldéhyde, dans le cas des mélanges riches, tandis que dans le cas des mélanges pauvres, c'est la réaction (157) qui domine.

2.1.2.10 Les réactions de C_3H_8

De grands progrès ont été faits en ce qui concerne la connaissance des processus intervenant lors de l'oxydation du propène et du propane. Du même coup, se sont développés de nombreux mécanismes cinétiques pour rendre compte de la pyrolyse et de l'oxydation de ces deux hydrocarbures [21, 22, 29, 65, 78, 101-109] .

La principale réaction d'initiation fait intervenir la coupure d'une liaison C-C :

(162) $C_3H_8 = C_2H_5 + CH_3$

Cette étape est bien plus rapide que celles procédant par rupture d'une liaison C-H :

$C_3H_8 = i\text{-}C_3H_7 + H$

$C_3H_8 = n\text{-}C_3H_7 + H$

négligeables dans nos conditions de température.
Remarque: $i\text{-}C_3H_7$ et $n\text{-}C_3H_7$ représentent respectivement le radical isopropyle ($2\text{-}C_3H_7$) et le radical propyle ($1\text{-}C_3H_7$)

Nous avons aussi considéré les étapes d'initiation faisant intervenir l'oxygène moléculaire :

(171) $C_3H_8 + O_2 = n\text{-}C_3H_7 + HO_2$

(172) $C_3H_8 + O_2 = i\text{-}C_3H_7 + HO_2$

Ces deux étapes sont d'importance mineure en comparaison avec la réaction (162).

Dans nos conditions, le propane, en mélange pauvre réagit principalement selon les étapes suivantes :

(165) $C_3H_8 + OH = n\text{-}C_3H_7 + H_2O$

(166) $C_3H_8 + OH = i\text{-}C_3H_7 + H_2O$

Les constantes de vitesse utilisées pour ces deux processus ont été recalculées à partir des résultats de plusieurs travaux.

Récemment, DROEDGE et TULLY [200] ont repris l'étude de l'abstraction d'un atome d'hydrogène du propane par le radical hydroxyle, en utilisant la technique de LP/LIF (Photolyse Laser/Fluorescence Induite par Laser) et en travaillant entre 293 et 854 K, sous 400 torrs d'hélium. L'utilisation de propane deutérié leur a permis de déterminer les constantes de vitesse de chacun des processus (165) et (166).

L'importance relative des étapes alors déterminée est en parfait accord avec les résultats de WALKER [201] ; l'accord est un peu moins bon avec les prévisions de COHEN [79, 202]. Ainsi, les prévisions de DROEDGE et TULLY pour les étapes semblent fiables jusqu'à 850 K ; au-delà, la valeur de la constante de vitesse globale s'écarte des prévisions de COHEN [79], validées à 1220 K [203]. Nous avons alors utilisé une combinaison de l'expression globale de COHEN [79, 202, 203] et de l'expression de DROEDGE et TULLY rendant compte de l'importance relative des étapes (165) et (166).

La sensibilité des étapes (165) et (166) n'est pas suffisante pour qu'apparaisse un écart significatif dans les prévisions de notre modèle en utilisant les expressions de COHEN [79, 203], de DROEDGE et TULLY [200] ou l'expression combinée. Toutefois, il nous a semblé justifié d'opter pour l'expression combinée, devant bénéficier de la fiabilité des déterminations de DROEDGE et TULLY et de la validité de l'expression de COHEN dans un large domaine de température. Les figures 4.5 et 4.6 donnent une représentation de k_{165} et de k_{166}, en coordonnées d'Arrhénius.

Les réactions du propane avec l'oxygène atomique

(167) $C_3H_8 + O = n\text{-}C_3H_7 + OH$

(168) $C_3H_8 + O = i\text{-}C_3H_7 + OH$

sont de faible importance dans nos conditions. Les constantes de vitesse utilisées dans notre mécanisme ont été établies par COHEN et WESTBERG [204] ; elles donnent la meilleure représentation actuelle des déterminations expérimentales disponibles dans la littérature.

Lorsque la richesse du mélange augmente, les étapes de pyrolyse deviennent plus importantes ; c'est le cas pour la réaction (162) et les étapes suivantes :

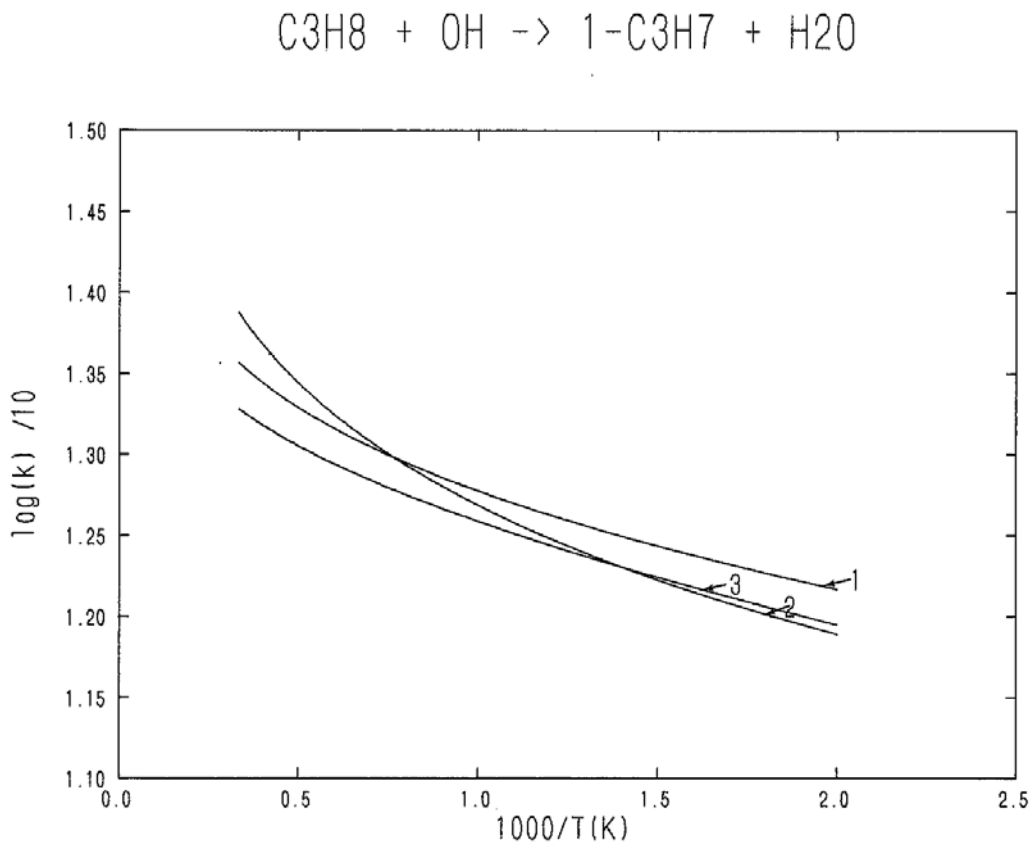
(169) $C_3H_8 + H = n\text{-}C_3H_7 + H_2$

(170) $C_3H_8 + H = i\text{-}C_3H_7 + H_2$

(182) $C_3H_8 + CH_3 = n\text{-}C_3H_7 + H_2$

(183) $C_3H_8 + CH_3 = i\text{-}C_3H_7 + H_2$

pour lesquelles nous avons utilisé les paramètres cinétiques proposés par WALKER [205, 206] et recommandés par WARNATZ [66].



<u>Figure 4.5</u> : log(k) = f(10^3/T) pour la réaction

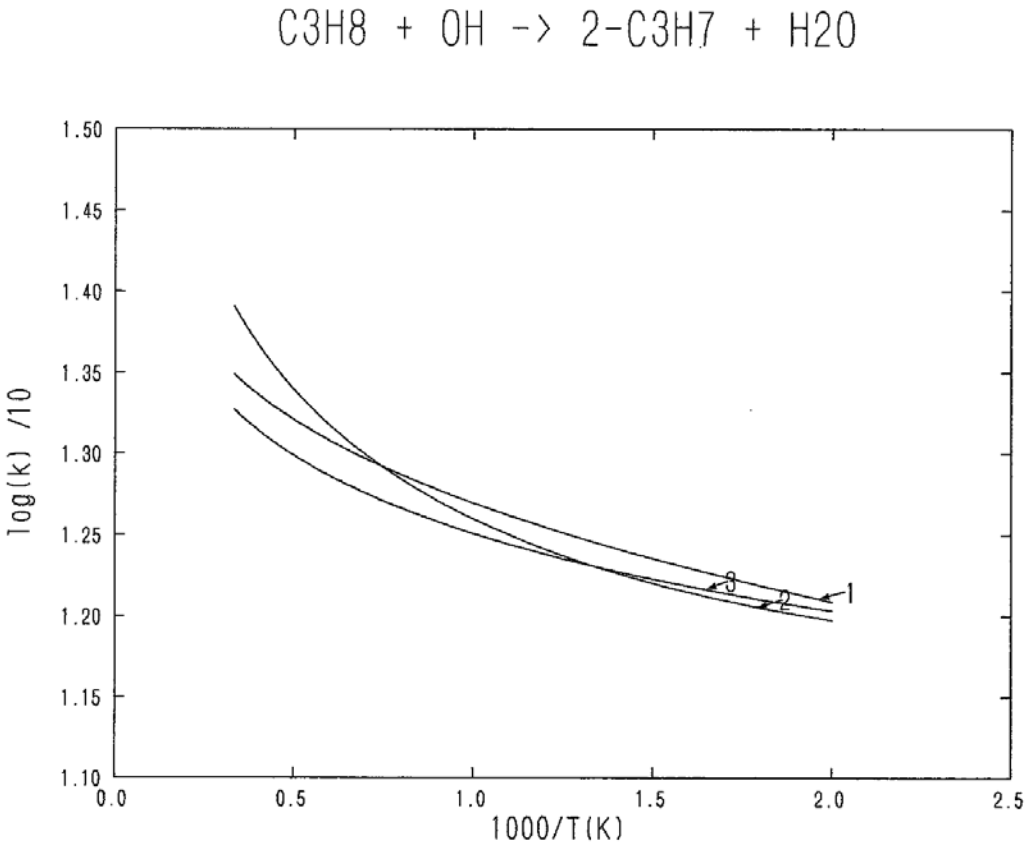
C_3H_8 + OH -> n-C_3H_7 + H_{20}

1. expression de k_{165} utilisée par WESTBROOK et coll. [29]

2. expression combinée de k_{165}, utilisée dans le présent travail

3. expression de k_{165} déterminée par DROEGE etTULLY [200]

unités : cm^3, mole, s



<u>Figure 4.6</u> : log(k) = f(10^3/T) pour la réaction

C_3H_8 + OH -> i-C_3H_7 + H_{20}

1. expression de k_{165} utilisée par WESTBROOK et coll. [29]

2. expression combinée de k_{165}, utilisée dans le présent travail

3. expression de k_{165} déterminée par DROEGE etTULLY [200]

unités : cm^3, mole, s

Les radicaux C_3H_7 issus de la dégradation du propane sont à l'origine de la formation du propène. Dans nos conditions, le propène est principalement formé par les étapes suivantes :

(185) $$n\text{-}C_3H_7 = C_3H_6 + H$$

(-185) $$i\text{-}C_3H_7 = C_3H_6 + H$$

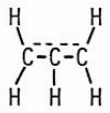
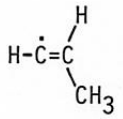
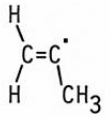
(189) $$i\text{-}C_3H_7 + O_2 = C_3H_6 + HO_2$$

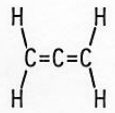
Maintenant que nous avons vu quelles étaient les principales voies de formation du propène, voyons par quelles étapes il réagit.

2.1.2.11 Les réactions de C_3H_6 et ses produits

Comme le soulignent WESTBROOK et DRYER [10], nous possédons actuellement assez peu d'informations sur la cinétique d'oxydation du propène et de ses produits de réaction.

Cette partie du mécanisme fait intervenir un certain nombre d'espèces chimiques dont nous devons présenter la structure afin de clarifier la suite de l'exposé :

AC_3H_5	représente le radical allyle	
SC_3H_5	représente le radical secondaire méthyl-2 vinyle	
TC3H5	représente le radical tertiaire méthyl-1 vinyle	

AC_3H_4	représente l'allène ou propadiène	
PC_3H_4	représente le propyne ou méthylacétylène	CH_3-C≡CH

Dans le présent travail, nous avons considéré que l'initiation se faisait selon les étapes suivantes :

(190) $C_3H_6 = AC_3H_5 + H$

(191) $C_3H_6 = SC_3H_5 + H$

(192) $C_3H_6 = C_2H_3 + CH_3$

(205) $C_3H_6 + O_2 = SC_3H_5 + HO_2$

(206) $C_3H_6 + O_2 = TC_3H_5 + HO_2$

(207) $C_3H_6 + O_2 = AC_3H_5 + HO_2$

Pour la réaction (190) formant le radical allyle, on utilise la constante de vitesse déterminée par SIMMIE et coll. [113] ; la réaction (191) proposée par ROSCOE et THOMPSON [207] dans leur modélisation de la décomposition thermique du méthane à 1038 K a été retenue.

Nous avons utilisé la valeur de k_{191} proposée par ces auteurs à 1038 K et déterminé une expression d'Arrhénius en prenant pour énergie d'activation la valeur utilisée pour la réaction (190). Les valeurs des constantes de vitesse des réactions (205) à (207) ont été calculées à partir des recommandations de WALKER [205]. Il est à noter que ces réactions ne sont généralement pas considérées dans les mécanismes détaillés de l'oxydation du propane et du propène [21, 29, 30, 32, 41, 116, 118].

Les étapes (193) à (200) ont été proposées par BALDWIN et coll. [208] dans une étude des processus élémentaires intervenant dans l'oxydation du propène, entre 400 et 500 °C. Les constantes de vitesse utilisées pour ces étapes sont celles déterminées par les auteurs, à l'exception des réactions (195), (196) et (200).

En mélange pauvre, le propène réagit principalement avec les radicaux hydroxyle, selon les étapes :

(197) $C_3H_6 + OH = AC_3H_5 + H_2O$

(198) $C_3H_6 + OH = SC_3H_5 + H_2O$

(199) $C_3H_6 + OH = C_2H_5 + CH_2O$

Plusieurs auteurs considèrent une autre réaction du propène avec les radicaux hydroxyle

(i) $C_3H_6 + OH = CH_3CHO + CH_3$

formant directement l'acétaldéhyde.

BALDWIN et coll. [208] proposent une autre voie de formation de l'acétaldéhyde, selon le mécanisme suivant, inspiré des travaux de WADDINGTON [209] :

```
                          *        O2
OH + CH3-CH=CH2 --> CH3-CH-CH2OH -->   CH3-CH-CH2 --> CH3CHO + CH2O + OH
                                          |   |
                                          O   O
                                          |   |
                                          O   H
```

le radical hydroxyle s'additionne sur le propène pour former un radical oxygéné qui réagit avec l'oxygène moléculaire formant ainsi un composé d'addition, probablement instable, qui se décompose pour produire l'acétaldéhyde.

Dans notre mécanisme, nous avons choisi d'utiliser le processus postulé par BALDWIN et coll. et nous avons écrit l'étape globale :

(200) $C_3H_6 + OH + O_2 = CH_3CHO + CH_2O + OH$

Cette réaction présente des coefficients de sensibilité très faibles dans nos conditions ; sa constante est estimée d'après [208].

Le propène réagit avec les atomes d'oxygène selon les étapes :

(201) $C_3H_6 + O = C_2H_5 + HCO$

(202) $C_3H_6 + O = C_2H_4 + CH_2O$

(203) $C_3H_6 + O = CH_3 + CH_3 + CO$

KANOFSKY et coll. [211] ont déterminé que les étapes (201) et (203) étaient les principales voies réactionnelles du propène avec les atomes d'oxygène et ont identifié les étapes (202) et la réaction

(i) $C_3H_6 + O = C_3H_4O + H_2$

comme étant des voies mineures.

BLUMENBERG et coll. [212] proposent les mêmes réactions que KANOFSKY et coll. et précisent que l'étape (i) est mineure par rapport à (202) ; cette étape a alors été négligée dans le présent mécanisme.

PERRY [273] a déterminé la constante de vitesse du processus global

(ii) $C_3H_6 + O = \text{Produits}$

entre 258 et 861 K . N'ayant plus d'informations quant aux vitesses relatives à chacun des processus, nous avons pris la même option que PITZ et WESTBROOK [31], à savoir que les constantes de vitesse pour les

réactions (201) à (203) sont supposées identiques et représentent chacune le tiers de la valeur déterminée par PERRY [273] pour le processus global.

Lorsque la richesse du mélange augmente, la réaction

(193) $C_3H_6 + HO_2 = C_3H_6O + OH$

voit son importance augmenter.

BALDWIN et coll. [208] signalent la faible importance des étapes

(195) $C_3H_6 + HO_2 = SC_3H_5 + H_2O_2$

(196) $C_3H_6 + HO_2 = TC_3H_5 + H_2O_2$

devant la réaction de formation du radical allyle :

(194) $C_3H_6 + HO_2 = AC_3H_5 + H_2O_2$

Cette différence de réactivité serait dûe au fait que l'attaque par le radical hydroperoxyle sur le propène est sélective [208].

Nous avons utilisé les recommandations de WALKER [205] pour calculer k_{195} et k_{196} qui ont ensuite été ajustées afin de mieux rendre compte de nos résultats expérimentaux.

Nous avons vu que pour l'oxyde d'éthylène, nous n'avions considéré qu'une réaction pour sa consommation, il en est de même pour l'époxy 1,2-propane ou oxyde de propylène, qui réagit selon la réaction :

(212) $C_3H_6O = C_2H_6 + CO$

d'après les indications de BENSON [91] et d'après les travaux de LOSSLING [210].

En mélange riche, les réactions

(188) $C_3H_6 + H = i\text{-}C_3H_7$

(204) $C_3H_6 + H = AC_3H_5 + H_2$

(210) $C_3H_6 + CH_3 = SC_3H_5 + CH_4$

(211) $C_3H_6 + CH_3 = TC_3H_5 + CH_4$

sont les principales voies réactionnelles.

Pour la réaction (188), nous avons utilisé les paramètres cinétiques recommandés par WARNATZ [66] ; la constante de vitesse de la réaction (204) a été établie par SIMMIE et coll. [113], elle est utilisée ici sans modification.

Les paramètres cinétiques utilisés pour les réactions (210) et (211) ont été calculés d'après les recommandations de WALKER [205].

Voyons maintenant les réactions des espèces chimiques spécifiquement issues des réactions du propène.

Nous avons envisagé les réactions suivantes des radicaux C_3H_5 avec l'oxygène moléculaire :

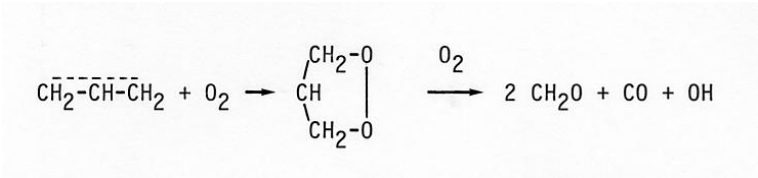
(219) $AC_3H_5 + O_2 + O_2 - CO + OH + 2\ CH_2O$

(214) $SC_3H_5 + O_2 = CH_3CHO + HCO$

(215) $SC_3H_5 + O_2 = CH_3 + CO + CH_2O$

(220) $TC_3H_5 + O_2 = CH_3 + CO + CH_2O$

L'étape (219) représente le processus complexe suivant, proposé par BALDWIN et coll. :



Les auteurs ne fournissent pas d'informations relatives à la constante de vitesse de ce processus.

En première approximation, nous avons utilisé la constante de vitesse de l'étape (119) où le radical vinyle réagit avec l'oxygène moléculaire. Après avoir procédé à une étude de sensibilité, nous avons réduit la valeur initiale par un facteur 2.

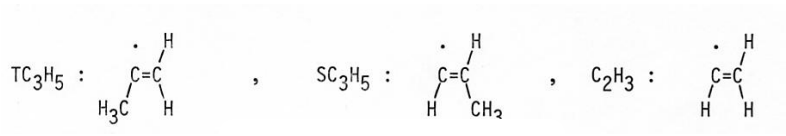
On notera que cette réaction est indispensable à la prévision du comportement de mélanges pauvres de propène à pression atmosphérique et que l'utilisation de la réaction d'abstraction

(ii) $AC_3H_5 + O_2 = AC3H4 + HO2$

utilisée par WESTBROOK et coll. [29, 30, 31] entraîne une consommation prématurée du propène dans ces conditions.

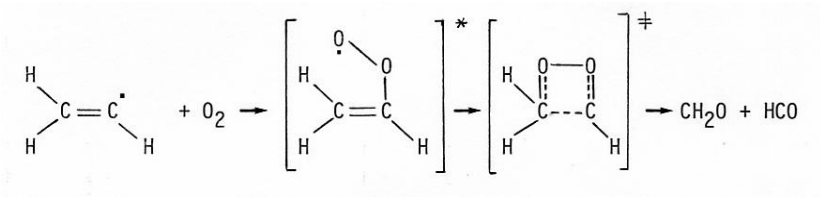
Ceci semble en accord avec les travaux de BALDWIN et WALKER [213] qui considèrent que l'allène ne peut pas être formé parla réaction (ii).

Pour les réactions (214), (215) et (220), nous avons utilisé le même mécanisme que celui proposé par l'équipe de GUTMAN [28] pour la réaction du radical vinyle avec l'oxygène moléculaire ; en effet, si l'on compare les trois espèces radicalaires suivantes,

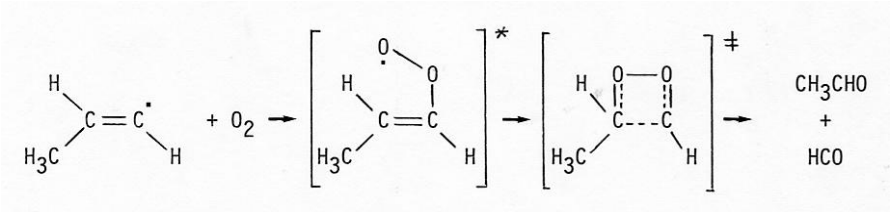


on constate une certaine ressemblance structurale.

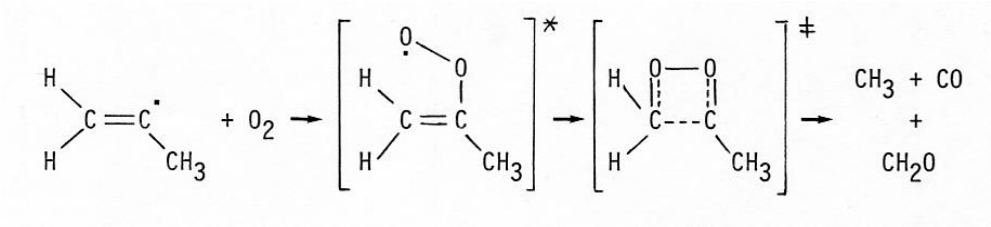
Rappelons en premier lieu le mécanisme proposé pour la réaction du radical vinyle avec l'oxygène moléculaire [28] :



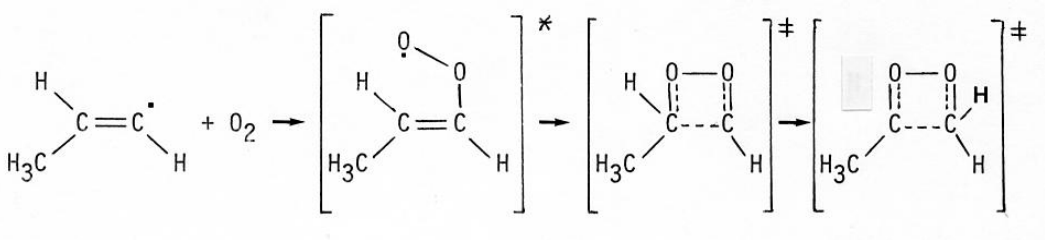
Dans le cas du radical SC_3H_5, on écrira alors :



et pour le radical TC_3H_5, nous aurons :



On a alors considéré, en première approximation que les processus (214) et (220) avaient la même constante de vitesse que la réaction (119) déterminée par SLAGLE et coll. [28]. La réaction (215) a été introduite afin de réduire les quantités trop importantes d'acétaldéhyde formées principalement par la réaction (214). Dans cette étape, on envisage la possibilité d'une migration d'un atome d'hydrogène dans l'espèce intermédiaire selon le processus :



Cette dernière espèce se décomposerait alors pour former le formaldéhyde, le monoxyde de carbone et un radical méthyle.

Bien que cette réaction semble défavorisée par rapport à la réaction (214), son introduction dans le mécanisme permet de mieux rendre compte de nos résultats expérimentaux et plus particulièrement de la concentration en acétaldéhyde.

Nous avons considéré la réaction de décomposition thermique du radical allyle :

(216) $AC_3H_5 = AC_3H_4 + H$

pour laquelle nous avons utilisé les paramètres cinétiques proposés par DENTE et RANZI [214].

La réaction de décomposition thermique du méthyl 2-vinyle a été empruntée à SUNDARAM et FROMENT :

(213) $SC_3H_5 = C_2H_2 + CH_3$

Nous avons aussi considéré la réaction de décomposition thermique du méthyl 1-vinyle :

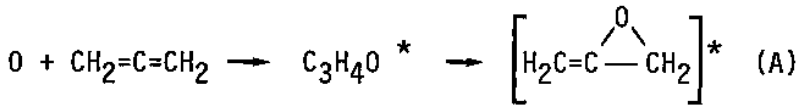
(-232) $TC_3H_5 = PC_3H_5 + H$

Les paramètres cinétiques de la réaction inverse sont ceux déterminés par WAGNER et ZELLNER [215].

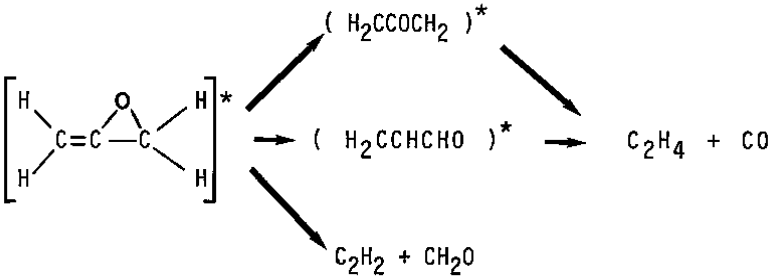
Voyons maintenant les réactions de l'allène. Pour cette espèce, nous avons considéré les étapes faisant intervenir les radicaux hydroxyle, hydroperoxyle et les atomes d'hydrogène et d'oxygène.

La réaction de l'allène avec les atomes d'oxygène a été étudiée par HAVEL [216] et HERBRECHTSMEIER [217, 218, 219].

Cette réaction produirait principalement de l'éthylène et du monoxyde de carbone selon le schéma :



L'espèce intermédiaire (A) ainsi formée subit alors réarrangements et coupures:



Nous avons considéré ici l'étape principale

(225) $AC_3H_4 + O = CO + C2H4$

avec les paramètres cinétiques déterminés par HERBRECHTSMEIER [217].

La réaction entre l'hydrogène atomique et l'allène à été étudiée par WAGNER et ZELLNER [215]. Ces auteurs ont déterminé les processus réactionnels suivants :

(226) $AC_3H_4 + H = TC_3H_5$

(227) $AC_3H_4 + H = SC_3H_5$

qui ont été repris dans ici avec leurs constantes de vitesse [215].

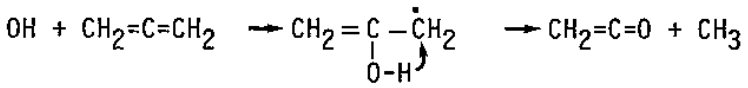
La réaction des radicaux hydroxyle avec l'allène a fait l'objet de plusieurs déterminations à basse température [220, 221, 222].

BRADLEY et coll. [220] ont observé la formation de crotonaldéhyde, de méthanol, de cétène, de méthanal et de monoxyde de carbone.

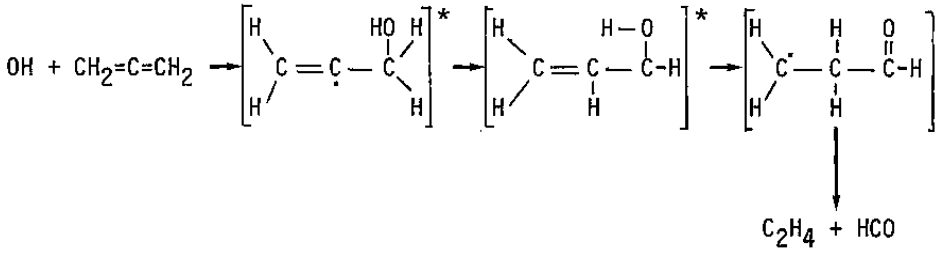
Selon HOYERMANN et coll. [221], la réaction se déroulerait selon le schéma suivant :

$$OH + CH_2{=}C{=}CH_2 \longrightarrow CH_3 + CH_2CO \qquad (a)$$
$$\longrightarrow C_3H_3 + H_2O \qquad (b)$$
$$\longrightarrow C_2H_4 + HCO \qquad (c)$$
$$\longrightarrow C_2H_5 + CO \qquad (d)$$
$$\longrightarrow C_3H_4OH \qquad (e)$$

avec prédominance de la réaction (a) pour laquelle les auteurs postulent le mécanisme suivant :



SLAGLE et coll. [222] considèrent le même schéma que celui de HOYERMANN et coll. [221]. Selon SLAGLE et coll., l'éthylène et le radical formyle proviennent de la réaction suivante :



Les étapes suivantes :

(223) $AC_3H_4 + OH = CH_2CO + CH_3$

(224) $AC_3H_4 + OH = C_2H_4 + HCO$

principales voies réactionnelles [221, 222] ont alors été considérées.

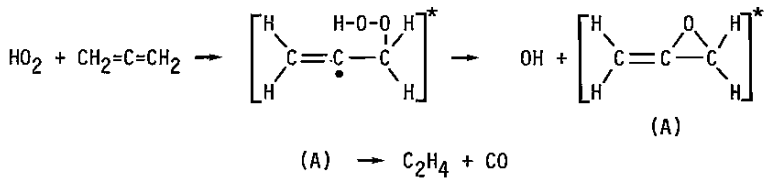
Les paramètres cinétiques utilisés ont été estimés d'après WALKER [205] et WESTBROOK et coll. [25].

Nous avons considéré les réactions de l'allène avec le radical hydroperoxyle :

(221) $AC_3H_4 + HO_2 = C_2H_4 + CO + OH$

(222) $AC_3H_4 + HO_2 = C_3H_2 + H_2O_2$

La réaction (221) est supposée suivre le mécanisme suivant



On considère ainsi la formation du même composé intermédiaire (A) que celui proposé par HERBRECHTSMEIER [217], avec les mêmes produits de décomposition. Les paramètres cinétiques ont été estimés proches de ceux utilisés pour la réaction (193), déterminés par BALDWIN et coll. [208]. Les paramètres de la réaction (222) sont estimés proches de ceux de la réaction (104). Ces réactions semblent indispensables pour rendre compte de l'oxydation du propène sous pression.

Voyons maintenant les réactions du propyne.

Pour cette espèce, nous avons considéré les étapes faisant intervenir les radicaux hydroxyle et les atomes d'hydrogène et d'oxygène.

Le propyne réagit avec les radicaux hydroxyle selon les étapes :

(229) $PC_3H_4 + OH = C_3H_3 + H_2O$

(230) $PC_3H_4 + OH = CH_2CO + CH_3$

proposées par KANOFSKY et coll. [223]. Selon ces auteurs, ces deux étapes sont les principales voies réactionnelles, avec prédominance de la réaction d'abstraction (229) dont les paramètres ont été estimés d'après WALKER [205].

HERBRECHTSMEIER [217], KANOFSKY et coll. [223] et BLUMENBERG et coll. [224] ont étudié la réactivité des atomes d'oxygène sur le propyne. BLUMENBERG et coll. proposent le schéma réactionnel suivant :

$$O + CHCCH_3 \begin{cases} \text{--> } CO + HCCH_3 \quad \text{et,} \quad HCCH_3 \quad H_2 + C_2H_2 \\ \text{--> } C_3H_4O + H \end{cases}$$

HERBRECHTSMEIER [217] a déterminé que les principaux produits de cette réaction sont l'acétylène et le monoxyde de carbone et propose l'étape que nous avons utilisée :

(231) $$PC_3H_4 + O = C_2H_2 + H_2 + CO$$

avec les paramètres cinétiques proposés par HERBRECHTSMEIER [217].

Les réactions du propyne avec l'atome d'hydrogène :

(232) $$PC_3H_4 + H = TC_3H_5$$

(232) $$PC_3H_4 + H = SC_3H_5$$

ont été considérées dans le présent travail. Ces étapes ont été établies par WAGNER et ZELLNER [215] qui ont déterminé les constantes de vitesse utilisées dans notre mécanisme.

Enfin, nous avons considéré la réaction d'isomérisation entre le propyne et l'allène :

(228) $$PC_3H_4 = AC_3H_4$$

dont les paramètres cinétiques ont fait l'objet d'une nouvelle détermination par HIDAKA et coll. [225].

Voyons maintenant les réactions du radical C_3H_3.

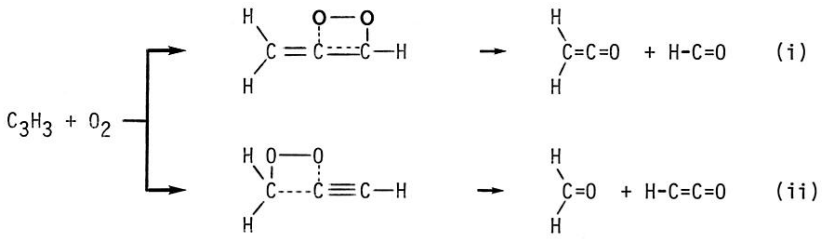
Pour cette espèce, nous avons considéré les étapes faisant intervenir les atomes d'hydrogène et d'oxygène :

(236) $$C_3H_3 + H = PC_3H_4$$

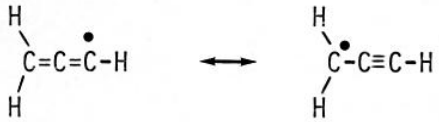
(237) $$C_3H_3 + O = C_2H_3 + CO$$

proposées par WARNATZ [22]. Ces étapes sont peu importantes par rapport à la réaction mettant en jeu l'oxygène moléculaire.

Des études récentes ayant porté sur la réaction du radical C_3H_3 avec l'oxygène entre 293 et 900 K ont permis de proposer le mécanisme suivant [226] :



en considérant les formes résonnantes du radical C_3H_3 :



Selon SLAGLE et GUTMAN [226], seule la voie (i) a lieu puisqu'aucune trace de formaldéhyde n'est détectée dans les produits de réaction.

Nous avons donc considéré la réaction suivante :

(238) $$C_3H_3 + O_2 = CH_2CO + HCO$$

en utilisant la constante de vitesse déterminée par SLAGLE et GUTMAN [226].

2.1.2.12 Les réactions des composés en C_4

La recombinaison de radicaux hydrocarbonés, favorisée par une forte pression, des richesses de mélange élevées et une faible dilution des réactifs, mène à la formation d'hydrocarbures à nombre d'atomes de carbone supérieur. Ainsi, nous avons dû considérer la formation et la consommation d'espèces hydrocarbonées en C_4 : les butènes 1 et 2, C_4H_7, C_4H_6, C_4H_3, C_4H_2 et C_4H.

Nous nous sommes limités ici aux espèces en C_4, aucune espèce à nombre d'atomes de carbone supérieur n'ayant été détectée lors de l'examen chromatographique des échantillons prélevés dans le milieu réactionnel lors de l'oxydation du propane, du propène et de l'éthylène. Lors de la pyrolyse du propène, des composés en C_6 et C_7 ont été détectés, tels que le benzène, le toluène et le diallyle [227]. Les réactions de formation et de consommation de telles espèces devraient probablement être introduites dans le présent mécanisme afin de l'utiliser pour modéliser la pyrolyse (et l'oxydation en mélange très riche) du propane et du propène en mélange faiblement dilué.

Cette partie du mécanisme a été empruntée au schéma cinétique proposé par PITZ et coll. [30, 31] pour la modélisation de l'oxydation du butane normal. D'une manière générale, ces réactions sont très peu sensibles dans nos conditions. Pour cette raison, ce sous-mécanisme fera l'objet d'une description relativement peu détaillée.

Nous avons considéré la décomposition thermique du radical C_4H_7 qui peut se faire soit par coupure d'une liaison C-C :

(245) $$C_4H_7 = C_2H_4 + C_2H_3$$

soit par rupture d'une liaison C-H, plus énergétique :

(244) $$C_4H_7 = C_4H_6 + H$$

La réaction de C_4H_7 avec l'hydrogène atomique conduit à la formation du butadiène :

(246) $$C_4H_7 + H = C_4H_6 + H_2$$

tout comme sa réaction avec l'oxygène moléculaire :

(247) $$C_4H_7 + O_2 = C_4H_6 + HO_2$$

Nous avons également considéré les réactions de transfert d'hydrogène entre radicaux.

Les réactions du butadiène incluent une réaction de décomposition thermique, produisant deux radicaux vinyle :

(252) $$C_4H_6 = C_2H_3 + C_2H_3$$

et les réactions avec les radicaux hydroxyle et les atomes d'oxygène. Les constantes de vitesse utilisées pour ces étapes ont été estimées par PITZ et WESTBROOK [30, 31].

Nous avons ensuite considéré les réactions du butène-1 et du butène-2, incluant des réactions de décomposition thermique, les réactions avec les radicaux hydroxyle et méthyle et les réactions avec les atomes d'hydrogène et d'oxygène.

Le butène-1 est principalement formé par recombinaison des radicaux méthyle et des radicaux allyle selon la réaction suivante :

(-271) $$AC_3H_5 + CH_3 = 1C_4H_8$$

Le butène-1 réagit principalement selon les étapes suivantes :

(262) $$1C_4H_8 + OH = C_4H_7 + H_2O$$

(260) $$1C_4H_8 + H = C_4H_7 + H_2$$

(275) $1C_4H_8 + OH = CH_3CHO + C_2H_5$

(273) $1C_4H_8 + O = CH_3CHO + C_2H_4$

Le butène-2 est principalement formé par recombinaison des radicaux C_4H_7 et de H selon la réaction :

(-259) $C_4H_7 + H = 2C_4H_8$

Le butène-2 réagit principalement selon les étapes suivantes :

(263) $2C_4H_8 + OH = C_4H_7 + H_2O$

(261) $2C_4H_8 + H = C_4H_7 + H_2$

(270) $2C_4H_8 + OH = CH_3CHO + C_2H_5$

(267) $1C_4H_8 + O = i\text{-}C_3H_7 + HCO$

Une étude plus approfondie de ce sous-mécanisme est actuellement en cours au laboratoire.

Dans les trois prochains paragraphes, nous allons comparer les prévisions du modèle qui vient d'être présenté, aux résultats obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux. On représentera l'évolution de la fraction molaire des principales moléculaires en fonction du temps de passage des gaz dans le réacteur. On trouvera également représentés sur ces figures la température mesurée expérimentalement et les bilans carbone, ramenés à l'hydrocarbure de départ.

2.2 Confrontation des prévisions du modèle avec nos résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de l'éthylène

2.2.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique

La discussion ci-après fait référence aux figures numérotées de **M1** à **M5**, représentant la variation de la fraction molaire des espèces moléculaires principales, exprimée en pourcentage, en fonction du temps de passage des gaz dans le réacteur.

2.2.1.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique

Pour l'ensemble des mélanges étudiés, le modèle prévoit correctement les profils de concentration des principales espèces moléculaires, à savoir le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'éthylène. On notera toutefois un léger écart entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux à très faible avancement réactionnel. En effet, les profils simulés sont légèrement en retard sur l'expérience en début de réaction.

La simulation du mélange stoechiométrique prévoit une concentration en dioxyde de carbone légèrement inférieure à celle mesurée expérimentalement. Les études de sensibilité nous ont montré que les réactions

(16) $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$

(17) $H_2O_2 + M = OH + OH + M$

(18) $H_2O_2 + OH = HO_2 + H_2O$

(24) $CO + OH = CO_2 + H$

(110) $CO + O + M = CO_2 + M$

(145) $CH_3OH + M = CH_3 + OH + M$

voient leur influence diminuer lorsque la richesse du mélange augmente. Ainsi, les constantes utilisées pour ces étapes influencent très fortement les prévisions du modèle pour les mélanges pauvres, alors que pour les mélanges riches, ces étapes sont bien moins déterminantes.

De façon moins sensible, ce phénomène est observé avec les réactions suivantes :

(27) $HCO + M = H + CO + M$

(32) $HCO + O_2 = CO + HO_2$

(44) $CH_3 + OH = CH_3O + H$

Ces observations ne doivent pas nous étonner puisque l'on sait que l'importance des processus faisant intervenir l'oxygène moléculaire, les radicaux hydroxyle et les atomes d'oxygène est d'autant plus grande que la richesse du mélange est faible.

La diminution de l'importance de la réaction (27) quand la richesse du mélange augmente doit être reliée au fait que le maximum de concentration en monoxyde de carbone n'est pas atteint dans le mélange stoechiométrique étudié et de même pour les mélanges riches ; or cette réaction est plus particulièrement importante dans la région où le monoxyde de carbone atteint son maximum de concentration.

On rappelle enfin que la réaction (32) influence particulièrement la prévision de la "position" du maximum de concentration en monoxyde de carbone.

La prévision des profils de concentration pour les espèces minoritaires, à savoir le méthane, l'éthane et l'acétylène, évolue selon la richesse du mélange. Ainsi, les concentrations de méthane calculées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus pour les mélanges pauvres.

On observe une dégradation des prévisions du modèle au voisinage de la stroechiométrie. Ainsi, pour le mélange stoechiométrique, le modèle prévoit une accumulation trop importante de méthane ; ceci

correspond à la prévision du maximum de concentration en méthane avec un certain "retard" par rapport à l'expérience.

Des désaccords plus importants entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux sont observés pour l'éthane et l'acétylène. Ainsi, le modèle prévoit des concentrations en éthane supérieures à celles mesurées expérimentalement et les concentrations calculées pour l'acétylène sont quant à elles invariablement trop faibles.

Les profils de concentration calculés pour l'éthane sont principalement sensibles aux deux réactions suivantes :

(52) $$C_2H_6 = CH_3 + CH_3$$

(106) $$C_2H_4 + OH = CH_2O + CH_3$$

Ceci nous fait apparaître l'importance des radicaux méthyle pour la prévision de la concentration en éthane. Quant à la réaction (106), son influence s'étend au delà de la prévision de la concentration en éthane.

Malgré de nombreuses tentatives, les écarts que nous venons de signaler n'ont pu être réduits sans entraîner d'autres effets indésirables.

Le problème de l'acétylène, déja évoqué au paragraphe 2.1.2.6, semble très lié aux réactions du radical vinyle.

Nous avons observé de forts coefficients de sensibilité pour l'étape

(119) $$C_2H_3 + O_2 = CH_2O + HCO$$

qui est en compétition avec la réaction de formation d'acétylène par décomposition thermique du radical vinyle :

(115) $$C_2H_3 = C_2H_2 + H$$

Nous avons tenté d'introduire dans notre mécanisme l'étape d'abstraction, préalablement écartée au vu des résultats de SLAGLE et coll. [28] :

(i) $$C_2H_3 + O_2 = C_2H_2 + HO_2$$

en présence et en absence de la réaction (119), mais sans résultat.

Comme nous l'avons signalé au paragraphe 2.1.2.6, ce problème a été soulevé lors du 21e Symposium International sur la Combustion [94], mais reste sans réponse.

Il semblerait qu'il soit nécessaire de préciser la cinétique des radicaux vinyle et celle de l'acétylène, aux environs de 1000 K.

2.2.1.2 Les mélanges riches

Pour les mélanges riches, la simulation prévoit une réactivité supérieure a celle observée expérimentalement ; ainsi, on prévoit des concentrations en monoxyde de carbone et en hydrogène supérieures à ce qui est mesuré expérimentalement et les concentrations en éthylène calculées sont inférieures aux valeurs expérimentales. Enfin, le modèle prévoit correctement les niveaux de concentration pour le méthane et les sous-estime pour l'éthane.

On notera la très forte sensibilité des prévisions du modèle à la réaction d'abstraction par l'hydrogène atomique :

(109) $$C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$$

pour laquelle nous avons ajusté la constante de vitesse proposée par WESTBROOK et coll. [25] afin de mieux rendre compte de nos résultats expérimentaux.

Les prévisions du modèle sont également très sensibles à la valeur de la constante de vitesse utilisée pour la réaction de décomposition thermique du méthane :

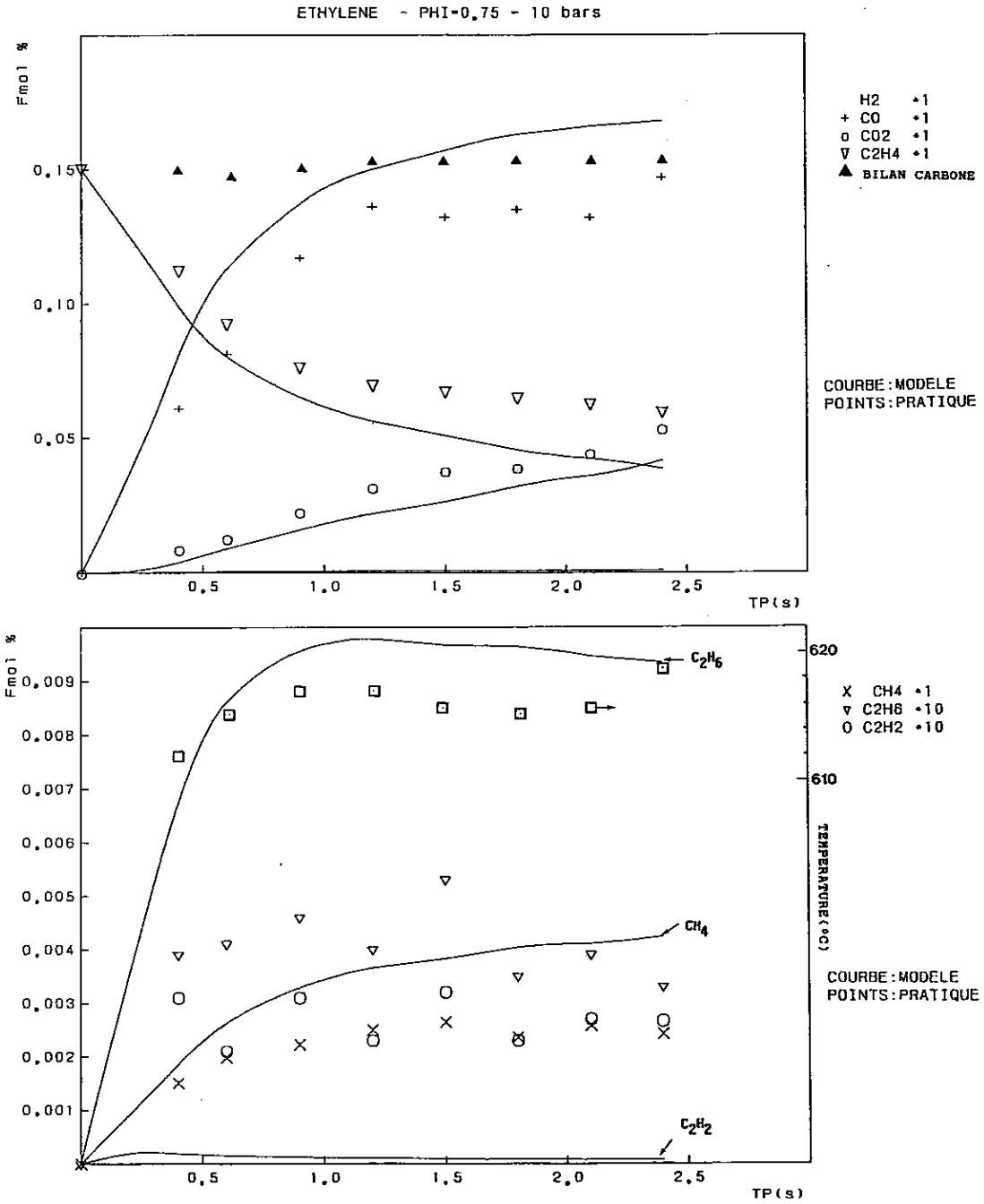
(34) $$CH_4\ (+\ M) = CH_3 + H\ (+\ M)$$

Enfin, les études de sensibilité que nous avons effectuées nous ont montré un accroissement significatif de l'influence de la réaction

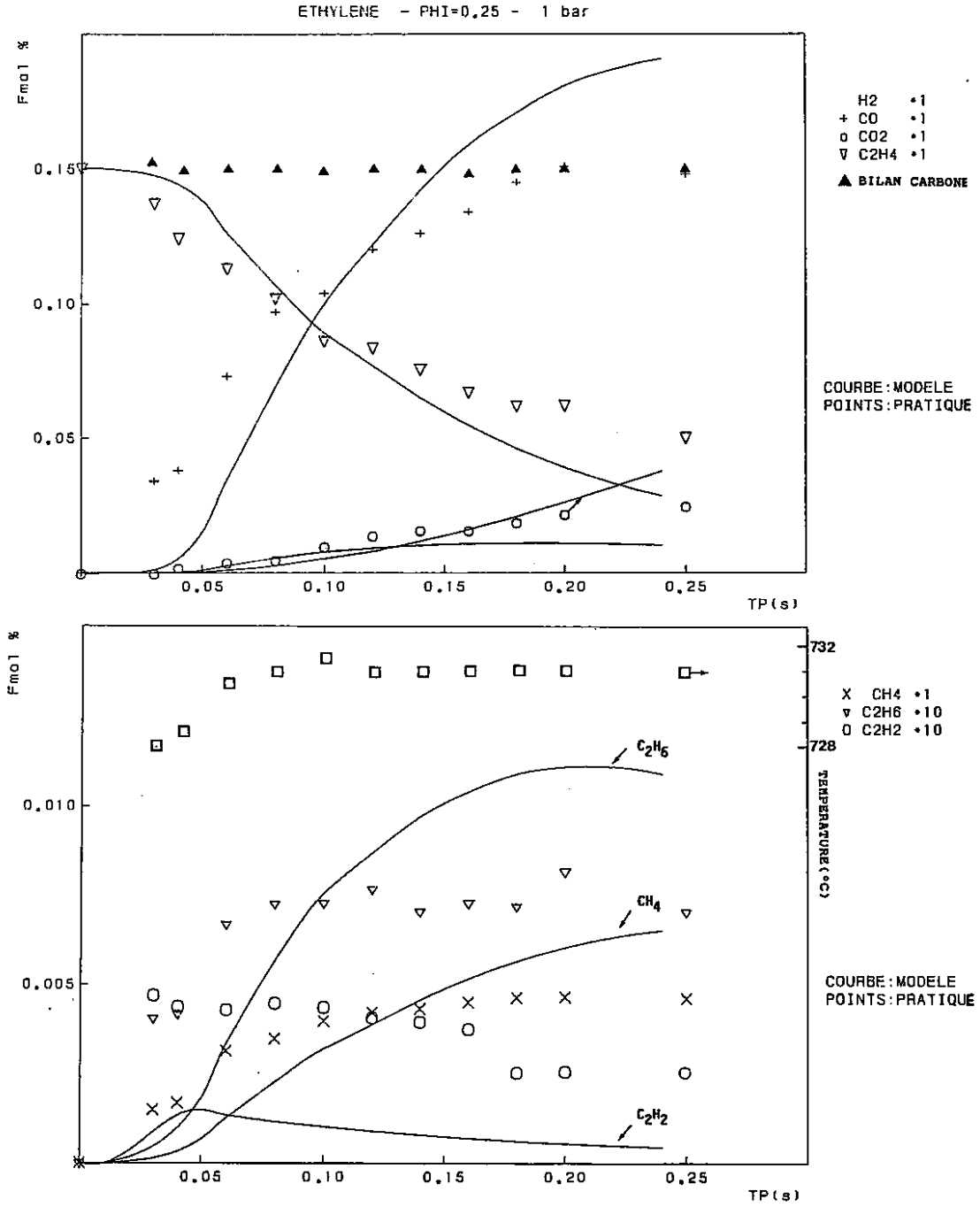
(52) $$C_2H_6 = CH_3 + CH_3$$

avec la richesse du mélange. Ceci est probablement dû à l'augmentation de la concentration des radicaux méthyle lorsque la richesse du mélange augmente.

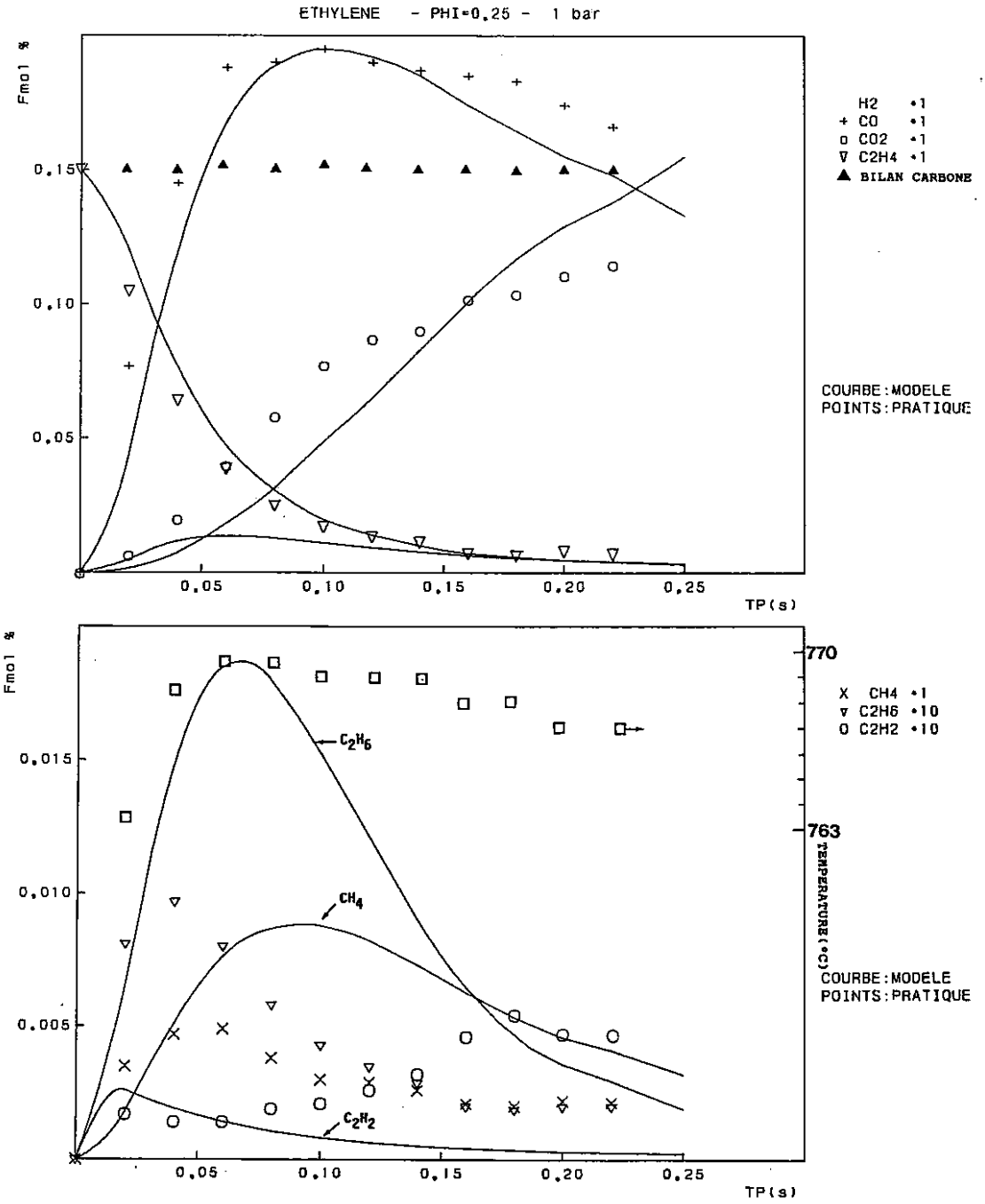
<u>Figure M1</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



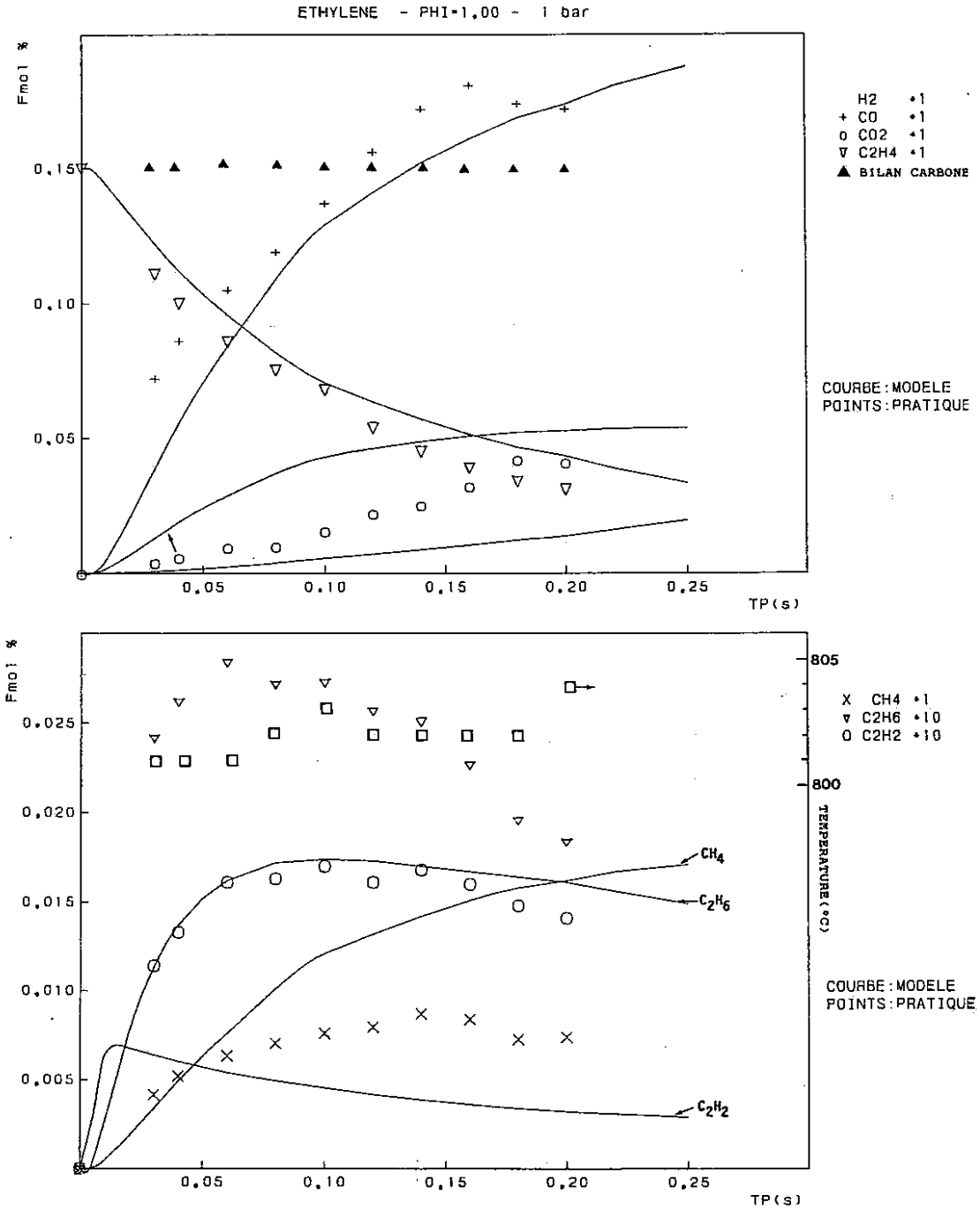
<u>Figure M2</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



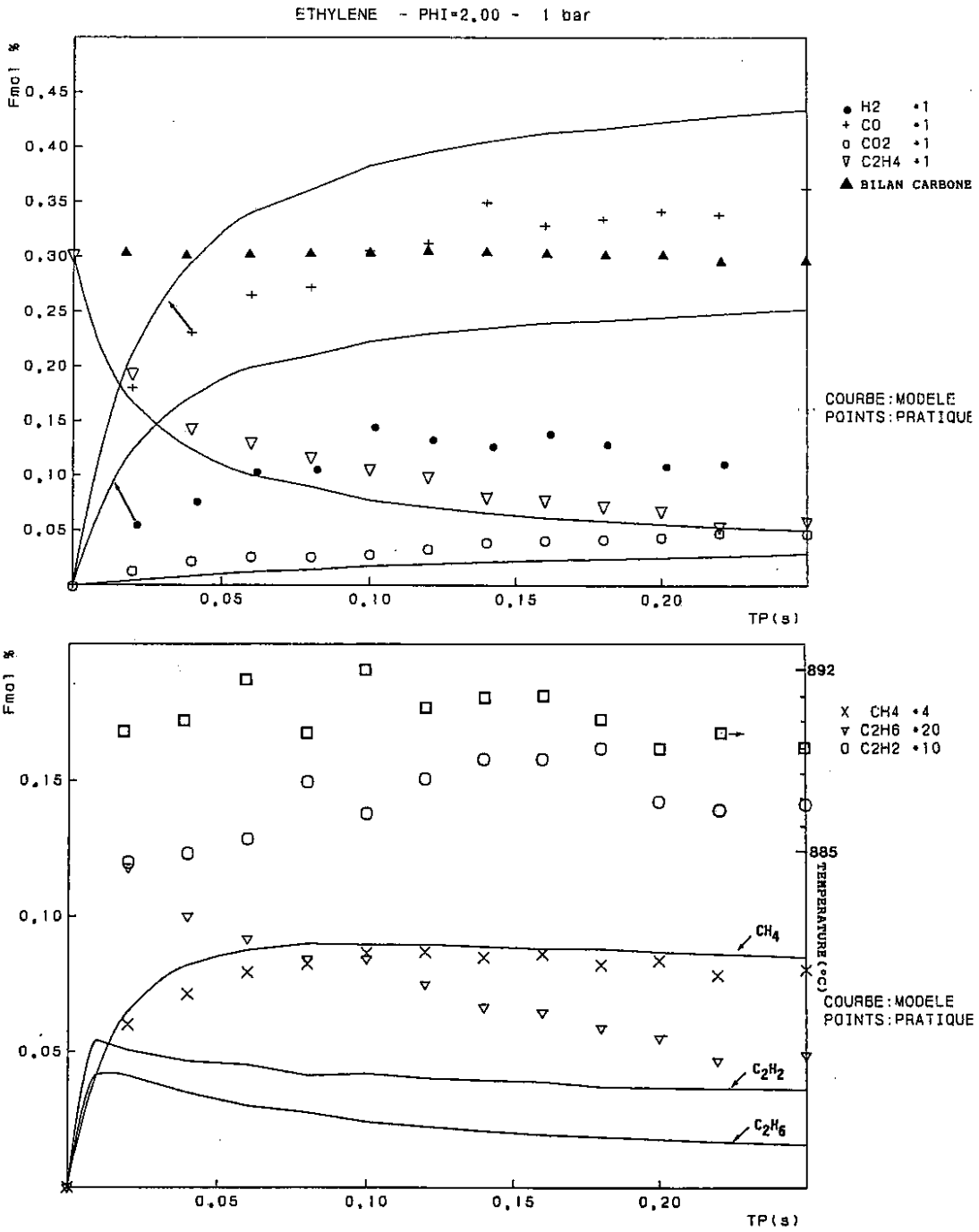
<u>Figure M3</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M4</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M5</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



2.2.2 Résultats obtenus à 5 bars

La discussion ci-après fait référence aux figures numérotées de **M6** à **M10**.

Globalement, la simulation numérique rend bien compte de nos résultats expérimentaux. Les désaccords observés concernent essentiellement l'acétylène, dont la concentration est sous-estimée par le modèle.

Pour être plus précis, nous dirons que le modèle prévoit une réactivité légèrement trop faible en-dessous de la stoechiométrie et que pour les mélanges riches, les prévisions du modèle correspondent à un état d'avancement supérieur à celui observé expérimentalement.

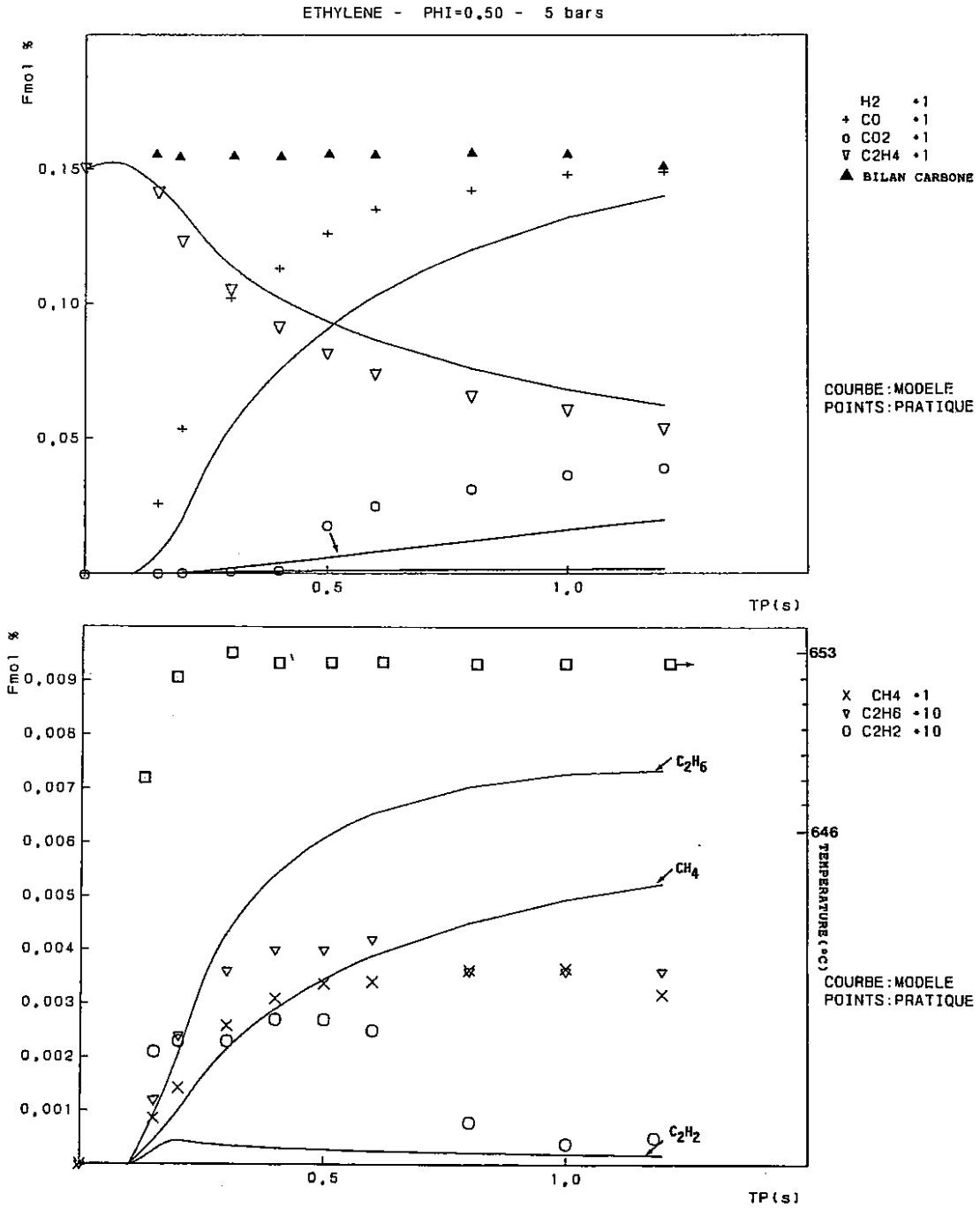
Les études de sensibilité ont montré que les résultats de la simulation dépendent d'autant plus de la cinétique des réactions :

(85) $$CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$$

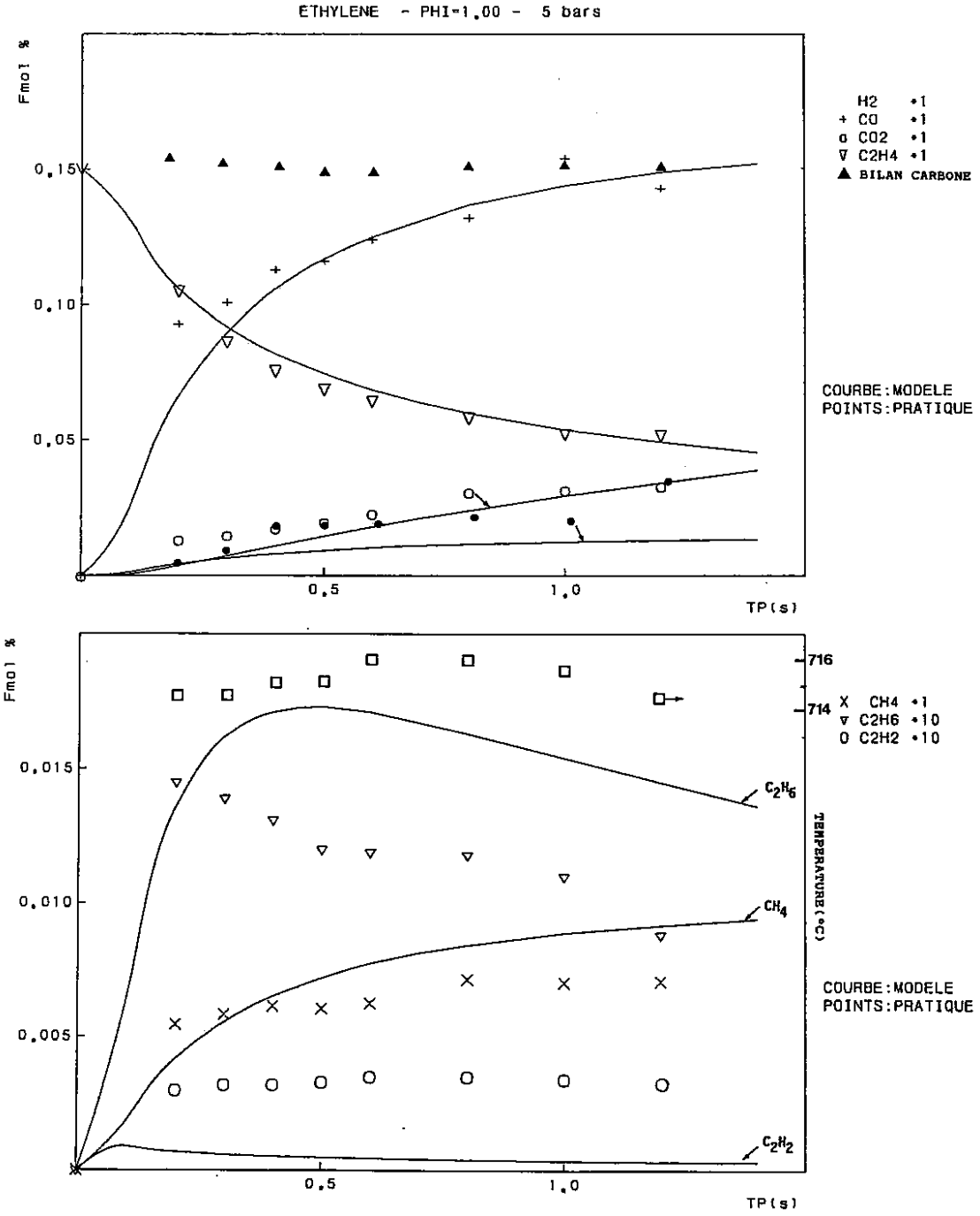
(86) $$CH_2O + OH = HCO + H_2O$$

que l'on augmente la pression. Nous avons alors été amené à ajuster légèrement les valeurs des constantes de vitesse de ces étapes afin de mieux rendre compte de nos résultats expérimentaux.

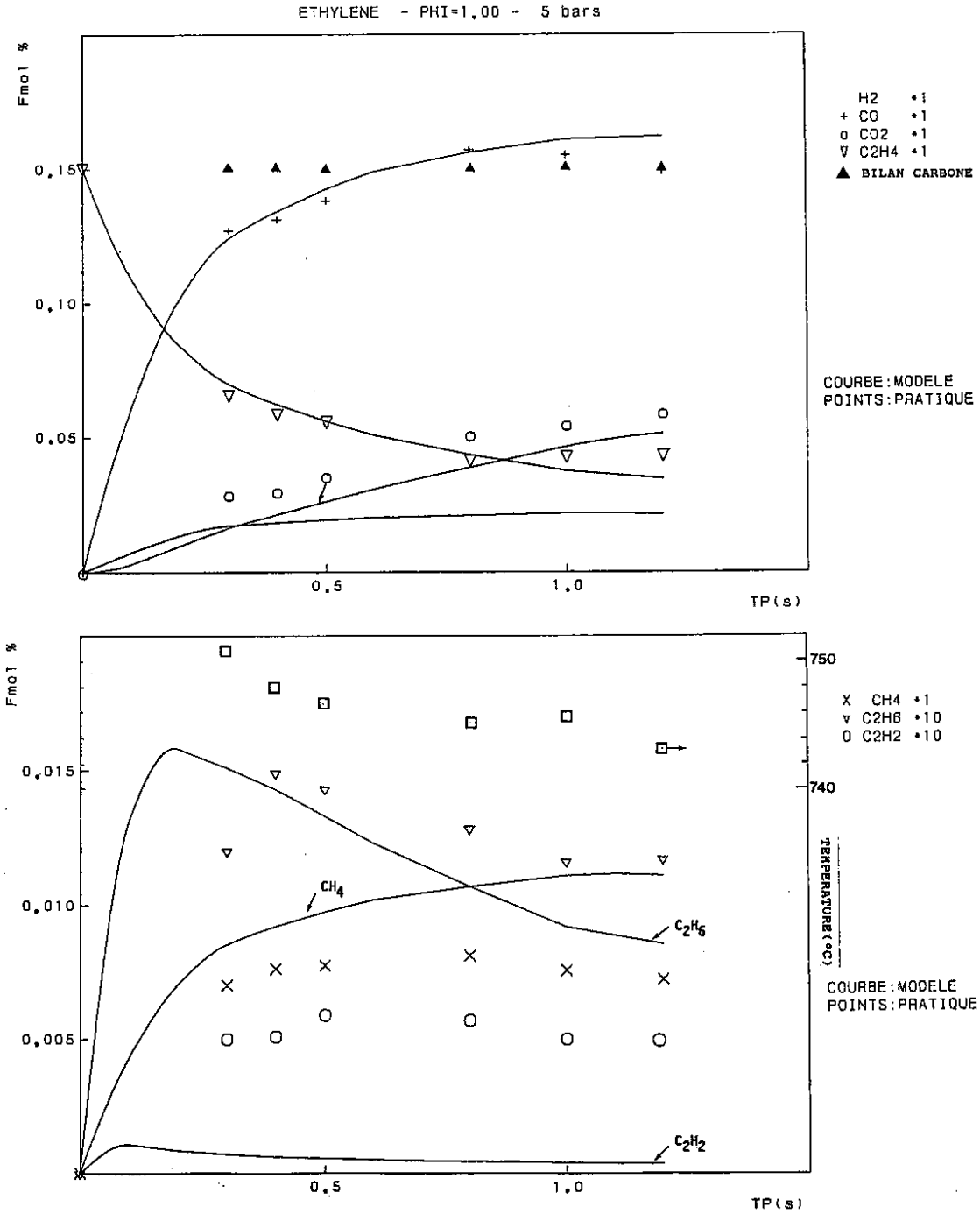
<u>Figure M6</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



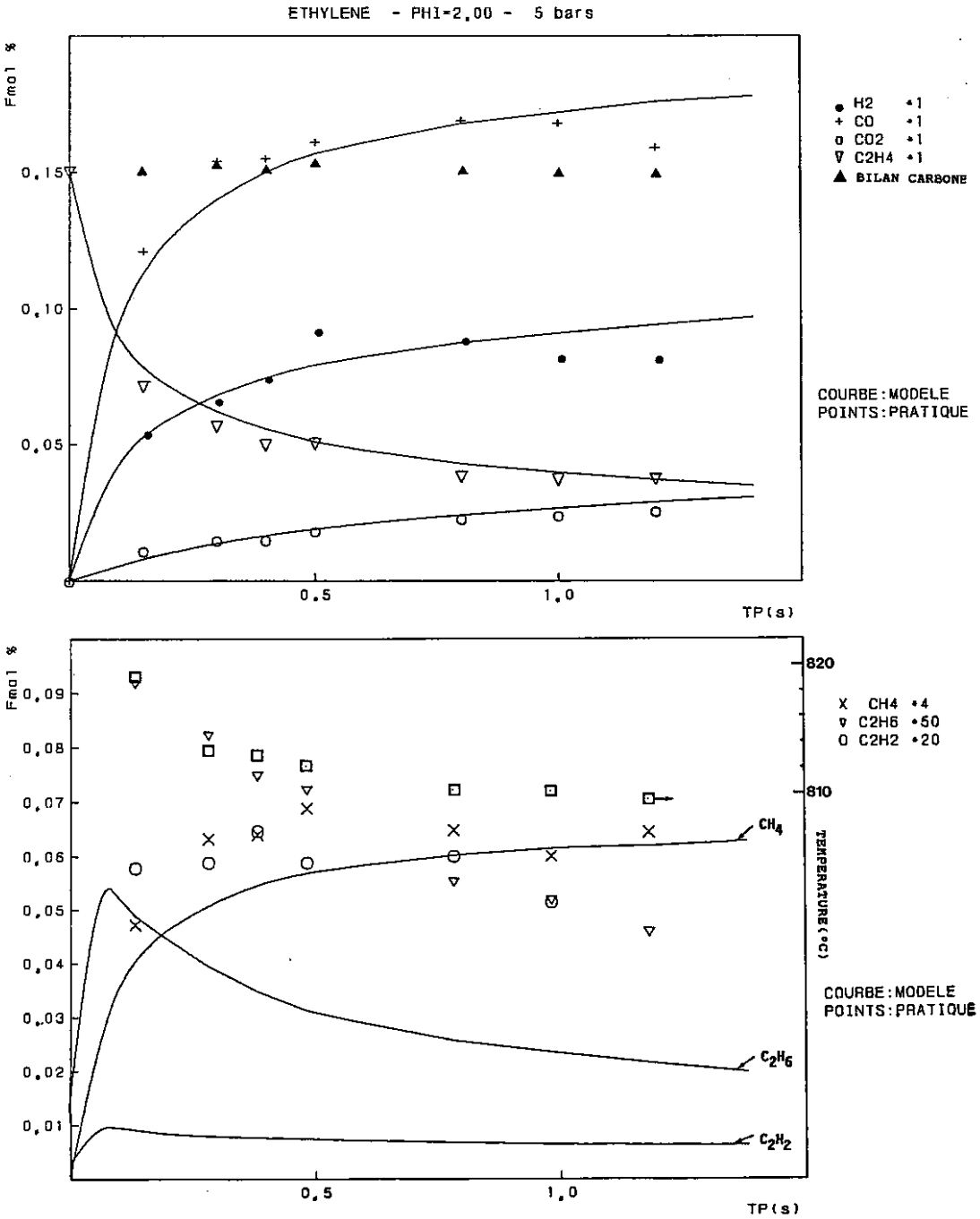
<u>Figure M7</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



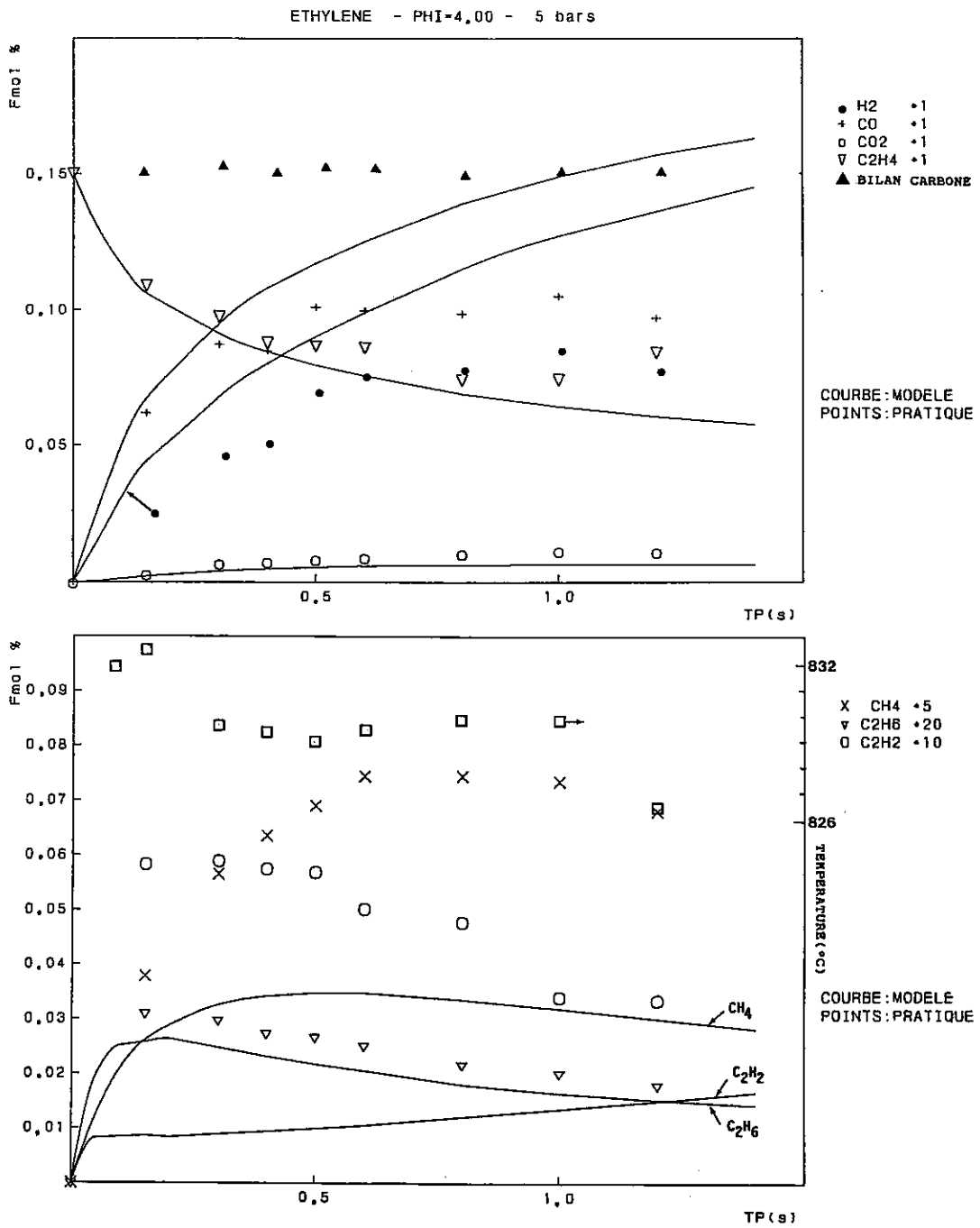
<u>Figure M8</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M9</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M10</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



2.2.3 Résultats obtenus à 10 bars

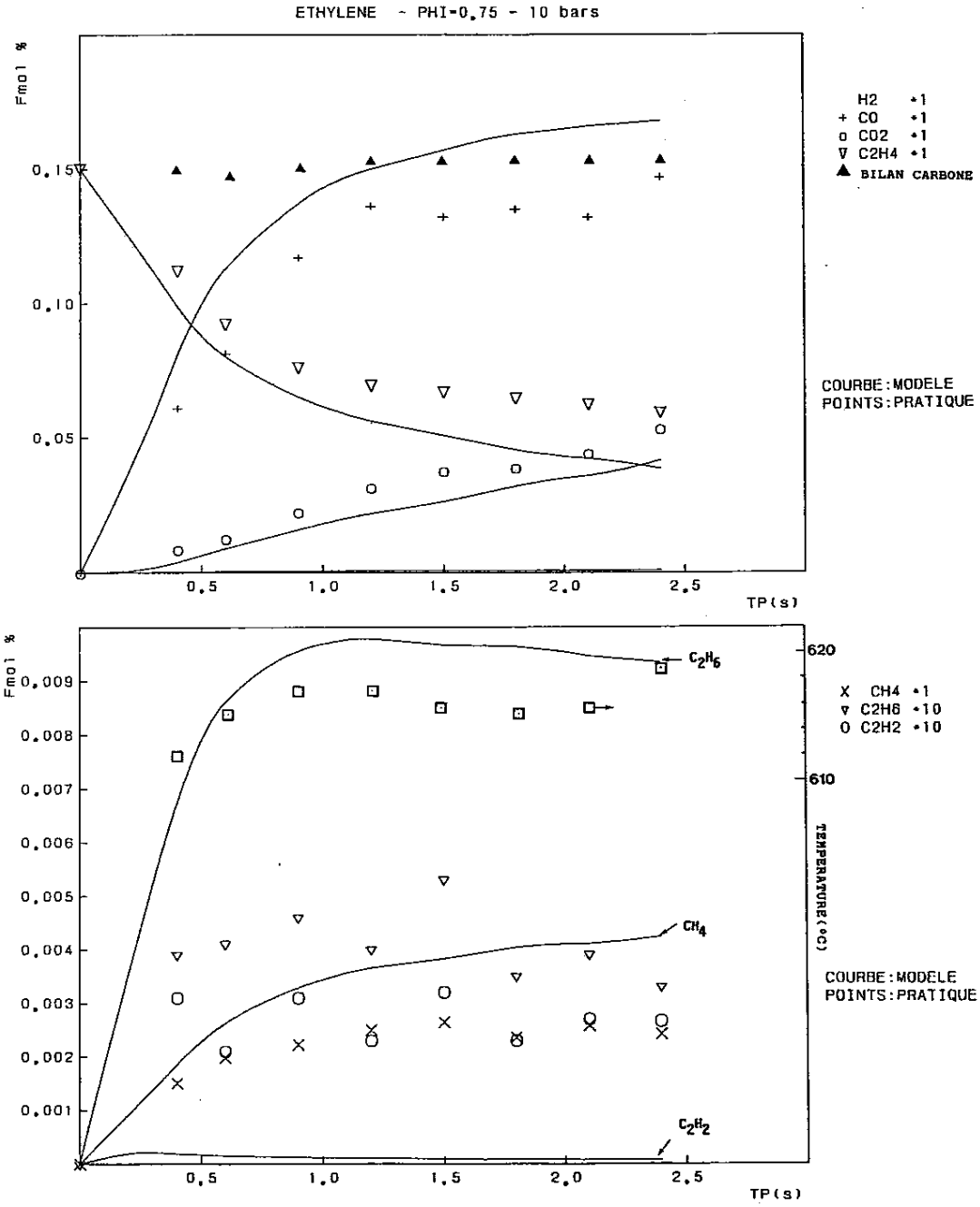
La discussion qui suit fait référence aux figures numérotées de **M11** à **M14**.

L'effet de la pression sur la réactivité de l'éthylène ne semble pas avoir été parfaitement appréhendé par le présent mécanisme ; en effet, on observe ici une surestimation générale du degré d'avancement de la réaction, quelle que soit la richesse du mélange.

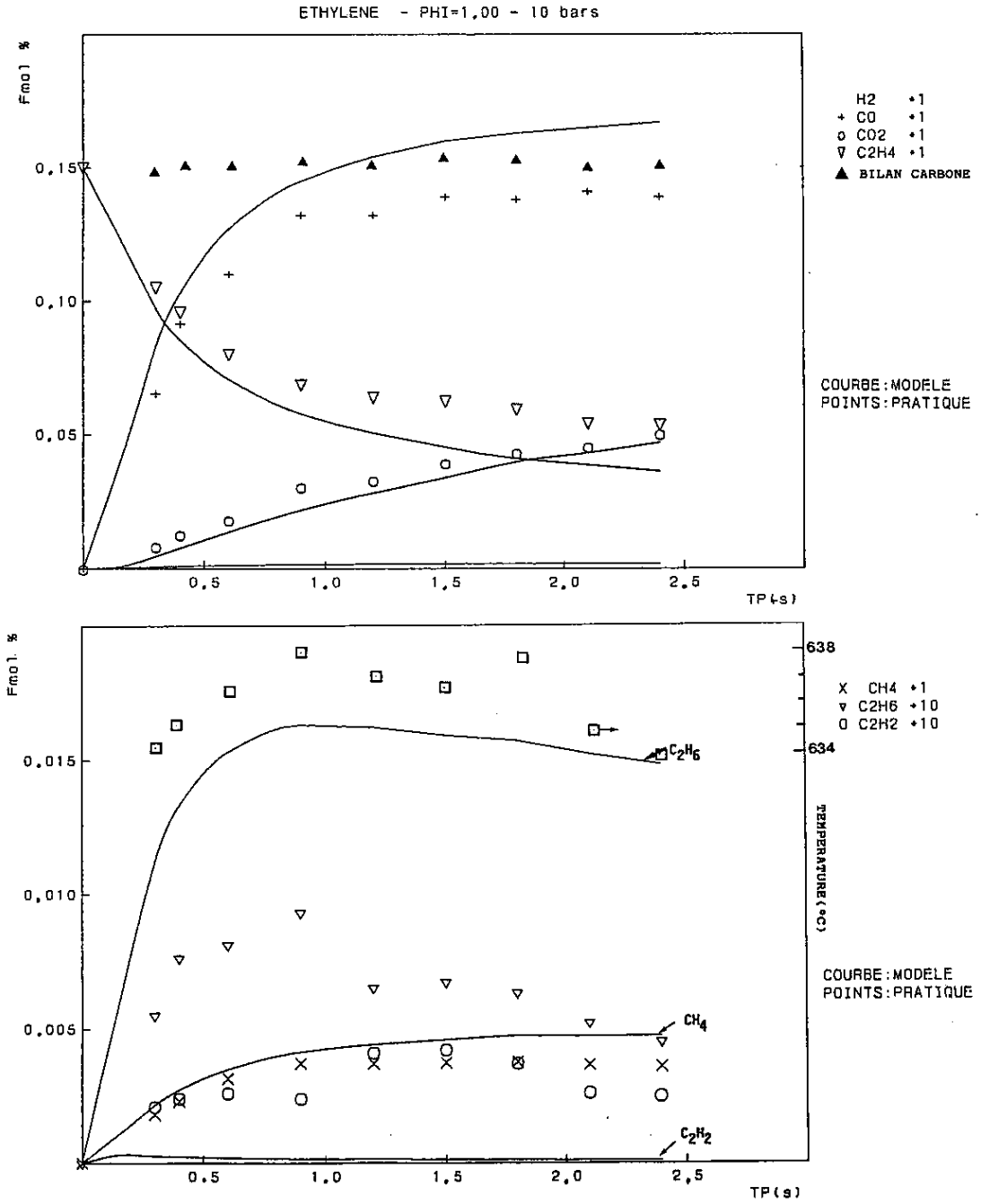
Toutefois, on notera que cet écart est relativement faible.

Comme précédemment, le modèle ne prévoit pas correctement les concentrations en éthane et en acétylène. Les profils de concentration calculés pour l'éthane sont invariablement surestimés par le modèle, alors que pour l'acétylène, on observe le comportement opposé.

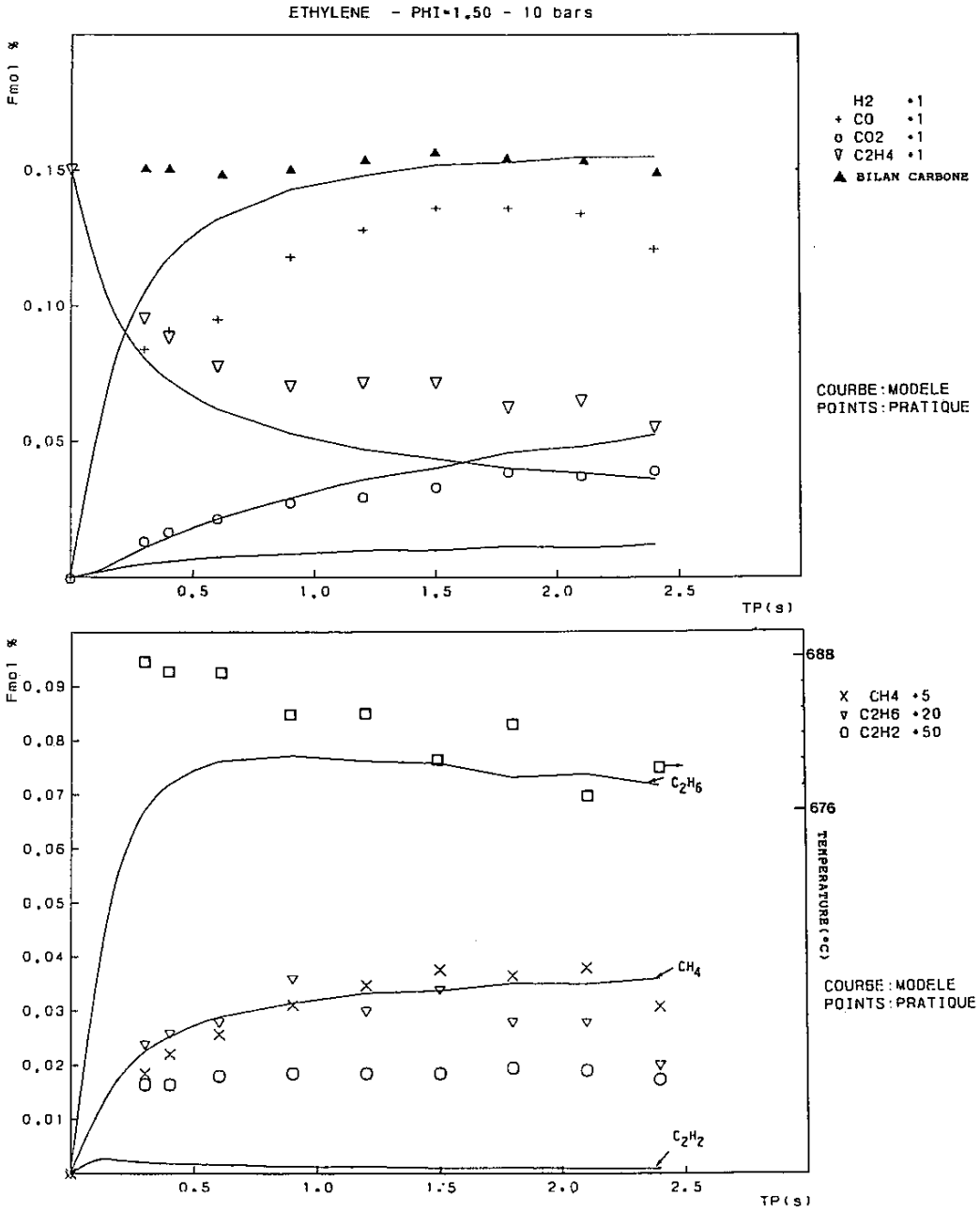
<u>Figure M11</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



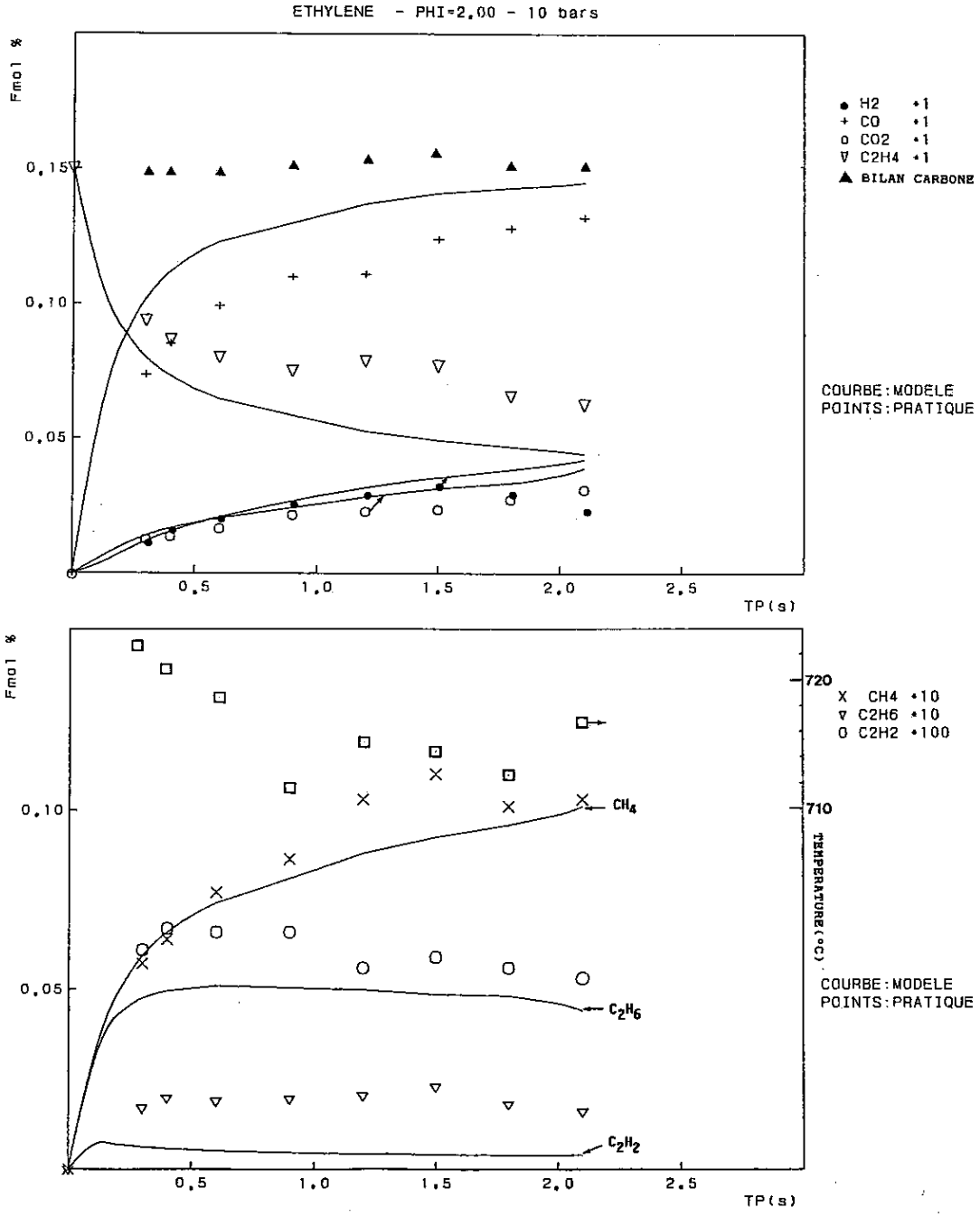
<u>Figure M12</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M13</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M14</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



2.3 Confrontation des prévisions du modèle avec nos résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de propène

2.3.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique et à 5 bars

La discussion qui suit fait référence aux figures numérotées de **M15** à **M21**.

2.3.1.1 Les mélanges pauvres

Pour l'ensemble des mélanges pauvres étudiés, les prévisions du modèle sont globalement satisfaisantes, malgré la surestimation des profils de concentration en dioxyde de carbone, à grand avancement.

La première phase, lors de laquelle le propène réagit lentement, est correctement reproduite par la simulation, à l'exception du mélange présenté sur la figure M15, pour lequel le modèle prévoit une consommation un peu trop précoce de l'hydrocarbure initial. Cette prévision est particulièrement sensible aux paramètres cinétiques utilisés pour les réactions du propène avec les radicaux hydroxyle.

La prévision des profils de concentration en méthane est en bon accord avec l'expérience, tout comme c'est le cas pour l'éthylène.

Le modèle surestime la concentration en éthane, principalement formé par la réaction de décomposition de l'oxyde de propylène. Ceci semble indiquer la nécessité de préciser la cinétique de dégradation de l'oxyde de propylène, réduite ici à son strict minimum. Ceci a été négligé ici pour deux raisons : le manque d'information quant aux réactions de ce composé et le fait qu'il n'ai pas été détecté expérimentalement.

Encore une fois, la concentration en acétylène est sous-estimée par le présent modèle. Comme dans le cas de l'éthylène, la prédiction des profils de concentration en acétylène est particulièrement sensible à la réaction entre le radical vinyle et l'oxygène moléculaire.

Les concentrations en acétaldéhyde sont surestimées par rapport aux résultats expérimentaux, et plus particulièrement à pression atmosphérique. Les prévisions du modèle quant aux concentrations en acétaldéhyde dépendent bien entendu de ses réactions propres (réactions 155 à 161), mais aussi des étapes suivantes :

(198) $C_3H_5 + OH = SC_3H_5 + H_2O$

(214) $SC_3H_5 + O_2 = CH_3CHO + HCO$

(215) $SC_3H_5 + O_2 = CH_3 + CO + CH_2O$

(228) $AC_3H_4 + H = SC_3H_5$

soit de la cinétique du radical méthyl 2-vinyle, principalement formé par les étapes (198) et (228). On a compétition entre les étapes (214) et (215) pour la formation de l'acétaldéhyde.

2.3.1.2 Les mélanges riches et stoechiométrique

Le modèle prévoit une réactivité légèrement trop faible pour le mélange stoechiométrique étudié à la pression atmosphérique ; ceci se traduit par un léger retard quant l'apparition du dioxyde de carbone et par une accumulation excessive du monoxyde de carbone. Les profils de concentration calculés pour les composés intermédiaires présentent les mêmes écarts par rapport aux résultats expérimentaux que ceux signalés au paragraphe 2.3.1.1 .

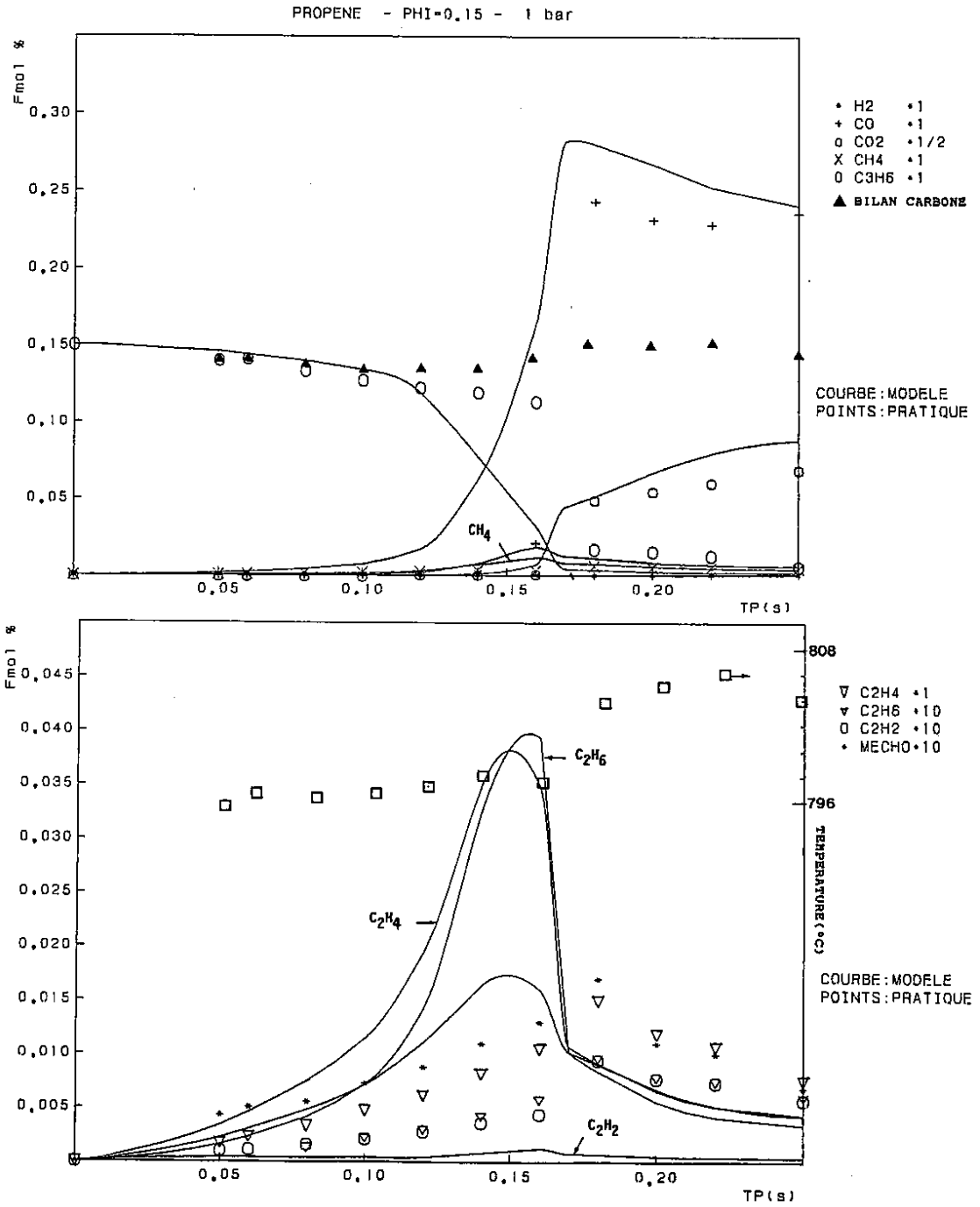
Le présent modèle prévoit une réactivité du propène, en mélange riche, légèrement supérieure à celle observée expérimentalement ; cette remarque s'applique aussi au mélange stoechiométrique étudié à 5 bars.

On note une légère amélioration quant à la prévision de l'évolution réactionnelle des composés intermédiaires, par rapport au résultats obtenus dans le cas des mélanges pauvres.

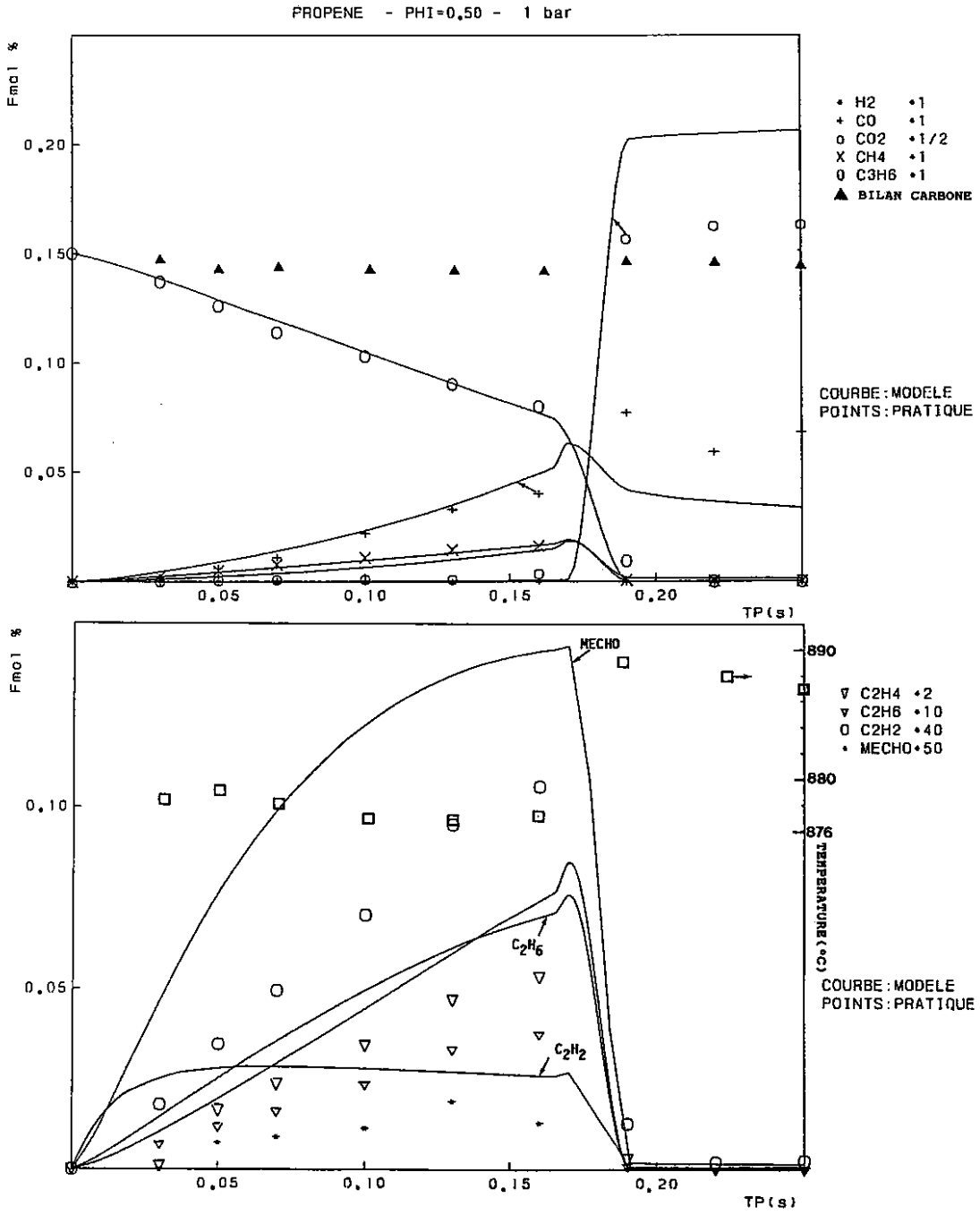
Le plus grand désaccord entre les prévisions du modèle et l'expérience concerne, une fois de plus, les profils de concentration en acétylène.

Enfin, les profils de concentration en hydrogène sont en assez bon accord avec l'expérience.

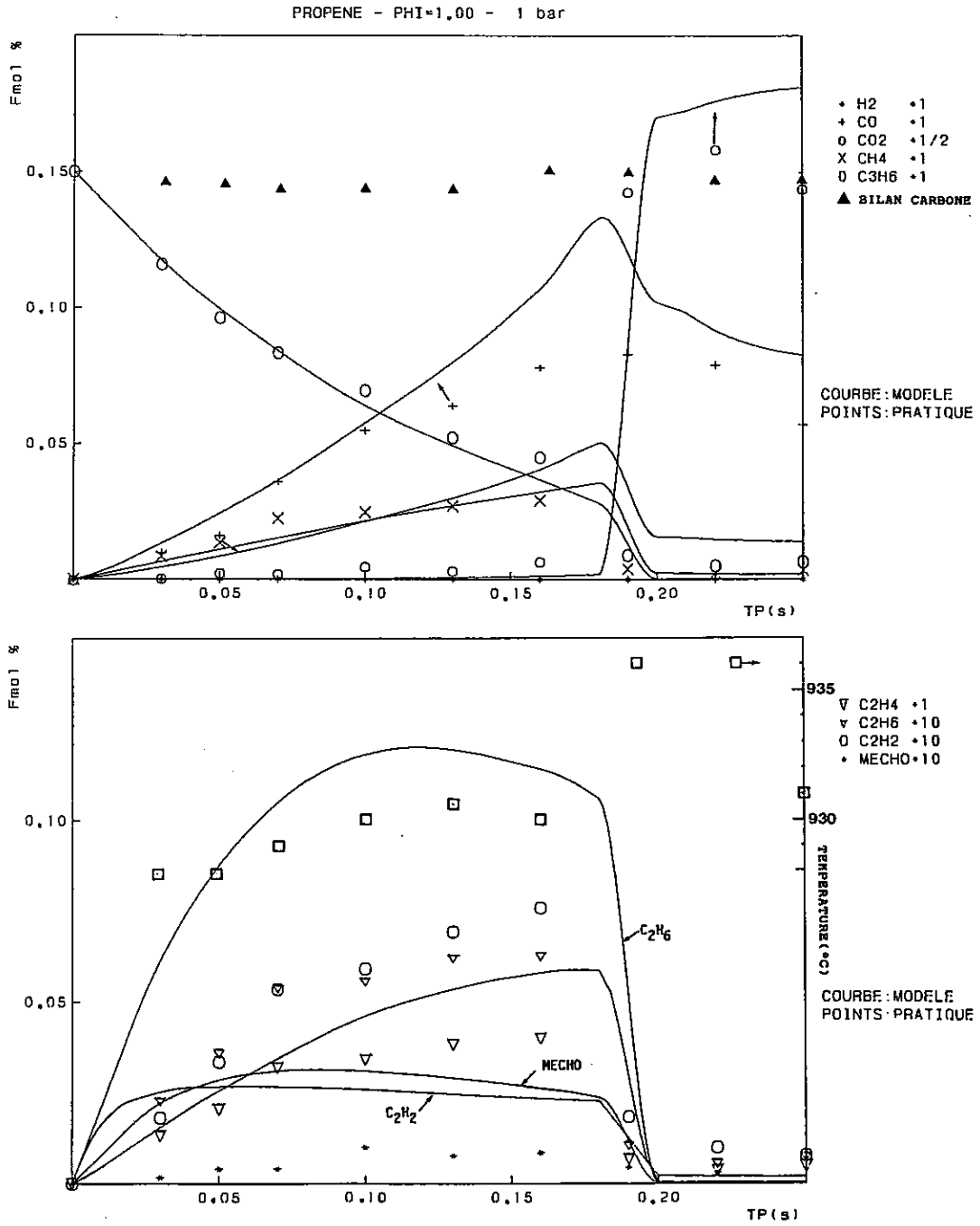
<u>Figure M15</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



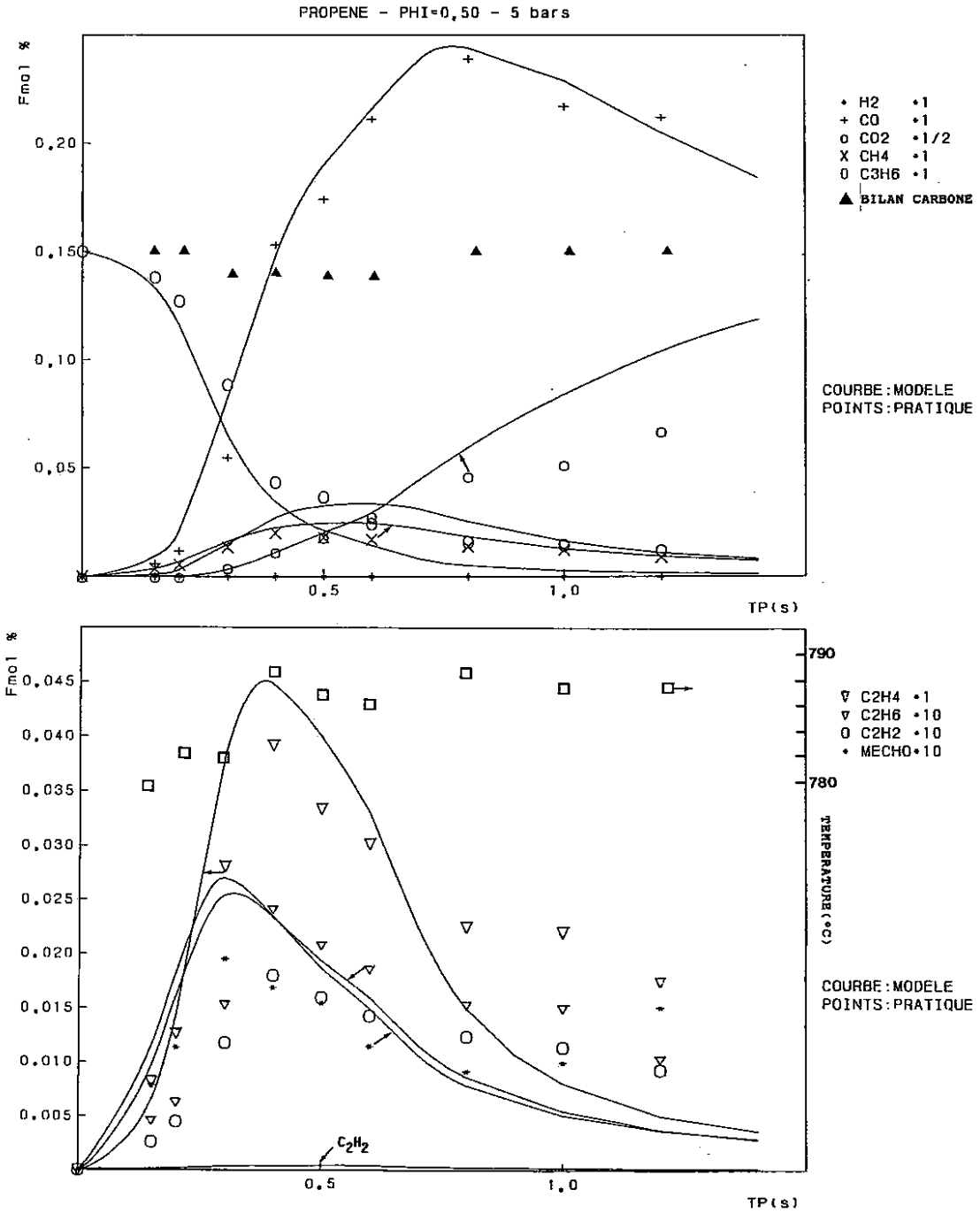
<u>Figure M16</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



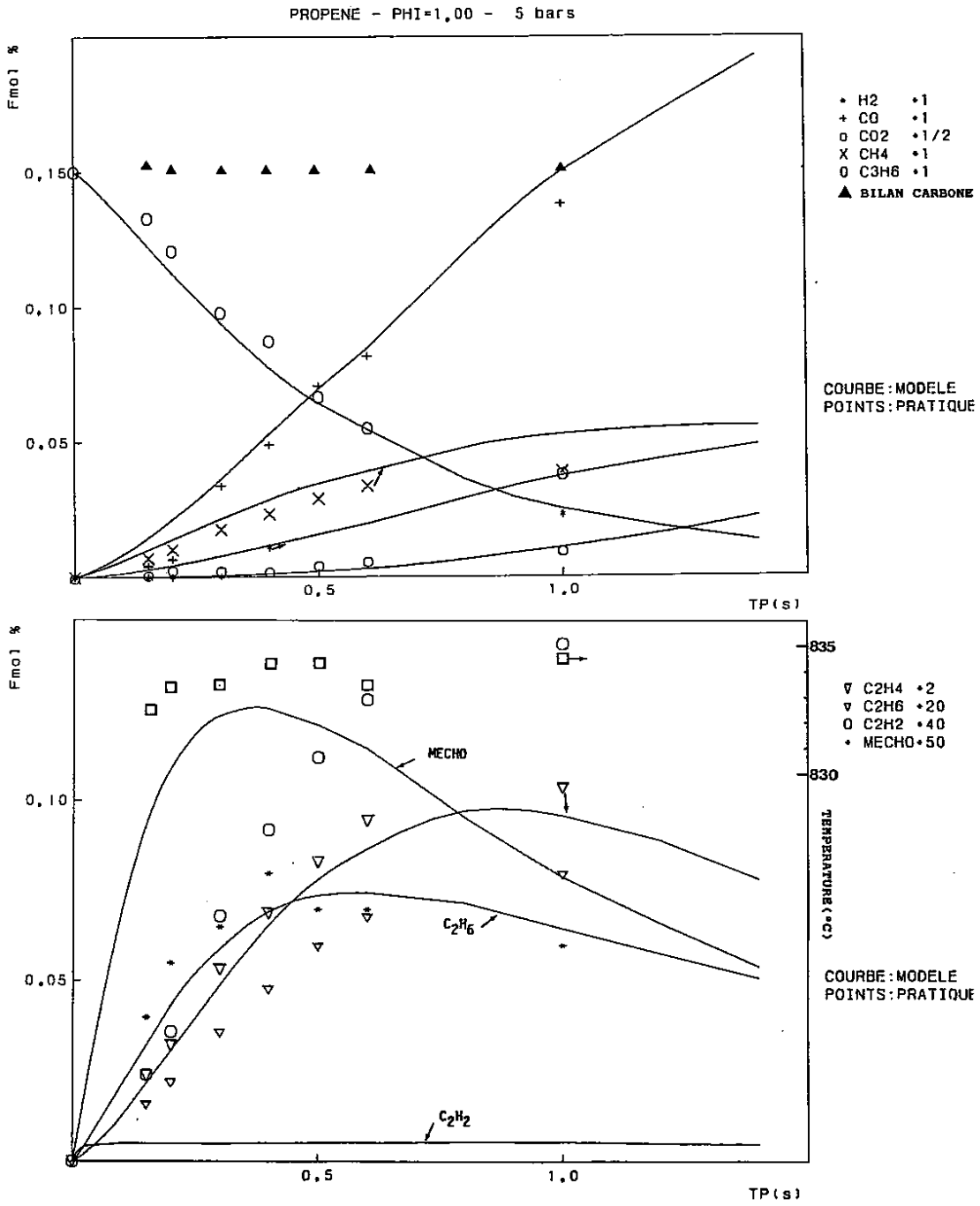
<u>Figure M17</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



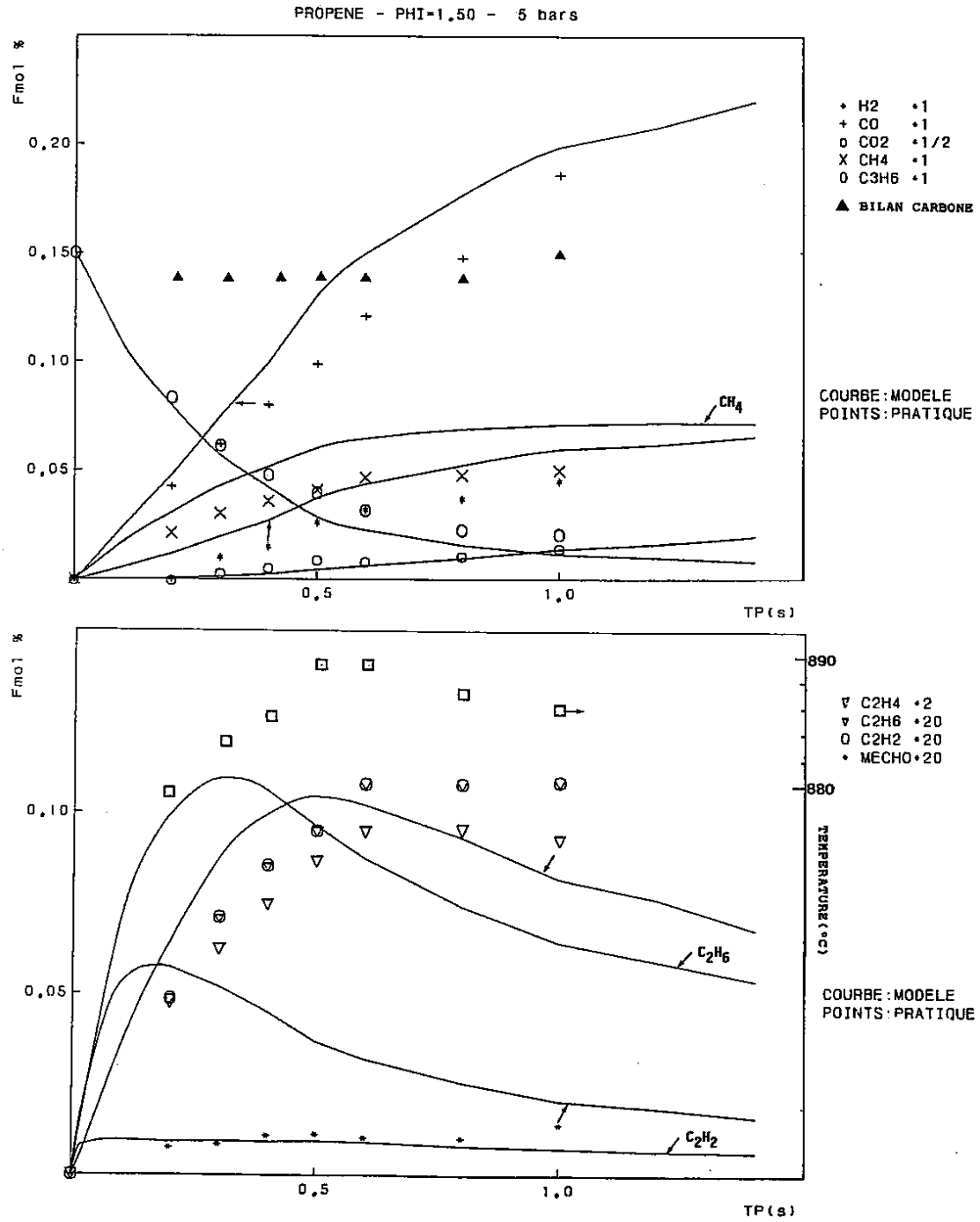
<u>Figure M18</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



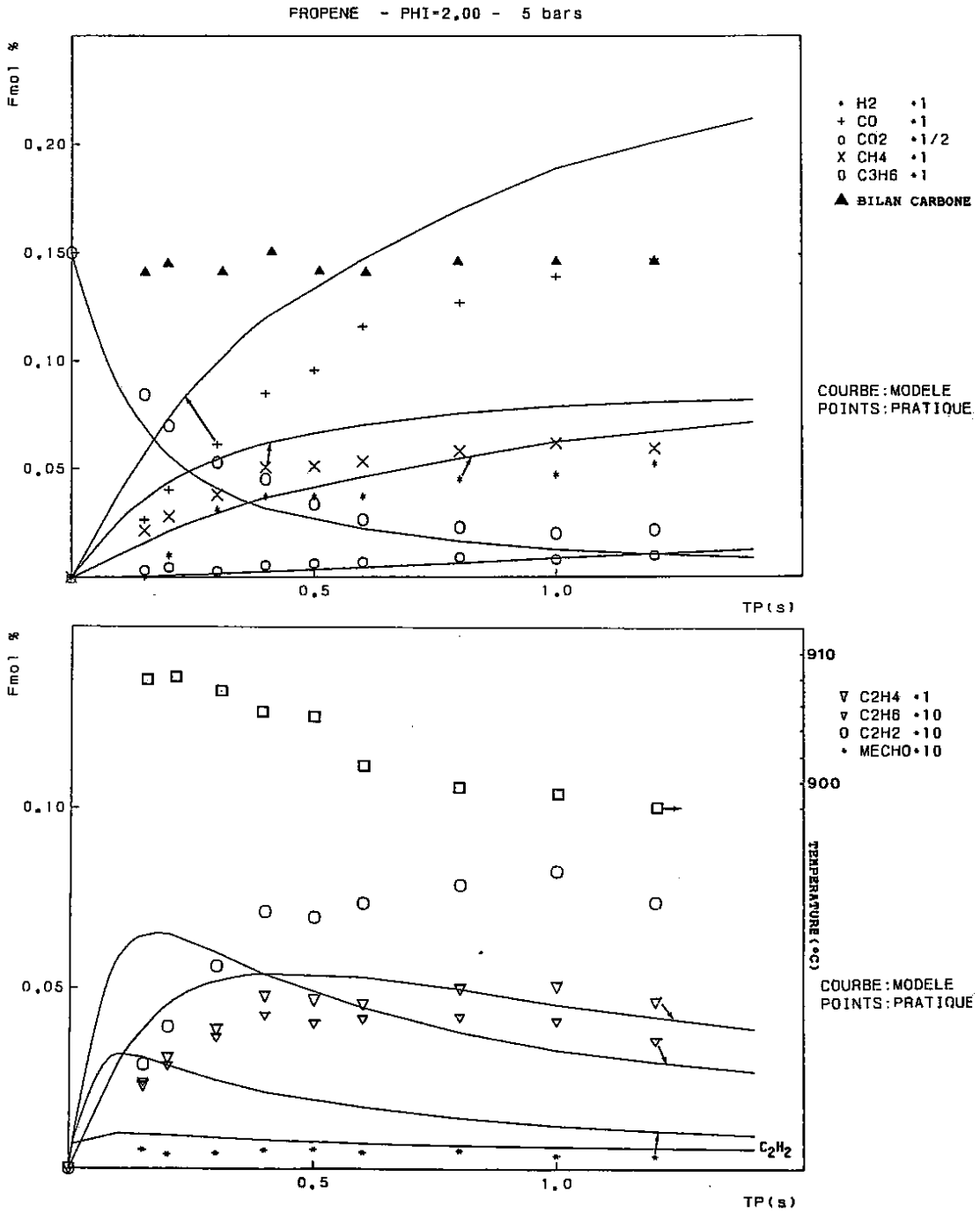
<u>Figure M19</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M20</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M21</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



2.3.2 Résultats obtenus à 8 bars

La discussion qui suit fait référence aux figures numérotées de **M22** à **M26**.

2.3.2.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique

L'examen des profils de concentration théoriques et expérimentaux révèle un certain désaccord qui évolue avec la richesse des mélanges. Ainsi, le modèle prévoit une réactivité trop grande pour le mélange le plus pauvre et cette tendance diminue jusqu'à la stoechiométrie, où les profils calculés accusent un retard par rapport à l'expérience.

Les profils théoriques sont très sensibles aux réactions du propène avec les radicaux hydroxyle et particulièrement à l'étape

(199) $$C_3H_6 + OH = C_2H_5 + CH_2O$$

mais aussi à la réaction des radicaux allyle avec l'oxygène moléculaire:

(219) $$AC_3H_5 + O_2 + O_2 - CO + OH + CH_2O + CH_2O$$

La tentative de modifications des paramètres cinétiques utilisés pour ces étapes, afin d'améliorer la simulation des mélanges considérés ici entrainent des effets indésirables dans les prévisions du modèle, quant à l'oxydation du propane. Le meilleur compromis obtenu est celui présenté dans le présent mémoire.

On notera que le modèle reproduit correctement les profils de concentration obtenus expérimentalement pour le dioxyde de carbone, le méthane et l'éthylène.

Le modèle surestime encore la concentration en éthane, comme nous avons pu le voir précédemment ; tandis que les profils théoriques d'acétylène sont bien inférieurs à ceux mesurés expérimentalement.

Enfin, la prévision de la concentration en acétaldéhyde est meilleure que celle obtenue à plus basse pression.

2.3.2.2 Les mélanges riches

C'est pour les mélanges riches que l'on observe le meilleur accord entre la simulation et l'expérience. En effet, mis à part les profils calculés pour la concentration en acétylène qui sont toujours trop faibles, le modèle rend bien compte de l'évolution réactionnelle.

Ce meilleur accord est probablement dû à une importance moindre des réactions entre les radicaux hydrocarbonés issus du propène et des espèces oxygénées, pour lesquelles de nombreuses incertitudes subsistent. A ceci s'ajoute l'effet d'une importance accrue des étapes à caractère pyrolytique, dont la cinétique est en général assez bien connue.

C'est ainsi que les études de sensibilité révèlent l'importance des paramètres cinétiques utilisés pour les réactions suivantes :

(192) $$C_3H_6 = C_2H_3 + CH_3$$

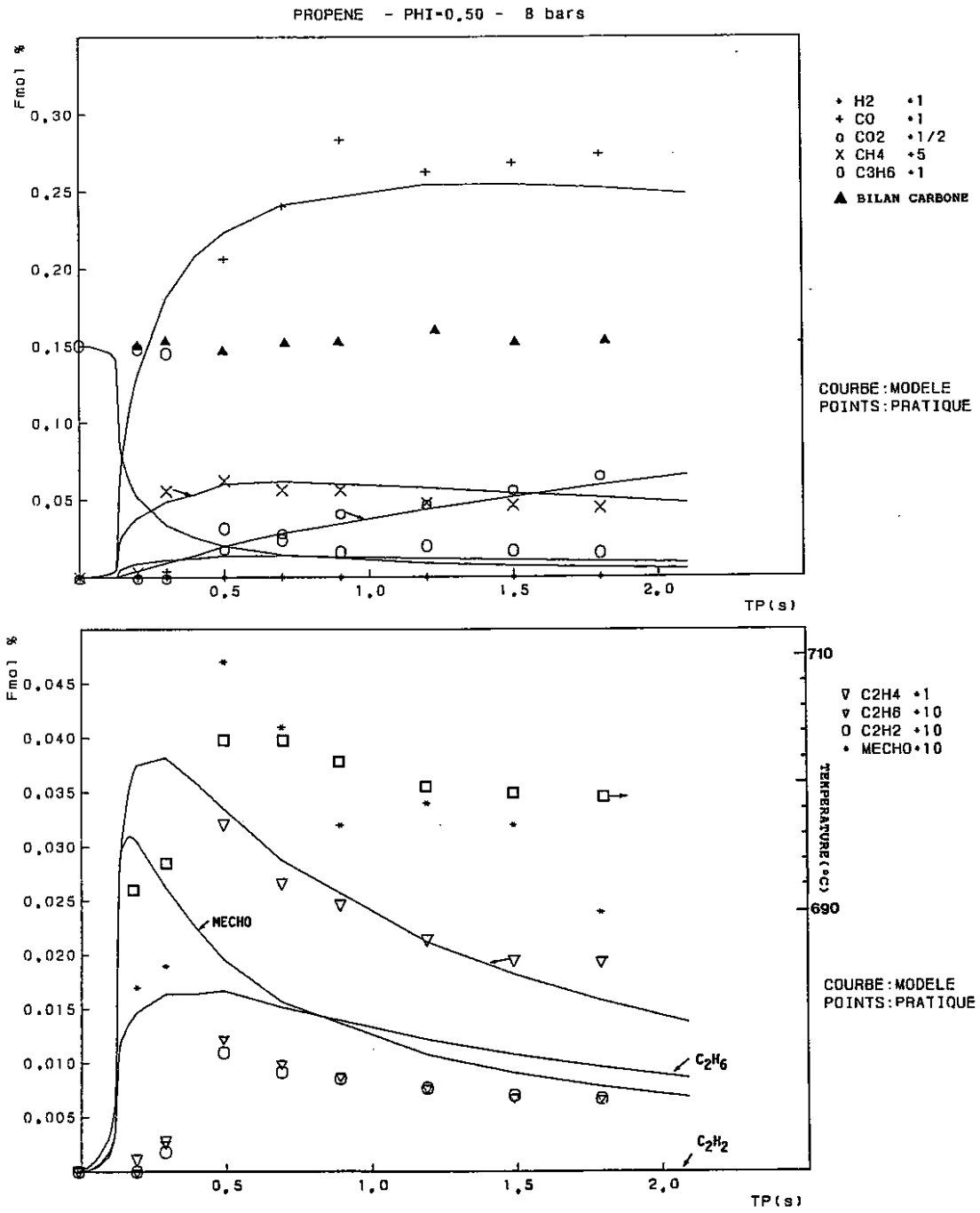
(209) $$C_3H_6 + CH_3 = AC_3H_5 + CH_4$$

(218) $$AC_3H_5 + CH_3 = AC_3H_4 + CH_4$$

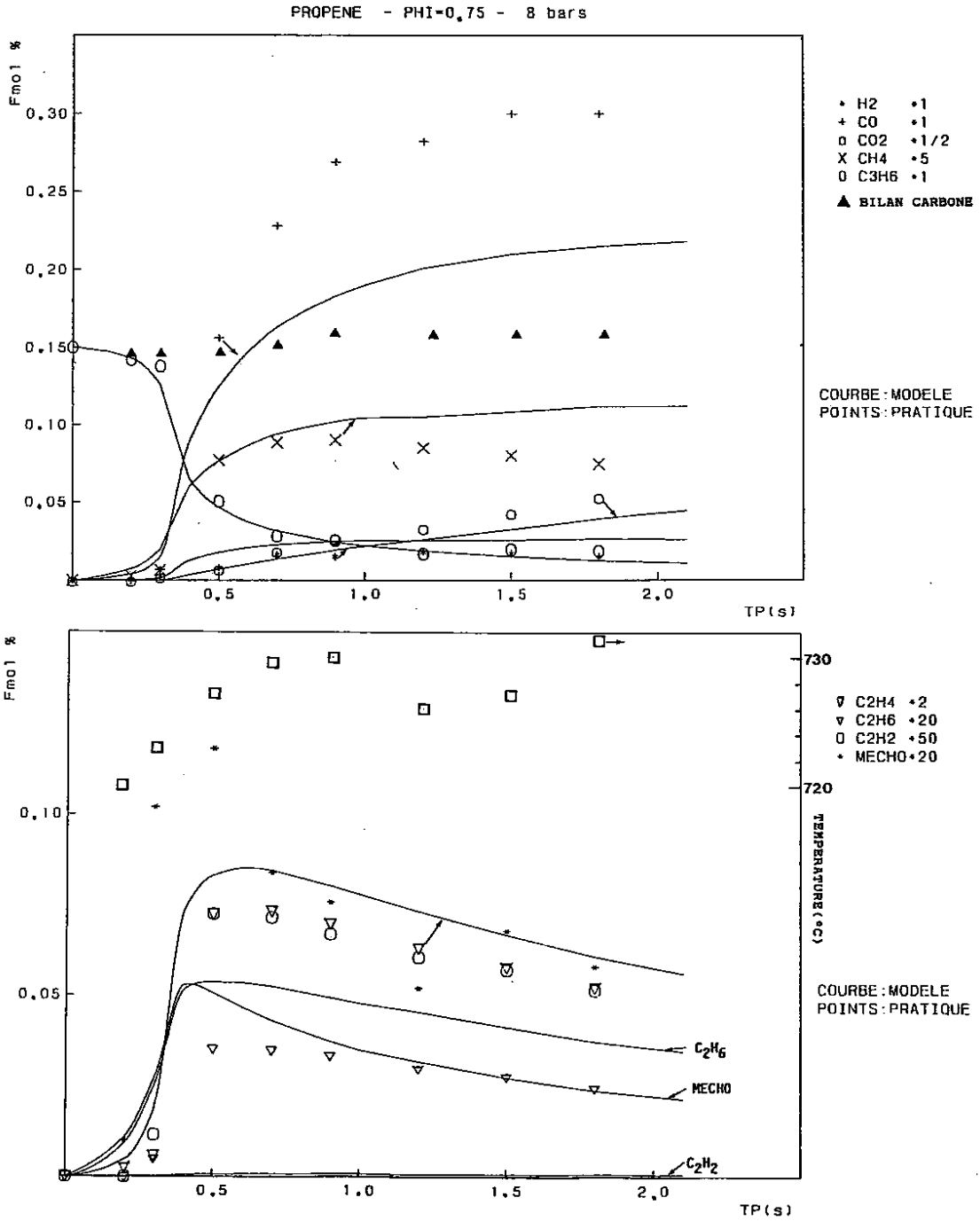
qui sont des réactions de pyrolyse.

Nous allons présenter les résultats obtenus dans le cas du propane.

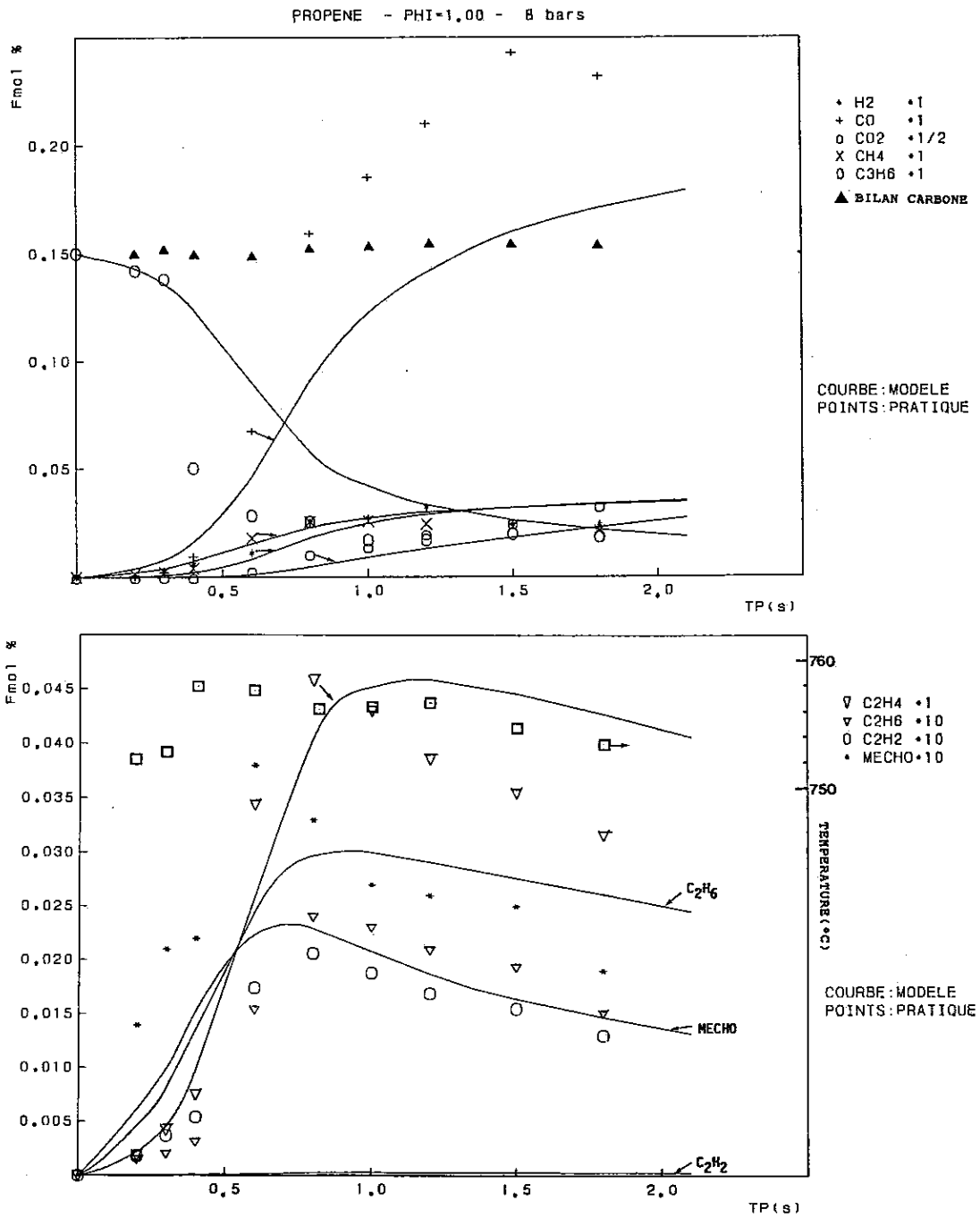
<u>Figure M22</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



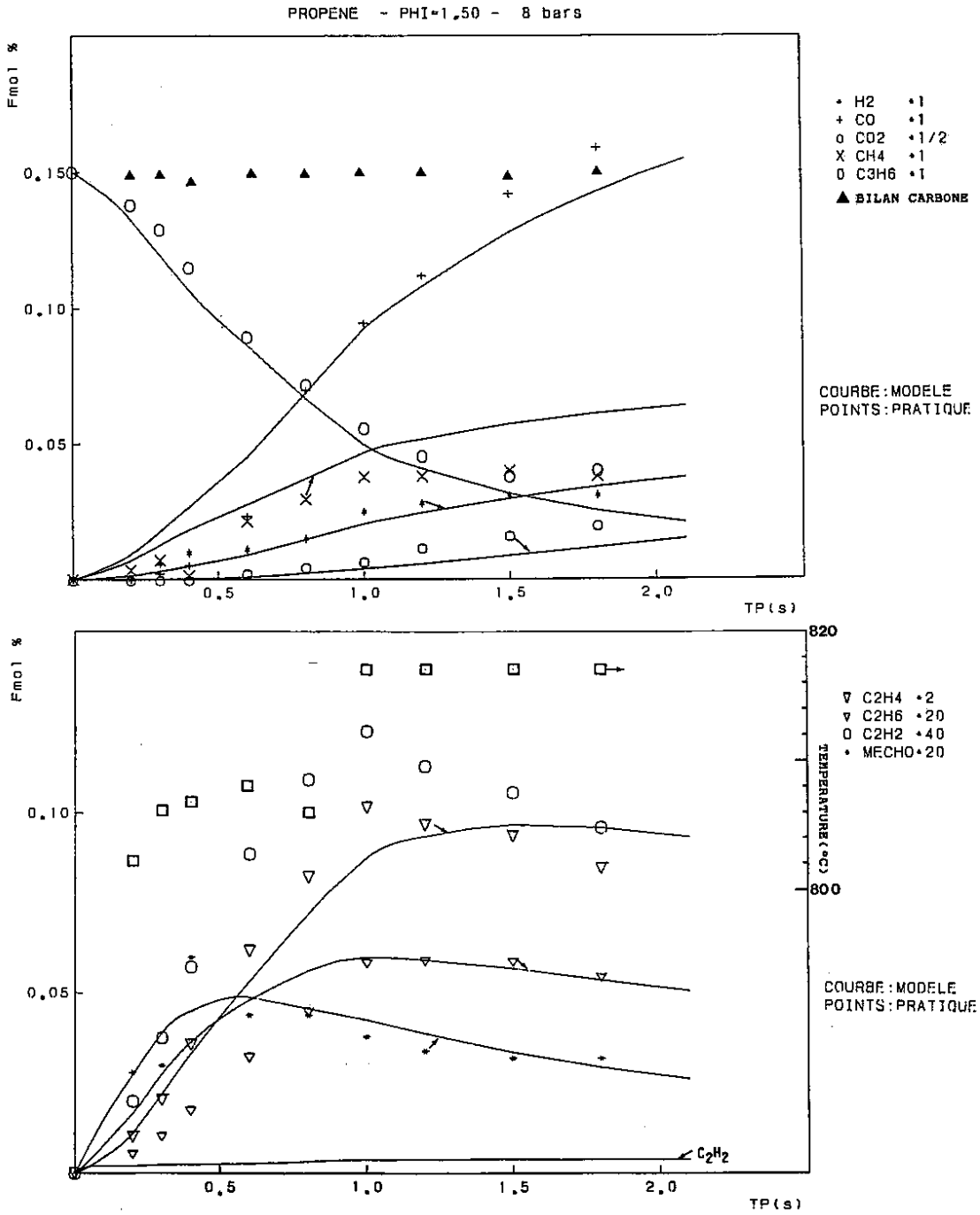
<u>Figure M23</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



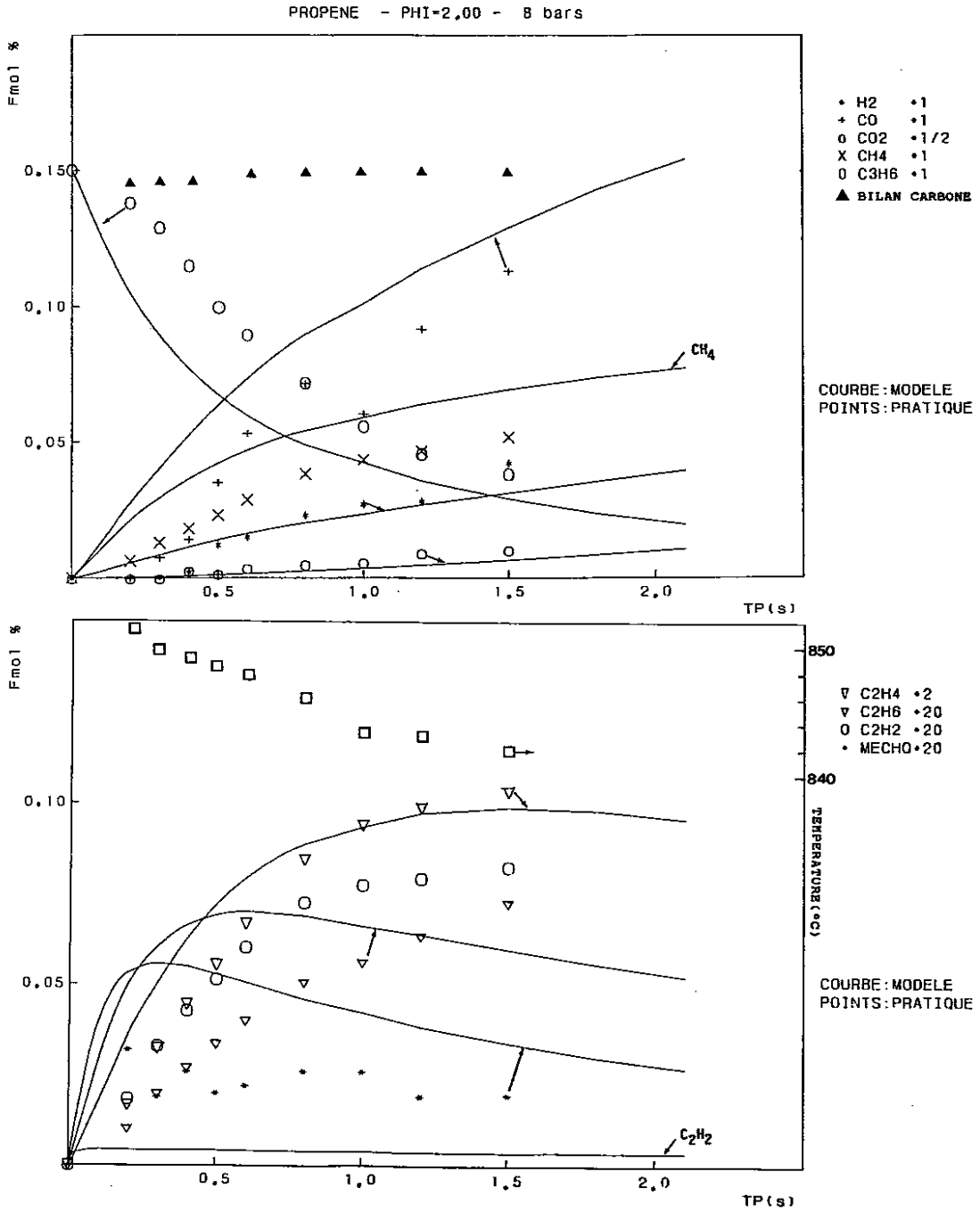
<u>Figure M24</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M25</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M26</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



2.4 Confrontation des prévisions du modèle avec nos résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation du propane

2.4.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique et à 5 bars

La discussion qui suit fait référence aux figures numérotées de **M27** à **M33**.

2.4.1.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique

Globalement, le modèle rend bien compte des profils de concentration observés dans l'expérience.

Le modèle surestime la réactivité des mélanges pauvres étudiés à pression atmosphérique, tandis que pour ceux étudiés à 5 bars, les courbes calculées accusent un certain retard par rapport à l'expérience.

Voyons maintenant la prévision des profils de concentration pour les principales espèces chimiques.

La simulation des profils de concentration en propène, apparaissant comme étant le principal produit en début de réaction, est correcte à pression atmosphérique, mais légèrement sous-estimée à 5 bars. La même constatation peut être faite en ce qui concerne l'éthane et l'éthylène. Les profils de concentration en méthane sont bien rendus par la simulation, tout comme ceux du dioxyde de carbone.

Les profils calculés pour la concentration en monoxyde de carbone sont en accord avec l'expérience pour le mélange stoechiométrique étudié à 5 bars, mais pour les mélanges pauvres, la prévision est moins bonne.

Les profils calculés pour la concentration en acétaldéhyde sont invariablement inférieurs à ceux observés expérimentalement.

Une fois encore, on soulignera l'importance des réactions des radicaux méthyl 2-vinyle pour la prédiction des concentrations en acétaldéhyde, et principalement des deux étapes qui sont en compétition:

(214) $SC_3H_5 + O_2 = CH_3CHO + HCO$

(215) $SC_3H_5 + O_2 = CH_3 + CO + CH_2O$

Comme précédemment, le présent mécanisme ne permet pas de rendre compte de manière correcte des profils de concentration en acétylène qui sont invariablement sous-estimés.

Enfin, on notera que parmi les réactions présentant un coefficient de sensibilité non-négligeable, on observe une variation significative de ces coefficients en fonction de la pression. Ainsi, les prévisions du modèle sont moins sensibles aux constantes des étapes suivantes lorsque la pression augmente :

(162) $C_3H_8 = C_2H_5 + CH_3$

(169) $C_3H_8 + H = n\text{-}C_3H_7 + H_2$

(170) $C_3H_8 + H = i\text{-}C_3H_7 + H_2$

Contrairement à ce qui avait été observé pour le propène et l'éthylène, les réactions des radicaux hydroxyle avec le propane ne présentent des coefficients de sensibilité très élevés.

Les étapes suivantes :

(165) $C_3H_8 + OH = n\text{-}C_3H_7 + H_2O$

(166) $C_3H_8 + OH = i\text{-}C_3H_7 + H_2O$

voient leurs coefficients de sensibilité diminuer quand la richesse du

mélange augmente ; c'est également le cas pour les réactions du propène avec les radicaux hydroxyle :

(197) $C_3H_6 + OH = AC_3H_5 + H_2O$

(199) $C_3H_6 + OH = C_2H_5 + CH_2O$

Enfin, on notera que la prévision des concentrations de propène est particulièrement sensible à la vitesse de la réaction (166) formant le radical isopropyle. Ceci s'explique par le fait que le radical isopropyle est plus particulièrement impliqué dans la formation du propène, comme nous l'avons exposé au paragraphe 2.1.2.9 .

2.4.1.2 Les mélanges riches

Le présent modèle prévoit une réactivité des mélanges riches légèrement supérieure à celle observée expérimentalement. On notera que cette tendance augmente avec la richesse du mélange.

La prévision des profils de concentration pour le propène sont en bon accord avec nos déterminations expérimentales. Un bon accord entre les prévisions de la simulation et les résultats expérimentaux est aussi observé pour les profils de concentration en éthylène et en méthane.

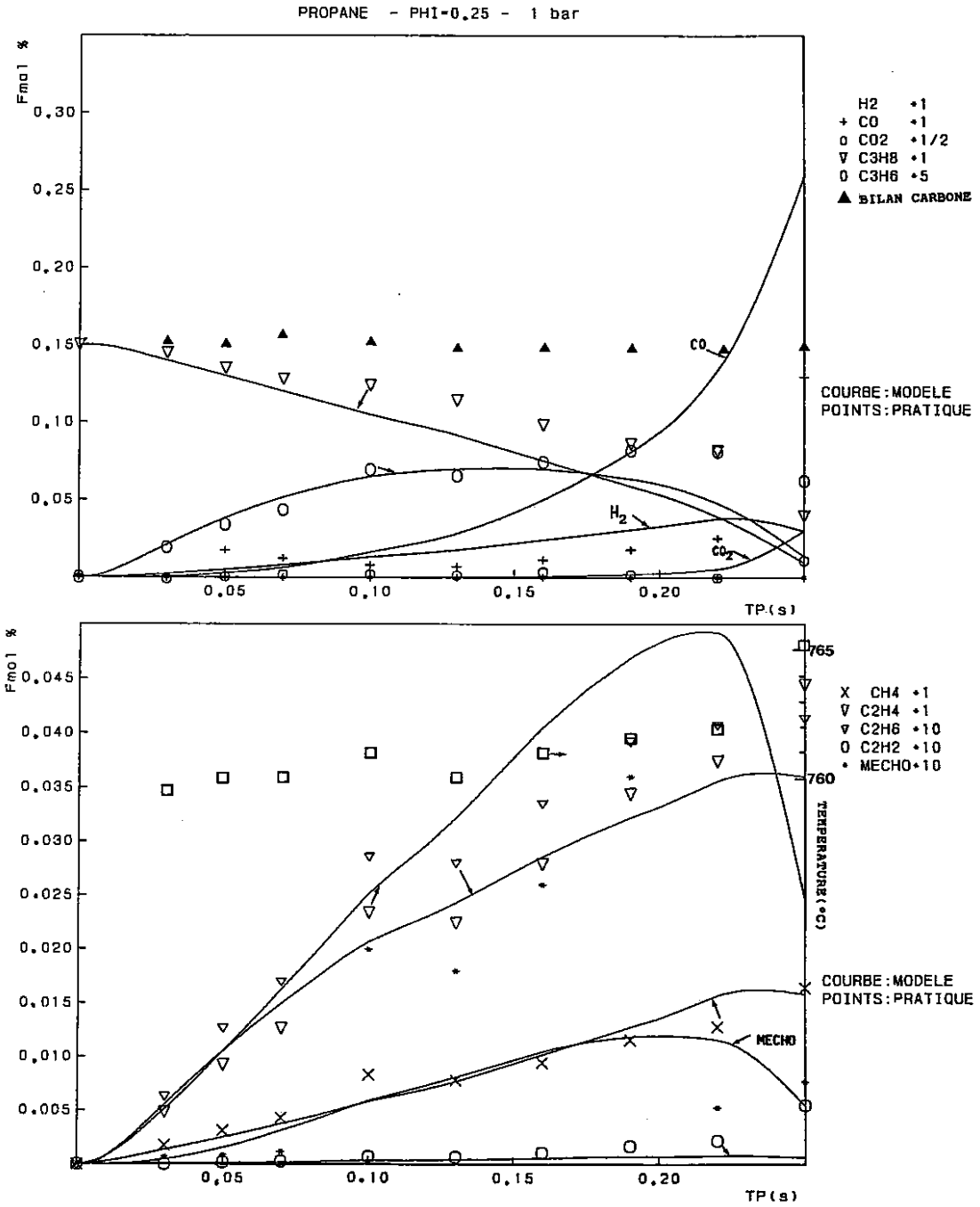
Comme nous l'avons exposé au paragraphe 2.4.1.1, les prévisions de la simulation sont plus sensibles aux étapes faisant intervenir l'atome d'hydrogène, lorsque la richesse du mélange augmente. Ceci est illustré dans le cas de l'éthane dont les profils de concentration calculés, meilleurs à pression atmosphérique qu'à 5 bars, sont très sensibles à la réaction mettant en jeu l'hydrogène atomique :

(94) $C_2H_6 + H = C_2H_5 + H_2$

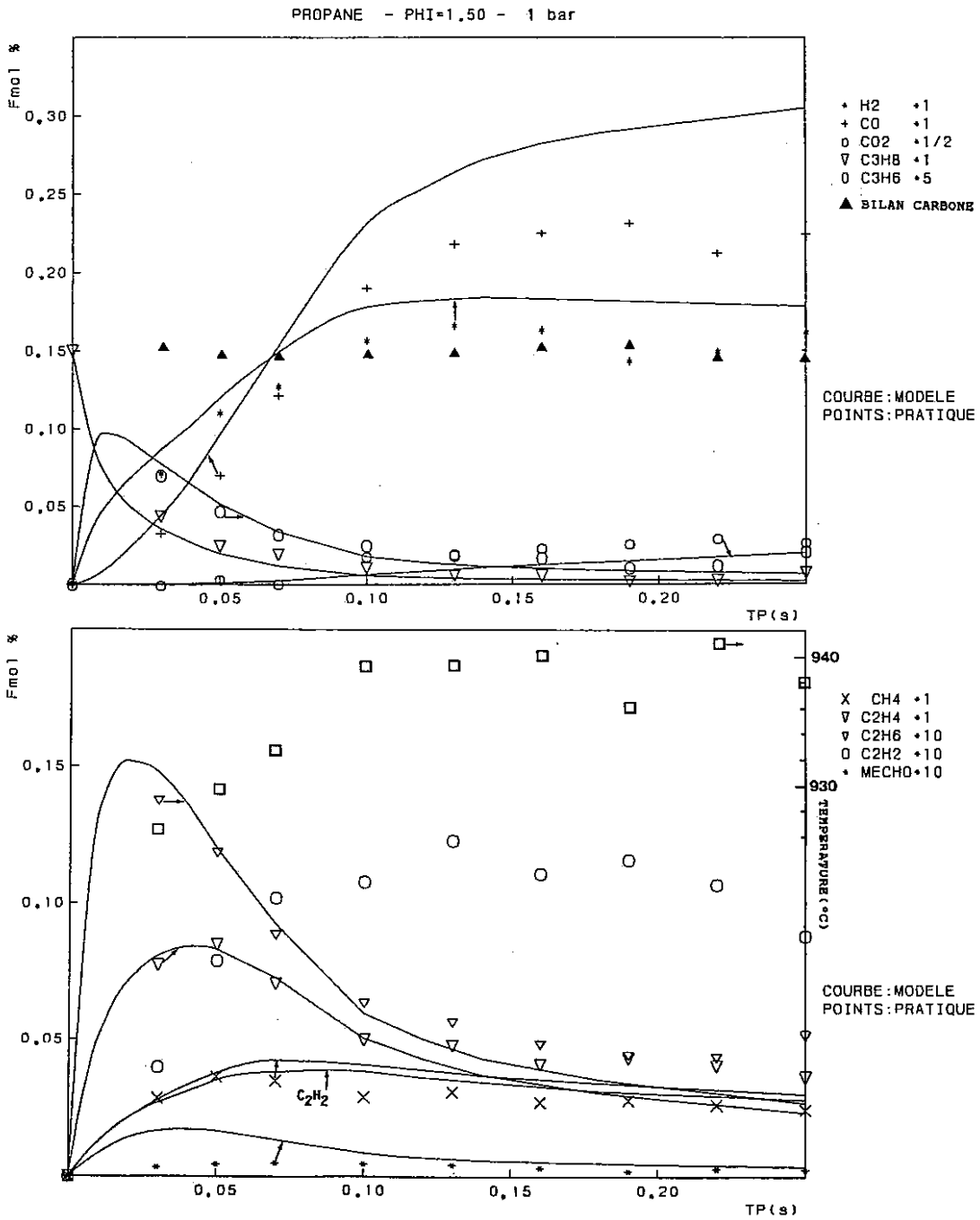
dont l'influence diminue avec la pression.

Enfin, on observe encore un léger désaccord entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux, dans le cas de l'acétaldéhyde et, invariablement dans le cas de l'acétylène, pour lequel le modèle sous-estime la concentration.

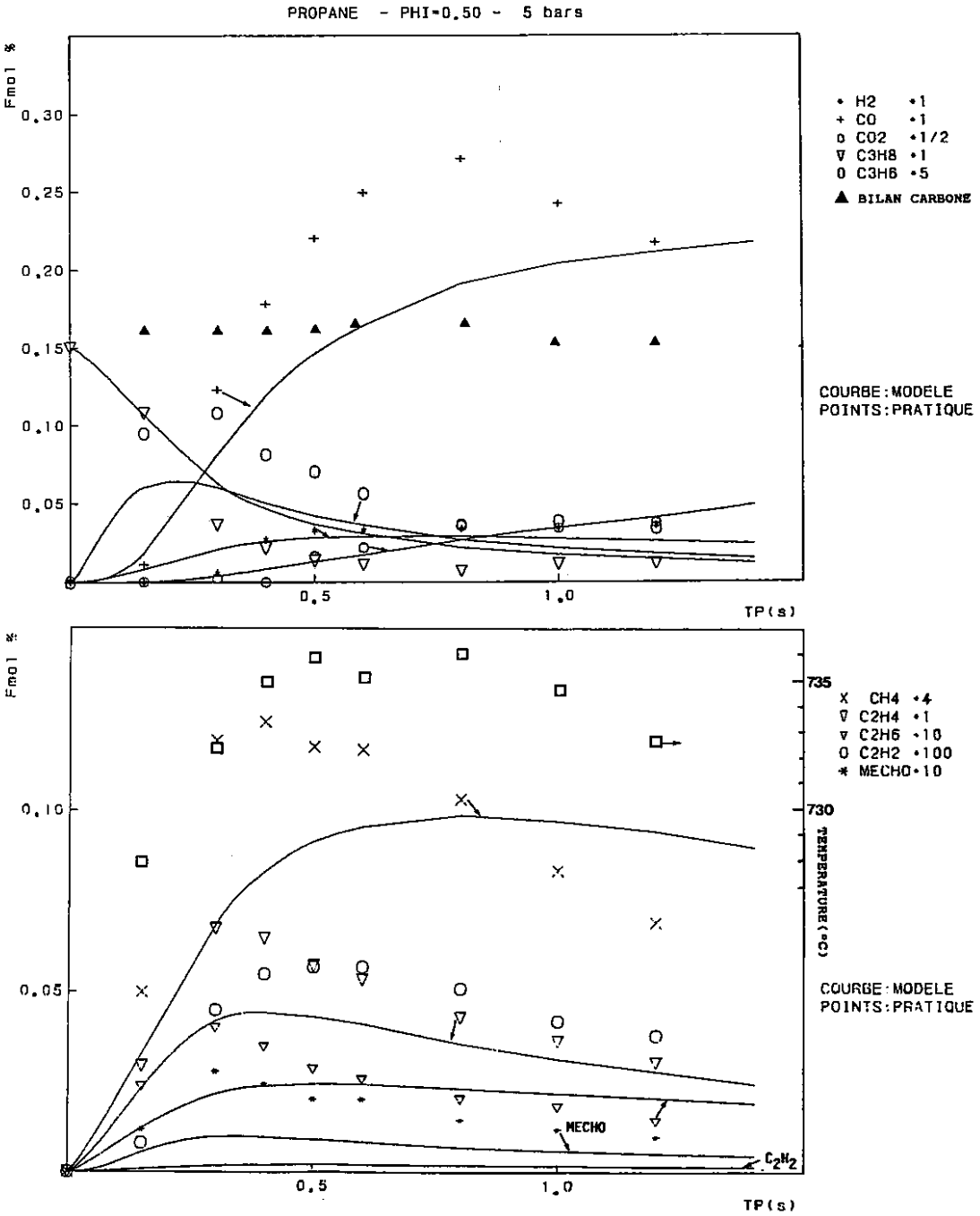
<u>Figure M27</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



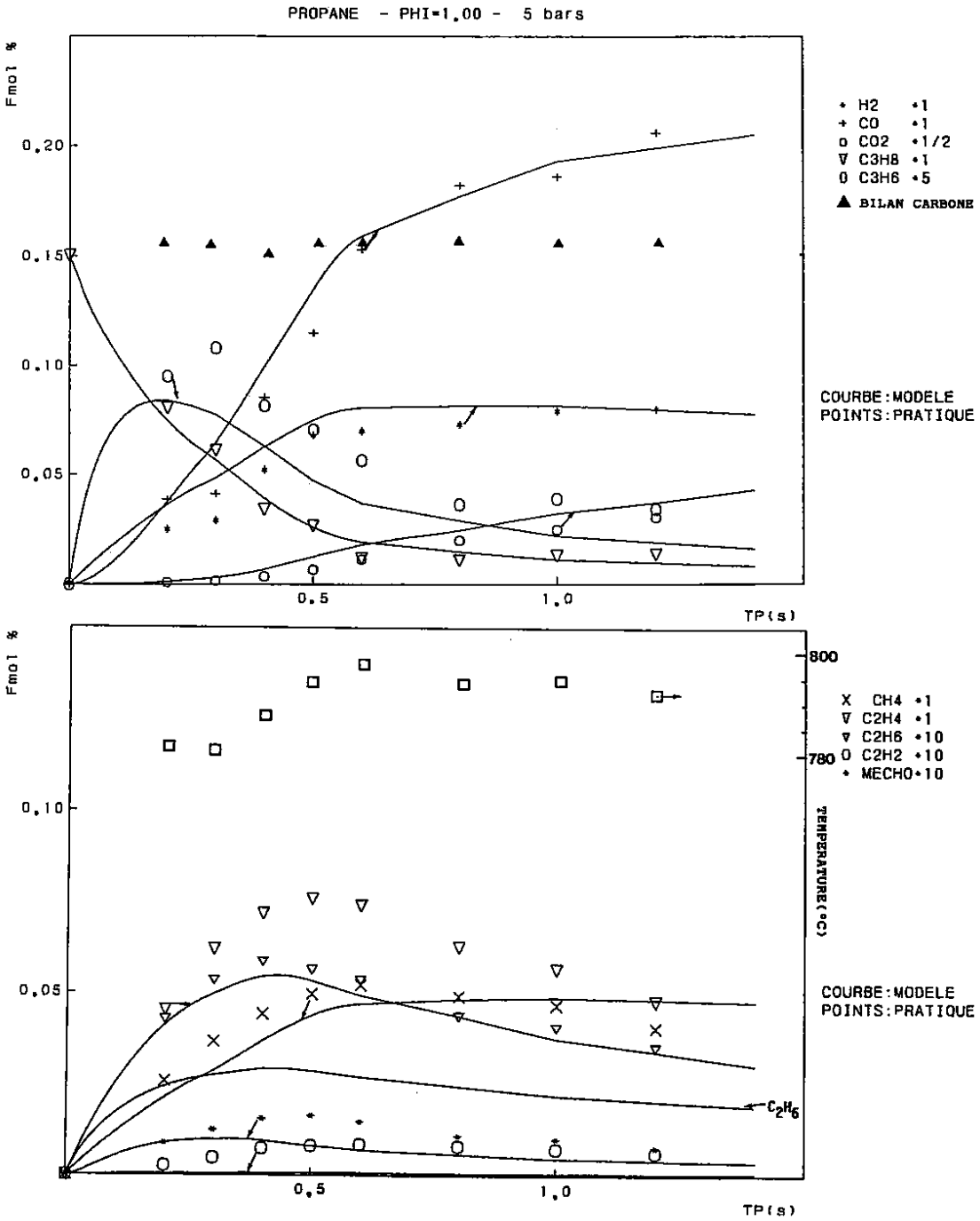
<u>Figure M28</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



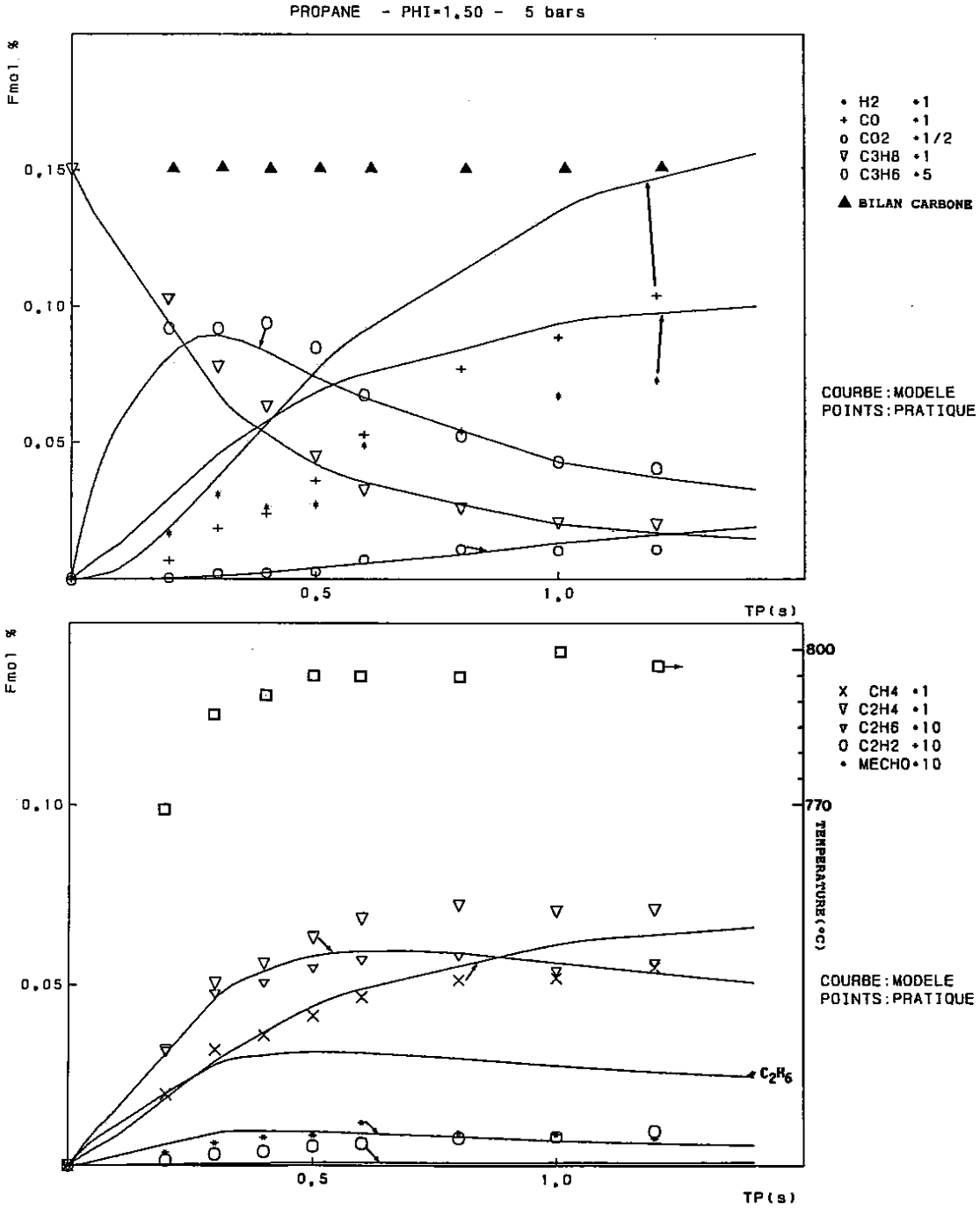
<u>Figure M29</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



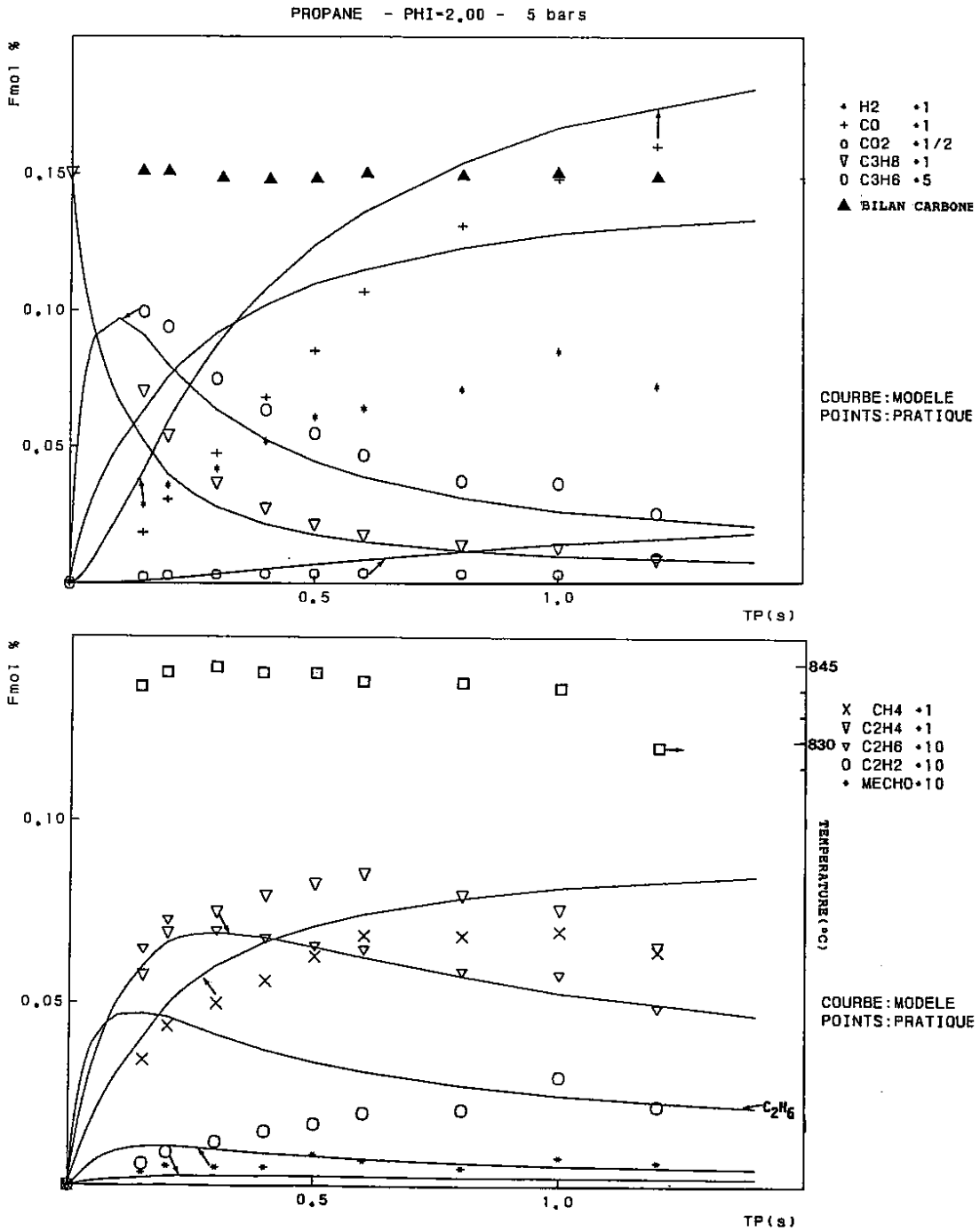
<u>Figure M30</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



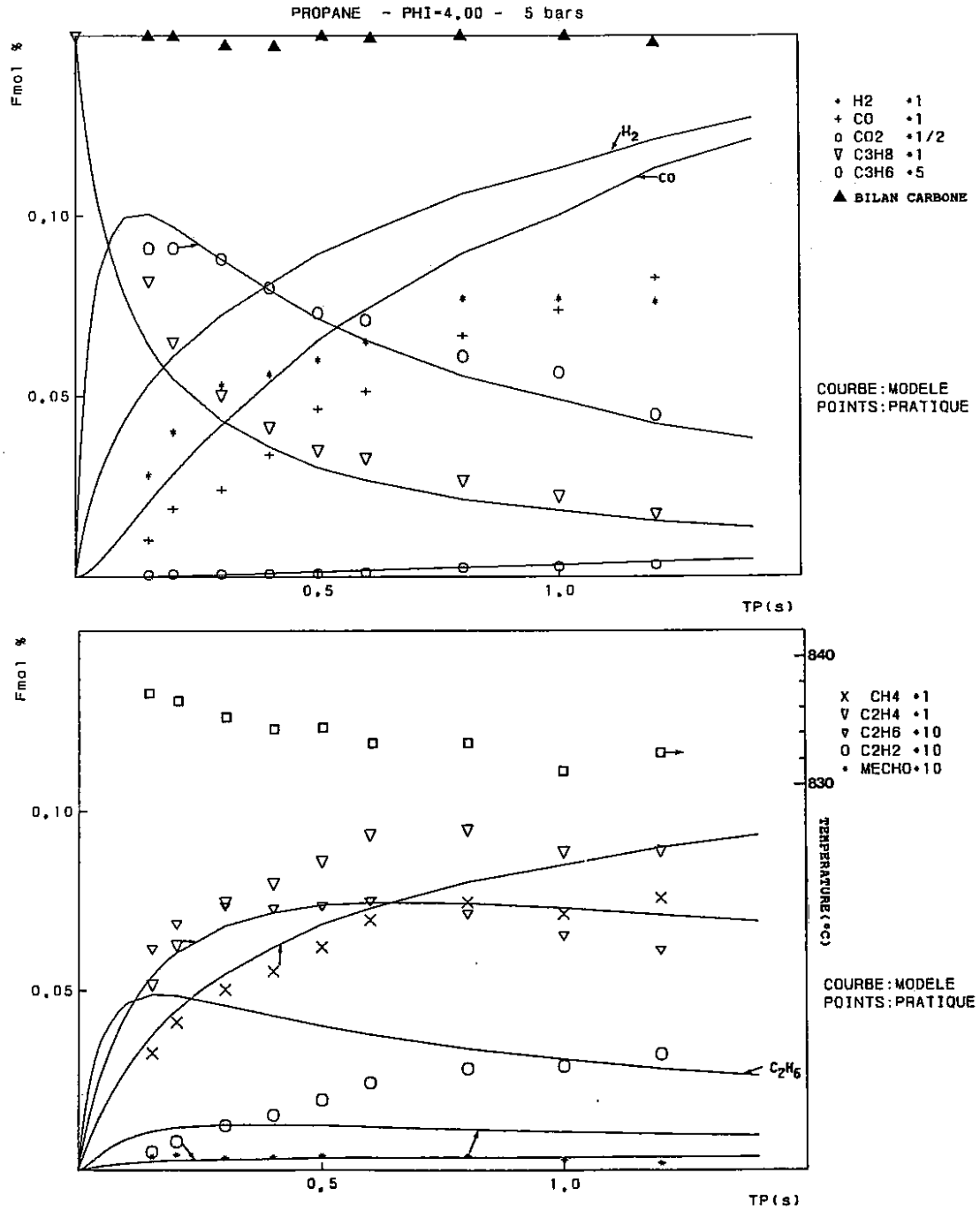
<u>Figure M31</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M32</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M33</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



2.4.2 Résultats obtenus à 10 bars

La discussion qui suit fait référence aux figures numérotées de **M34** à **M35**.

2.4.2.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique

Le modèle rend globalement compte de nos résultats expérimentaux.

Comme pour les mélanges présentés au paragraphe 2.4.1.1, on constate que le modèle sous-estime la concentration en propène. La prévision des profils de concentration pour cette espèce est particulièrement sensible aux constantes de vitesse utilisées pour les étapes suivantes :

(166) $C_3H_8 + OH = i\text{-}C_3H_7 + H_2O$

(199) $C_3H_6 + OH = C_2H_5 + CH_2O$

En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la réaction (166) est importante pour la prévision des concentrations en propène puisqu'elle forme des radicaux isopropyle qui, comme nous l'avons déjà signalé, sont la principale source de formation du propène. Quant à l'influence de la réaction (199), elle est évidente si l'on se réfère à ce qui a été dit au paragraphe 2.3.2.1 .

On notera enfin que le modèle sous-estime aussi les concentrations en éthylène et en acétaldéhyde

La prévision des profils de concentration en méthane et en éthane est en bon accord avec l'expérience ; il en est de même avec le dioxyde de carbone et l'hydrogène. Quant à l'acétylène, le modèle en sous-estime toujours la concentration.

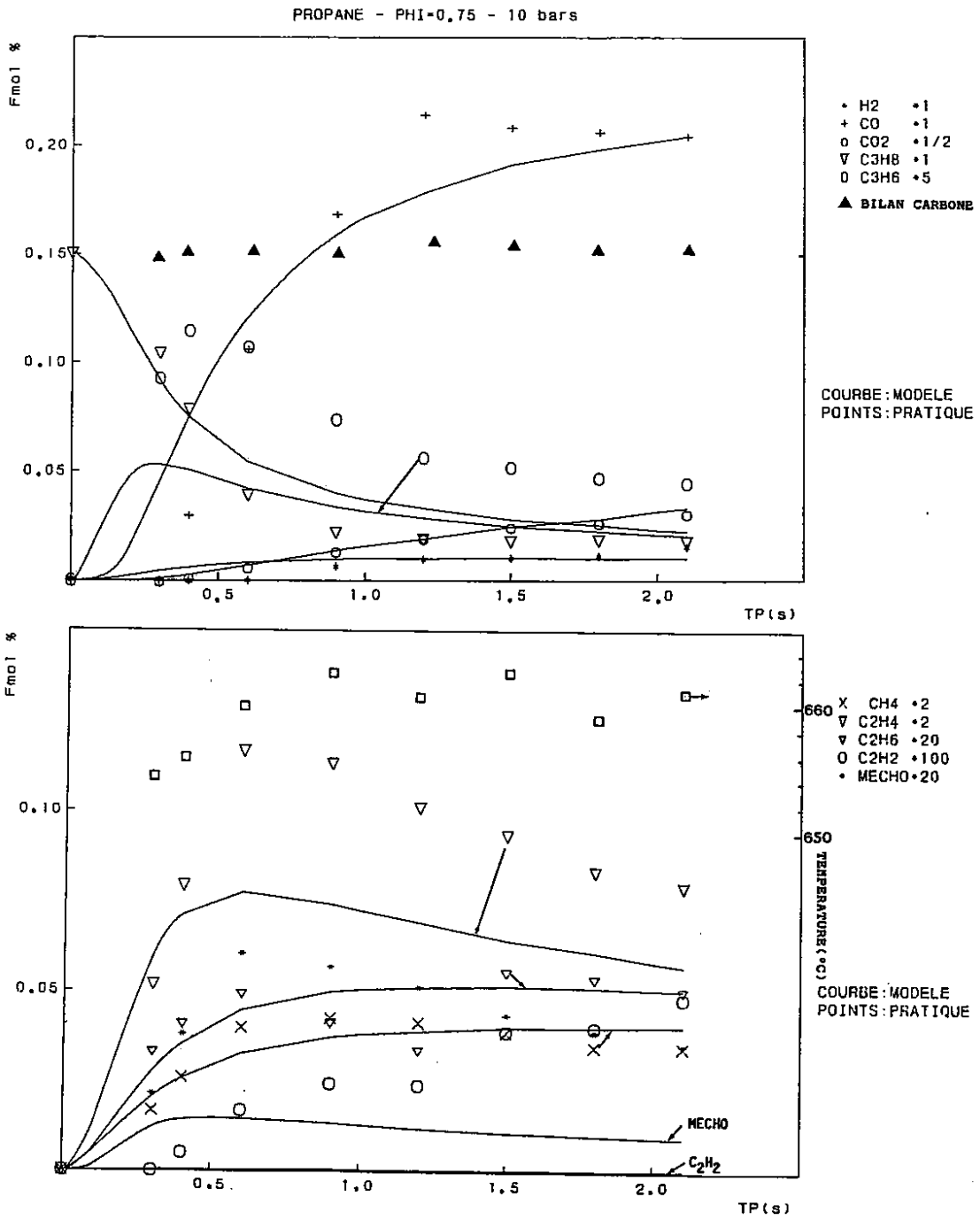
Enfin, on notera que, de manière générale, les profils de concentration sont plus influencés par les étapes

(163) $C_3H_8 + HO_2 = n\text{-}C_3H_7 + H_2O$

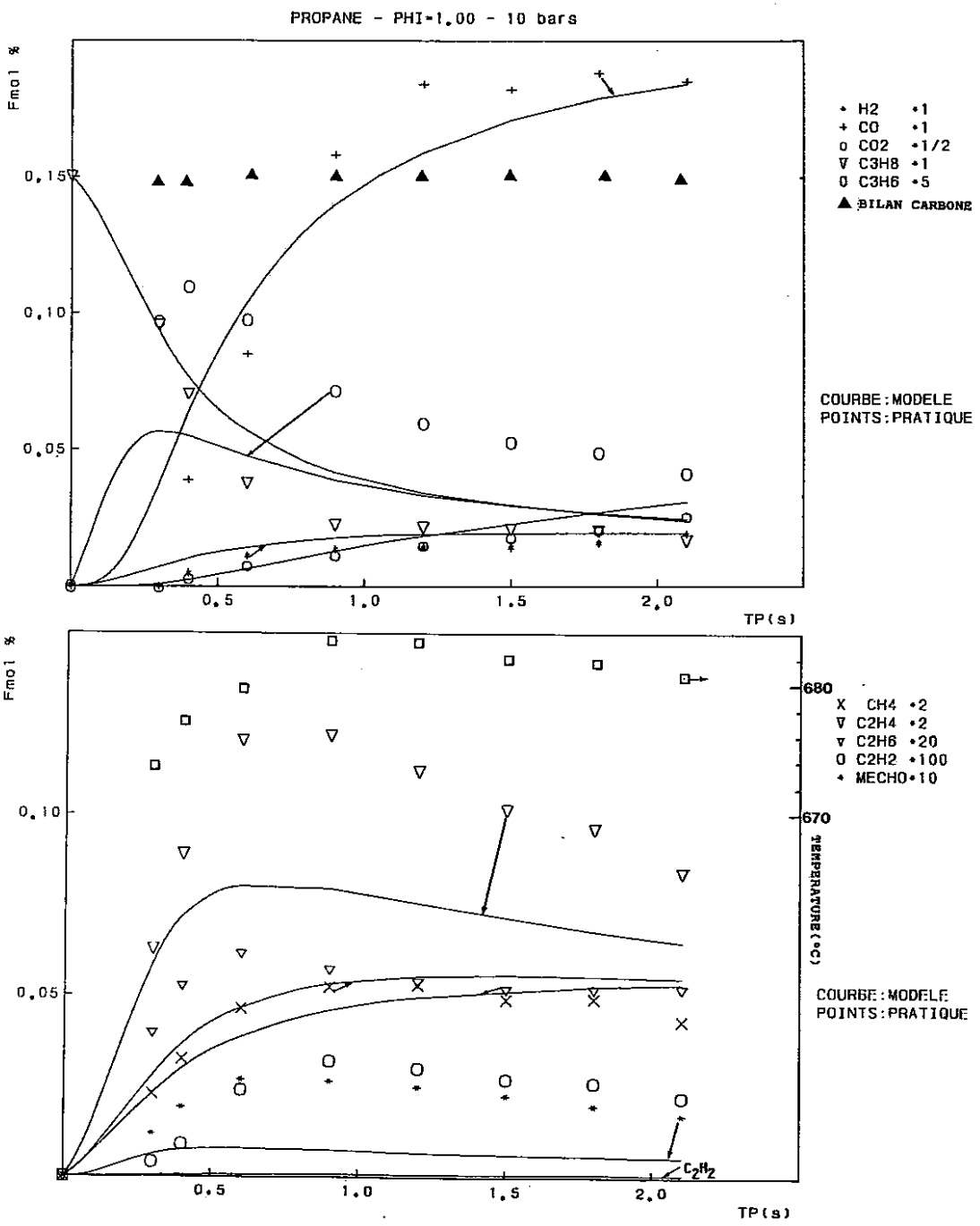
(164) $C_3H_8 + HO_2 = i\text{-}C_3H_7 + H_2O$

qu'à plus basse pression. Ceci est d'ailleurs en accord avec la tendance, généralement admise, selon laquelle les réactions des hydrocarbures avec le radical hydroperoxyle sont "favorisées" par une augmentation de pression [31].

<u>Figure M34</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M35</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



2.4.2.2 Les mélanges riches

La discussion qui suit fait référence aux figures numérotées de **M36** à **M38**.

La modélisation rend globalement compte de nos résultats expérimentaux.

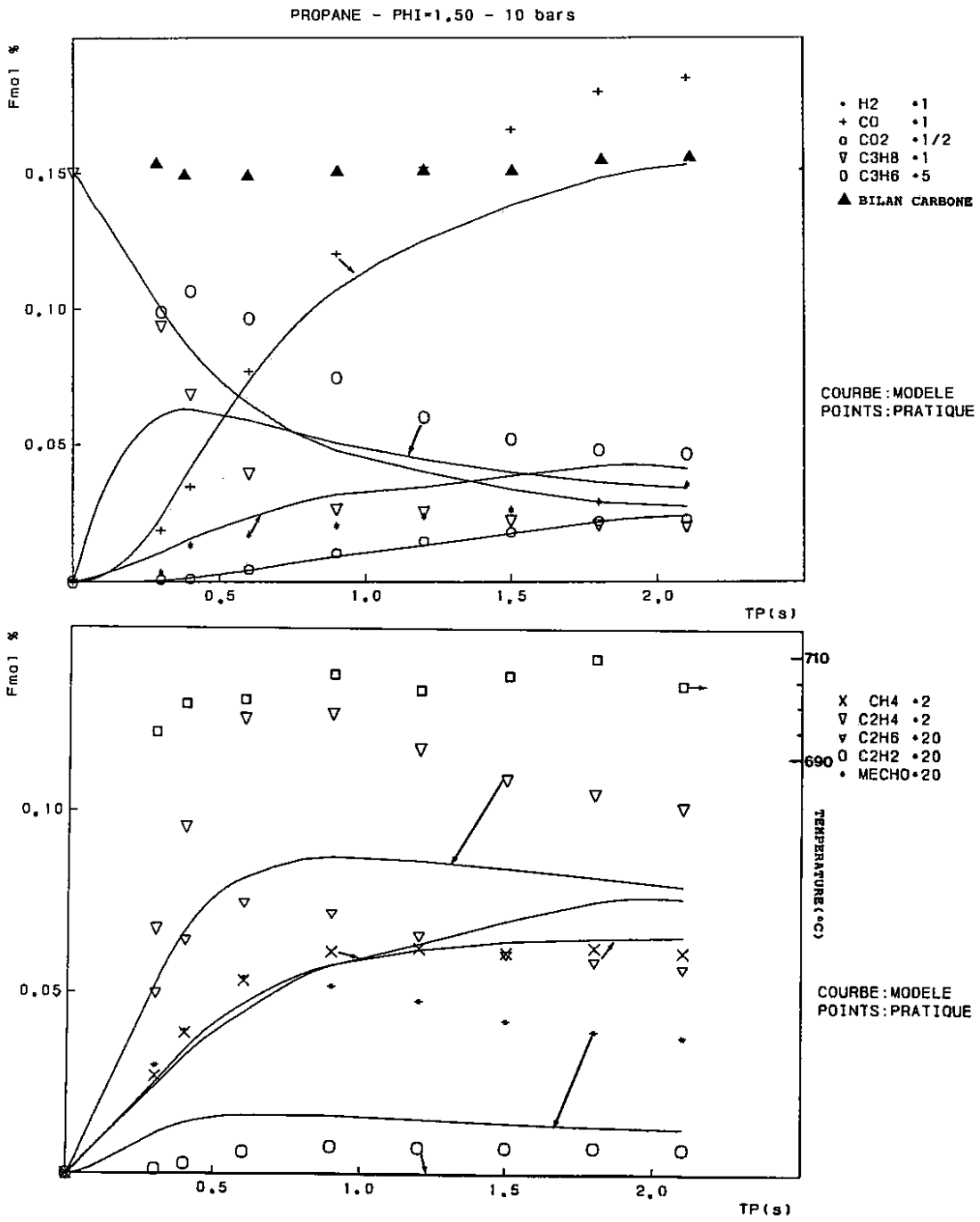
Les études de sensibilité qui ont été menées montrent que les prévisions du modèle sont moins sensibles que précédemment aux réactions du propane avec les radicaux hydroxyle et les radicaux hydroperoxyle dont les concentrations respectives sont plus faibles qu'en mélange pauvre ou stoechiométrique.

La prévision des profils de concentration en hydrogène, en dioxyde de carbone, en méthane et en éthylène est en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

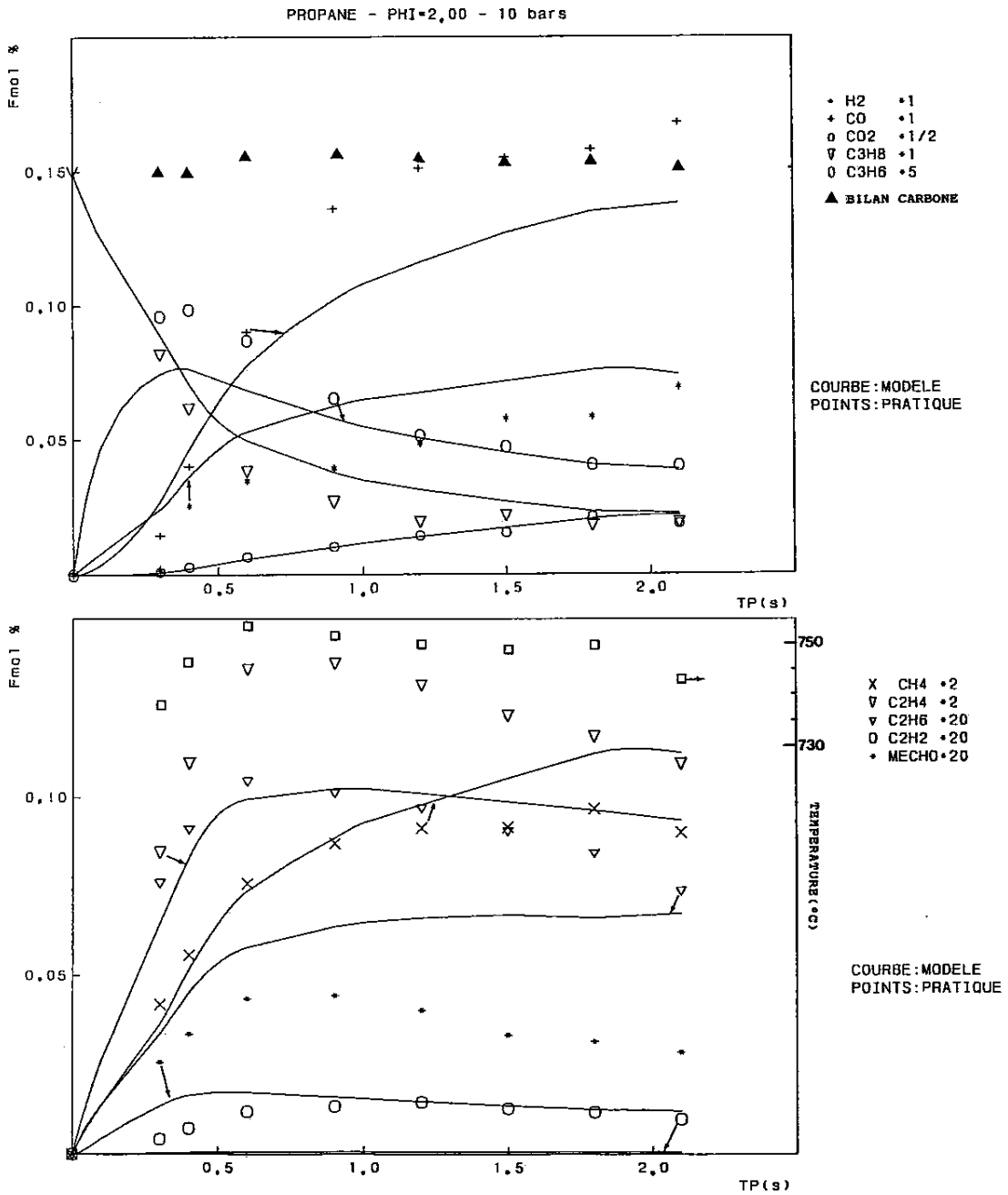
Par contre, le modèle sous-estime la concentration en monoxyde de carbone, en éthane, en acétaldéhyde et, invariablement en acétylène.

On notera enfin que l'écart entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux diminue lorsque la richesse du mélange augmente, ce qui serait probablement à relier au fait que les réactions de type pyrolitique, dont la cinétique est relativement bien connue, jouent un rôle d'autant plus important que la richesse du mélange est élevée.

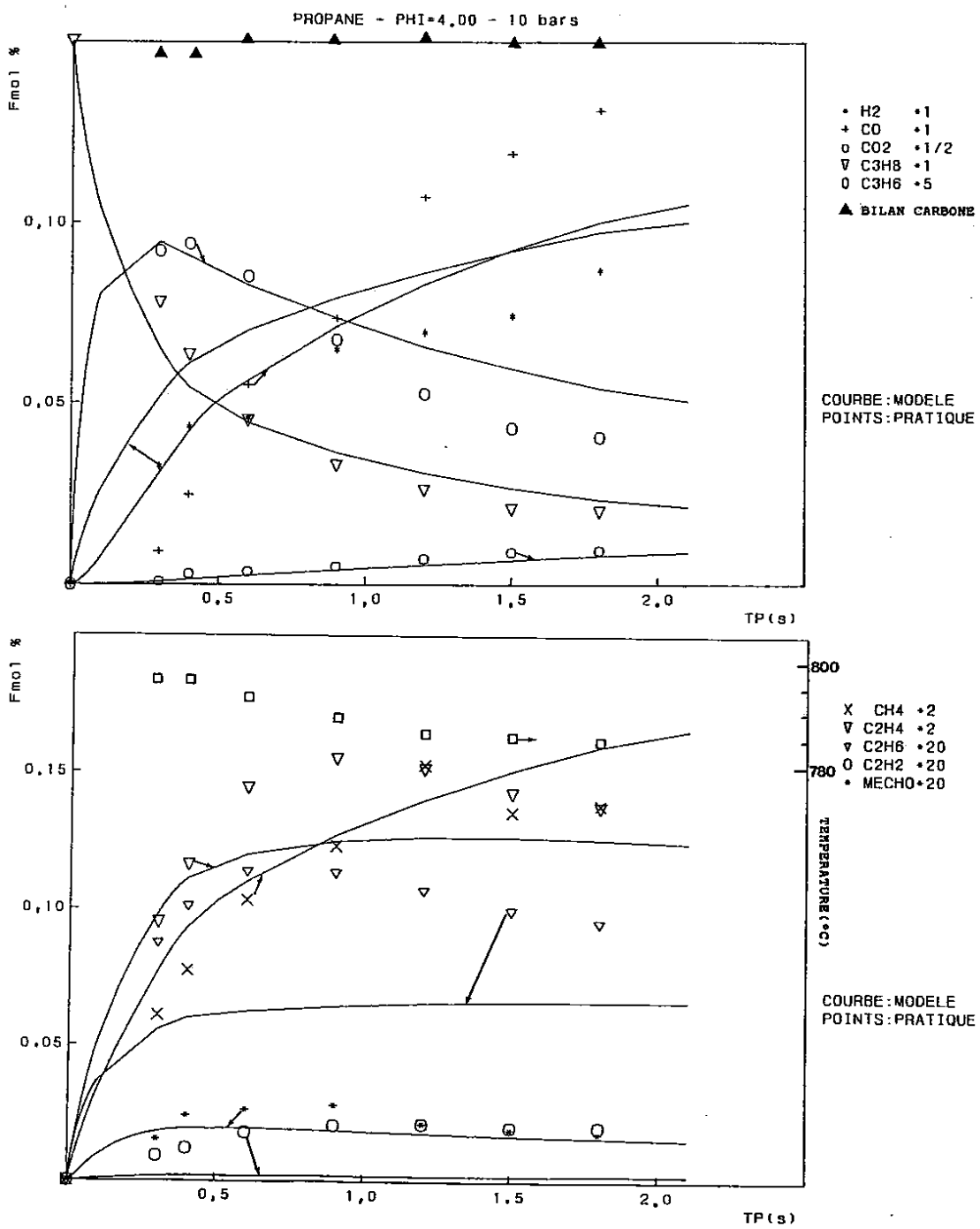
<u>Figure M36</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M37</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



<u>Figure M38</u> : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)



2.5 Observations générales

Le mécanisme cinétique détaillé établi au cours de ce travail pour rendre compte de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène, a été validé dans un domaine de température voisin de 1000 K, pour des pressions comprises entre 1 et 10 bars, des richesses variant de 0,15 à 4,0. De toutes les confrontations qui ont été faites lors de la présente étude, on relève un désaccord permanent entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux, à savoir une mauvaise prédiction des concentrations en acétylène, produit minoritaire de l'oxydation des trois hydrocarbures étudiés au cours de ce travail.

Comme l'ont souligné WESTBROOK et coll. [29], les réactions de décomposition thermique du propane et du propène dépendent de la pression mais, étant donné le manque actuel d'informations suffisantes auquel nous sommes confrontés (peu de déterminations directes des paramètres cinétiques pour ces étapes dans un large domaine de pression et de température), il est difficile d'envisager la prise en compte de l'effet de la variation de ce paramètre sur les constantes de vitesse de ces processus. Ainsi, comme WESTBROOK et coll. [29] ont été amenés à le faire, nous avons considéré, en première approximation, que les constantes de vitesse de ces réactions avaient atteint leur limite de haute pression.

Un certain nombre d'autres étapes, probablement sensibles à la pression dans nos conditions, ont été considérées ici comme n'étant pas influencées par ce paramètre, faute de données. Cette approximation n'étant probablement pas toujours justifiée [11], ceci peut expliquer, en partie, les difficultés que nous avons rencontrées au cours de l'affinement de notre mécanisme.

Une autre contribution aux écarts subsistants entre les prévisions du présent modèle et nos résultats expérimentaux est à relier à la mauvaise connaissance des processus impliqués dans l'oxydation des composés hydrocarbonés insaturés, intermédiaires de réaction.

Ces constatations relatives à l'insuffisance de nos connaissances sont un appel que lance tout modéliste à l'expérimentateur et au théoricien pour obtenir des informations supplémentaires sur la cinétique des intermédiaires de réaction.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'établir un mécanisme détaillé pour l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène, étudiés expérimentalement dans un réacteur auto-agité par jets gazeux.

Le premier volet de ce travail a donc consisté en une étude expérimentale de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène, dans un domaine de température compris entre 900 et 1200 K et pour des richesses variant entre 0,15 et 4,0. De plus la technique expérimentale utilisée nous a permis de travailler dans un large domaine de pression, compris entre 1 et 10 bars. On notera que la présente étude de l'oxydation du propène est la seule, à l'heure actuelle, qui ait fourni des profils de concentration pour les principales espèces moléculaires, en fonction de l'avancement réactionnel. Ces données expérimentales sont indispensables à la mise au point d'un mécanisme cinétique détaillé devant rendre compte de l'oxydation du propane et du propène. Comme l'a souligné WESTBROOK [237] lors du 21° Symposium International sur la Combustion, une bonne connaissance du mécanisme cinétique d'oxydation des hydrocarbures en C_3 (principalement le propène) est nécessaire à l'établissement de mécanismes détaillés pour l'oxydation des hydrocarbures supérieurs (jusqu'en C_8), considérant que son propre schéma cinétique développé pour rendre compte de l'oxydation du propane et du propène était incomplet et nécessitait des améliorations.

Dans le second volet de ce travail, nous avons tenté d'établir un schéma cinétique unique devant rendre compte de nos résultats expérimentaux, en nous imposant comme contraintes de produire un mécanisme détaillé fiable, ne contredisant pas les données de la littérature mais en les intégrant autant que faire se peut et enfin, d'éviter

l'utilisation d'espèces non-indispensables à notre modèle, dans un souci de simplicité.

Le présent schéma cinétique est constitué de 278 réactions faisant intervenir 47 espèces chimiques et rend globalement compte de nos résultats expérimentaux.

Néanmoins, nous devons envisager d'en préciser certains points particuliers, à savoir

* les réactions intervenant dans la formation et la consommation de l'acétylène

* le sous-mécanisme des espèces chimiques intermédiaires issues de l'oxydation du propène (allène et propyne)

* une meilleure prise en compte de l'effet de la pression

De plus, nous devons envisager la validation du présent mécanisme détaillé dans d'autres conditions opératoires ; ce travail est en cours pour rendre compte des mesures de délais effectuées en tube à choc, lors de la pyrolyse et de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène.

Parallèlement, la modélisation de l'oxydation du butane normal, en réacteur auto-agité par jets gazeux, dans des conditions opératoires proches de celles choisies pour le présent travail, a débuté et utilise le présent mécanisme cinétique comme point de départ.

Enfin, notre schéma cinétique détaillé doit être simplifié afin de pouvoir être utilisé par les motoristes ; ce travail a déjà débuté et se poursuit actuellement au laboratoire.

ANNEXES

ANNEXE I

COMPOSITION VOLUMIQUE DES GAZ UTILISES

Azote R Fournisseur : l'AIR LIQUIDE

O_2 et H_2O	50 ppm
Ar	1000 ppm
H_2	5 ppm

Oxygène N45 Fournisseur : l'AIR LIQUIDE

O_2	99,995 %	H_2	0,2 ppm
H_2O	5 ppm	CO	0,2 ppm
Ar	30 ppm	CO_2	0,2 ppm
Kr et Xe	5 ppm	CH_4	0,5 ppm
N_2	10 ppm		

Ethylène RG Fournisseur : PHILLIPS PETROLEUM Company

C_2H_4	99,99 %
CH4 et C2H6	principales impuretés

Propane N25 Fournisseur : l'AIR LIQUIDE

C_3H_8	99,5 %	C_2H_6	600 ppm
Air	500 ppm	i-C_4H_{10}	2000 ppm
CH_4	200 ppm	n-C_4H_{10}	200 ppm

Propane mélange précis Fournisseur : l'AIR LIQUIDE

C_3H_8	9,9 0,2 %
N_2	Q.S.P. 100 %

Propène RG Fournisseur : PHILLIPS PETROLEUM Company

C_3H_6	99,9 %

Hélium HP 45 Fournisseur : CARBOXYQUE FRANCAISE

He et Ne	99,995 %
O_2	5 ppm
H_2O	5 ppm

ANNEXE II

ANALYSE DES PRELEVEMENTS GAZEUX PAR C.P.G.

1 - Introduction

Les analyses chromatographiques sont effectuées en deux temps, sur deux chromatographes différents ; on opère par étalonnage externe.

Les échantillons gazeux contenus dans des ballons de 1 litre, sous une pression d'environ 15 torrs, sont introduits dans la chambre d'un piston [233] prolongé d'une boucle d'introduction préalablement vidée (environ 10^{-3} torr). L'échantillon est alors comprimé à 750 torrs, en agissant sur le piston. En actionnant la vanne d'injection, l'échantillon est introduit dans la colonne chromatographique où il sera élué.

Afin d'éviter l'introduction d'eau dans le système chromatographique, on utilise une colonne desséchante OXISOLS (commercialisée par MESSER GRIESHEIM), placée sur le circuit du gaz vecteur.

Au moyen du premier chromatographe (HEWLETT-PACKARD type 5840 A), on dosera

* CO, CO_2 et O_2 au moyen d'un détecteur à catharomètre
* les hydrocarbures par l'intermédiaire d'un détecteur à ionisation de flamme.

Le second chromatographe (INTERSMAT type IGC 10 C) équipé d'un détecteur à microthermistances est utilisé pour le dosage de l'hydrogène.

2 - Caractéristiques techniques

2.1 Le chromatographe HP 5840 A

Cet appareil est muni d'un terminal permettant de piloter le chromatographe. Ce système autorise une programmation de la température des colonnes en cours d'analyse, la programmation de changements de colonne de travail au cours de l'analyse, la programmation du changement de type de détection (par catharomètre ou par ionisation de flamme), le choix du mode d'intégration pour chaque pic chromaographique, selon sa morphologie.

2.1.1 L'analyse chromatographique

Comme nous venons de le voir, le chromatographe permet d'utiliser alternativement un détecteur à ionisation de flamme ou un catharomètre, selon le coefficient de réponse du composé à doser.

Le détecteur à ionisation de flamme permet la détection et le dosage des hydrocarbures et de l'acétaldéhyde ; le catharomètre, lui est utilisé pour le dosage des autres constituants de l'échantillon soit, l'oxygène, l'azote, le monoxyde de carbone et l'anhydrique carbonique.

Le chromatographe est équipé de trois colonnes remplies dont les phases stationnaires sont différentes. On utilise trois types de remplissage : le PORAPACK type QS, le PORAPACK type R et un tamis moléculaire de type 5A. Dans le chromatographe on a disposé la colonne de PORAPACK QS, puis celle de PORAPACK R et enfin, séparée des deux premières par une vanne pneumatique, la colonne de tamis moléculaire 5A.

La séparation de l'éthylène, de l'acétylène et de l'éthane néces-

site l'utilisation de deux colonnes de PORAPACK, l'une de type QS, l'autre de type R. Le PORAPACK QS permet de séparer l'éthane des deux autres hydrocarbures eux mêmes séparés sur la colonne de PORAPACK R.

Le tamis moléculaire permet la séparation de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du méthane et du monoxyde de carbone. Cette phase stationnaire ne peut être utilisée pour la séparation des hydrocarbures autres que le méthane, à cause de la "pollution" qu'ils entraineraient.

Afin de clarifier la suite de l'exposé, nous parlerons de la colonne de PORAPACK pour les deux colonnes de PORAPACK (QS et R) placées en série.

2.1.2 Déroulement chronologique du changement de colonne

Une repésentation schématique est proposée sur la figure A.2.2 ; l'exposé qui suit s'y référera.

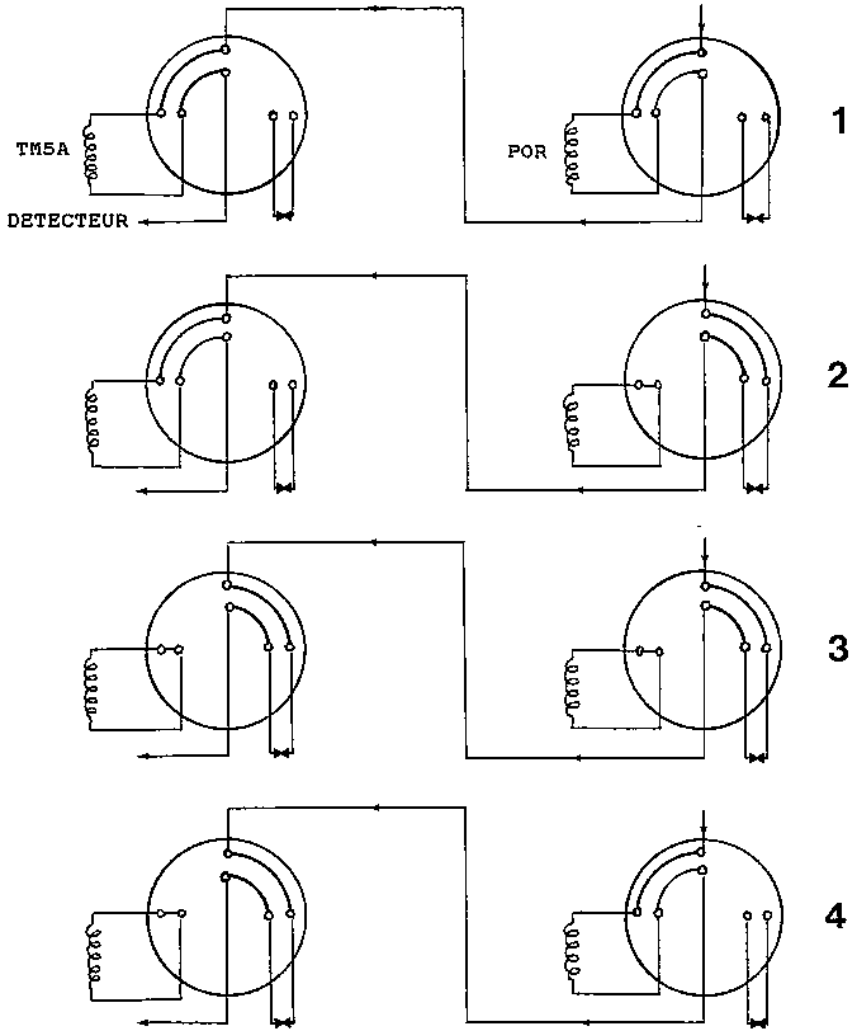
1. Le gaz vecteur circule dans les deux colonnes et le détecteur, éluant l'échantillon. La colonne de PORAPACK retient les hydrocarbures et le dioxyde de carbone ; les autres gaz ne sont pas retenus.

2. On isole la première colonne et l'analyse proprement dite s'effectue sur la colonne de tamis moléculaire où ont migré l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le méthane et le monoxyde de carbone. A la sortie de cette colonne, seuls l'azote et le méthane ne sont pas séparés. Toutefois le premier n'étant pas détecté en ionisation de flamme, contrairement au second, il est alors possible de mesurer la concentration en méthane dans l'échantillon en changeant de détecteur .

3.La colonne de tamis moléculaire est isolée avant de remettre celle de PORAPACK en circuit.

4. On procède à l'analyse des gaz retenus sur la colonne de PORAPACK

Afin d'accélérer l'élution des hydrocarbures, on programme un gradient de température qui démarre juste avant la sortie de l'éthylène ; ainsi, la température des colonnes chromatographiques passe de 50 °C à 140 °C, à une vitesse de 20 degrés par minute. Après un palier de température à 140 °C, qui s'arrête au temps de rétention du butane normal, on programme un retour à la température initiale d'analyse, soit 50 °C. Le système est alors prêt pour une nouvelle analyse.



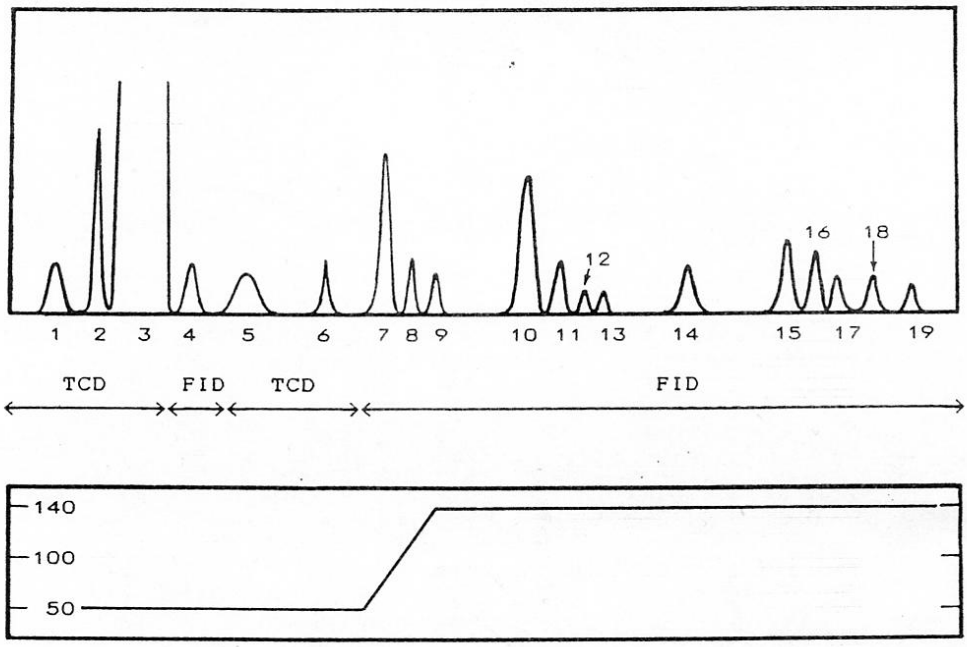
<u>Figure A.2.1</u> : Déroulement chronolologique des changements de colonne

Notations utilisées :

TM5A : colonne de tamis moléculaire type 5A et de granulométrie 100-120 mesh

POR : colonne de PORAPACK type QS, en série avec une colonne de PORAPACK type R

<= : restriction ajustable devant remplacer la perte de charge de la colonne mise hors circuit d'analyse.



1 : H2
2 : O2
3 : N2
4 : CH4
5 : CO
6 : CO2
7 : C2H4
8 : C2H6
9 : C2H2
10 : C3H6
11 : C3H8
12 : CH3-C≡CH
13 : CH2=C=CH2
14 : CH3CHO
15 : 1-C4H8
16 : 1,3-C4H6
17 : t,1-C4H8
18 : i C4H8

Notations

TCD : Détection par catharomètre
FID : Détection par ionisation de flamme

Figure A.2.2 : Allure des chromatogrammes obtenus. Analyse programmée

2.2 L'analyse chromatographique de l'hydrogène

Etant donné l'appareillage analytique dont nous disposons, il est indispensable d'effectuer séparément le dosage de l'hydrogène, pour deux raisons : la sensibilité du détecteur à catharomètre présent sur le chromatographe Hewlett-Packard est insuffisante pour permettre un dosage précis et, d'autre part, la variation de la conductivité thermique de l'hydrogène dans l'hélium, gaz vecteur utilisé sur le chromatographe Hewlett-Packard, n'est pas linéaire mais passe par un maximum, ce qui peut engendrer des erreurs analytiques.

Ainsi, nous avons utilisé un détecteur à microthermistance, beaucoup plus sensible que le catharomètre équipant le chromatographe Hewlett-Packard. L'azote a été choisi comme gaz vecteur.

Le dosage de l'hydrogène est effectué par étalonnage externe. L'hydrogène étant rapidement élué, l'analyse est menée sans avoir recours à un gradient de température.

Le tableau A.2.3 donne un récapitulatif des caractéristiques des systèmes chromatographiques utilisés.

Tableau A.2.3 : Caractéristiques des systèmes chromatographiques utilisés

Caracteristiques	HEWLETT-PACKARD		
Remplissage	PORAPACK type QS	PORAPACK type R	Tamis moléculaire 5A
Diamètre intérieur de la colonne	1/8 inch	1/8 inch	1/8 inch
Longueur de la colonne	2,0 m	1,5 m	1,0 m
Température d'analyse	50-140 °C	50-140 °C	50 °C
Gaz vecteur		He	
Débit du gaz vecteur		30 cm^3/mn	
Détecteur	Catharomètre et ionisation de flamme		

Caracteristiques	INTERSMAT
Remplissage	Tamis moléculaire type 5A
Diamètre intérieur de la colonne	1/8 inch
Longueur de la colonne	1,0 m
Température d'analyse	20 °C
Gaz vecteur	N_2
Débit du gaz vecteur	6 cm^3/mn
Détecteur	Microthermistances CARLE

ANNEXE III

ETALONNAGE ET EQUATION DES COURBES D'ETALONNAGE DES DEBITMETRES

1 - Etalonnage des débitmètres

Pour les faibles débits, la mesure est effectuée au moyen d'un débitmètre à bulle de savon ; pour les débits de l'ordre du mètre cube par heure, on utilisera un compteur à gaz.

Après avoir imposé la pression voulue en amont du débitmètre que l'on veut étalonner, on mesure le débit fourni en amont, pour différentes tensions appliquées à l'électrovanne de commande. Pour les rotamètres à flotteur, le principe est le même ; au lieu de lire une tension au bornes de l'électrovanne, on relève l'ordonnée du flotteur.

On trace ensuite les droites d'étalonnage obtenues en reportant le débit mesuré en fonction de l'affichage. On vérifie que les régulateurs de débit ne sont pas sensibles à la pression amont, contrairement aux rotamètres à flotteur.

2 - Détermination de l'équation de la courbe d'étalonnage des débitmètres

Dans un deuxième temps, on calculera l'équation de la courbe d'étalonnage au moyen d'un programme utilisant la méthode des moindres carrés. On détermine l'équation de la courbe de forme générale :

$$Y = b_0 + b_1*X + b_2*X^2 + ... + b_M*X^M$$

Y affichage de la commande du débitmètre

b_i coefficients

X débit volumique

M ordre du polynôme recherché

Il suffit alors de réintroduire l'équation d'étalonnage ainsi obtenue dans le programme de calcul des débits utilisant les équations présentées en annexe 4, pour obtenir directement les affichages des commandes à imposer aux débitmètres.

On considère que les incertitudes sur les débits sont pour les rotamètres à flotteur et les débitmètres massiques respectivement inférieures à 5 et 2 % .

ANNEXE IV

LES DEBITS GAZEUX

Partant de la valeur du temps de passage des gaz dans le réacteur, on peut facilement calculer la valeur des différents débits gazeux au moyen de l'équation présentée au chapitre II, que l'on rappelle ici :

$$Tp = \frac{V_r}{D_{tot}} * \frac{T_0}{T} * \frac{P}{P_0}$$

Notations :

- Tp temps de passage moyen des gaz dans le réacteur
- V_r volume du réacteur
- D_{tot} débit gazeux total à l'entrée du réacteur
- T température de travail
- T_0 température ambiante
- P pression de travail
- P_0 pression normale

On peut alors exprimer le débit total des gaz dans le réacteur comme la somme des débits de chacun des gaz introduits dans le réacteur; on aura alors :

$$D_{tot} = D(N_{2\ pr}) + D(N_{2\ ax}) + D(HC) + D(O_2)$$

D_{tot} débit gazeux total à l'entrée du réacteur

$D(N_{2\ pr})$ débit d'azote principal

$D(N_{2\ ax})$ débit d'azote auxiliaire diluant l'hydrocarbure, fixé à 50 litres par heure

D(HC) débit d'hydrocarbure pur

$D(O_2)$ débit d'oxygène

D(HC) et $D(O_2)$ sont liés par les coefficients stoechiométriques de l'équation chimique d'oxydation totale de l'hydrocarbure. Ainsi, pour le propane, nous aurons :

$$C_3H_8 + 5\ O_2 = 3\ CO_2 + 4\ H_2O$$

Pour le mélange stoechiométrique (richesse égale à 1), nous aurons :

$$C_3H_8\ /\ O_2 = 1/5\ ,$$

si la richesse est différente de 1 et vaut , nous aurons la relation générale :

$$D(HC)\ /\ D(O_2) = N/5$$

=> $$D(O_2) = 5*D(HC)/N$$

De même, avec le propène pour lequel l'équation chimique d'oxydation totale s'écrit :

$$C_3H_6 + 4{,}5\ O_2 = 3\ CO_2 + 3\ H_2O\ ,$$

nous aurons la relation :

$$D(O_2) = 4{,}5*D(HC)/N$$

Enfin, pour l'éthylène, l'équation chimique d'oxydation totale s'écrit :

$$C_2H_4 + 3\ O_2 = 2\ CO_2 + 2\ H_2O\ ,$$

nous aurons alors la relation :

$$D(O_2) = 3*D(HC)/N$$

On pose alors $D(O_2) = z*D(HC)/N$,
où z représente le rapport des coefficients stoechiométriques de

l'oxygène et de l'azote à la stoechiométrie.

Le débit d'hydrocarbure est alors donné par la relation :

$$D(HC) = PCHC * V_r / Tp$$

où PCHC représente le pourcentage initial en hydrocarbure.
On en déduit alors le débit d'oxygène :

$$D(O_2) = V_r * z * PCHC /(Tp * N)$$

On peut alors calculer le débit d'azote principal :

$$D(N_{2\ pr}) = \frac{V_r}{Tp} - D(N_{2ax}) - \left(\frac{V_r}{Tp} * PCHC\right) - \left(\frac{V_r}{Tp} * \frac{z}{N} * PCHC\right)$$

soit :

$$D(N_{2\ pr}) = \frac{V_r}{Tp} \left(1 - PCHC \left(1 + \frac{z}{N}\right)\right) - D(N_{2\ ax})$$

Dans le cas où l'on utilise un hydrocarbure dilué dans la bouteille, on écrira :

$$D_{tot} = D(N_{2\ pr}) + D(N_{2\ ax}) + D(HC\ p) + D(N_{2\ HC}) + D(O_2)$$

où D(HC p) représente le débit d'hydrocarbure pur et $D(N_2\ HC)$, celui de l'azote provenant de la bouteille d'hydrocarbure dilué ; le débit d'hydrocarbure dilué étant égal à la somme de ces deux débits :

$$D_{(HC\ d)} = D(HC\ p) + D(N_{2\ HC})$$

Le débit d'oxygène s'écrira alors :

$$D(O_2) = D(HC\ p) * z /N$$

et, $$D(HC\ p) = D_{tot} * PCHC$$

Le pourcentage de l'hydrocarbure dans la bouteille peuts'écrire :

$$PCB = \frac{D(HC\ p)}{D(N_{2\ HC}) + D(HC\ p)} = \frac{D(HC\ p)}{D(HC\ d)}$$

alors,

$$D(N_{2\ HC}) = D(HC\ p)\ (1/PCB - 1)$$

On en déduit alors le débit d'azote principal :

$$D(N_{2\ pr}) = V_r/Tp * (1- PCHC*(PCB^{-1} + z/))- D(N_{2\ ax})$$

le débit d'oxygène s'écrit alors :

$$D(O_2) = V_r/Tp * PCHC * z/N$$

et le débit d'hydrocarbure dilué s'écrira :

$$D(HC\ d) = V_r/Tp * PCHC/PCB$$

ANNEXE V

PRISE DE L'ECHANTILLON

La description qui va suivre se rapporte à la figure A.5.1 ; les notations utilisées dans le texte correspondent à celles de la figure A.5.1 .

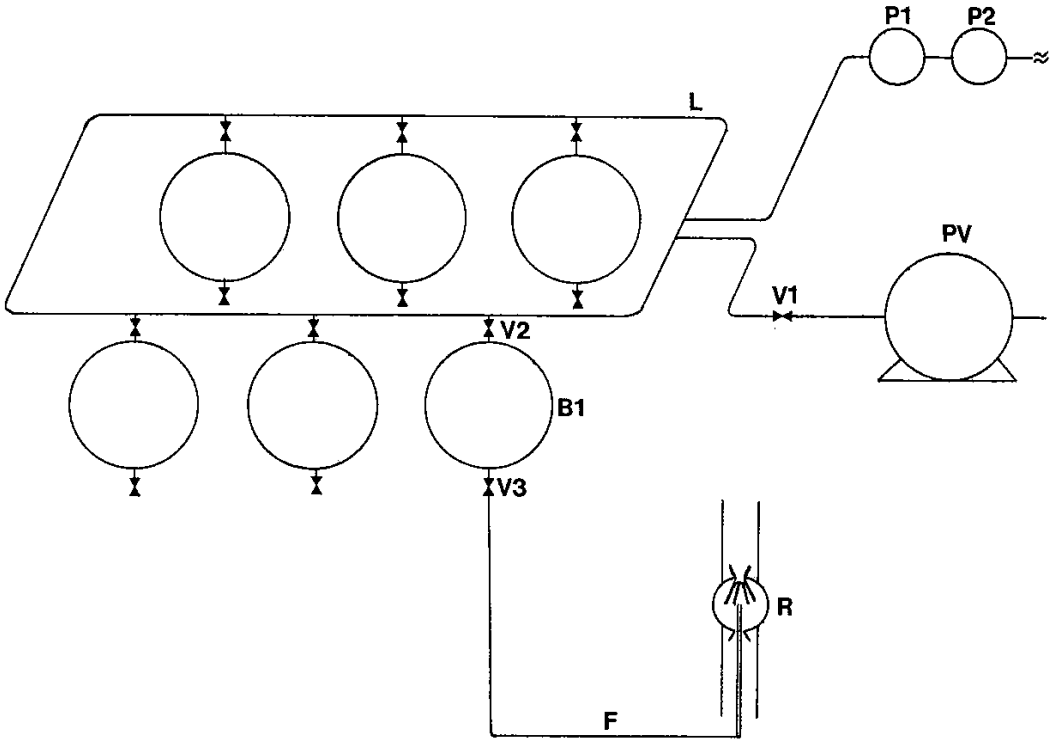
V1 et V2 étant ouverts, V3 étant fermé, le vide est réalisé dans le ballon récepteur B1. La pression indiquée par P2 est nulle.

On relie le flexible F à V3, on ouvre V3 et on purge le système de prélèvements pendant une minute et demie. La pression augmente légèrement puis se stabilise.

Ensuite, on ferme V1 et on laisse B1 se remplir à 15 torrs environ.

On ferme alors V3 puis V2. On peut alors déconnecter le flexible de V3.

Ensuite, on ouvre V1 pour purger la ligne de prélèvement, L.



<u>Figure A.5.1</u> : Dispositif de prélèvements

<u>Légende</u> :

PV	pompe à vide primaire
P1	capteur de pression
P2	affichage digital de la pression, en torr
R	le réacteur auto-agité
Vi	vanne (i= 1,2,3)

ANNEXE VI

DEUXIEME METHODE DE TROE

```
{
 ┌──────────────────────────────────────────────────────────────────────┐
 │                                                                      │
 │                    Deuxième méthode de  TROE                         │
 │                                                                      │
 │                                                                      │
 │                Programme réalisé en Turbo-Pascal                     │
 │                                                                      │
 │                                                                      │
 └──────────────────────────────────────────────────────────────────────┘
}
{ $B+,C+,I+,R+,V+,K+,U- }
Program TROECH4(Input,Output);
                                  { CH4 (+M)  =   CH3 + H (+M) }
Const NVMAX=4;

Type TRI=Array[1..NVMAX] Of Integer;
  TRN=Array[1..NVMAX] Of Real;

Const FV:TRI=(2916,1534,1303,3019);                                  { cm-1 }
  NV:TRI=(1,2,3,3);                                            { nbre vibrations }
  NR=0;                                                         { nbre rotations }
  E0=100.38;                                          { énergie seuil: Kcal/mole }
  EM=0.693;            { énergie moyenne transférée par collisions: Kcal/mole }
  KPL=6.6256E-34;                                        { cte Planck: Joule*sec }
  Kbol=1.3805E-23;                                   { cte Boltzman: Joule/Kelvin }
  R=1.98721;                                  { cte gaz parfaits: Cal/mole/Kelvin }
  CEL=2.997925E+10;                                  { célérité lumière: cm/sec }
  NOMFICH='RTCH4.DAT';
Var
  TEMP,SK,Uvib,THETA,Kuni,H,LP,LKuni:Real;
  Ke,Kinf,E0j,EZ,ALFA,BK,FCENT:Real;
  OMEGA,BETA,S1,S2,S3,PRES,PRESS,F,LF:Real;
  I,NVI,J,II,III:Integer;
  NU:TRN;
  FICH:Text;

  Procedure CTES(TEMP:Real;
                 Var Ke,Kinf:Real);
  Begin
    Ke:=3.00E+17*Exp(-88500.0/(R*TEMP));                                 { k 0 }
    Kinf:=1.00E+15*Exp(-100380.0/(R*TEMP));                              { k ∞ }
  End;
```

```
  Function FACT(N:Integer):Real;
  Label FIN;
  Var X:Real;
  Begin
    If (N=0) Or (N=1) Then Begin FACT:=1;GoTo FIN End;
    If N<2 Then Begin WriteLn('neg ');Halt End;
    X:=N;Repeat N:=N-1;X:=X*N Until N=1;
    FACT:=X;
FIN:
  End;

Begin
  Assign(FICH,NOMFICH);Rewrite(FICH);
  Write(FICH,' PRES  TEMP    logP        1000/T       Kuni         logKuni);
  Write(FICH,'    log(Kuni/Kinf)' );
  For III:=1 To 10 Do                                        { 1000-10000 mB }
    Begin
      PRES:=III*1000;
      For II:=10 To 50 Do                                      { 500-2500 K }
        Begin
          TEMP:=II*50;
          PRESS:=PRES*273.0/(22414.0*760.0*TEMP);
          CTES(TEMP,Ke,Kinf);
          Uvib:=0;
          For I:=1 To NVMAX Do
            Begin
              NU[I]:=FV[I]*CEL;THETA:=NU[I]*KPL/Kbol;
              {    WRITELN(I:9,' ',FV[I]:9,' ',THETA:9) ; }
              Uvib:=Uvib+NV[I]*(THETA/(Exp(THETA/TEMP)-1))
            End;
          SK:=1+Uvib/TEMP;                                { WRITELN(SK:9) ; }
          EZ:=0;
          For I:=1 To NVMAX Do EZ:=EZ+NU[I]*NV[I]*KPL;
          EZ:=EZ/2;                                   { WRITE('Ez = ',EZ:9) ; }
          E0j:=E0*1000*4.186/6.023E+23;{ WRITELN('    énergie seuil = ',E0j:9) ;}
          If E0j>EZ Then
            Begin
              OMEGA:=Sqrt(E0j/EZ);OMEGA:=-1.0506*Sqrt(OMEGA)*Ln(10);
              OMEGA:=Exp(OMEGA);                          { WRITELN(OMEGA:9)}
            End
          Else
            Begin
              OMEGA:=E0j/EZ;OMEGA:=1/(5*OMEGA+2.73*Sqrt(OMEGA)+3.51);
              {  WRITELN(OMEGA:9)  }
            End;
          S1:=0;S2:=0;NVI:=0;
          For I:=1 To NVMAX Do
            Begin
              S1:=S1+NV[I]*NU[I];S2:=S2+NV[I]*Sqr(NU[I]);NVI:=NVI+NV[I]
            End;
          BETA:=(NVI-1)*S2/Sqr(S1);                {WRITELN('beta = ',BETA:9) ;}
          ALFA:=1-BETA*OMEGA;                   { WRITELN('alpha = ',ALFA:9) ;}
          BK:=(SK-1)*(E0j+ALFA*EZ)/(Kbol*TEMP)/(NVI-1+NR*0.5);
          { WRITELN('Bk = ',BK:9) ;}
```

```
        {-------------------------- FE ------------------------------}
        S1:=0;
        S2:=Kbol*TEMP/(E0j+ALFA*EZ);
        For I:=0 To NVI-1 Do
          Begin
            S3:=1;If I>0 Then For J:=1 To I Do S3:=S3*S2;
            S1:=S1+S3*FACT(NVI-1)/FACT(NVI-1-I)
          End;
        { WRITELN('FE = ',S1:9) ;}
        {---------------------------- betac ----------------------------}
        S2:=EM*1000*4.186/6.023E+23/S1/(Kbol*TEMP);
        {  WRITELN('cte ',S2:9) ; }
        BETA:=(Sqrt(S2*(S2+4))-S2)/2;BETA:=Sqr(BETA);{WRITELN('beta = ',BETA) ; }
        {---------------------------- fin ------------------------------}
        S1:=1.32*Exp(-SK/4.2)-0.32*Exp(-SK/1.4);
        S2:=1-Exp(-SK/30);
        S3:=7.5+0.43*SK;
        {  WRITELN(S1:9,'
        ',S2:9,' ',S3:9) ; }
        THETA:=BK/S3;THETA:=THETA*Sqrt(THETA);THETA:=Exp(-2.3*THETA);
        FCENT:=Exp(0.14*Ln(BETA))*(S1+S2*Exp(-BK/19.5)+(1-S1-S2)*THETA);
        {  WRITELN('Fcent = ',FCENT:9) ; }
        S1:=Ke*PRESS/Kinf;
        {  WRITELN(S1:9) ; }
        THETA:=0.75-1.27*0.4342945*Ln(FCENT);
        THETA:=1/(1+Sqr(Ln(S1)/THETA));
        {  WRITELN(THETA:9) ;}
        S2:=S1*Exp(THETA*Ln(FCENT))/(1+S1);
        {  WRITELN(S2:9) ; }
        {  WRITELN(Kinf:9) ;}
        Kuni:=Kinf*S2;LKuni:=Ln(Kuni)/Ln(10);F:=Kuni/Kinf;LF:=Ln(F)/Ln(10);
        LP:=Ln(PRES)/Ln(10);H:=1000/TEMP;
        Write(FICH,Round(PRES):5,' ',Round(TEMP):5,' ',LP:12,' ',H:12,' ',Kuni:12,' ');
        Write(FICH,LKuni:12,' ',LF:12);WriteLn(FICH)
      End;
    End;
  Close(FICH);
End.
```

ANNEXE VII

CALCUL DES PARAMETRES THERMOCHIMIQUES

Afin de calculer la valeur de la constante de vitesse inverse k_{-j} de la réaction j, connaissant la constante de vitesse directe, on doit calculer K_j, la constante d'équilibre de la réaction j.

Au chapitre IV, paragraphe 1.2, nous avons vu que la constante d'équilibre de la réaction j vérifiait la relation :

$$k_j \ / \ k_{-j} = K_j^p \ (RT)^{-)n} \qquad \text{(I)}$$

ainsi, pour la réction : A -> B + C ,

on aura la relation : $k_j \ / \ k_{-j} = K_j^p \ (RT)^{-1}$

Le calcul de la constante d'équilibre utilise les relations classiques suivantes :

$$K^p = \exp(- \ )G°/RT) \qquad \text{(II)}$$

avec

$$G°_T = H°_T - TS°_T \qquad \text{(III)}$$

où

$$H°_T = H°_{Tref} + \int_{Tref}^{T} Cp° \ dT \qquad \text{(IV)}$$

et

$$S°_T = S°_{Tref} + \int_{Tref}^{T} Cp°/T \ dT \qquad \text{(V)}$$

On calcule alors la capacité calorifique de chacune des espèces chimiques présentes dans le mécanisme cinétique détaillé. Pour ce faire, on utilise l'expression polynômiale de la NASA [234],

$$Cp°/R = a_1 + a_2 \ T + a_3 \ T^2 + a_4 \ T^3 + a_5 \ T^4$$

pour des températures comprises entre 300 et 2000 K.

On calcule aussi les valeurs de $H_{298}°$ et $S_{298}°$ à l'aide des expression polynômiales de la NASA [230],

$$H°/RT = a_1 + a_2\ T/2 + a_3\ T^2/3 + a_4\ T^3/4 + a_5\ T^4/5 + a_6/T$$

et

$$S°/R = a_1\ LnT + a_2\ T + a_3\ T^2/2 + a_4\ T^3/3 + a_5\ T^4/4 + a_7\ ;$$

ceci nous permet de vérifier la validité des coefficients utilisés en comparant les valeurs obtenues pour $H_{298}°$ et $S_{298}°$ avec celles de la littérature.

Pour éviter d'avoir à ululiser les deux jeux de coefficients de la NASA (deux jeux de coefficients distincts, pour deux domaines de température : 300-1000 K et au-dessus de 1000 K), on recalcule les coefficients a, b, c et d dans les expressions suivantes :

$$Cp = a + b/T$$
$$H = aT + b\ LnT + c$$
$$S = a\ LnT - b/T + d$$

dont la validité a été vérifiée.

L'énergie libre de Gibbs peut alors être calculée selon la relation (III) ou selon l'expression suivante :

$$G = b\ LnT + c + T\ (a\ (1 - LnT) - d)$$

En combinant (I) et (II), on en déduit la valeur de la constante de vitesse de la réaction inverse pour la température T.

Les sources utilisées par BURCAT [230], sont essentiellement issus des Tables JANAF [235]. Quant aux composés abscents de la compilation de BURCAT, on utilise les données issues des Tables de BAHN [236].

ANNEXE VIII

LE MECANISME CINETIQUE DETAILLE

	Réaction chimique					A	b	E	Ref
1	H +	H + M	->	H2 +	M	7.310E+17	-1.000	0.000	[69]
2	O +	O + M	->	O2 +	M	1.140E+17	-1.000	0.000	[66]
3	O +	H + M	->	OH +	M	6.200E+16	-0.600	0.000	[238]
4	H2 +	O2	->	OH +	OH	1.700E+13	0.000	47.780	[239]
5	O +	H2	->	OH +	H	1.500E+07	2.000	7.550	[66]
6	H +	O2	->	OH +	O	1.200E+17	-0.910	16.520	[240]
7	H +	O2 + M	->	HO2 +	M	8.000E+17	-0.800	0.000	[66]
8	H +	O2 + O2	->	HO2 +	O2	6.700E+19	-1.420	0.000	[241]
9	H +	OH + M	->	H2O +	M	8.615E+21	-2.000	0.000	[69]
10	H2 +	OH	->	H2O +	H	1.000E+08	1.600	3.300	[242]
11	H2O +	O	->	OH +	OH	1.500E+10	1.140	17.260	[66]
12	HO2 +	OH	->	H2O +	O2	5.000E+13	0.000	1.000	[243]
13	HO2 +	O	->	OH +	O2	2.000E+13	0.000	0.000	[66]
14	H +	HO2	->	H2 +	O2	2.500E+13	0.000	0.690	[69]
15	H +	HO2	->	OH +	OH	1.500E+14	0.000	1.000	[66]
16	HO2 +	HO2	->	H2O2 +	O2	2.800E+12	0.000	0.000	[66]
17	H2O2 +	M	->	OH +	OH + M	1.300E+17	0.000	45.410	[69]
18	H2O2 +	OH	->	HO2 +	H2O	7.000E+12	0.000	1.430	[66]
19	H2O2 +	H	->	H2O +	OH	1.000E+13	0.000	3.590	[66]
20	H2O2 +	H	->	HO2 +	H2	1.700E+12	0.000	3.750	[69]
21	H2O2 +	H	->	H2O +	OH	1.000E+13	0.000	3.590	[66]
22	H2O2 +	O	->	HO2 +	OH	2.800E+13	0.000	6.400	[244]
23	CO +	HO2	->	CO2 +	OH	4.570E+14	0.000	25.240	Estimée
24	CO +	OH	->	CO2 +	H	4.400E+06	1.500	-0.740	[73]
25	CO +	O + M	->	CO2 +	M	2.830E+13	0.000	-4.540	[245]
26	CO +	O2	->	CO2 +	O	2.530E+12	0.000	47.700	[69]
27	HCO +	M	->	H +	CO + M	2.860E+14	0.000	16.800	[66]
28	HCO +	OH	->	CO +	H2O	5.000E+13	0.000	0.000	[66]
29	HCO +	O	->	CO +	OH	3.000E+13	0.000	0.000	[246]
30	HCO +	O	->	CO2 +	H	3.000E+13	0.000	0.000	[66]
31	HCO +	H	->	CO +	H2	7.224E+13	0.000	0.000	[75]
32	HCO +	O2	->	CO +	HO2	3.313E+13	-0.340	0.000	[74]
33	HCO +	CH3	->	CO +	CH4	3.000E+11	0.500	0.000	[247]
34	CH4		->	CH3 +	H	1.000E+15	0.000	100.400	[66]
35	CH4 +	HO2	->	CH3 +	H2O2	4.000E+12	0.000	19.360	[205]
36	CH4 +	OH	->	CH3 +	H2O	1.090E+05	2.400	2.110	[79]
37	CH4 +	O	->	CH3 +	OH	1.400E+07	2.100	7.620	[248]
38	CH4 +	H	->	CH3 +	H2	2.600E+04	3.000	8.750	[249]
39	CH4 +	CH2	->	CH3 +	CH3	6.000E+14	0.000	14.000	[250]
40	CH3 +	M	->	CH2 +	H + M	1.900E+16	0.000	91.600	[251]
41	CH3 +	HO2	->	CH3O +	OH	3.000E+13	0.000	1.080	[80]
42	CH3 +	HO2	->	CH4 +	O2	1.000E+12	0.000	0.400	[252]
43	CH3 +	OH	->	CH2O +	H2	4.000E+12	0.000	0.000	[253]
44	CH3 +	OH	->	CH3O +	H	9.000E+14	0.000	15.400	[254]

45	CH3	+	OH	->	CH2	+	H2O		3.000E+13	0.000	3.000	[34]
46	CH3	+	O	->	CH2O	+	H		6.000E+13	0.000	0.000	[255]
47	CH3	+	O	->	CH2	+	OH		5.000E+13	0.000	12.000	[34]
48	CH3	+	H	->	CH2	+	H2		7.000E+13	0.000	15.100	[250]
49	CH3	+	O2	->	CH3O	+	O		1.500E+13	0.000	28.680	[66]
50	CH3	+	CH3	->	C2H5	+	H		8.000E+13	0.000	26.530	[251]
51	CH3	+	CH3	->	C2H4	+	H2		2.100E+14	0.000	19.200	[254]
52	C2H6			->	CH3	+	CH3		1.400E+16	0.000	87.480	[66]
53	CH2	+	OH	->	CH	+	H2O		4.000E+13	0.000	0.000	[256]
54	CH2	+	OH	->	CH2O	+	H		2.000E+13	0.000	0.000	[34]
55	CH2	+	O	->	CO	+	H	+ H	3.000E+13	0.000	0.000	[257]
56	CH2	+	O	->	CO	+	H2		5.000E+13	0.000	0.000	[257]
57	CH2	+	O	->	CH	+	OH		5.000E+13	0.700	12.000	[34]
58	CH2	+	O	->	HCO	+	H		5.000E+13	0.000	0.000	[66]
59	CH2	+	H	->	CH	+	H2		4.000E+13	0.000	0.000	[66]
60	CH2	+	O2	->	HCO	+	OH		4.300E+10	0.000	-0.500	[33]
61	CH2	+	O2	->	CO2	+	H2		6.900E+11	0.000	0.500	[33]
62	CH2	+	O2	->	CO2	+	H	+ H	1.600E+12	0.000	10.000	[33]
63	CH2	+	O2	->	CO	+	H2O		1.870E+10	0.000	-1.000	[33]
64	CH2	+	O2	->	CO	+	OH	+ H	8.640E+10	0.000	-0.500	[33]
65	CH2	+	O2	->	CH2O	+	O		5.000E+13	0.000	9.000	[34]
66	CH2	+	CO2	->	CH2O	+	CO		1.100E+11	0.000	1.000	[34]
67	CH2	+	CH2	->	C2H2	+	H2		3.200E+13	0.000	0.000	[258]
68	CH2	+	CH3	->	C2H4	+	H		4.000E+13	0.000	0.000	[66]
69	CH2	+	CH	->	C2H2	+	H		4.000E+13	0.000	0.000	[258]
70	CH	+	OH	->	HCO	+	H		3.000E+13	0.000	0.000	[34]
71	CH	+	O	->	CO	+	H		4.000E+13	0.000	0.000	[66]
72	CH	+	O2	->	HCO	+	O		3.300E+13	0.000	0.000	[259]
73	CH	+	O2	->	CO	+	OH		2.000E+13	0.000	0.000	[66]
74	CH	+	CO2	->	HCO	+	CO		3.400E+12	0.000	0.690	[259]
75	CH	+	CH4	->	C2H4	+	H		6.000E+13	0.000	0.000	[260]
76	CH	+	CH3	->	C2H3	+	H		3.000E+13	0.000	0.000	[34]
77	CH3O	+	M	->	CH2O	+	H	+ M	1.800E+14	0.000	25.100	[66]
78	CH3O	+	OH	->	CH2O	+	H2O		1.000E+13	0.000	0.000	[33]
79	CH3O	+	O	->	CH2O	+	OH		1.000E+13	0.000	0.000	[33]
80	CH3O	+	H	->	CH2O	+	H2		2.000E+13	0.000	0.000	[261]
81	CH3O	+	O2	->	CH2O	+	HO2		1.500E+13	0.000	7.170	[66]
82	CH3O	+	CH2O	->	CH3OH	+	HCO		1.150E+11	0.000	1.280	[262]
83	CH3O	+	CH4	->	CH3OH	+	CH3		1.995E+11	0.000	7.000	[30]
84	CH2O	+	M	->	HCO	+	H	+ M	5.720E+16	0.000	76.480	[66]
85	CH2O	+	HO2	->	HCO	+	H2O2		1.000E+12	0.000	9.600	[243]
86	CH2O	+	OH	->	HCO	+	H2O		7.000E+13	0.000	1.250	[66]
87	CH2O	+	O	->	HCO	+	OH		3.500E+13	0.000	3.510	[66]
88	CH2O	+	H	->	HCO	+	H2		2.500E+13	0.000	3.990	[66]
89	CH2O	+	O2	->	HCO	+	HO2		2.040E+13	0.000	39.000	[206]
90	CH2O	+	CH3	->	HCO	+	CH4		1.000E+11	0.000	61.000	[66]
91	C2H6	+	HO2	->	C2H5	+	H2O2		1.690E+13	0.000	20.460	[81]
92	C2H6	+	OH	->	C2H5	+	H2O		5.125E+05	2.060	0.860	[263]
93	C2H6	+	O	->	C2H5	+	OH		4.400E+07	2.020	5.120	[66]
94	C2H6	+	H	->	C2H5	+	H2		5.400E+02	3.500	5.210	[249]
95	C2H6	+	O2	->	C2H5	+	HO2		1.000E+13	0.000	51.000	[264]

96	C2H6	+	CH3O	->	C2H5	+	CH3OH		3.020E+11	0.000	7.000 [265]
97	C2H6	+	CH3	->	C2H5	+	CH4		5.500E-01	4.000	8.290 [251]
98	C2H5	+	O	->	CH3CHO	+	H		5.000E+13	0.000	0.000 [66]
99	C2H5	+	H	->	C2H4	+	H2		1.250E+14	0.000	8.000 [114]
100	C2H5	+	O2	->	C2H4	+	HO2		1.580E+10	0.000	-1.900 [27]
101	C2H5	+	C2H5	->	C2H4	+	C2H6		1.400E+12	0.000	0.000 [66]
102	C2H4	+	M	->	C2H2	+	H2	+ M	3.000E+17	0.000	79.350 [266]
103	C2H4	+	M	->	C2H3	+	H	+ M	2.970E+17	0.000	96.560 [266]
104	C2H4	+	HO2	->	C2H4O	+	OH		1.000E+13	0.000	18.280 [90]
105	C2H4	+	OH	->	C2H3	+	H2O		4.900E+12	0.000	1.230 [25]
106	C2H4	+	OH	->	CH2O	+	CH3		1.500E+12	0.000	0.960 [25]
107	C2H4	+	O	->	CH2O	+	CH2		4.000E+13	0.000	5.000 [25]
108	C2H4	+	O	->	CH3	+	HCO		2.200E+09	1.200	0.740 [66]
109	C2H4	+	H	->	C2H3	+	H2		4.000E+06	2.000	6.000 Ajustée
110	C2H5	+	M	->	C2H4	+	H	+ M	2.000E+15	0.000	30.120 [267]
111	C2H4	+	O2	->	C2H3	+	HO2		4.000E+13	0.000	61.500 [205]
112	C2H4	+	C2H4	->	C2H5	+	C2H3		5.000E+14	0.000	64.700 [230]
113	C2H4	+	CH3	->	C2H3	+	CH4		5.600E+11	0.000	11.110 [268]
114	C2H4O			->	CH4	+	CO		2.000E+14	0.000	58.000 [92]
115	C2H3			->	C2H2	+	H		2.200E+14	0.000	38.000 [66]
116	C2H3	+	OH	->	C2H2	+	H2O		5.000E+12	0.000	0.000 [33]
117	C2H3	+	O	->	CH2CO	+	H		3.300E+13	0.000	0.000 [261]
118	C2H3	+	H	->	C2H2	+	H2		2.500E+13	0.000	0.000 [66]
119	C2H3	+	O2	->	CH2O	+	HCO		3.200E+12	0.000	-0.350 [28]
120	C2H3	+	C2H6	->	C2H4	+	C2H5		1.500E+13	0.000	10.000 [269]
121	C2H2	+	M	->	C2H	+	H	+ M	4.570E+16	0.000	106.800 [66]
122	C2H2	+	OH	->	C2H	+	H2O		1.000E+13	0.000	7.000 [66]
123	C2H2	+	OH	->	CH2CO	+	H		3.200E+10	0.000	0.200 [270]
124	C2H2	+	H	->	C2H	+	H2		6.000E+13	0.000	23.660 [66]
125	C2H2	+	O	->	CH2	+	CO		4.100E+08	1.500	1.700 [66]
126	C2H2	+	O	->	C2H	+	OH		3.200E+15	-0.600	15.000 [246]
127	C2H2	+	O	->	HCCO	+	H		4.300E+14	0.000	12.120 [271]
128	C2H2	+	O2	->	HCCO	+	OH		2.000E+08	1.500	30.100 [33]
129	C2H2	+	O2	->	HCO	+	HCO		4.000E+12	0.000	28.000 [272]
130	C2H	+	OH	->	HCCO	+	H		2.000E+13	0.000	0.000 [33]
131	C2H	+	O	->	CO	+	CH		1.000E+13	0.000	0.000 [66]
132	C2H	+	O2	->	HCCO	+	O		5.000E+13	0.000	1.500 [33]
133	C2H	+	O2	->	HCO	+	CO		5.000E+13	0.000	1.510 [66]
134	CH2CO	+	M	->	CH2	+	CO	+ M	4.110E+15	0.000	59.270 [274]
135	CH2CO	+	OH	->	CH2O	+	HCO		1.000E+13	0.000	0.000 [66]
136	CH2CO	+	O	->	HCO	+	HCO		2.000E+13	0.000	2.300 [66]
137	CH2CO	+	O	->	CH2O	+	CO		2.000E+13	0.000	0.000 [33]
138	CH2CO	+	H	->	CH3	+	CO		7.000E+12	0.000	3.010 [66]
139	HCCO	+	OH	->	HCO	+	CO	+ H	1.000E+13	0.000	0.000 [33]
140	HCCO	+	O	->	CO	+	CO	+ H	1.930E+14	0.000	0.590 [275]
141	HCCO	+	H	->	CH2	+	CO		3.000E+13	0.000	0.000 [66]
142	HCCO	+	O2	->	CO	+	CO	+ OH	1.460E+12	0.000	2.500 [33]
143	HCCO	+	CH2	->	C2H	+	CH2O		1.000E+13	0.000	2.000 [33]
144	HCCO	+	CH2	->	C2H3	+	CO		3.000E+13	0.000	0.000 [33]
145	CH3OH			->	CH3	+	OH		6.000E+16	0.000	91.060 [97]
146	CH3OH	+	HO2	->	CH2OH	+	H2O2		6.300E+12	0.000	19.360 [276]

147	CH3OH + OH	->	CH2OH + H2O	1.000E+13	0.000	1.700	[66]
148	CH3OH + O	->	CH2OH + OH	1.000E+13	0.000	4.690	[66]
149	CH3OH + H	->	CH2OH + H2	4.000E+13	0.000	6.100	[66]
150	CH3OH + CH2O	->	CH3O + CH3O	1.549E+12	0.000	79.570	[30]
151	CH3OH + CH3	->	CH2OH + CH4	1.820E+11	0.000	9.800	[277]
152	CH2OH + M	->	CH2O + H + M	1.000E+14	0.000	25.100	[66]
153	CH2OH + H	->	CH2O + H2	3.000E+13	0.000	0.000	[66]
154	CH2OH + O2	->	CH2O + HO2	1.000E+13	0.000	7.170	[66]
155	CH3CHO	->	CH3 + HCO	2.000E+15	0.000	79.110	[278]
156	CH3CHO + HO2	->	CH3 + CO + H2O2	1.700E+12	0.000	10.700	[99]
157	CH3CHO + OH	->	CH3 + CO + H2O	1.000E+13	0.000	0.000	[66]
158	CH3CHO + O	->	CH3 + CO + OH	5.000E+12	0.000	1.790	[66]
159	CH3CHO + H	->	CH3 + CO + H2	4.000E+13	0.000	4.210	[66]
160	CH3CHO + O2	->	CH3 + CO + HO2	2.000E+13	0.500	42.200	[99]
161	CH3CHO + CH3	->	CH3 + CO + CH4	8.500E+11	0.000	6.000	[268]
162	C3H8	->	C2H5 + CH3	7.940E+16	0.000	85.100	[279]
163	C3H8 + HO2	->	NC3H7 + H2O2	4.500E+11	0.000	14.900	[206]
164	C3H8 + HO2	->	IC3H7 + H2O2	2.000E+11	0.000	12.500	[206]
165	C3H8 + OH	->	NC3H7 + H2O	4.710E+05	2.366	0.390	Ajustée
166	C3H8 + OH	->	IC3H7 + H2O	3.580E+02	3.231	-1.600	Ajustée
167	C3H8 + O	->	NC3H7 + OH	3.715E+06	2.400	1.390	[204]
168	C3H8 + O	->	IC3H7 + OH	5.495E+05	2.500	0.790	[204]
169	C3H8 + H	->	NC3H7 + H2	1.350E+14	0.000	9.680	[82]
170	C3H8 + H	->	IC3H7 + H2	2.000E+14	0.000	8.300	[82] *2
171	C3H8 + O2	->	NC3H7 + HO2	4.000E+13	0.000	47.500	[205]
172	C3H8 + O2	->	IC3H7 + HO2	4.000E+13	0.000	47.500	[205]
173	C3H8 + IC3H7	->	NC3H7 + C3H8	1.000E+11	0.000	12.900	[279]
174	C3H8 + AC3H5	->	NC3H7 + C3H6	7.940E+11	0.000	20.500	[279]
175	C3H8 + AC3H5	->	IC3H7 + C3H6	7.940E+11	0.000	16.200	[280]
176	C3H8 + C2H5	->	NC3H7 + C2H6	3.160E+11	0.000	12.300	[279]
177	C3H8 + C2H5	->	IC3H7 + C2H6	5.010E+10	0.000	10.400	[279]
178	C3H8 + C2H3	->	NC3H7 + C2H4	1.000E+11	0.000	10.400	[111]
179	C3H8 + C2H3	->	IC3H7 + C2H4	1.000E+11	0.000	10.400	[111]
180	C3H8 + CH3O	->	NC3H7 + CH3OH	3.180E+11	0.000	7.050	[205]
181	C3H8 + CH3O	->	IC3H7 + CH3OH	7.200E+10	0.000	4.470	[205]
182	C3H8 + CH3	->	NC3H7 + CH4	3.000E+12	0.000	11.710	[205]
183	C3H8 + CH3	->	IC3H7 + CH4	8.070E+11	0.000	10.110	[205]
184	NC3H7	->	C2H4 + CH3	3.000E+14	0.000	33.220	[66]
185	NC3H7	->	C3H6 + H	1.000E+14	0.000	37.280	[66]
186	NC3H7 + O2	->	C3H6 + HO2	1.000E+12	0.000	5.000	[66]
187	IC3H7	->	C2H4 + CH3	1.000E+14	0.000	45.000	[206]
188	C3H6 + H	->	IC3H7	3.000E+12	0.000	0.960	[66]
189	IC3H7 + O2	->	C3H6 + HO2	3.000E+12	0.000	3.000	[66] *3
190	C3H6	->	AC3H5 + H	1.000E+15	0.000	88.040	[113]
191	C3H6	->	SC3H5 + H	3.333E+14	0.000	88.040	Estimée
192	C3H6	->	C2H3 + CH3	7.000E+15	0.000	85.800	Ajustée
193	C3H6 + HO2	->	C3H6O + OH	1.050E+12	0.000	14.190	[208]
194	C3H6 + HO2	->	AC3H5 + H2O2	1.500E+11	0.000	14.190	[208]
195	C3H6 + HO2	->	SC3H5 + H2O2	7.500E+09	0.000	12.570	[206]
196	C3H6 + HO2	->	TC3H5 + H2O2	3.000E+09	0.000	9.930	[206]
197	C3H6 + OH	->	AC3H5 + H2O	1.150E+13	0.000	0.600	[208]

198	C3H6	+	OH	->	SC3H5	+	H2O		9.000E+13	0.000	6.450 [208]
199	C3H6	+	OH	->	C2H5	+	CH2O		1.000E+13	0.000	0.000 [208]
200	C3H6	+	OH + O2	->	CH3CHO	+	CH2O	+ OH	3.000E+10	0.000	-8.230 [208]
201	C3H6	+	O	->	C2H5	+	HCO		6.833E+04	2.560	-1.130 [273] Estimée
202	C3H6	+	O	->	C2H4	+	CH2O		6.833E+04	2.560	-1.130 [273] Estimée
203	C3H6	+	O	->	CH3	+	CH3	+ CO	6.833E+04	2.560	-1.130 [273] Estimée
204	C3H6	+	H	->	AC3H5	+	H2		2.500E+12	0.000	1.100 [113]
205	C3H6	+	O2	->	SC3H5	+	HO2		4.000E+13	0.000	47.560 [205]
206	C3H6	+	O2	->	TC3H5	+	HO2		4.000E+13	0.000	44.000 [205]
207	C3H6	+	O2	->	AC3H5	+	HO2		4.000E+13	0.000	50.900 [205]
208	C3H6	+	C2H5	->	AC3H5	+	C2H6		1.000E+11	0.000	9.800 [110]
209	C3H6	+	CH3	->	AC3H5	+	CH4		1.400E+11	0.000	8.800 [279]
210	C3H6	+	CH3	->	SC3H5	+	CH4		6.600E+11	0.000	10.110 [205]
211	C3H6	+	CH3	->	TC3H5	+	CH4		2.400E+11	0.000	8.030 [205]
212	C3H6O			->	C2H6	+	CO		1.260E+14	0.000	58.000 [91, 210]
213	SC3H5			->	C2H2	+	CH3		3.000E+10	0.000	36.200 [108]
214	SC3H5	+	O2	->	CH3CHO	+	HCO		3.000E+12	0.000	-0.250 Estimée
215	SC3H5	+	O2	->	CH3	+	CO	+ CH2O	2.000E+12	0.000	-0.250 Estimée
216	AC3H5			->	AC3H4	+	H		8.910E+12	0.000	59.000 [214]
217	AC3H5	+	H	->	AC3H4	+	H2		3.333E+12	0.000	0.000 [30] /3
218	AC3H5	+	CH3	->	AC3H4	+	CH4		5.000E+11	0.000	0.000 [30] /2
219	AC3H5	+	O2 + O2	->	OH	+	CH2O	+ CH2O + CO	1.500E+13	0.000	-0.250 [208], Estimée
220	TC3H5	+	O2	->	CH3	+	CO	+ CH2O	3.200E+12	0.000	-0.250 Estimée
221	AC3H4	+	HO2	->	C2H4	+	CO	+ OH	1.000E+12	0.000	14.000 Estimée
222	AC3H4	+	HO2	->	C3H3	+	H2O2		3.000E+13	0.000	14.000 Estimée
223	AC3H4	+	OH	->	CH2CO	+	CH3		2.000E+12	0.000	0.860 Estimée
224	AC3H4	+	OH	->	C2H4	+	HCO		1.000E+12	0.000	0.900 Estimée
225	AC3H4	+	O	->	CO	+	C2H4		7.800E+12	0.000	1.600 [217, 218]
226	AC3H4	+	H	->	TC3H5				8.500E+12	0.000	2.000 [215]
227	AC3H4	+	H	->	SC3H5				4.000E+12	0.000	2.700 [215]
228	PC3H4			->	AC3H4				7.760E+11	0.000	55.700 [225]
229	PC3H4	+	OH	->	C3H3	+	H2O		1.845E+12	0.000	1.650 Estimée
230	PC3H4	+	OH	->	CH2CO	+	CH3		4.500E+11	0.000	0.000 Estimée
231	PC3H4	+	O	->	C2H2	+	H2	+ CO	1.600E+13	0.000	2.010 [217]
232	PC3H4	+	H	->	TC3H5				6.630E+12	0.000	2.000 [215]
233	PC3H4	+	H	->	SC3H5				5.780E+12	0.000	3.100 [215]
234	C2H2	+	CH2	->	C3H3	+	H		1.800E+12	0.000	0.000 [281]
235	C2H2	+	CH	->	C3H3				3.000E+13	0.000	0.000 [281]
236	C3H3	+	H	->	PC3H4				2.000E+13	0.000	0.000 [95]
237	C3H3	+	O	->	C2H3	+	CO		3.800E+13	0.000	0.000 [95]
238	C3H3	+	O2	->	CH2CO	+	HCO		3.010E+10	0.000	2.870 [226]
239	C2H3	+	C2H4	->	C4H6	+	H		1.000E+12	0.000	7.300 [230]
240	C2H2	+	C2H2	->	C4H3	+	H		2.000E+12	0.000	45.900 [83]
241	C2H2	+	C2H	->	C4H2	+	H		3.500E+13	0.000	0.000 [66]
242	C4H3	+	M	->	C4H2	+	H	+ M	1.000E+16	0.000	59.700 [282]
243	C4H2	+	M	->	C4H	+	H	+ M	3.500E+17	0.000	80.000 [282]
244	C4H7			->	C4H6	+	H		1.200E+14	0.000	49.300 [279]
245	C4H7			->	C2H4	+	C2H3		1.000E+12	0.000	28.000 [108]
246	C4H7	+	H	->	C4H6	+	H2		3.160E+13	0.000	0.000 [31]
247	C4H7	+	O2	->	C4H6	+	HO2		1.000E+11	0.000	0.000 [31]
248	C4H7	+	C2H3	->	C4H6	+	C2H4		4.000E+12	0.000	0.000 [31]

249	C4H7 +	C2H5	->	C4H6 +	C2H6	4.000E+12	0.000	0.000	[31]
250	C4H7 +	C2H5	->	1C4H8 +	C2H4	5.000E+11	0.000	0.000	[31]
251	C4H7 +	C2H5	->	2C4H8 +	C2H4	5.000E+11	0.000	0.000	[31]
252	C4H6		->	C2H3 +	C2H3	3.981E+19	-1.00E	98.150	[31]
253	C4H6 +	OH	->	C2H5 +	CH2CO	1.000E+12	0.000	0.000	[31]
254	C4H6 +	OH	->	SC3H5 +	CH2O	1.000E+12	0.000	0.000	[31]
255	C4H6 +	OH	->	CH3CHO +	C2H3	1.000E+12	0.000	0.000	[31]
256	C4H6 +	O	->	C2H4 +	CH2CO	1.000E+12	0.000	0.000	[31]
257	C4H6 +	O	->	PC3H4 +	CH2O	1.000E+12	0.000	0.000	[31]
258	1C4H8		->	C4H7 +	H	4.078E+18	-1.00E	97.350	[31]
259	2C4H8		->	C4H7 +	H	4.074E+18	-1.00E	97.350	[31]
260	1C4H8 +	H	->	C4H7 +	H2	1.000E+14	0.000	3.900	[279]
261	2C4H8 +	H	->	C4H7 +	H2	2.000E+14	0.000	3.500	[279]
262	1C4H8 +	OH	->	C4H7 +	H2O	1.410E+13	0.000	3.060	[31]
263	2C4H8 +	OH	->	C4H7 +	H2O	2.290E+13	0.000	3.060	[31]
264	1C4H8 +	CH3	->	C4H7 +	CH4	1.000E+11	0.000	7.300	[279]
265	2C4H8 +	CH3	->	C4H7 +	CH4	1.000E+11	0.000	8.200	[108]
266	1C4H8 +	O	->	C3H6 +	CH2O	5.010E+12	0.000	0.000	[283]
267	2C4H8 +	O	->	IC3H7 +	HCO	6.030E+12	0.000	0.000	[283]
268	2C4H8 +	O	->	CH3CHO +	C2H4	1.000E+12	0.000	0.000	[31]
269	1C4H8 +	OH	->	NC3H7 +	CH2O	1.514E+12	0.000	0.000	[31]
270	2C4H8 +	OH	->	CH3CHO +	C2H5	3.020E+12	0.000	0.000	[31]
271	1C4H8		->	AC3H5 +	CH3	1.000E+16	0.000	73.400	[279]
272	1C4H8		->	C2H3 +	C2H5	1.000E+19	-1.00E	96.770	[30]
273	1C4H8 +	O	->	CH3CHO +	C2H4	1.500E+13	0.000	0.850	[30]
274	1C4H8 +	O	->	C2H5 +	CH3 + CO	1.288E+13	0.000	0.850	[30]
275	1C4H8 +	OH	->	CH3CHO +	C2H5	1.000E+11	0.000	0.000	[30]
276	1C4H8 +	OH	->	C2H6 +	CH3 + CO	1.000E+10	0.000	0.000	[30]
277	C2H5 +	CH3	->	C2H4 +	CH4	4.365E-04	5.000	8.300	[284]
278	C2H3 +	CH3	->	C2H2 +	CH4	4.365E-04	5.000	8.300	[284]

Les paramètres cinétiques A, b, E sont ceux de l'équation d'Arrhénius:
$k = A.T^b.\exp(-E/RT)$, exprimés dans les unités suivantes : cm^3, mole, s, kcal.

Nombre de reactions : 278 ; Nombre d'especes : 47, plus l'inerte (M)

H	H2	O	O2	OH	HO2	H2O
H2O2	CO	CO2	HCO	CH3	CH4	CH2
CH3O	CH2O	C2H5	C2H4	C2H6	CH	C2H2
C2H3	CH3OH	CH3CHO	C2H4O	CH2CO	C2H	HCCO
CH2OH	C3H8	nC3H7	iC3H7	AC3H5	C3H6	SC3H5
C3H6O	TC3H5	AC3H4	C3H3	PC3H4	C4H6	C4H3
C4H2	C4H	C4H7	1C4H8	2C4H8	N2	

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Revue Energie, 24 Fevrier, p 19 (1983)

2. C.K. WESTBROOK, F.L. DRYER, Comb. Sci. and Technol., 27, 21 (1981)

3. D.J. HAUTMAN, F.L. DRYER, K.P.SCHUG et I. GLASSMAN, Comb. Sci. and Technol., 25, 219 (1981)

4. J.C. BELLET, P. CAMBRAY, M. CHAMPION et Y. CHAUVEAU, Rapport DRET n° 81/062 (1982)

5. R.B. EDELMAN et O.F. FORTUNE, A.I.A.A., Paper 69-86 (1969)

6. R.B. EDELMAN et P.T. HARSHA, Progr. En. Comb. Sci., 4, 1 (1978)

7. J. DUTERQUE, R. BORGHI et H. TICHTINSKY, Comb. Sci. and Technol., 26, 1 (1981)

8. L. HAUX, P.Y. CUNIN, M. GRIFFITHS et G.M. COME, J. Chim. Phys., 82, 1027 (1985)

9. P.B. AYSCOUGH, D.L. BAULCH et S.J. CHINNICK, 9th Int. Symp. Gas Kinetics, poster E55, Bordeaux, 20-25 Juillet 1986

10. C.K. WESTBROOK et F.L. DRYER, Progr. En. Comb. Sci., 10, 1 (1984)

11. D.M. GOLDEN et C.W. LARSON, 21st Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 595 (1984)

12. F.A. LINDEMANN, Trans. Faraday Soc., 17, 598 (1922)

13. Y. SIMON, Thèse, Nançy (1986)

14. C.N. HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. (A), 113, 230 (1927)

15. L.S. KASSEL, J. Phys. Chem., 32, 225 (1928)
L.S. KASSEL, J. Phys. Chem., 32, 1065 (1928)

16. O.K. RICE et H.C. RAMSPERGER, J. Am. Chem. Soc., 49, 1617 (1927)
O.K. RICE et H.C. RAMSPERGER, J. Am. Chem. Soc., 50, 617 (1927)

17. R.A. MARCUS, J.Chem. Phys., 20, 359 (1952)

18. J. TROE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 78, 478 (1974)

19. W.C. GARDINER Jr. et J. TROE, Chapitre 4 in Combustion Chemistry, W.C. GARDINER Jr. Ed., Springer-Verlag, New York (1984)

20. N.B. SLATER, Proc. Camb. Phil. Soc., 35, 56 (1939)
N.B. SLATER, Proc. Leeds Phil. Soc., 6, 259 (1955)

21. M. CATHONNET, J.C. BOETTNER, H. JAMES, 18th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 903 (1981)

22. J. WARNATZ, 18th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 369 (1981)

23. G. TSATARONIS, Comb. and Flame, 33, 217 (1978)

24. C.K. WESTBROOK, J. CREIGHTON, C. LUND et F.L. DRYER, J. Phys. Chem., 81, 2542 (1977)

25. C.K. WESTBROOK, F.L. DRYER, et K.P. SCHUG, 19th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 153 (1982)

26. D. GUTMAN, 9th Int. Symp. Gas Kinetics, Paper H1, Bordeaux, 20-25 Juillet 1986

27. R.R. BALDWIN, K. McADAM et R.W. WALKER, 9th Int. Symp. Gas Kinetics, Paper H2, Bordeaux, 20-25 Juillet 1986

28. I.R. SLAGLE, J.Y. PARK, M.C. HEAVEN et D. GUTMAN, J. Am. Chem. Soc., 106, 4356 (1984)

29. C.K. WESTBROOK et W.J. PITZ, Comb. Sci. and Technol, 37, 117 (1984)

30. W.J. PITZ, C.K. WESTBROOK, W.M. PROSCIA et F.L. DRYER, 20th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 831, (1984)

31. W.J. PITZ et C.K. WESTBROOK, Comb. and Flame, 63, 113 (1986)

32. J. WARNATZ, 20th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 845 (1984)

33. J.A. MILLER, R.E. MITCHELL, M.D. SMOOKE et R.J. KEE, 19th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 181 (1982)

34. P. GLARBORG, J.A. MILLER, et R.J. KEE, Comb. and Flame, 65, 177 (1986)

35. A.Y. ABDALLA, B.B. ALI, D. BRADLEY et S.B. CHIN, Comb. and Flame, 43, 131 (1981)

36. C.J. JACHIMOWSKI, J. Propulsion, 1, 329 (1985)

37. A.Y. ABDALLA, J.C. BOETTNER, M. CATHONNET, P. DAGAUT et F. GAILLARD, 9th Int. Symp. Gas Kinetics, Poster I63, Bordeaux, 20-25 Juillet 1986

38. A.Y. ABDALLA, M. CATHONNET et J.C. BOETTNER, 21th Symp. (Int.) on Combustion, Poster 140, Munich 3-8 Août (1986)

39. G. PACZKO, P.M. LEFDAL et N. PETERS, 21st Symp. (Int.) on Combustion, Paper 89, Munich 3-8 Août (1986)

40. M. CATHONNET, F. GAILLARD, J.C. BOETTNER et H. JAMES, Propulsion and Energetics Panel, 62nd Symp., AGARD, Turquie (1983)

41. M. CATHONNET, F. GAILLARD, J.C. BOETTNER, P. CAMBRAY, D. KARMED et J.C. BELLET, 20th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 819 (1984)

42.D. MATRAS et J. VILLERMAUX, J.Chem. Eng. Sci., 28, 129 (1973)

43.M. FERRER, R. DAVID et J. VILLERMAUX, 2nd Specialists Meeting (Int.) of the Combustion Institute, Budapest (1982)

44.R. DAVID et D. MATRAS, Can. J. Chem. Eng. Sci., 53, 297 (1975)

45.P.M. MARQUAIRE et G.M. COME, React. Kin. Cat. Letters, 9, 171 (1978)

46.C. JUSTE, Thèse, Nancy (1980)

47.C. JUSTE, G. SCACCHI et M. NICLAUSE, Int. J. Chem. Kinet., 13, 855 (1981)

48.P. DAGAUT, M. CATHONNET, J.P. ROUAN, R. FOULATIERS, A. QUILGARS, J.C. BOETTNER, F. GAILLARD et H. JAMES, J. Phys. E. : Sci. Intrum., 19, 207 (1986)

49.M. CATHONNET, F. GAILLARD, H. JAMES, J.C. BOETTNER et J.P. ROUAN, Rapport DRET n° 81/140 (1982)

50. G.M. COME, Chapitre 11 in Pyrolysis, Theory and Industrial Practice, L.F. ALBRIGHT, B.L. CRYNES et W.H. CORCORAN Eds., Academic Press, New York (1983)

51.R. DAVID, Thèse, Nancy (1976)

52. J. VILLERMAUX, Génie de la Réaction Chimique, Cours ENSIC, Nancy (1976)

53.P. AZAY et G.M. COME, Ind. Eng. Proc. Des., 18, 754 (1979)

54.G. SCACCHI, P. AZAY, P.M. MARQUAIRE et P. POMMIER, J. of Chem. Educ., 58, 441 (1981)

55. G. LENGELLE et C. VERDIER, Prélèvements et Analyse des Gaz dans les Phénomènes de Combustion, AGARD, AG-168 (FR) (1973)

56. P. DAGAUT, M. CATHONNET, F. GAILLARD, J.C. BOETTNER, J.P. ROUAN et H. JAMES, Prog. Astronaut. Aeronaut., 105, 377 (1986)

57. R.W. ATHERTON, R.B. SCHAINKER et E.R. DUCAT, A. I. Ch. E. J., 21, 441 (1975)

58.R.I. CUKIER, H.B. LEVINE et K.E. SHULER, J. Comput. Phys., 26, 1 (1978)

59.J.T. HWANG, E.P. DOUGHERTY et J. RABITZ, J. Chem. Phys., 68, 5180 (1978)
E.P. DOUGHERTY et H. RABITZ, Int. J. Chem. Kinet., 11,1237 (1979)

60.J.H. HWANG, Int. J. Chem. Kinet., 15, 959 (1983)

61. D. GROUSET, P. PLION, E. ZNATY et S. GALANT, 21st Symp. (Int.) on Combustion, Paper 94, Munich 3-8 Août (1986)

62.H. RABITZ, M. KRAMER et D. DACOL, Ann. Rev. Phys. Chem., 34, 419 (1983)

63. J.W. TILDEN, V. COSTANZA, G.J. McRAE et J.H. SEINFELD, p. 69 in Modelling of Chemical Reaction Systems, K.H. EBERT, P. DEUFLHARD et W. JAGER, Eds., Springer-Verlag, Berlin (1981)

64.J.C. BOETTNER, M. CATHONNET, P. DAGAUT, F. GAILLARD, H. JAMES et J.P. ROUAN, 8th Int. Symp. on Gas Kinetics, Poster K21, Nottingham 15-20 Juillet (1984)

65.P. DAGAUT, M. CATHONNET, F. GAILLARD, J.P. ROUAN, J.C. BOETTNER et H. JAMES, Congrès de la Société Française de Chimie, 12c2, Nancy 17-20 Septembre (1984)

66. J. WARNATZ, Chapitre 5 in Combustion Chemistry, W.C. GARDINER Jr., Ed., Springer-Verlag, New York (1984)

67.D.J. HUCKNALL, Chemistry of Hydrocarbon Combustion, Chapman and Hall Ed., London (1985)

68.R. ATKINSON, Chem. Rev., 86, 69 (1986)

69.D.L. BAULCH, D.D. DRYSDALE, J. DUXBURY et S.J. GRANT, Homogeneous Gas-Phase Reactions of the O2-O3 System, the CO-O2-H2 System and Sulfur Containing Species, Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, Vol. 3, Butterworths, London (1976)

70. G.M. ATRI, R.R. BALDWIN, D. JACKSON et R.W. WALKER, Comb. and Flame, 30, 1 (1977)

71.C.J. HOWARD, J. Chem. Phys., 71, 2352 (1979)

72.A.M. ARUSTANYAN, I.K. SHAKHNAZARYAN, A.G. PHILIPOSSYAN et A.B. NALBANDYAN, Int. J. Chem. Kinet., 12, 55 (1980)

73.J. WARNATZ, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 950 (1979)

74.B. VEYRET et R. LESCLAUX, J. Phys. Chem., 85, 1918 (1981)

75.R.S. TIMONEN, E. RATAJCZAK et D. GUTMAN, Communication privée.

76. A.F. WAGNER et L.B. HARDING, 9th Int. Symp. Gas Kinetics, I5, Bordeaux, 20-25 Juillet 1986
L.B. HARDING et A.F. WAGNER, 21st Symp. (Int.) on Combustion, Paper 87, Munich 3-8 Août (1986)

77.D.B. OLSON et W.C. GARDINER Jr., J. Phys. Chem., 81, 2514 (1977)

78.J. WARNATZ, Prog. Astronaut. Aeronaut., 76, 501, (1981)

79.N. COHEN, Int. J. Chem. Kinet., 15, 503 (1983)

80.I.A.B. REID, C. ROBINSON et D.B. SMITH, 20th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1833 (1984)

81.R.R. BALDWIN, C.E. DEAN, M.R. HONEYMAN et R.W. WALKER, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 82, 8 (1986)

82. R.R. BALDWIN, J.P. BENNETT et R.W. WALKER, 16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1041 (1977)

83.T. TANZAWA et W.C. GARDINER Jr., Comb. and Flame, 39, 241 (1980)

84. J.H. KIEFER, S.A. KAPSALIS, M.Z. AL-ALAMI et K.A. BUDACH, Comb. and Flame, 51, 79 (1983)

85.M.H. BACK et R. MARTIN, Int. J. Chem. Kinet., 11, 757 (1979)

86.G.H. AYRANCI et M.H. BACK, Int. J. Chem. Kinet., 13, 857 (1981)

87.R. ATKINSON, K.R. DARNALL, A.C. LLOYD, A.M. WINER et J.N. PITTS, Adv. Photochem., 11, 375 (1979)

88.K. HOYERMANN et S. SIEVERT, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 933 (1979)

89.M. BARTELS, K. HOYERMANN et R. SIEVERT, 19th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 61 (1982)

90. R.R. BALDWIN, D.E. HOPKINS, D.G. MALCOLM et R.W. WALKER, Oxid. Comm., 6, 231 (1984)

91.S.W. BENSON, J. Chem. Phys., 40, 105 (1964)

92.S.W. BENSON et H.E. O'NEAL, Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, U.S. Dept of Commerce, NBS NSRDS-NBS 21 (1970)

93.D.F. COOKE et A. WILLIAMS, 13th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 757 (1971)

94.R.J. HENNESSY, C. ROBINSON et D.B. SMITH, 21st Symp. (Int.) on Combustion, Paper 91, Munich 3-8 Août (1986)

95.J. WARNATZ, H. BOCKHORN, A. MÖSER et H.W. WENZ, 19th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 197 (1982)

96.C.K. WESTBROOK et F.L. DRYER, Combust. Sci. and Technol., 20, 125 (1979)

97.D. ARONOWITZ, D.W. NAEGELI et I. GLASSMAN, J. Phys. Chem., 81, 2555 (1977)

98.P. BEELEY, J.F. GRIFFITHS, B.A. HUNT et A. WILLIAMS, 16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1013 (1977)

99.D.M. COLKET, D.W. NAEGELI et I. GLASSMAN, 16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1023 (1977)

100.A.A. BORISOV, M.Ya. GOLDENGERG et A.A. KONNOV, 21st Symp. (Int.) on Combustion, Poster 189, Munich 3-8 Août (1986)

101.A. AMANO et M. UCHIYAMA, J. Phys. Chem, 68, 1133 (1964)

102.W. CHINITZ et T. BAURER, Pyrodynamics, 4, 119 (1966)

103. F. BARONNET, M.P. HALSTED, A. PROTHERO et C.P. QUINN, C.R. Acad. Sci. Paris, C17, 275 (1972)

104.A. LIFSHITZ et M. FRENKLACH, J. Phys. Chem., 79, 686 (1975)

105.A. BURCAT, Fuel, 54, 87 (1975)

106.D.L. ALLARA et D. EDELSON, Int. J. Chem. Kinet., 7, 479 (1975)

107.A.G. McLAIN et C.J. JACHIMOWSKI, NASA Rapport, NASA TN D-8501 (1977)

108. K.M. SUNDARAM et G.F. FROMENT, Ind. Engng Chem. Fundam, 17, 174 (1978)

109.S.K. LAYOKUN et D.L. SLATER, Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev., 18, 232 (1979)

110. D. EDELSON et D.L. ALLARA, Int. J. Chem. Kinet., 12, 605 (1980)

111.D.J. HAUTMAN, R.J. SANTORO, F.L. DRYER et I. GLASSMAN, Int. J. Chem. Kinet., 13, 149 (1981)

112.C.C. CHIANG et G.B. SKINNER, 18th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Insitute, Pittsburgh, 915 (1981)

113.J.M. SIMMIE, W.C. GARDINER Jr. et C.S. EUBANK, J. Phys. Chem., 86, 799 (1982)

114. J.H. KIEFER, M.Z. AL-ALAMI et K.A. BUDACH, J. Phys. Chem., 86, 808 (1982)

115.M.Z. AL-ALAMI et J.H. KIEFER, J. Phys. Chem., 87, 499, (1983)

116.J. WARNATZ, Comb. Sci. and Technol., 34, 177 (1983)

117.C.J. JACHIMOWSKI, Comb. and Flame, 55, 213 (1984)

118. A. BURCAT et K. RADHAKRISHNAN, Comb. and Flame, 60, 157 (1985)

119.P. DAGAUT, J.C. BOETTNER, M. CATHONNET et F. GAILLARD, 21st Symp. (Int.) on Combustion, Poster 62, Munich 3-8 Août (1986)

200. A.T. DROEDGE et F.P. TULLY, J. Phys. Chem., 90, 1949 (1986)

201. R.W. WALKER, Int. J. Chem. Kinet., 17, 573 (1985)

202. N. COHEN, Int. J. Chem. Kinet., 14, 1339 (1982)

203. J.F. BOTT et N. COHEN, Int. J. Chem. Kinet., 16, 1557 (1984)

204. N. COHEN et K.R. WESTBERG, Int. J. Chem. Kinet., 18, 99 (1986)

205. R.W. WALKER, Reaction Kinetics, Vol. 1, S.P.R. Chem. Soc. (1975)

206. R.W. WALKER, Reaction Kinetics and Energy Transfer, Vol. 2, S.P.R. Chem. Soc. (1977)

207.J.M. ROSCOE et M.J. THOMPSON, Int. J. Chem. Kinet., 17, 967 (1985)

208. R.R. BALDWIN, M.W.M. HISHAM et R.W. WALKER, 20th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Intitute, Pittsburgh, 743 (1984)

209.D.J.M. RAY and D.J. WADDINGTON, Comb. and Flame, 20, 327 (1973)

210.F.P. LOSSLING, K.J. INGOLD et A.W. TICHNOR, Discussions Faraday Soc., 14, 34 (1953)

211.J.R. KANOFSKY, D. LUCAS et D. GUTMAN, 14th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Intitute, Pittsburgh, 285 (1973)

212. B. BLUMENBERG, K. HOYERMANN et R. SIEVERT, 16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Intitute, Pittsburgh, 841 (1976)

213. R.R. BALDWIN et R.W. WALKER, 18th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 819 (1981)

214.M.E. DENTE and E.M. RANZI, Chapitre 7 in Pyrolysis, Theory and Industrial Practice, L.F. ALBRIGHT, B.L. CRYNES et W.H. CORCORAN Eds., Academic Press, New York (1983)

215.H.G. WAGNER et R. ZELLNER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, 518 (1972)

215b H.G. WAGNER et R. ZELLNER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, 667 (1972)

216.J.J. HAVEL, J. Am. Chem. Soc., 96, 530 (1974)

217.P. HERBRECHTSMEIER, Combustion Institute European Symp., F.J. WEINBERG Ed., Academic Press, London, 13 (1973)

218.P. HERBRECHTSMEIER et H.G. WAGNER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, 517 (1972)

219. P. HERBRECHTSMEIER et H.G. WAGNER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 79, 461 (1972)

220.J.N. BRADLEY, W. HACK, K. HOYERMANN et H.G. WAGNER, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 11, 1889 (1973)

221. K. HOYERMANN, R. SIEVERT et H.G. WAGNER, Oxid. Comm., 1, 145 (1980)

222.I.R. SLAGLE, J.R. GILBERT, R.E. GRAHAM et D. GUTMAN, Int. J. Chem. Kinet., Symposium n° 1, 317 (1975)

223.J.R. KANOFSKY, D. LUCAS, F. PRUSS et D. GUTMAN, J. Phys. Chem., 78, 311 (1974)

224.B. BLUMENBERG, K. HOYERMANN et R. SIEVERT, 16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 841 (1976)

225.Y. HIDAKA, T. CHIMORI et M. SUGA, Chem. Phys. Lett., 119, 435 (1985)

226. I.R. SLAGLE et D. GUTMAN, 21th Symp. (Int.) on Combustion, Paper 103, Munich 3-8 Août (1986)

227.K.J. LAIDLER et B.W. WOJCIECHOWSKI, Proc. Roy. Soc., 259 A, 257 (1961)

228.C.T. BOWMAN, 15th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 869 (1975)

229.G.T. SKINNER, R.C. SWEET et S.K. DAVIS, J. Phys. Chem., 75, 1 (1971)

230.S.W. BENSON et G.R. HAUGEN, J.Phys. Chem.,71, 1735 (1967)

231.J. PEETERS et G. MAHNEN, Combustion Institute European Symp., The Combustion Institute (British Section), F.J. WEINBERG Ed., Academic Press, London , p 53 (1973)

232.R.R BALDWIN, D.E. HOPKINS et R.W. WALKER, Trans. Faraday Soc., 65, 806 (1966)

233.C. VOVELLE, R. FOULATIER et R. DELBOURGO, Revue du G.A.M.S, 7, 353 (1971)

234.A. BURCAT, Chapitre 8 in Combustion Chemistry, W.C. GARDINER Jr. Ed., Springer-Verlag, New York (1984)

235.JANAF Thermochemical Tables, U.S. Dept. of Commerce, 2nd Ed., NSRDS-NBS 37, U.S. Government Printing Office, DC (1971)

236.G.S. BAHN, Approximate Thermochemical Tables for some C-H and C-H-O Species, NASA CR-2178 (1973)

237.E.I. AXELSSON, K. BREZINSKY, F.L. DRYER, W.J. PITZ et C.K. WESTBROOK, 21st Symp. (Int.) on Combustion, Paper 93, Munich 3-8 Août (1986)

238. M.A. CHERIAN, P. RHODES, R.J. SIMPSON et G. DIXON-LEWIS, Phil. Trans. Roy. Soc. of London, A303, 181 (1981)

239. J.A. MILLER et R.J. KEE, J. Phys. Chem., 81, 2534 (1977)

240. G.L. SCHOTT, Comb. and Flame, 21, 357 (1973)

241. M.W. SLACK, Comb. and Flame, 28, 241 (1977)

242. A.A. WESTENBERG et N. de HAAS, J. Chem. Phys., 58, 4061 (1973)

243.A.C. LLOYD, Int. J. Chem. Kinet., 4, 169 (1974)

244. E.A. ALBERS, K. HOYERMANN, H.G. WAGNER et J. WOLFRUM, 13th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 81 (1971)

245. J.E. HARDY, W.C. GARDINER Jr. et A. BURCAT, Int. J. Chem. Kinet., 10, 503 (1978)

246. W.G. BROWNE, R.P. PORTER, J.D. VERLIN et A.H. CLARK, 12th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1035 (1969)

247. R. TUNDER, S. MAYER, E. COOK et L. SCHIELER, Aerospace Corp. Report TR-1001 (9210-02)-1 (AD813485) (1966)

248. W. FELDER et A. FONTIJN, Chem. Phys. Lett., 67, 53 (1979)

249. T.C. CLARK et J.E. DOVE, Can. J. Chem., 51, 2147 (1973)

250. Th. JUST, 13th Int. Symp. on Shock Tubes and Waves, 54 (1981)

251. P. ROTH et Th. JUST, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 577 (1979)

252. G.B. SKINNER, A. LIFSHITZ, K. SCHELLER et A. BURCAT, J. Chem. Phys., 56, 3853 (1972)

253. C.P. FENIMORE, 12th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 463 (1969)

254. P. ROTH et Th. JUST, 20th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 807 (1984)

255. T. TSUBOI, Jpn. J. Appl. Phys., 15, 159 (1976)

256. J. PEETERS et C. VINCKIER, 15th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 969 (1975)

257. T. BÖHLAND, F. TEMPS et H.G. WAGNER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 1222 (1984)

258. W. BRAUN, A.M. BASS et M.J. PILLING, J. Chem. Phys., 525, 131 (1970)

259. M.R. BERMAN, J.W. FLEMING, A.B. HARVEY et M.C. LIN, 19th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 73 (1982)

260. J.E. BUTLER, J.W. FLEMING, L.P. GROSS et M.C. LIN, ACS Symp. Ser., 134, 397 (1980)

261.K.H. HOYERMANN, N.S. LOFTFIEL, R. SIEVERT et H.G. WAGNER, 18th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 831 (1981)

262. E.W. KAISER, C.K. WESTBROOK et W.J. PITZ, Int. J. Chem. Kinet., 18, 655 (1986)

263. F.P. TULLY, A.T. DROEGE, M.L. KOSZYKOWSKI et C.F. MELIUS, J. Phys. Chem., 90, 691 (1986)

264. D. NOTZOLD et J. ALGERMISSEN, Comb. and Flame, 40, 293 (1981)

265. S.W. BENSON, Oxid. Comm., 2, 169 (1982)

266. Th. JUST et P. ROTH, 16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 961 (1977)

267. D.B. OLSON, T. TANZAWA et W.C. GARDINER Jr., Int. J. Chem. Kinet., 11, 23 (1979)

268. J.A. KERR et M.J. PARSONAGE, Evaluated Kinetics Data on Gas Phase Hydrogen Transfer : Reactions of Methyl Radicals, Butterworths, London (1976)

269. Y. HIDAKA, S. SHIBA, H. TAKUMA et M. SUGA, Int. J. Chem. Kinet., 17, 441 (1985)

270. J. VANDOOREN et P.J. VAN TIGGELEN, 16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1133 (1977)

271. P. ROTH et R. LOHR, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85, 153 (1981)

272. W.C. GARDINER Jr. et B.F. WALKER, J. Chem. Phys., 48, 5279 (1968)

273. R.A. PERRY, J. Chem. Phys., 80, 153 (1984)

274. H.G. WAGNER et F. ZABEL, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75, 114 (1971)

275. C. VINCKIER, M. SCHAEKERS et J. PEETERS, J. Phys. Chem., 89, 508 (1985)

276. D. ARONOWITZ, R.J. SANTORO, F.L. DRYER et I. GLASSMAN, 17th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 633 (1979)

277. P. GRAY et A.A. HEROD, Trans. Faraday Soc., 64, 2723 (1968)

278. M.T.H. LIU et K.J. LAIDLER, Can. J. Chem., 46, 479 (1968)

279.D.L. ALLARA et R. SCHAW, J. Phys. Chem. Ref. Data, 9, 523 (1980)

280. K.H. EBERT, H.J. EDERER et G. ISBARN, Int. J. Chem. Kinet., 15, 475 (1983)

281. K.H. HOMANN et H. SCHWEINFURTH, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85, 569 (1981)

282. T. TANZAWA et W.C. GARDINER Jr., 17th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 563 (1979)

283. R.E. HUIE et J.T. HERRON, Progress in Reaction Kinetics, 8, part 1, Pergamon Press, Oxford (1975)

284. J.H. KIEFER et K.A. BUDACH, Int. J. Chem. Kinet., 16, 679 (1984)

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 3

CHAPITRE I 6

HISTORIQUE : LES DIFFERENTS TYPES DE MODELES CINETIQUES EN COMBUSTION 7

1. Introduction 7

2. Les différents schémas cinétiques 8

2.1 Les schémas globaux à une seule étape 8

2.1.1 Principe et exemple d'application 8
2.1.2 Inconvénients de ces schémas 8

2.2 Les schémas globaux à deux réactions 9

2.2.1 Principe et exemple d'application 9
2.2.2 Avantages et inconvénients 9

2.3 Les schémas semi-globaux à plusieurs étapes 9

2.3.1 Principe et exemple d'application 9
2.3.2 Avantages de ces schémas 10
2.3.3 Exemples d'application et critiques 10

2.4 Les schémas quasi-globaux 11

2.4.1 Principe et exemple d'application 11
2.4.2 Avantages et inconvéniants 11

2.5 Conclusion 12

2.6 Les mécanismes cinétiques détaillés 12

2.6.1 Le mécanisme réactionnel : Principe 12
2.6.2 Equation de vitesse 13
2.6.3 Exemples d'application et critiques 22

2.6.3.1 Schémas cinétiques de Westbrook et coll. 22
2.6.3.2 Schémas cinétiques de Warnatz 24
2.6.3.3 Schémas cinétiques de Miller et coll. 25

2.7 Les schémas semi-globaux à plusieurs étapes obtenus à partir des mécanismes détailles 25
2.7.1 Principe et exemples d'application 25
2.7.2 Conclusion 27
HAPITRE II 28

LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE 29

1. Le réacteur 29

1.1 Introduction 29

1.2 Le choix du réacteur, ses caractéristiques 29

2. Aspect technologique 35

2.1 Le montage expérimental 35

2.1.1 Le circuit d'entrée 36
2.1.2 Le circuit de sortie 37
2.1.3 Le circuit de prélèvement 37
2.1.4 Le circuit de refroidissement liquide 40

2.2 Chauffage, préchauffage - Régulation de température 40
2.3 Les débits gazeux 41

2.4 Les prélèvements gazeux et la mesure de la température 42

2.4.1 Les prélèvements gazeux 42
2.4.2 La mesure de la température dans le milieu réactionnel 44

3. Protocole expérimental 44

3.1 Préparation du réacteur : réglage de sa température sous débit contrôlé d'azote 44

3.2 Admission des réactifs pour un temps de passage donné et prélèvements dans le milieu réactionnel 45

3.3 Transition entre deux expériences consécutives 45

3.4 Arrêt de la manipulation 46

CHAPITRE III 47

LES RESULTATS EXPERIMENTAUX 48

1. Introduction 48

2. Domaine de travail choisi et conditions expérimentales générales 48

2.1 Domaine de travail choisi 48

2.2 Conditions expérimentales générales 49

3. Oxydation de l'éthylène 53
3.1 Conditions expérimentales particulières 53

3.2 Résultats expérimentaux 54

3.2.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique 54

3.2.1.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique 54
3.2.1.2 Les mélanges riches 54

3.2.2 Résultats obtenus à 5 et 10 bars 55

3.2.2.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique 55
3.2.2.2 Les mélanges riches 55

4. Oxydation du propène 56

4.1 Conditions expérimentales particulières 56

4.2 Résultats expérimentaux 57

4.2.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique 57

4.2.1.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique 57
4.2.1.2 Les mélanges riches 57

4.2.2 Résultats obtenus à 5 et 8 bars 58

4.2.2.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique 58
4.2.2.2 Les mélanges riches 58

5. Oxydation du propane 59

5.1 Conditions expérimentales particulières 59

5.2 Résultats expérimentaux 60

5.2.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique 60

5.2.1.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique 60
5.2.1.2 Les mélanges riches 60

5.2.2 Résultats obtenus à 5 et 10 bars 61

5.2.1.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique 61
5.2.1.2 Les mélanges riches 61

CHAPITRE IV 62

INTERPRETATION 63

1. La modélisation en combustion, utilisation des mécanismes détaillés 63

1.1 Introduction 63

1.2 La formulation mathématique choisie pour la présente étude 63

1.3 Etude de sensibilité 69

1.3.1 Introduction 69
1.3.2 Les méthodes existantes pour l'analyse de sensibilité 69
1.3.3 Méthode utilisée 70

2. Confrontation entre la simulation et l'expérience 73

2.1 Le mécanisme cinétique 73

2.1.1 Introduction 73

2.1.2 Présentation détaillée du mécanisme cinétique 73

2.1.2.1 Introduction 73
2.1.2.2 Les réactions du système H2 - O2 74
2.1.2.3 Les réactions de CO et CO2 75
2.1.2.4 Les réactions de CH4, CH3, CH2 et CH 79
2.1.2.5 Les réactions de CH3O et CH2O 83
2.1.2.6 Les réactions de C2H6 et C2H5 83
2.1.2.7 Les réactions de C2H4 et C2H3 85
2.1.2.8 Les réactions de C2H2 et ses produits 93
2.1.2.9 Les réactions de CH3OH et CH3CHO 95
2.1.2.10 Les réactions de C3H8 97
2.1.2.11 Les réactions de C3H6 et ses produits 102
2.1.2.12 Les réactions des composés en C4 116

2.2 Confrontation des prévisions du modèle avec nos résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de l'éthylène 119

2.2.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique 119

2.2.1.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique 119
2.2.1.2 Les mélanges riches 122

2.2.2 Résultats obtenus à 5 bars 129

2.2.3 Résultats obtenus à 10 bars 135

2.3 Confrontation des prévisions du modèle avec nos résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation du propène 140

2.3.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique et à 5 bars 140

2.3.1.1 Les mélanges pauvres 140
2.3.1.2 Les mélanges riches et stoechiométrique 141
2.3.2 Résultats obtenus à 8 bars 150

2.3.2.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique 150
2.3.2.2 Les mélanges riches 151

2.4 Confrontation des prévisions du modèle avec nos résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation du propane 157

2.4.1 Résultats obtenus à pression atmosphérique et à 5 bars 157

2.4.1.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique 157
2.4.1.2 Les mélanges riches 159

2.4.2 Résultats obtenus à 10 bars 168

2.4.2.1 Les mélanges pauvres et stoechiométrique 168
2.4.2.2 Les mélanges riches 172

2.5 Observations générales 176

CONCLUSION 178

ANNEXES 181

ANNEXE I Composition volumique des gaz utilisés 182

ANNEXE II Analyse des prélèvements gazeux par C.P.G. 184

1. Introduction 184
2. Caractéristiques techniques 185
2.1 Le chromatographe HP 5840 A 185
2.1.1 L'analyse chromatographique 185
2.1.2 Déroulement chronologique du changement de colonne 186
2.2 L'analyse chromatographique de l'hydrogène 190

ANNEXE III Etalonnage et équations des courbes d'étalonnage des débitmètres 192

1. Etalonnage des débitmètres 192
2. Détermination de l'équation de la courbe d'étalonnage des débitmètres 192

ANNEXE IV Les débits gazeux 194

ANNEXE V Prise de l'échantillon 198

ANNEXE VI Deuxième méthode de Troe 200

ANNEXE VII Calcul des paramètres thermochimiques 203

ANNEXE VIII Le mécanisme cinétique détaillé 205

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 210

TABLE DES MATIERES 222

LISTE DES ILLUSTRATIONS 229

LISTE DES ILLUSTRATIONS

CHAPITRE I : **LES DIFFERENTS TYPES DE MODELES CINETIQUES EN COMBUSTION**

Figure 1.1 : Influence de la pression sur la constante de vitesse d'une réaction de décomposition thermique 15

Figure 1.2 : Courbe fall-off en coordonnées réduites 20

CHAPITRE II : **LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE**

Figure 2.1 : Détails du réacteur, vue de face (a) et vue de dessus (b) 31

Figure 2.2 : Détails du réacteur, équilibrage des pressions à l'intérieur et à l'extérieur du réacteur 32

Figure 2.3 : Distribution théorique des temps de séjour 33

Figure 2.4: Vérification de l'homogénéité du réacteur auto-agité à partir de l'étude de la distribution des temps de séjour 34

Figure 2.5: Le montageexpérimental 38

Figure 2.6 : Le réacteur dans son enceinte pressurisable 39

Figure 2.7 : Le système de sonde utilisé 43

CHAPITRE III : **LES RESULTATS EXPERIMENTAUX**

Figure 3.1 : Exemples de profils de température mesurés dans le réacteur 51

Figure 3.2 : Exemples de profils de température mesurés dans le réacteur 52

CHAPITRE IV : **INTERPRETATION**

Figure 4.1 : log(k) = f(1000/T) pour la réaction CO + HO_2 - CO_2 + H 77

Figure 4.2 : courbes "fall-off" pour la décomposition thermique du méthane 80

Figure 4.3 : log(k)=f(10^3/T) pour la réaction C_2H_4 + OH - CH_2O + CH_3 88

Figure 4.4: log(k)=f(10^3/T) pour la réaction C_2H_4 + H - C_2H_3+ H_2 90

Figure 4.5 : log(k) = f(10^3/T) pour la réaction C_3H_8 + OH - n-C_3H_7 + H_2O 100

Figure 4.6 : log(k) = f(10^3/T) pour la réaction C_3H_8 + OH - i-C_3H_7 + H_2O 101

Figure M1 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 0,15 / 1 bar 124

Figure M2 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 0,25 / 1 bar 125

Figure M3 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 0,25 / 1 bar 126

Figure M4 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 1,00 / 1 bar 127

Figure M5 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 2,00 / 1 bar 128

Figure M6 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 0,50 / 5 bars 130

Figure M7 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 1,00 / 5 bars 131

Figure M8 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 1,00 / 5 bars 132

Figure M9 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 2,00 / 5 bars 133

Figure M10 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 4,00 / 5 bars 134

Figure M11 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 0,75 / 10 bars 136

Figure M12 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 1,00 / 10 bars 137

Figure M13 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 1,50 / 10 bars 138

Figure M14 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Ethylène / Richesse = 2,00 / 10 bars 139

Figure M15 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propène / Richesse = 0,15 / 1 bar 143

Figure M16 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propène / Richesse = 0,50 / 1 bar 144

Figure M17 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propène/Richesse =1,00 /1 bar 145

Figure M18 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propène / Richesse = 0,50 / 5 bars 146

Figure M19 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)

Propène / Richesse = 1,00 / 5 bars 147

Figure M20 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propène / Richesse = 1,50 / 5 bars 148

Figure M21 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propène / Richesse = 2,00 / 5 bars 149

Figure M22 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propène / Richesse = 0,50 / 8 bars 152

Figure M23 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propène / Richesse = 0,75 / 8 bars 153

Figure M24 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propène / Richesse = 1,00 / 8 bars 154

Figure M25 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propène / Richesse = 1,50 / 8 bars 155

Figure M26 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propène / Richesse = 2,00 / 8 bars 156

Figure M27 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 0,25 / 1 bar 161

Figure M28 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 1,50 / 1 bar 162

Figure M29 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 0,50 / 5 bars 163

Figure M30 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 1,50 / 5 bars 164

Figure M31 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 1,50 / 5 bars 165

Figure M32 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 2,00 / 5 bars 166

Figure M33 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 4,00 / 5 bars 167

Figure M34 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 0,75 / 10 bars 170

Figure M35 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 1,00 / 10 bars 171

Figure M36 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 1,50 / 10 bars 173

Figure M37 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 2,00 / 10 bars 174

Figure M38 : Confrontation modèle-expérience, Fraction molaire = f(tp)
Propane / Richesse = 4,00 / 10 bars 175

ANNEXE II : **ANALYSE DES PRELEVEMENTS GAZEUX PAR CPG**

Figure A.2.1 : Déroulement chronologique des changements de colonne 188

Figure A.2.2 : Allure des chromatogrammes obtenus. Analyse programmée 189

ANNEXE V : **PRISE DE L'ECHANTILLON**

Figure A.5.1 : Dispositif de prélèvements 199

DAGAUT Philippe

THESE **DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6**
CINETIQUE CHIMIQUE APPLIQUEE

UNIVERSITE PARIS 6 - 1986

TITRE **"ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'OXYDATION DE L'ETHYLENE, DU PROPANE ET DU PROPENE EN REACTEUR AUTO-AGITE PAR JETS GAZEUX"**

MOTS CLES **CINETIQUE - OXYDATION - MECANISME DETAILLE - MODELISATION - COMBUSTION - ETHYLENE - PROPANE - PROPENE**

RESUME :

L'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène a été étudiée dans un large domaine de température (900 à 1200 Kelvin), de pression (0,1 à 1 MPa) et de richesse (0,15 à 4) au moyen d'un réacteur auto-agité par jets gazeux. L'analyse chromatographique d'échantillons du milieu réactionnel permet de suivre la réaction d'oxydation dans son ensemble. Un mécanisme cinétique détaillé comportant 278 réactions et faisant intervenir 47 espèces chimiques, a été développé grâce à l'utilisation d'une technique d'analyse de sensibilité, et permet de modéliser correctement nos résultats expérimentaux.