



HAL
open science

Etude cinétique de l'oxydation de constituants de biocarburants et composés modèles : formation de polluants

Casimir Togbe

► **To cite this version:**

Casimir Togbe. Etude cinétique de l'oxydation de constituants de biocarburants et composés modèles : formation de polluants. Alimentation et Nutrition. Université d'Orléans, 2010. Français. NNT : 2010ORLE2031 . tel-00585394

HAL Id: tel-00585394

<https://theses.hal.science/tel-00585394>

Submitted on 29 Aug 2014

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.



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE de SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Institut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité et Environnement

THÈSE présentée par :

Casimir TOGBE

Soutenue publiquement le 27 Octobre 2010

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline : Chimie - Physique

Etude cinétique de l'oxydation de constituants de biocarburants et composés modèles – Formation de polluants

THÈSE dirigée par :

P. DAGAUT

Directeur de recherche au CNRS d'Orléans

Y. BEDJANIAN

Chargé de recherche au CNRS d'Orléans, HDR, co-Directeur

RAPPORTEURS :

S. CAVADIAS

Professeur à l'ENSC-Paris 6

J.-F. PAUWELS

Professeur à l'Université de Lille 1

JURY

Y. BEDJANIAN

Chargé de recherche au CNRS d'Orléans, HDR

S. CAVADIAS

Professeur à l'ENSC-Paris 6

P. DAGAUT

Directeur de recherche au CNRS d'Orléans

G. DAYMA

Maître de Conférences à l'Université d'Orléans – co-Encadrant

C. MORIN

Maître de Conférences à l'UPMC – Paris 6, HDR

J.-F. PAUWELS

Professeur à l'Université de Lille 1 – Président du jury

AVANT-PROPOS

Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité et environnement (ICARE) et financée par le Centre National de Recherche Scientifique à Orléans (CNRS-Orléans) sous la direction de Monsieur Philippe Dagaut, Directeur de Recherche au CNRS et directeur de thèse, qui m'a fait pleinement confiance. Je lui exprime toute ma reconnaissance. Durant ces 3 ans et demi (stage Master 2 y compris), avec ses compétences scientifiques et ses conseils, il a su orienter mes recherches aux bons moments. Je l'en remercie sincèrement.

Je souhaite remercier Monsieur Yuri Bedjanian, pour avoir accepté la co-direction de cette thèse.

Je remercie Monsieur Iskender Gökalp, directeur de ICARE, pour sa disponibilité et sa sympathie.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Jean-François Pauwels professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, et Monsieur Siméon Cavadias professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris pour avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteur et d'y avoir consacré du temps. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Guillaume Dayma et Madame Céline Morin respectivement maître de conférences à l'Université d'Orléans et à l'institut Jean Le Rond d'Alembert pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux. Merci à Guillaume pour m'avoir également encadré.

Un grand merci à Pascal Diévert pour son aide précieuse au long de ces années. Merci beaucoup pour son amitié et ses conseils.

Je remercie également l'ensemble des membres permanents du laboratoire : M Chevrier, A Cadoret, C Chauveau, L. Pillier, S. De Persis, S. Javoy, L. Catoire, J. Sabatier, A. Aymard (parti à la retraite).

Je remercie les membres de l'équipe OH : A. Mzé Ahmed, H. Ramirez et J.-B. May Carle.

Je remercie aussi tous ceux que j'ai rencontrés au laboratoire durant ces 3 ans : A. Matynia, J. Molet, K. Coudoro, Peng, G. Sabard, M. M. Ndem, J. Goulier, M. Karaca, L. Ponty, M. Chahine Pablo, Thomas, François, Rémy, Homan, Fabien, Valérie, Sandro, Tanh, Mai Lan, Sandro, Kamal, Emma, Elodie ...Merci pour leur sympathie.

Je souhaite remercier mes amis de longue date du collège : Fabrice Elégbédé, Maurille Agbobatinkpo et Christian Orè Lawin.

Merci à Edwige pour son soutien et son encouragement. Je l'en remercie vraiment.

Je tiens à remercier tous les membres de ma famille pour leur soutien et la confiance qu'ils m'ont accordés durant toutes ces années. J'adresse particulièrement mes remerciements à Dieudonnée, Zoufath, Albert, Kola, Doriane, Diane, Yann, Maéva, Raymond.

Enfin, à mes parents qui se sont beaucoup sacrifiés pour nous et qui malheureusement ne sont plus de ce monde. C'est à eux que je dédie cette thèse.

Sommaire

I.	Contexte de l'étude	13
1.	Motivations	13
2.	Généralité sur les biocarburants	16
2.1.	Le cadre législatif	16
2.2.	Les biocarburants de première génération	16
2.3.	Les biocarburants de seconde génération	17
2.4.	Impact sur les émissions.....	18
3.	Objectifs de ce travail de thèse	18
II.	Etude bibliographique	27
1.	Généralités sur l'oxydation des hydrocarbures	27
1.1.	Zone de basse température	27
1.2.	Zone du coefficient négatif de température (CNT)	30
1.3.	Domaine de haute température.	30
2.	Etat de l'art sur l'oxydation des esters méthyliques	31
3.	Etat de l'art sur l'oxydation des alcools	37
➤	Le méthanol	38
➤	L'éthanol	39
➤	L'isopropanol	40
➤	Le butan-1-ol	40
➤	Le pentan-1-ol et le hexan-1-ol	42
III.	Dispositif expérimental	57
1.	Le réacteur auto-agité par jets gazeux	57
1.1.	Principe des réacteurs parfaitement agités	57
1.2.	Description du réacteur auto-agité	57
1.3.	Calcul des débits gazeux.....	59

1.4.	Prélèvement et échantillonnage des gaz de combustion	60
2.	Analyse des gaz de combustion par spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	60
2.1.	L'absorption infrarouge.....	60
2.2.	Principe de l'analyse quantitative par infrarouge	61
2.3.	Construction de la méthode de dosage en IRTF	61
3.	Analyse des gaz de combustion par chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	63
3.1.	Principe de la chromatographie en phase gazeuse.....	63
3.2.	Analyse des composés hydrocarbonés	64
3.3.	Analyse de l'hydrogène	64
3.4.	Comparaison des mesures de CPG et de IRTF.....	64
4.	Estimation de l'incertitude sur les résultats.....	65
IV.	Modélisation.....	73
1.	Les outils de calcul.....	73
1.1.	Le logiciel CHEMKIN	73
1.2.	Le mécanisme réactionnel (fichier chem.inp)	75
1.3.	Les données thermodynamiques (fichier therm.dat)	75
1.4.	Le code de calcul PSR	76
2.	Construction des mécanismes cinétiques	78
2.1.	Démarche générale de modélisation	78
2.2.	Description générale du mécanisme d'oxydation des esters méthyliques étudiés.....	79
2.3.	Règles de nomenclature.....	80
2.4.	Base C ₀ -C ₄	80
2.5.	Construction des différents sous-mécanismes	81
2.6.	Description générale du mécanisme d'oxydation des alcools étudiés	85
V.	Etude expérimentale et validation de modèles cinétiques d'oxydation d'esters méthyliques.....	97
1.	Etudes expérimentale et de modélisation de l'oxydation des esters méthyliques saturés.....	97
1.1.	Cas du butanoate de méthyle	97
1.2.	Oxydation du propanoate d'éthyle	105

1.3.	Oxydation du pentanoate de méthyle	115
1.4.	Oxydation de l'hexanoate de méthyle	121
1.5.	Oxydation de l'heptanoate de méthyle.....	126
1.6.	Oxydation de l'octanoate de méthyle.....	134
1.7.	Oxydation du nonanoate de méthyle.....	143
1.8.	Oxydation du décanoate de méthyle	153
2.	Etude expérimentale de l'oxydation d'esters méthyliques insaturés.....	164
2.1	Oxydation du hex-3-énoate de méthyle.	165
2.3	Oxydation du oct-2-énoate de méthyle	168
2.4	Oxydation du non-2-énoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle	173
3.	Comparaison des oxydations d'esters méthyliques saturés et insaturés	186
3.2	Comparaison des vitesses d'oxydation des molécules.....	187
3.3	Comparaison des fractions molaires des produits formés.....	191
4.	Comparaison de l'oxydation des esters et des alcanes.....	200
4.1	Comparaison de la réactivité.....	200
4.2	Comparaison des fractions molaires de quelques espèces formées	202
VI.	Etude expérimentale et validation de modèles cinétiques d'oxydation des alcools	213
1.	Etude de l'oxydation des alcools purs.....	213
1.1.	Oxydation du méthanol.....	213
1.2.	Oxydation de l'éthanol	216
1.3.	Oxydation du butan-1-ol	222
1.4.	Oxydation du pentan-1-ol	247
1.1.	Oxydation du hexan-1-ol.....	255
2.	Oxydation de quelques mélanges alcools-hydrocarbures	263
2.1.	Oxydation du mélange méthanol/essence	263
2.2.	Oxydation des mélanges éthanol/surrogate d'essence (E85).....	271
2.3.	Oxydation des mélanges éthanol/n-heptane.....	278
2.4.	Oxydation du mélange butan-1-ol/surrogate d'essence (B85).....	285
2.5.	Oxydation du mélange butan-1-ol/n-heptane	292

VII.	Conclusion générale et perspectives.....	307
------	--	-----

Contexte de l'étude

Sommaire

I.	Contexte de l'étude.....	13
1.	Motivations	13
2.	Généralité sur les biocarburants	16
2.1.	Le cadre législatif.....	16
2.2.	Les biocarburants de première génération.....	16
2.3.	Les biocarburants de seconde génération	17
2.4.	Impact sur les émissions.....	18
3.	Objectifs de ce travail de thèse	18

I. Contexte de l'étude

1. Motivations

Au cours des dernières décennies, la croissance des revenus, les progrès en matière de technologies, l'amélioration des infrastructures notamment les routes, se sont traduits par une demande de mobilité plus grande : plus de voyages sur des distances moyennes plus importantes. Conséquence de ceci, le transport s'est accru très fortement et devrait poursuivre sa croissance, essentiellement porté par la demande des pays en voie de développement (figure I-1).

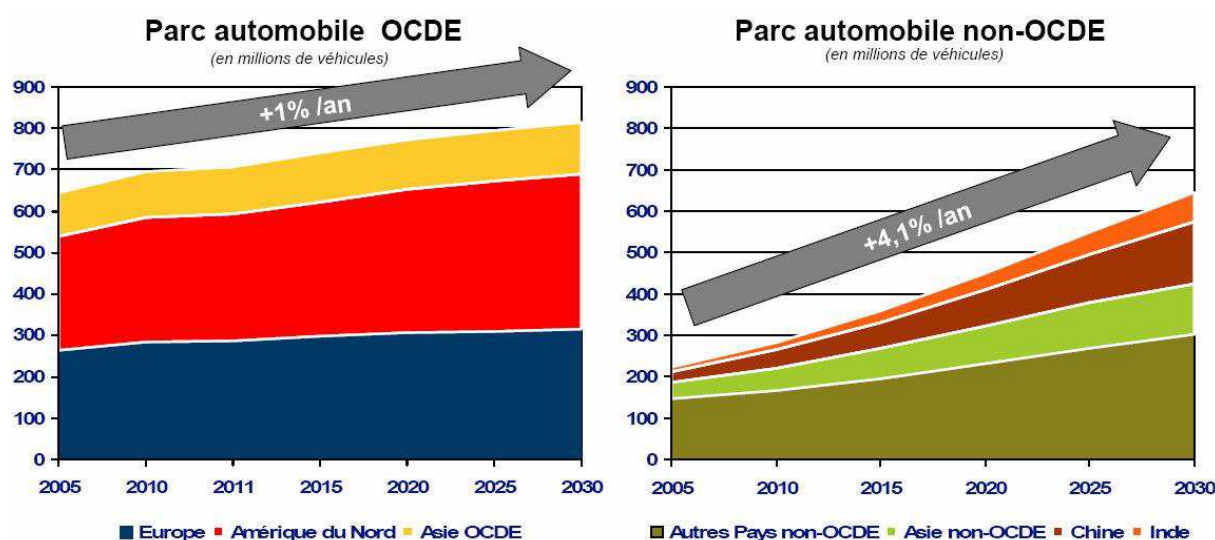


Figure I-1 : Evolution du parc automobile mondial et prévision de sa croissance à l'horizon 2030 [1]

Le pétrole constitue la principale source de carburant pour les automobiles. A l'échelle mondiale, les carburants issus du pétrole constituent 98 % de l'énergie utilisée dans ce secteur. Ce développement du parc automobile mondial aux cours de ces dernières années s'accompagne de problèmes de pollution.

Les conséquences de cette pollution sur l'environnement et la santé sont de nos jours une importante préoccupation et concernent les particuliers, les pouvoirs publics, l'industrie pétrolière, et les constructeurs automobiles. Les principaux polluants imputables au secteur automobile sont les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures imbrûlés (HC), le monoxyde de carbone (CO) et les particules (PM). Plusieurs directives communautaires ont été adoptées pour limiter les rejets polluants des véhicules en fixant des limites maximales d'émission et en prévoyant des mesures fiscales intéressantes dans le secteur des transports pour inciter les constructeurs et les consommateurs à adopter des comportements plus respectueux de l'environnement. En Europe, ce sont les normes Euro qui règlementent les émissions des principaux polluants. Outre ces polluants, les moteurs diesel contribuent largement à l'émission des particules, du fait de l'augmentation du parc automobile utilisant le gazole, ce qui constitue un inconvénient majeur pour ces types de moteur. Ces particules font également partie des polluants visés par les réglementations

européennes. Ces normes sont régulièrement revues et mises à jour obligeant ainsi les constructeurs à diminuer les émissions des moteurs. Les tableaux I-1 et I-2 récapitulent les restrictions des normes EURO I à EURO V limitant les émissions de polluants à l'échappement des véhicules diesel et essences de particuliers. Les valeurs de la norme VI sont indiquées à titre d'information.

Diesel	Date de mise en application	CO	NOx	HC + NOx	Particules
Euro I	1992	2,72	/	0,97	0,140
Euro II	1996	1,00	/	0,90	0,100
Euro III	2000	0,64	0,50	0,56	0,050
Euro IV	2005	0,50	0,25	0,30	0,025
Euro V	2009	0,50	0,18	0,23	0,005
Euro VI	2012	0,50	0,06	0,17	0,005

Tableau I-1 : Récapitulatif des normes européennes EURO limitant les émissions (g. km⁻¹) de polluants à l'échappement des véhicules Diesel. [2]

Diesel	Date de mise en application	CO	HC	NOx	HC + NOx	Particules
Euro I	1992	2,72	/	/	0,97	0,140
Euro II	1996	2,30	/	/	0,97	0,100
Euro III	2000	2,20	0,20	0,15	/	0,050
Euro IV	2005	1,00	0,10	0,08	/	0,025
Euro V	2009	1,00	0,10	0,07	/	0,010
Euro VI	2012	≤1,00	0,10	0,06	/	/

Tableau I-2 : Récapitulatif des normes européennes EURO limitant les émissions (g. km⁻¹) de polluants à l'échappement des véhicules Essence. [2]

Cette explosion du parc automobile mondial s'accompagne également d'un important rejet de CO₂ dans l'atmosphère. Les émissions de CO₂ liées au transport ont quasiment doublé ces trente dernières années et devraient encore augmenter dans les années à venir (figure I-2). Contrairement aux polluants réglementés cités ci-dessus (CO, NO_x, HC, PM), les émissions de CO₂ ne sont actuellement pas soumises à des restrictions. Cependant, le CO₂ étant impliqué dans l'effet de serre et donc probablement dans le réchauffement climatique, l'Union Européenne va imposer dès 2012, une réduction de ses émissions de 8% par rapport à celles de 1990. Cela correspond pour les voitures neuves à une émission de 120g/km comparée à la valeur de 140g/km déjà en vigueur depuis 2008. Afin de respecter ces limitations des émissions polluantes, les constructeurs

automobiles encouragés par les pouvoirs publics s'intéressent à développer de nouveaux systèmes énergétiques.

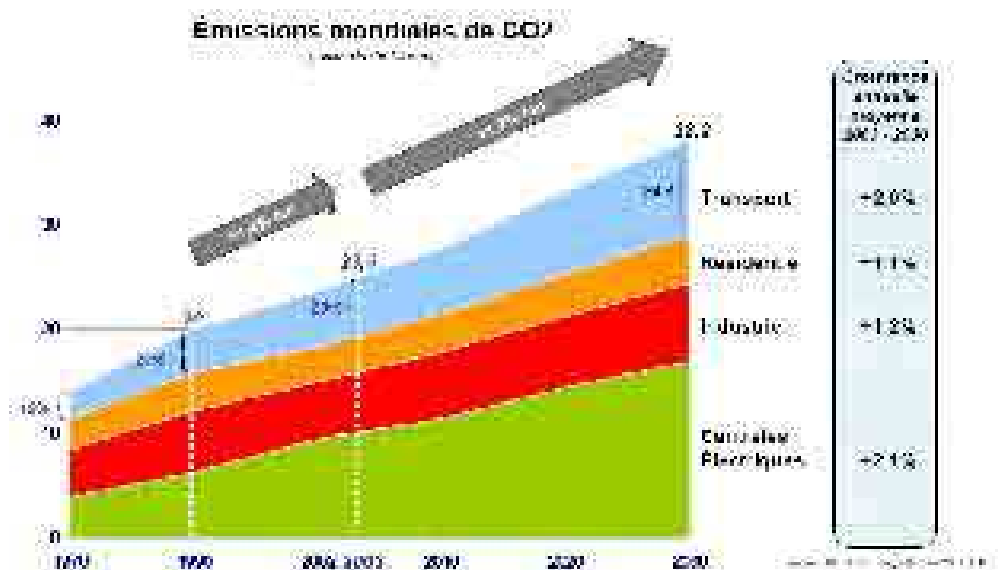


Figure I-2 : évolution des émissions mondiales de CO₂ et prévisions à l'horizon 2030 pouvoirs publics. [3]

Parallèlement, ce développement des transports terrestres participe aussi à un épuisement des réserves de pétrole. Le problème des réserves de pétrole est critique, même si les chiffres permettent un optimisme raisonnable. Les chiffres de réserves publiés par deux revues de référence (Oil and Gas Journal et BP Statistical Review) concordent pour annoncer des réserves de l'ordre de 1200 milliards de barils pour BP Statistical Review, un peu plus pour Oil and Gas qui intègre une grande partie des réserves en sables bitumineux du Canada. Mais ces chiffres sont parfois contestés. Et il est clair pour tout le monde que les réserves d'hydrocarbures sont finies et donc épuisables.

La maîtrise de la demande grandissante d'énergie et des conditions d'approvisionnement constitue un enjeu politique majeur pour l'ensemble de la planète. Elle est rendue d'autant plus difficile que l'humanité doit faire face à un double défi :

Celui de la satisfaction des besoins énergétiques d'une population mondiale qui croîtra encore au cours des prochaines décennies, et dont une large part aspire à un développement économique et social fondé sur une demande accrue d'énergie.

Celui posé par la nécessaire diminution des émissions des gaz à effet de serre, inhérentes à l'utilisation des combustibles fossiles (pétrole, charbon, etc.), et des émissions d'autres gaz polluants.

Dans ce contexte, le transport, dépendant fortement des produits pétroliers, étudie toutes les voies possibles pour un développement plus durable. Une multitude de solutions ont fait et continuent de faire l'objet de travaux de recherche et de développement, l'objectif étant de combiner diminution de la dépendance au pétrole et réduction de l'impact sur l'environnement, notamment en termes de rejets de gaz à effet de serre. Ces travaux portent sur l'amélioration des solutions alternatifs tant en terme de motorisation (pile à combustion, véhicule électrique, véhicule

hydride), que sur les carburants (biocarburants, gaz naturel, hydrogène).

L'après-pétrole se révèle être un sujet épineux dont il faut se préoccuper. Dans ce travail de thèse, nous nous intéresserons à la solution « biocarburant » qui offre des perspectives.

2. Généralité sur les biocarburants

Issus d'une matière première renouvelable (biomasse) qui constitue un « puits » de CO₂ par photosynthèse, le développement des biocarburants peut contribuer à la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre. En effet cette biomasse renouvelable, à la différence des énergies fossiles (pétrole, charbon, etc.), utilise pour sa croissance et ses besoins énergétiques le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère. Par ailleurs, l'utilisation de ces carburants en mélange dans les carburants conventionnels permet d'envisager un gain au niveau des émissions de gaz à effet de serre par le secteur des transports, sans modification majeure des infrastructures de distribution, ni modification des véhicules.

L'évaluation des émissions de gaz à effet de serre du puits à la roue, c'est-à-dire de la production de la matière première à la combustion des produits finaux, montre que l'utilisation des biocarburants permet une réduction nette des émissions par rapport aux carburants traditionnels ([4-7]). Cependant, il est important de préciser que ces nouveaux carburants ne représentent pas les seules solutions aux problèmes des émissions polluantes.

2.1. Le cadre législatif

L'introduction des biocarburants dans les carburants conventionnels est accompagnée d'une volonté politique qui a un double objectif, celui de desserrer la contrainte pétrolière et celui de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

La commission européenne a proposé dès 2001 un plan d'action pour la promotion des biocarburants et des carburants de substitution dans les transports routiers. L'objectif de ce plan est le remplacement de 20 % d'énergie renouvelable (biocarburants, gaz naturel, hydrogène, etc.) dans les carburants traditionnels. Et en 2003, le conseil et le Parlement européen ont validé cette proposition de loi sous la directive 2003/30/CE, fixant des objectifs croissants d'incorporation de biocarburants dans le domaine des transports. Cette incorporation de carburants d'origine végétale devra représentée au minimum 5,75 % des consommations globales d'essence et de gazole en 2010 et 10 % en 2020.

Il existe deux grandes filières de production de biocarburants : les filières de première génération et celles de seconde génération.

2.2. Les biocarburants de première génération

Ils regroupent selon le mode de production utilisé deux grands types de produits. Nous avons la filière biodiesel et celle des alcools dont le plus connu est l'éthanol.

- La filière « biodiesel »

Le biodiesel est un carburant qui peut être utilisé pur et/ou mélangé dans le gazole pour les moteurs Diesel. Il est constitué d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV), eux-mêmes

provenant d'huiles végétales (tournesol, colza, palme, soja, etc.). En effet, les esters sont des hydrocarbures obtenus par réaction de transestérification entre les triglycérides et les alcools. Dans notre cas, l'alcool utilisé est le méthanol, d'où l'appellation « esters méthyliques ». Les esters méthyliques ont ainsi pour formule R-COOCH₃, où R est un groupement alkyle. La figure I-3 présente une réaction de transestérification entre un triglycéride et le méthanol.

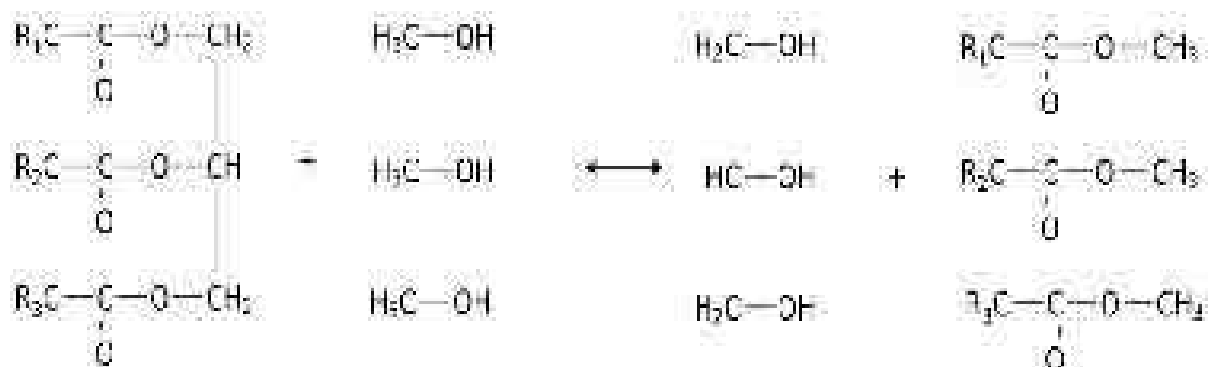


Figure I-3 : Réaction de transestérification entre un triglycéride et du méthanol

Ils sont actuellement développés et utilisés comme carburant alternatif. Ils sont incorporés dans la composition des gazoles jusqu'à 5% en volume car ils présentent des caractéristiques à la combustion similaires à celles des gazoles (viscosité, indice de cétane, etc.). L'indice de cétane est l'un des principaux indicateurs de la qualité du gazole et caractérise le délai d'allumage du carburant au moment de son injection dans la chambre de combustion.

- La filière « alcool »

Les alcools (principalement l'éthanol) sont produits à partir des plantes sucrières (betterave, canne à sucre) et des céréales (blé, maïs, orge). Ils sont utilisés pour la reformulation des essences commerciales à des proportions variables selon les pays (5-10% en France, 5-85% aux Etats-Unis, jusqu'à 100% au Brésil, etc.). Les alcools, de formule R-OH, présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes notamment des indices d'octane élevés (l'indice d'octane indique la résistance au cliquetis d'un carburant dans un moteur à allumage commandé).

Les perspectives de développement de ces biocarburants de première génération sont réelles, mais leur production soulève parfois de sérieuses interrogations dans la société par la concurrence qu'ils créent avec les besoins alimentaires des populations. De plus, les quantités produites de nos jours restent encore limitées et ne peuvent se substituer qu'à une faible proportion du carburant d'origine fossile. Les voies de production dites de seconde génération promettent une augmentation de la production de ces carburants, sans concurrence avec les utilisations alimentaires, qui demeureront toujours prioritaires.

2.3. Les biocarburants de seconde génération

Afin de résoudre l'épineux problème de compétition entre les différents usages des ressources agricoles, i.e. alimentation vs. production d'énergie, les biocarburants dits de seconde génération sont apparus. Dans ce cas, les matières premières sont sous la forme de biomasse lignocellulosique. Il s'agit essentiellement de résidus d'origine agricole non consommables (pailles, tiges de maïs), de résidus forestiers et de sous produits issus de la transformation du bois. Les déchets organiques des industries papetières et agroalimentaires constituent également d'importantes ressources. La transformation de ces nouvelles ressources en carburants est en cours de développement. Deux

voies de production sont développées [8]:

- La voie thermochimique, encore appelée voie sèche. Dans ce cas, la biomasse est transformée soit en huile par pyrolyse, soit en un mélange riche en CO et H₂ (gaz de synthèse) par gazéification. Par les méthodes de synthèse Fischer-Tropsch, le mélange CO-H₂ est transformé en carburant liquide. Cette voie thermochimique a la particularité de produire du carburant pour les moteurs Diesel.
- La voie biochimique ou voie humide. Concernant ce procédé, les deux principaux composants de la biomasse à savoir la cellulose et les hémicelluloses, sont transformés en éthanol, pendant que le troisième constituant, la lignine, est utilisé pour fournir l'énergie nécessaire à la transformation.

L'utilisation des EMHV dans les moteurs Diesel et celle des alcools nécessitent une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation de ces nouveaux carburants. Ainsi, durant ces dernières années, de nombreuses études ([9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21]) ont été menées sur leur cinétique d'oxydation et la formation de polluants afin d'évaluer l'impact de ces nouveaux carburants sur les émissions polluantes.

2.4. Impact sur les émissions

L'utilisation des biocarburants permet de résoudre une partie du problème sur l'émission des gaz à effet de serre, mais ne résout pas de façon significative les problèmes d'émissions de polluants.

La présence d'oxygène dans les alcools, lorsqu'ils sont ajoutés à l'essence, se traduit par un impact positif mais faible sur les émissions de HC et CO.

L'absence de soufre et de composés aromatiques dans le biodiesel a un effet de substitution positif. L'addition de ce biocarburant dans le gazole a aussi un impact positif sur l'environnement local en diminuant les émissions d'HC et de particules, mais souvent négatif sur les NOx.

Enfin, l'utilisation des biocarburants permet surtout d'économiser de l'énergie fossile dont on sait que les gisements ne sont pas inépuisables.

3. Objectifs de ce travail de thèse

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre de coopérations entre le CNRS et des industriels et visant à comprendre les mécanismes de combustion des biocarburants. Ces nouveaux carburants représentent une alternative intéressante à la réduction des émissions polluantes afin de respecter les normes EURO, et surtout pour pallier aux problèmes liés à la diversification des sources d'approvisionnements énergétiques. L'objectif de cette étude est double. Il s'agit :

- 1) d'obtenir des données expérimentales permettant de comprendre le comportement des esters méthyliques et alcools lors de leur oxydation à basse et haute température.
- 2) de développer et valider un modèle cinétique capable de reproduire le comportement de ces composés lors de leur oxydation.

Pour mener à bien cette étude, nous avons procédé en deux étapes : d'une part une étude expérimentale menée en réacteur auto-agité (mesure de la concentration des produits), et d'autre part, une modélisation cinétique utilisant nos résultats expérimentaux pour le développement et la validation d'un mécanisme cinétique pour chaque famille de composés étudiés.

3.1 Choix des molécules

L'un des objectifs de cette étude est de recueillir des informations sur l'oxydation des biocarburants afin d'élaborer et de valider un modèle cinétique détaillé. Les biocarburants regroupant généralement les filières biodiesel (mélange d'esters monoalkyles à longues chaînes carbonées) et alcools d'origine végétale, les molécules choisies pendant ce travail de thèse, font partie de ces deux grandes familles. Le choix des molécules a été fait en tenant compte de la technique expérimentale utilisée et des travaux de modélisation. Ainsi nous avons choisi les esters méthyliques saturés et insaturés relativement légers, comportant entre 5 et 11 atomes de carbone (possédant donc les mêmes comportements que les esters à chaînes plus longues) et les alcools linéaires : le méthanol, l'éthanol, le butan-1-ol, le pentan-1-ol et le hexan-1-ol.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J.J. Mosconi
Présentation de J.J Mosconi à la journée sur le changement climatique (13 juin 2006). 2006, <http://www.université.total.com>
2. A. Piperel
Impact des propriétés des gaz d'échappement recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion: caractérisation paramétrique de la réactivité de l'EGR, Thèse, Université d'Orléans, 2008
3. T. Dubois
Etude des mécanismes cinétiques à haute température de mélanges représentatifs de carburants dans des conditions de fonctionnement proches des moteurs HCCI, Thèse, Université d'Orléans, 2009
4. M. S. Graboski and R.L. McCormick
Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. Progress in Energy and Combustion Science, 1998, **24** (2): p. 125-164.
5. R. L. McCormick, M. S. Graboski, T. L. Alleman, A. M. Herring and S. K. Tyson
Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. Environmental Science & Technology, 2001. **35** (9): p. 1742-1747.
6. C.K. Westbrook, W.J. Pitz, and H.J. Curran
Chemical kinetic modeling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from diesel engines. Journal of Physical Chemistry a, 2006. **110** (21): p. 6912-6922.
7. A. K. Agarwal
Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science, 2007. **33** (3): p. 233-271.
8. D. Ballerini
Les biocarburants: Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement. Editions Technip, Paris, 2006.

9. S. Gail, M. J. Thomson, S. M. Sarathy, S. A. Syed, P. Dagaut, P. Diévar, A. J. Marchese and F. L. Dryer
*A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): p. 305-311.*
10. S. M. Sarathy, S. Gail, S. A. Syed, M. J. Thomson and P. Dagaut
*A comparison of saturated and unsaturated C-4 fatty acid methyl esters in an opposed flow diffusion flame and a jet stirred reactor. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**: p. 1015-1022.*
11. Dagaut, P., S. Gail, and M. Sahasrabudhe,
*Rapeseed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure, temperature, and equivalence ratio: Experimental and modeling kinetic study. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31** (2): p. 2955-2961.*
12. W. K. Metcalfe, S. Dooley, H. J. Curran, J. M. Simmie, A. M. El-Nahas and M. V. Navarro
*Experimental and modeling study of C₅H₁₀O₂ ethyl and methyl esters. Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111** (19): p. 4001-4014.*
13. Dooley, S., H.J. Curran, and J.M. Simmie,
*Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate. Combustion and Flame, 2008. **153** (1-2): p. 2-32.*
14. K. HadjAli, M. Crochet, G. Vanhove, M. Ribaucour and R. Minetti
*A study of the low temperature autoignition of methyl esters. Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**(1): p. 239-246.*
15. G. Dayma, S. Gail and P. Dagaut
*Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of methyl hexanoate. Energy and Fuels, 2008. **22** (3): p. 1469-1479.*
16. G. Dayma, C. Togbé and P. Dagaut
*Detailed Kinetic Mechanism for the Oxidation of Vegetable Oil Methyl Esters: New Evidence from Methyl Heptanoate. Energy and Fuels, 2009. **23** (9): p. 4254-4268.*
17. J. T. Moss, A. M. Berkowitz, M. A. Oehlschlaeger, J. Biet, V. Warth, P.-A. Glaude and F. Battin-Leclerc
*An Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of the Four Isomers of Butanol. Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112** (43): p. 10843-10855.*

18. M. V. Johnson, S. S. Goldsborough, Z Serinyel, P. O'Toole, E. Larkin, G. O'Malley and H. J. Curran
A Shock Tube Study of n- and iso-Propanol Ignition. Energy and Fuels, 2009. **23**: p. 5886-5898.
19. P. Dagaut and C. Togbé
Oxidation kinetics of butanol-gasoline surrogate mixtures in a jet-stirred reactor: Experimental and modeling study. Fuel, 2008. **87**(15-16): p. 3313-3321.
20. P. Dagaut, S. M. Sarathy, M. J. Thomson
A Chemical Kinetic Study of n-Butanol Oxidation at Elevated Pressure in a Jet Stirred Reactor. Proceedings of the combustion Institute, 2009. **32**: p. 229-237.
21. A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, U. Niemann, E. Ranzi, R. Seiser and K. Seshadri
An experimental and kinetic modeling study of n-propanol and iso-propanol combustion. Combustion and Flame, 2010. **157**(1): p. 2-16

II

Etude bibliographique

Sommaire

II.	Etude bibliographique	27
1.	Généralités sur l'oxydation des hydrocarbures	27
1.1.	Zone de basse température	27
1.2.	Zone du coefficient négatif de température (CNT)	30
1.3.	Domaine de haute température.	30
2.	Etat de l'art sur l'oxydation des esters méthyliques	31
3.	Etat de l'art sur l'oxydation des alcools	37
➤	Le méthanol.....	38
➤	L'éthanol	39
➤	L'isopropanol	40
➤	Le butan-1-ol	40
➤	Le pentan-1-ol et le hexan-1-ol	42

II. Etude bibliographique

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents régimes d'oxydation des hydrocarbures. Ensuite nous effectuerons une revue bibliographique des études menées sur l'oxydation des esters méthyliques et des alcools.

1. Généralités sur l'oxydation des hydrocarbures

L'oxydation des hydrocarbures est désormais bien connue. Malgré quelques disparités, l'ensemble des familles chimiques a été expérimentalement étudié dans un large domaine de température et de pression. Selon la température, les mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation des composés sont différents. Il existe principalement trois régimes de température dans la cinétique d'oxydation des hydrocarbures. Le premier est appelé mécanisme de «basse température» et se caractérise par une lente réactivité et une faible exothermicité («flamme froide»). Le deuxième régime, qui fait suite au premier et qui s'intègre à la zone de basse température, présente une diminution de la réactivité lorsque la température augmente : c'est la zone du «coefficient négatif de température (CNT)». Enfin, le dernier régime est celui communément appelé «mécanisme d'oxydation de haute température». Dans cette zone la vitesse d'oxydation est beaucoup plus rapide et les réactions de rupture de liaisons y prédominent. Les trois régimes d'oxydation sont présentés sur la figure II-1.

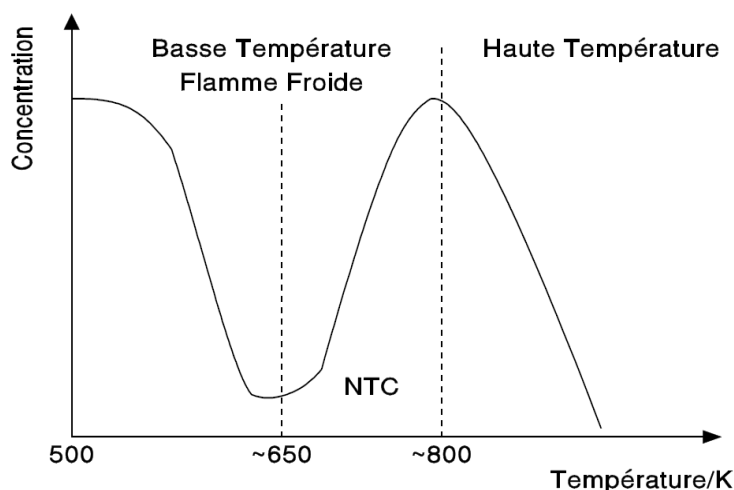
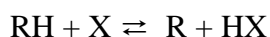
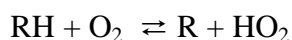


Figure II-1 Différents régimes d'oxydation observés en fonction de la température

1.1.Zone de basse température

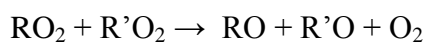
Dans cette zone, le mécanisme d'oxydation commence par une réaction d'initiation. Les molécules d'oxygène, O_2 , présentes dans le milieu réactionnel vont arracher un atome d'hydrogène

au réactif hydrocarboné RH pour former des radicaux alkyles R. Très rapidement, cette réaction devient négligeable laissant place à des réactions de métathèse : le réactif hydrocarboné initial RH est attaqué par de petits radicaux X (X=OH, H, HO₂, O, ...) formés dans le milieu. Ainsi, nous avons :

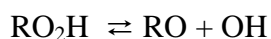
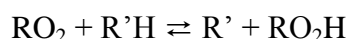


Les molécules d'oxygène vont ensuite s'ajouter aux radicaux alkyles R formés pour donner des radicaux peroxyalkyles RO₂ qui vont réagir selon différentes voies. Nous avons :

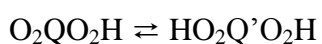
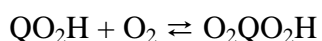
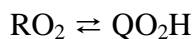
- une réaction de dismutation avec un autre radical peroxyalkyle R'O₂ pour former des radicaux alkoxy RO et de l'oxygène O₂ selon la réaction :

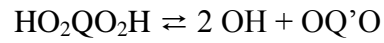


- une réaction d'arrachement d'hydrogène sur une molécule R'H pour former une molécule hydroperoxyalkyle RO₂H qui va se décomposer ensuite en radicaux alkoxy et hydroxyle.



- une réaction d'isomérisation pour former un radical hydroperoxyalkyle QO₂H via un état de transition cyclique. Le radical formé QO₂H va aussi réagir de diverses manières, soit par décomposition pour donner un radical hydroperoxy HO₂ et une oléfine ou bien un radical OH et différents produits (éthers cycliques et composés oxygénés), soit par fixation sur une molécule d'oxygène pour former un radical O₂QO₂H. Ce nouveau radical formé va à son tour s'isomériser et se dégrader pour libérer deux radicaux hydroxyles.





Cette zone de basse température est alors dominée par un processus de peroxydation-isomérisation (figure II-2).

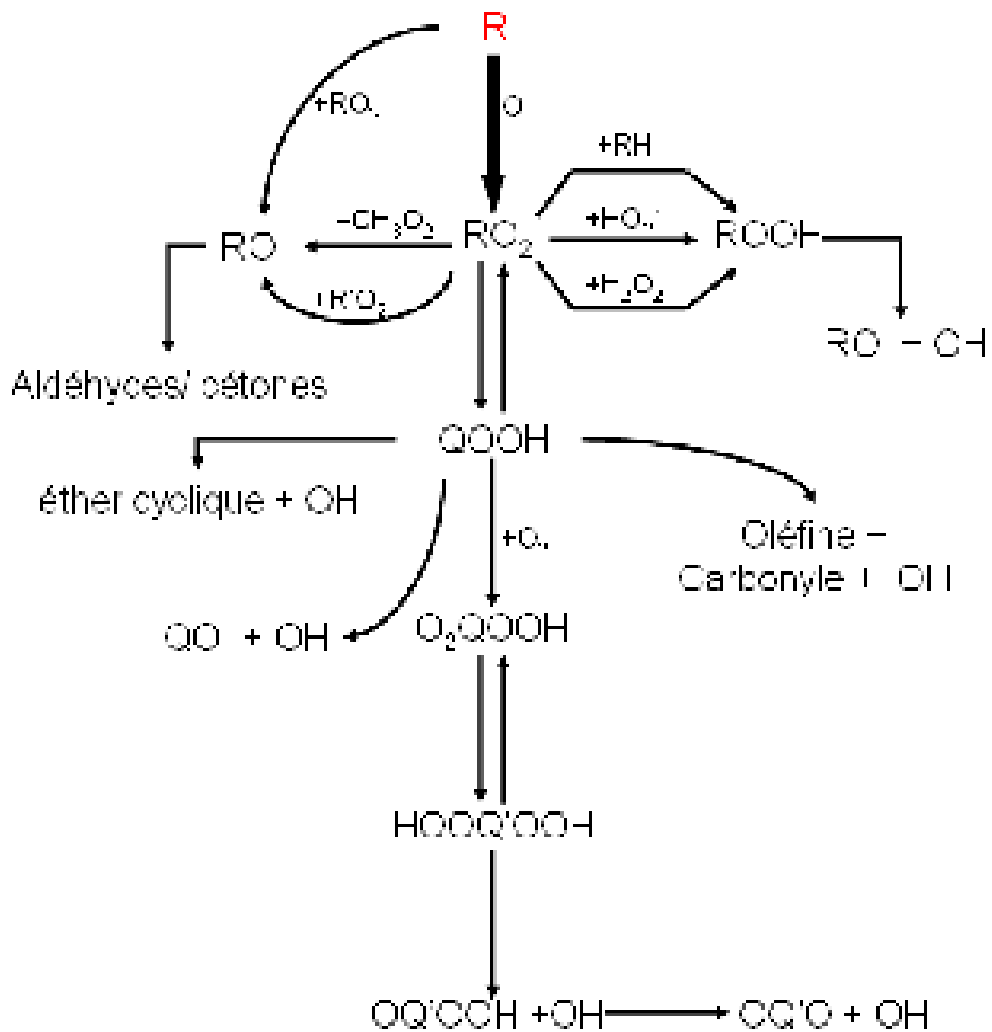
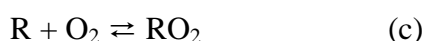
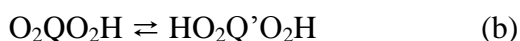


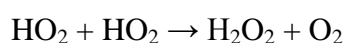
Figure II-2 Schéma simplifié du mécanisme à basse température [1, 2]

1.2.Zone du coefficient négatif de température (CNT)

Cette zone (ca. 650 K – 770K) se situe entre les zones de basse température et de haute température. Dans cette zone, nous observons une diminution de la réactivité. Cette baisse de réactivité a plusieurs explications. En effet, lorsque la température augmente, les réactions (a), (b), et (c) perdent leur importance



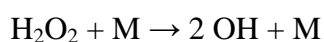
L'augmentation de la température dans cette zone va provoquer un déplacement de l'équilibre de ces trois réactions vers les réactifs (de la droite vers la gauche), ce qui va entraîner une diminution importante de la formation des radicaux OH et une augmentation de celle des radicaux alkyles. Les réactions importantes, dans ce domaine (CNT) sont alors :



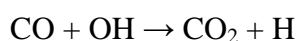
L'accumulation des radicaux HO₂, nombreux et bien moins réactifs que les radicaux OH, entraînent donc une baisse de réactivité

1.3.Domaine de haute température.

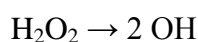
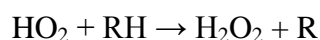
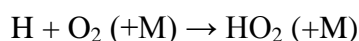
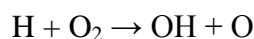
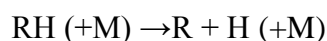
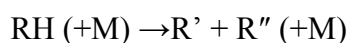
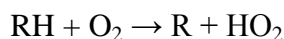
Dans ce domaine et juste après la zone de coefficient négatif de température, il apparaît un nouveau processus de ramification faisant augmenter ainsi la réactivité. Les radicaux H₂O₂ vont se décomposer en deux radicaux OH beaucoup plus réactifs.



A plus haute température, la décomposition des radicaux alkyles devient plus rapide que leur réaction avec l'oxygène O₂. Ces radicaux alkyles vont se décomposer alors en alcènes et petits radicaux, notamment H et CH₃. Les radicaux méthyles sont consommés par des réactions de terminaison, les radicaux H vont créer une nouvelle ramification de chaîne (H + O₂ ⇌ OH + O), et les alcènes vont se dégrader et/ou s'oxyder jusqu'à la formation de monoxyde de carbone. Le monoxyde de carbone sera ensuite oxydé en dioxyde de carbone CO₂ majoritairement par le radical OH selon la réaction :



Le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures à haute température peut-être globalement résumé par :



2. Etat de l'art sur l'oxydation des esters méthyliques

La cinétique d'oxydation des esters méthyliques n'est pas encore aussi bien étudiée que celle d'autres composés (alcanes, aromatiques, etc...). Néanmoins, d'après leur structure, on peut distinguer une partie spécifique au groupement ester (O=C-O-CH₃) et une autre (chaîne latérale) qui se comporte comme un alcane ou un alcène. Ces dernières années, des études ont donc été menées dans différents laboratoires à l'aide de diverses techniques expérimentales afin de comprendre davantage la combustion de ces esters.

Les premiers travaux concernant les esters méthyliques portent sur l'oxydation de composés de petite taille : formate de méthyle [3], [4]), acétate de méthyle ([3], [5], [6]). Ces travaux essentiellement expérimentaux, ont permis d'identifier les espèces intermédiaires qui sont : le méthanol, le formaldéhyde, le méthane, l'éthane et l'éthylène.

Fischer *et al.* [7], développent pour la première fois, un mécanisme cinétique détaillé décrivant l'oxydation du butanoate de méthyle et du méthanoate de méthyle. Les paramètres cinétiques des espèces sont obtenus en utilisant la méthode d'additivité des groupes et par estimation. Le modèle cinétique proposé a été validé sur des données expérimentales obtenues par Parsons portant sur l'oxydation du butanoate de méthyle et du méthanoate de méthyle en réacteur statique. Ce travail réalisé par ces auteurs constituait ainsi une base théorique importante pour la suite des travaux de modélisation.

Sarathy *et al.*, en 2007 [8], étudient l'oxydation du butanoate de méthyle en réacteur à écoulement à haute pression (12,5 atm) et des températures variant entre 500 et 900 K. Les profils d'espèces simulés en utilisant le mécanisme de Fischer sont en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux dans leurs conditions d'étude.

Gaïl *et al.*, en 2007 [9], étudient l'oxydation du butanoate de méthyle en réacteur auto-agité et en réacteur à écoulement. Ils proposent un nouveau mécanisme en apportant quelques modifications à celui de Fischer. Ce nouveau modèle comportant 1498 réactions et 295 espèces a été validé à partir de leurs résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité dans un large domaine de température (800-1350 K), à richesse $\phi=1,13$, à pression atmosphérique et pour un temps de passage égal à 0,07 s. En réacteur à écoulement les conditions expérimentales sont : la température comprise entre 500 et 900 K, la pression fixe de 1,266 MPa, à des richesses de 0,35 et 1,00 et un temps de passage égal à 1,80. L'étude en flamme de diffusion à contre courant est menée à pression.

Une année plus tard, Gaïl *et al.* [10], publient une autre étude sur l'oxydation du butanoate de méthyle et du crotonate de méthyle (but-2-énoate de méthyle) en réacteur auto-agité et en flamme de diffusion à contre courant. Dans leurs travaux, ils étudient l'effet de la double liaison présente dans la chaîne alkyle du crotonate de méthyle et de la fonction ester. Les expériences en réacteur auto-agité ont été réalisées à pression atmosphérique, dans un large domaine de température (850-1400 K), en milieu pauvre ($\phi=0,375$ et $0,750$) et à un temps de passage fixe de 0,07 s. Les expériences en flamme de diffusion à contre courant ont également été réalisées à pression atmosphérique, avec un flux de comburant, constitué de 42 % d'oxygène et 58 % d'azote et un flux de réactif constitué de 4,7 % d'ester fortement dilué dans 95 % d'azote. Ils obtiennent une réactivité

très proche entre les deux esters avec des quantités d'acétylène, d'allène, de propyne et de buta-1,3-diène plus importantes dans le cas de l'oxydation du crotonate de méthyle.

Metcafe *et al.* [11] mesurent les délais d'auto-inflammation du butanoate de méthyle et du propanoate d'éthyle en tube à choc pour des pressions de 1 et 4 atm, dans un domaine de température allant de 1100 à 1670 K et de richesse compris entre 0,25 et 1,5. Ils comparent la réactivité des deux esters et observent que le propanoate d'éthyle est plus réactif que le butanoate de méthyle. Cette différence de réactivité serait due non pas à la faible énergie d'activation de la réaction d'élimination menant à la formation d'éthylène, mais plutôt à la réactivité des produits formés et également à la structure de la molécule. Un travail de simulation a également été mené et un modèle cinétique a été proposé à l'issue de ce travail. Ce mécanisme d'oxydation validé en tube à choc, a récemment été modifié pour simuler des résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité à Orléans lors de l'oxydation du propanoate d'éthyle [12]. Les résultats expérimentaux en réacteur auto-agité sont obtenus dans une large gamme de conditions : la température variant entre 750 et 1100 K, quatre richesses (0,3, 0,6, 1,0 et 2), un temps de passage de 0,7 s et une pression de 10 atm.

En 2008, Dooley *et al.* [13] étudient également l'auto-inflammation du butanoate de méthyle dans deux dispositifs expérimentaux différents: en tube à choc et en machine à compression rapide. Les expériences en tube à choc sont effectuées entre 1250 et 1760 K, la richesse variant entre 0,25 et 1,50, à 1 et 4 atm et avec des concentrations en hydrocarbure de 1,0 et 1,5 %. En machine à compression rapide, les conditions de travail sont les suivantes : la température varie entre 640 et 949 K, les pressions sont de 10, 20 et 40 atm, des concentrations en réactif sont de 1,59 et 3,13 % et les richesses comprises entre 0,33 et 1,0. Les résultats montrent une absence de la chimie de basse température du butanoate de méthyle, constat en accord avec les travaux précédents de Gail *et al.* [9].

En 2009, Farooq *et al.* [14], étudient la décomposition de l'acétate de méthyle, du propanoate de méthyle et du butanoate de méthyle en tube à choc entre 1260 et 1653 K, des pressions allant de 1,4 à 1,7 atm avec des concentrations en réactifs compris entre 2 et 3 %.

Walton *et al.*, en 2009 [15], quant à eux, s'intéressent à l'étude de l'auto-inflammation du butanoate de méthyle et du propanoate d'éthyle en machine à compression rapide à une température comprise entre 935 et 1117 K, une pression variant entre 4,7 et 19,6 atm et une richesse comprise entre 0,3 à 0,4. Ils remarquent également que le propanoate d'éthyle s'enflamme plus vite que le butanoate de méthyle. Ils proposent également un nouveau modèle de l'oxydation du butanoate de

méthyle et du propanoate d'éthyle, basé sur le modèle développé par Metcalfe *et al.* [11]

Dagaut *et al.* [16], réalisent une étude cinétique d'oxydation de l'ester méthylique d'huile de colza (RME) en réacteur auto-agité à pression atmosphérique (1 atm) et à haute pression (10 atm), dans un large domaine de température (800-1400 K), la richesse variant entre 0,25 et 1,5 et pour des temps de passage de 0,07 s et 0,7 s. La comparaison de leurs résultats avec ceux de Ristori *et al.* [17] et de Dagaut *et al.* en 2006 [18] sur l'oxydation du n-hexadécane et du kérosène montre une forte ressemblance entre la réactivité de ces différents carburants. Fort de cette observation, ils utilisent alors le modèle d'oxydation du n-hexadécane (1841 réactions et 225 espèces) développé dans l'équipe pour simuler les résultats du RME. La comparaison entre les profils expérimentaux et simulés, mis à part le CO₂ à haute température, est satisfaisante.

Szybist *et al.*, en 2007 [19], choisissent le décanoate de méthyle comme molécule représentative du biodiesel et étudient son oxydation en moteur CFR. Ces auteurs observent une chimie à basse température et une formation précoce de CO₂ lors de l'oxydation du décanoate de méthyle. Ils expliquent cette formation précoce de CO₂ par son élimination directe de la fonction carbonyle. De plus, ces auteurs détectent plusieurs produits de réaction et en particulier des esters méthyliques saturés et insaturés grâce aux techniques d'analyses utilisées (IRTF et GC-MS).

Zhang *et al.*, en 2009 [20], étudient eux aussi en moteur une série de 4 esters : nonanoate de méthyle, nonanoate d'éthyle, non-2-énoate de méthyle et non-3-énoate de méthyle. Ils identifient les espèces intermédiaires et montrent que les esters insaturés sont moins réactifs que les esters saturés à basse température. Ils expliquent cette faible réactivité par une diminution des cycles à 6 ou 7 membres formés pendant l'oxydation des esters due à la présence de la double liaison. Ils remarquent également que cet effet inhibiteur est plus ou moins important selon la position de la double liaison sur la chaîne alkyle. Plus récemment, en 2010, les mêmes auteurs réalisent une étude expérimentale de l'oxydation de l'hexanoate d'éthyle et de l'heptanoate de méthyle en moteur à une richesse de 0,25. Les analyses de dégagement de chaleur et la comparaison de concentration de CO formé entre les deux esters, montrent que l'heptanoate de méthyle possède une réactivité plus élevée que l'hexanoate d'éthyle à basse température. Ils estiment que cela est dû à la longueur de la chaîne alkyle des esters. Ils observent également l'existence de réactions d'élimination moléculaire à six centres lors de l'oxydation à basse température de l'hexanoate d'éthyle. Ces diverses observations sont également confirmées lors des études sur l'oxydation du propanoate d'éthyle menées d'une part par Metcalfe *et al.* [11] et [12] en tube à choc ($1100 \leq T \leq 1670$; $0,25 \leq \Phi \leq 1,5$; $P = 1$ et 4 atm) et en réacteur auto-agité ($750 \leq T \leq 1100$; $0,3 \leq \Phi \leq 2$; $P = 10$ atm), et d'autre part par Schwartz *et al.* [21] en flamme (méthane/air non prémélangé dopée par 5000 ppm de propanoate d'éthyle).

En 2008, Herbinet *et al.* [22] développent un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation du décanoate de méthyle comprenant 8555 réactions et 3036 espèces, incluant les réactions de basse température de n-heptane [23], de l'iso-octane [24] et du butanoate de méthyle (Fisher (2000)). Ce modèle a été comparé avec les résultats de l'oxydation des esters méthyliques d'huiles de colza. Le modèle reproduit convenablement la formation de CO, CO₂ et H₂O mais représente mal les profils des autres espèces.

Dayma *et al.*, en 2008 [25], étudient l'oxydation de l'hexanoate de méthyle en réacteur auto-agité à haute pression (10atm), dans un domaine de température comprise entre 500 et 1000 K et un temps de passage de 1s. Dans ces conditions, l'oxydation de l'hexanoate de méthyle présente les trois régimes d'oxydation des hydrocarbures (flamme froide, coefficient négatif de température et zone à haute température). Ils développent et valident leur modèle cinétique détaillé comprenant 1875 réactions réversibles et 435 espèces. Les analyses de voies réactionnelles montrent que l'oxydation de l'hexanoate de méthyle est contrôlée par la faible liaison C-H du carbone en position alpha par rapport à la fonction ester. Une année plus tard, en 2009, Dayma *et al.* [26] publient une étude expérimentale et de modélisation portant sur l'oxydation de l'heptanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm. Ils obtiennent les profils de concentration des réactifs, produits et intermédiaires principaux. Ils observent bien les trois régimes obtenus généralement lors de l'oxydation des hydrocarbures lourds. Ils proposent un modèle cinétique détaillé comportant 4592 réactions réversibles et 1087 espèces. Ce modèle qui est une extension de celui de l'hexanoate de méthyle reproduit assez bien les résultats expérimentaux.

En 2009, HadjAli *et al.* [27], ont mesuré des délais d'auto-inflammation d'une série d'esters méthyliques allant du butanoate de méthyle à l'heptanoate de méthyle en machine à compression rapide pour des pressions comprises entre 4 et 20 atm et des températures variant de 650 à 850 K. Ils ont étudié l'auto-inflammation et l'oxydation de l'hexanoate de méthyle qui présente une phénoménologie d'auto-inflammation en deux stades avec une flamme froide et une zone du coefficient négatif de température (CNT). Ils ont examiné le schéma réactionnel et la réactivité de cet ester, puis les ont comparés à ceux de plusieurs alcanes (n-butane, n-pentane et n-heptane) pour montrer l'impact de la fonction ester sur la réactivité de la chaîne alkyle.

En 2010 Hakka *et al* [28] mesurent les délais d'auto-inflammation en tube à choc du butanoate de méthyle et du butanoate d'éthyle entre 1250 et 2000 K pour des richesses de 0,25 à 2 et une pression de 8 atmosphères. Ils observent une réactivité plus importante du butanoate d'éthyle comparée à celle du butanoate de méthyle. Les analyses de vitesse et de sensibilité ont été effectuées et ont montré que cette différence de réactivité serait due aux réactions d'initiations

unimoléculaires produisant des radicaux et des atomes d'hydrogène. Ces auteurs ont également montré les voies de consommation des deux esters étaient complètement différentes, à savoir que le butanoate d'éthyle est consommé principalement par décomposition moléculaire alors que le butanoate de méthyle est lui consommé par des réactions de métathèse. Parallèlement, les auteurs ont aussi étudié en réacteur auto-agité le butanoate de méthyle entre 800 et 850 K. Diverses espèces intermédiaires et finales ont pu être identifiées et quantifiées notamment le crotonate de méthyle et l'acrylate de méthyle.

En 2009 Hakka *et al* [29] publient une étude en réacteur auto-agité portant sur l'oxydation de deux mélanges, à savoir n-décane/n-hexadécane et n-décane/palmitate de méthyle 74/26 (mole/mole) entre 550 et 1100 K, à pression atmosphérique et à un temps de passage de 1,5 s. La comparaison entre les résultats montre que la réactivité du palmitate de méthyle était très proche de celle du n-hexadécane. Par conséquent, le n-hexadécane pourrait être utilisé comme molécule modèle du palmitate de méthyle. Cependant, cette substitution ne serait plus valable lorsqu'il s'agirait de la quantification de certaines espèces spécifiques à l'oxydation du palmitate de méthyle.

Enfin, on peut également citer les travaux de Bax S *et al* en 2010 [30] qui ont étudié expérimentalement l'oxydation d'un mélange constitué de 26 % mol. d'oléate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_2$), ester méthylique insaturé, et de 74 % mol. de n-décane ($C_{10}H_{22}$). Leurs expériences sont menées en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 550 et 1100 K et à un temps de passage de 1,5 s. Ces travaux ont permis d'identifier et de quantifier plusieurs espèces présentant différentes fonctions chimiques parmi lesquelles on peut citer des composés diéniques, des esters méthyliques comportant deux insaturations, des aldéhydes conjugués à une double liaison. Par ailleurs, ces auteurs ont pu également comparer leurs résultats pour l'oxydation de l'oléate de méthyle à ceux du palmitate de méthyle précédemment étudié. Cette comparaison a montré que l'oléate de méthyle était légèrement plus réactif que le palmitate de méthyle dans la zone suivant le coefficient négatif de température vers 800 K et qu'en dehors de cette zone, les réactivités des deux esters méthyliques étaient similaires.

Le tableau II-1 résume une partie des travaux expérimentaux antérieurs portant sur l'oxydation des esters méthyliques disponibles dans la littérature.

Hydrocarbures	Dispositif exp.	Conditions exp.			Résultats	Référence
		T (K)	P (atm)	ϕ		
Acétate de méthyle	Réacteur auto-agité	800-1200	10	0,5-2	Profils d'espèces	Dagaut et al. (1997)
Butanoate de méthyle	Réacteur auto-agité	800-1350	1	1,13	Profils d'espèces	Gaïl et al. (2007)
	Flamme de diffusion à contre courant	500-900	1	0,35-1,5	Profils d'espèces	
	Réacteur à écoulement	500-900	12,66	0,35-1,5	Profils d'espèces	
Butanoate de méthyle	Tube à choc	1100-1670	1 et 4	0,25-1,5	Délai d'auto-inflammation	Metcalfe et al. (2007)
Crotonoate de méthyle et butanoate de méthyle	Réacteur auto-agité	850-1400	1	0,375-0,750	Profils d'espèces	Gaïl et al. (2008)
Butanoate de méthyle	Tube à choc	1250-1760	1 et 4	0,25-1,5	Délai d'auto-inflammation	Dooley et al. (2008)
	Machine à compression rapide	640-949	10, 20, 40	0,33; 0,5 et 1		
Butanoate de méthyle et propanoate de méthyle	Machine à compression rapide	935-1117	4,7-19,6	0,3-0,4	Délai d'auto-inflammation	Walton et al. (2009)
RME	Réacteur auto-agité	800-1400	1	0,25-1,5	Profils d'espèces	Dagaut et al. (2007)
Décanoate de méthyle	Moteur		Taux de compression de l'indice d'octane réglable entre 4,00 et 13,75		Profils d'espèces	Szybist et al. (2007)
Nonanoate de méthyle, Nonanoate d'éthyle, 2-Nonanoate de méthyle et 3-Nonanoate de méthyle	Moteur CFR		Taux de compression de l'indice d'octane réglable entre 4,43 et 15,00		Identification des espèces	Zhang et al. (2009)
Hexanoate d'éthyle et Heptanoate de méthyle	Moteur CFR		Taux de compression de l'indice d'octane réglable entre 4,43 et 15,00	0,25	Identification des espèces	Zhang et al. (2010)
Hexanoate de méthyle	Racteur auto-agité	500-1000	10	0,5-1,5	Profils d'espèces	Dayma et al. (2008)
Heptanoate de méthyle	Racteur auto-agité	560-1200	10	0,6-2	Profils d'espèces	Dayma et al. (2009)
Séries d'esters méthyliques allant du butanoate de méthyle à l'heptanoate de méthyle	Machine à compression rapide	650-850	4,0-20	1	Délai d'auto-inflammation	HadjAli et al. (2009)

Tableau II.1 : Résumé non exhaustif de l'état de l'art sur l'oxydation des esters méthyliques disponible dans la littérature

3. Etat de l'art sur l'oxydation des alcools

Dans ce paragraphe, nous présentons quelques travaux disponibles dans la littérature concernant

l'oxydation des alcools purs, et notamment ceux étudiés dans ce travail.

➤ Le méthanol

Envisagé comme carburant alternatif, le méthanol présente d'énormes avantages : faible émission de CO et d'hydrocarbures imbrûlés, faible formation de NO_x et de suies. Il peut être produit à partir du gaz naturel, du charbon, de la biomasse (biométhanol, autrefois appelé alcool de bois). Cependant, il possède un inconvénient majeur qui est sa neurotoxicité. Le méthanol est également une espèce intermédiaire formée lors de la combustion des hydrocarbures et constitue de ce fait un élément très important dans l'établissement des modèles cinétiques.

Les premiers travaux sur le méthanol remontent à 1975 et portent sur l'auto-inflammation de ce composé en tube à choc [31]. Les auteurs ont mesuré les délais d'auto-inflammation du méthanol, délais définis comme étant le temps écoulé jusqu'à l'obtention des concentrations maximales de CO et O.

En 1979, Aronowitz *et al.* [32] ont étudié l'oxydation du méthanol en réacteur à écoulement à pression atmosphérique dans un large domaine de température 950-1030 K et de richesse 0,03-3,16. Ils ont développé un modèle « semi-global » pour décrire leurs résultats et conclu que le radical HO₂ est important pour l'oxydation du méthanol dans leurs conditions expérimentales.

En 1982, Cathonnet M *et al* [33] ont étudié en réacteur statique l'oxydation et l'auto-inflammation du méthanol dans le domaine de températures 773-873 K. Ils ont obtenu des profils de concentration en fonction du temps des principales espèces (CO, CO, CH₂O et H₂). Les auteurs ont établi un modèle cinétique pour simuler les résultats expérimentaux.

Une étude a été menée à Lille par Pauwels *et al* [34] sur l'oxydation d'une flamme laminaire et stoechiométrique de méthanol/air à basse pression. Le couplage analyse par résonance électronique-chromatographie en phase gazeuse a permis d'obtenir les profils en fonction de la distance au brûleur à la fois des atomes mais également des espèces moléculaires. La simulation de leurs résultats au moyen d'un mécanisme cinétique est en accord avec l'expérience.

Norton *et al.*, en 1989 [35], ont étudié l'oxydation du méthanol en réacteur à écoulement turbulent dans un domaine de température allant de 1025 K à 1090 K et de richesse variant de 0,6 à 1,6. Ces auteurs ont mesuré les espèces stables formées lors de l'oxydation du méthanol et ont démontré l'importance des radicaux HCO et CH₂OH dans la structure du mécanisme d'oxydation de ce composé.

Egolfopoulos *et al.* [36], en 1992, ont étudié la cinétique d'oxydation du méthanol en utilisant

diverses techniques (flamme, réacteur à écoulement, réacteur statique, tube à choc). Ils ont mesuré les vitesses de flamme des mélanges CH₃OH-air en milieu pauvre et riche à pression atmosphérique, la température comprise entre 298 K et 368 K.

Held et Dryer, en 1994 et 1998 [37], ont effectué des travaux expérimentaux et de modélisation sur l'oxydation du méthanol en réacteur à écoulement dans des conditions de pression comprises entre 1 et 20 atm, la température variant entre 750 K et 1100 K.

En 2001, Alzueta *et al.* [38] ont étudié l'effet du monoxyde d'azote, de la température et de la concentration de l'oxygène sur la combustion du méthanol en réacteur à écoulement à pression atmosphérique et la température variant entre 700 K et 1500 K.

Dagaut *et al.*, en 2005 [39], ont étudié l'oxydation du méthanol en réacteur auto-agité et ont proposé un mécanisme cinétique de sa combustion. Dayma *et al.* en 2007 [40] ont effectué une étude expérimentale et de modélisation de l'oxydation du méthanol. Ils ont étudié la sensibilisation de son oxydation par l'ajout de NO et NO₂.

➤ **L'éthanol**

L'éthanol est aujourd'hui le biocarburant le plus répandu et le plus utilisé dans le monde. Les études portant sur l'oxydation de l'éthanol sont nombreuses et variées avec divers dispositifs expérimentaux.

Norton et Dryer, en 1992 [41], ont étudié l'oxydation de l'éthanol en réacteur à écoulement à pression atmosphérique et température de 1100 K, la richesse variant de 0,61 à 1,24. Ils étaient les premiers à décrire l'évolution détaillée des produits d'oxydation de haute température de ce composé. Les espèces intermédiaires majoritaires identifiées sont l'acétaldéhyde, l'éthylène et le méthane.

En 1992 Dagaut *et al* [42] proposent un mécanisme de pyrolyse et de combustion de l'éthanol et le valident sur plusieurs dispositifs expérimentaux : réacteur auto-agité, réacteur à écoulement, tube à choc et brûleur. Par ailleurs, le même mécanisme permet de rendre compte de la combustion de l'hydrogène, du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propène et du propane. L'accord entre les données expérimentales et les résultats des simulations est bon pour la plupart des espèces.

Marinov, en 1999 [43], a proposé également un mécanisme cinétique détaillé à haute température d'oxydation de l'éthanol et validé sur cinq différents systèmes : réacteur auto-agité, flamme, tube à choc, réacteur à écoulement turbulent.

En 2001, Li *et al.* [44] ont étudié la pyrolyse de l'éthanol en réacteur à écoulement à 950 K et variant la pression de 3 à 12 atm. La confrontation des résultats expérimentaux au modèle de Marinov a montré que le modèle sous-estime la consommation de l'éthanol et la formation de H₂O et de C₂H₄.

En 2004, Can *et al.* [45] ont réalisé en moteur une étude expérimentale sur l'effet de l'ajout de l'éthanol (10% et 15% en volume) dans les carburants de type gazole. Les résultats expérimentaux ont montré que l'ajout de l'éthanol réduit la formation de CO, suie et SO₂ mais augmente malheureusement l'émission de NO_x, ce qui a été confirmé également par les travaux de Niven [46] en 2005 et de farrell [47] en 2006.

Plus récemment, en 2007, Saxena et Williams [48] ont effectué une étude expérimentale et de modélisation de l'éthanol en flamme. Les profils de concentration de plusieurs espèces ont été suivis (C₂H₅OH, CO, CO₂, H₂O, H₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂ et C₂H₆). Ces auteurs ont notamment développé un modèle qui prend en compte les voies de formation des NO_x.

➤ **L'isopropanol**

Il existe très peu d'étude sur l'oxydation de l'isopropanol dans la littérature contrairement au méthanol et à l'éthanol. Néanmoins, on peut citer les travaux de Norton et Dryer [41] en 1992. Ils étudient en réacteur à écoulement l'oxydation d'une série d'alcools dont l'isopropanol.

En 2009, Johnson *et al.* [49] étudient l'oxydation du n-propanol et de l'isopropanol en tube à choc entre 1350 et 2000 K sous une pression de 1 atm et à trois richesses (0,5, 1,0 et 2,0). Ils mesurent les délais d'auto-inflammation (définis à partir de la mesure de pression et de l'émission des radicaux CH*) des deux isomères. Ils observent l'effet de la richesse, de la température et de la concentration du mélange sur les délais d'auto-inflammation.

Kasper *et al.* en 2009 [50] publient une étude sur la structure d'une flamme plate prémélangée du mélange propanol/air à pression atmosphérique. Ils mesurent les profils de fractions molaires des produits, des principaux intermédiaires et des radicaux par spectrométrie de masse à faisceau moléculaire (MBMS).

En 2010, Frassoldati *et al.* [51] ont étudié expérimentalement et théoriquement l'oxydation du n-propanol et de l'isopropanol en flamme non prémélangée à contre courant.

➤ **Le butan-1-ol**

Le butan-1-ol a été également envisagé comme un carburant alternatif ([52], [53]) avec de

meilleures caractéristiques que l'éthanol [54] : une plus faible pression de vapeur (0,33 psi pour le 1-butanol contre 2 psi pour l'éthanol), un pouvoir calorifique plus élevée (26,9-27,0 MJ/l pour le 1-butanol et 21,1-21,7 MJ/l pour l'éthanol). Ainsi, la production de bio-butanol a fait l'objet de nombreuses publications [55], [56], [57], [58]). Cependant, les études concernant l'oxydation du butanol sont peu nombreuses.

Barnard [59] a étudié pour la première fois la pyrolyse du butan-1-ol en 1957. Ils ont mesuré la constante de la réaction entre 846 et 902 K, à pression atmosphérique et ont trouvé une valeur égale à $1,58 \times 10^{12} \exp(-28500/T) \text{ s}^{-1}$.

Plus récemment, en 2005, McEnally et Pfefferle [60] ont étudié une flamme du mélange butanol/méthane/air non prémélangée à la stoechiométrie et pression atmosphérique des 4 isomères de butanol. Ces auteurs ont identifié deux voies principales de décomposition du n-butanol : d'une part l'élimination à quatre centres produisant de l'eau et du but-1-ène et d'autre part, la rupture d'une liaison C-C conduisant à la formation d'alcènes, d'aldéhydes et de cétones.

Yang *et al.* en 2007 [61], ont étudié la structure de flamme des isomères de butanol en milieu riche sur des flammes de prémélange.

En 2009, Dagaut *et al.* [62] ont réalisé une étude cinétique de l'oxydation du n-butanol à haute pression (10 atm), haute température (800-1150 K), la richesse variant entre 0,5 et 2 en réacteur auto-agité. Ils obtiennent les profils de concentration des réactifs, produits et intermédiaires principaux et identifient les espèces majoritaires suivantes : le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau, l'hydrogène, le méthane, le formaldéhyde, l'éthylène et le propène. Des espèces en quantité moins importante telles que le butanal, le 1-butène, l'éthane, l'acétylène, l'acétaldéhyde ont été détectées. Ils proposent un modèle qui reproduit convenablement les résultats expérimentaux.

La même année, Sarathy *et al.* [63] publient une étude expérimentale associée d'une modélisation de l'oxydation du n-butanol en utilisant trois systèmes différents : les profils de concentration d'espèces sont obtenus en réacteur auto-agité à 1 et 10 atm et au moyen d'une flamme de diffusion à flux opposés, puis les vitesses de flamme sont obtenues à l'aide d'une bombe. Les résultats expérimentaux obtenus avec ces différents dispositifs ont permis de valider le modèle proposé comprenant 878 réactions et 118 espèces.

Moss *et al.* (2008) [64] ont mesuré les délais d'auto-inflammation en tube à choc de mélanges butanol (4 isomères)/oxygène/argon entre 1200 et 1800 K et pour des pressions variant de 1 à 4 bar. Les délais ont été déterminés en suivant l'émission des radicaux OH et en mesurant la pression. Ces auteurs ont développé et validé dans leurs conditions un modèle cinétique d'oxydation des 4

isomères : 1-butanol, 2-butanol, iso-butanol et le tert-butanol. Les analyses de sensibilité et de voies réactionnelles ont révélé l'importance des trois catégories de réactions (déshydratation, décomposition unimoléculaire et métathèse) dans la consommation du butanol.

Black *et al.* (2009) [65] publient aussi une étude expérimentale et théorique de l'oxydation du 1-butanol en tube à choc entre 1100 et 1800 K, à différentes pressions (1, 2,6 et 8 atm) et à trois richesses (0,5 1,0 et 2,0). Ils développent un modèle cinétique comprenant 1399 réactions et 234 espèces qu'ils valident aussi bien en tube à choc qu'en réacteur agité.

➤ **Le pentan-1-ol et le hexan-1-ol**

Le pentan-1-ol et le hexan-1-ol font partie des alcools « gras » utilisables à plus long terme. Jusqu'à présent, les études de l'oxydation de ces composés sont quasi inexistantes, mis à part les travaux en moteur réalisés par Gautam et Martin [66], Gautam *et al.* [53] en 2000. Ces auteurs observent que les alcools à masse molaire plus élevée mélangés à l'essence tendent à s'enflammer plus rapidement, ce qui constitue un avantage non négligeable.

Hydrocarbures	Dispositif exp.	Conditions exp.			Résultats	Référence
		T (K)	P (atm)	ϕ		
Méthanol	Réacteur à écoulement	950-1030	1	0,3-3,16	Profils d'espèces	Aronowitz et al. (1979)
Méthanol	Réacteur à écoulement	1025-1090		0,6-1,6	Profils d'espèces	Norton et al. (1992)
Méthanol	Réacteur à écoulement	750-1100	1,0-20		Profils d'espèces	Held et Dryer (1998)
Méthanol	Réacteur auto-agité	900-1450	1		Profils d'espèces	Dagaut et al. (2005)
Méthanol	Réacteur auto-agité	900-1450	1		Profils d'espèces	Dayma et al. (2007)
Ethanol	Réacteur à écoulement	1100	1	0,61-1,24	Profils d'espèces	Norton et Dryer
Ethanol	Réacteur à écoulement	950	3,0-12,0		Profils d'espèces	Li et al. (2001)
n-propanol et Isopropanol	tube à choc	1350-2000	1	0,5-2	Délais d'auto-inflammation	Johnson et al. (2009)
(1 et 2)-propanol	Brûleur		1		Identification d'espèces	Kasper et al. (2009)
n-propanol et Isopropanol	Brûleur	900-2000			Profils d'espèces	Frassoldati et al. (2010)
Butanol	Brûleur		1	1	Structure de flamme et profils d'espèces	McEnally et Pfefferie (2005)
Butanol	Réacteur auto-agité	800-1150	10	0,5-2	Profils d'espèces	Dagaur et al. (2008)
Butanol	Réacteur auto-agité	750-1300	1	0,25-2	Profils d'espèces	Sarathy et al. (2008)
	Brûleur			0,8-1,1	Structure de flamme	
4 isomères de Butanol	Tube à choc	1200-1800	1,0-4,0	0,25-1,0	Délais d'auto-inflammation	Moss et al. (2009)
1-Butanol	Tube à choc	1100-1800	1,0 2,6 et 8	0,5 1,0 et 2,0	Délais d'auto-inflammation	Black et al. (2009)

Tableau II-2 Récapitulatif non exhaustif des travaux disponibles dans la littérature sur l'oxydation des alcools

Conclusion

L'étude bibliographique montre que de nombreux travaux sont actuellement menés concernant l'oxydation des biocarburants. Cependant, on peut remarquer l'existence d'une grande disparité dans la répartition des études. Cette disparité se traduit par de nombreuses études sur l'oxydation des composés à faible masse molaire et un nombre relativement restreint de données sur les molécules à masse molaire élevée.

L'état de l'art sur la cinétique d'oxydation des esters méthyliques montre que le butanoate de méthyle a été largement étudié dans un grand domaine de pression et de température en comparaison avec ceux des esters méthyliques à masse molaire plus élevée.

L'état de l'art concernant l'oxydation des alcools montre que de nombreuses études ont été menées sur le méthanol et l'éthanol. Par contre, les études sur les alcools de masse plus élevée sont presque inexistantes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J. F. Griffiths
Kinetic Fundamentals of Alkane Autoignition at Low Temperatures. Combustion and Flame, 1993. **93**: p. 202-206.
2. J. F. Griffiths
Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems. Progress in Energy and Combustion Science, 1995. **21** (1): p. 25-107.
3. T. J. Wallington, P. Dagaut, R. Liu, M. J. Kurylo
The Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with a Series of Esters over the Temperature-Range 240-440-K. International Journal of Chemical Kinetics, 1988. **20** (2): p. 177-186.
4. Lecalve, S., G. Lebras, and A. Mellouki
Kinetic studies of OH reactions with a series of methyl esters. Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101** (48): p. 9137-9141.
5. Dagaut, P., N. Smoucovit, and M. Cathonnet
Methyl acetate oxidation in a JSR: Experimental and detailed kinetic modeling study. Combustion Science and Technology, 1997. **127**(1-6): p. 275-291.
6. P. Osswald, U. Struckmeier, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, J. Wang, T. A. Cool, N. Hansen and P. R. Westmoreland
Isomer-specific fuel destruction pathways in rich flames of methyl acetate and ethyl formate and consequences for the combustion chemistry of esters. Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111** (19): p. 4093-4101.
7. E. M. Fisher, W. J. Pitz, H. J. Curran and C. K. Westbrook
Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels. Proceedings of the Combustion Institute, 2000. **28**: p. 1579-1586.
8. S. M. Sarathy, S. Gail, S. A. Syed, M. J. Thomson and P. Dagaut
A comparison of saturated and unsaturated C-4 fatty acid methyl esters in an opposed flow diffusion flame and a jet stirred reactor. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**: p. 1015-1022.
9. S. Gail, M. J. Thomson, S. M. Sarathy, S. A. Syed, P. Dagaut, P. Diévert, A. J. Marchese and F. L. Dryer
A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): p. 305-311.

10. S. Gail, S. M. Sarathy, M. J. Thomson, P. Diévarit and P. Dagaut
Experimental and chemical kinetic modeling study of small methyl esters oxidation: Methyl (E)-2-butenate and methyl butanoate. Combustion and Flame, 2008. **155**(4): p. 635-650.
11. W. K. Metcalfe, S. Dooley, H. J. Curran, J. M. Simmie, A. M. El-Nahas and M. V. Navarro
Experimental and modeling study of C₅H₁₀O₂ ethyl and methyl esters. Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(19): p. 4001-4014.
12. W. K. Metcalfe, C. Togbé, P. Dagaut, H. J. Curran and J. M. Simmie
A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate oxidation. Combustion and Flame, 2009. **156** (1): p. 250-260.
13. S. Dooley, H.J. Curran and J.M. Simmie
Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate. Combustion and Flame, 2008. **153** (1-2): p. 2-32.
14. A. Farooq, D. F. Davidson, R. K. Hanson, L. K. Huynh and A. Violi
An experimental and computational study of methyl ester decomposition pathways using shock tubes. Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32** (1): p. 247-253.
15. Walton, S.M., M.S. Wooldridge, and C.K. Westbrook
An experimental investigation of structural effects on the auto-ignition properties of two C₅ esters. Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32** (1): p. 255-262.
16. P. Dagaut, S. Gail and M. Sahasrabudhe
Rapeseed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure, temperature, and equivalence ratio: Experimental and modeling kinetic study. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31** (2): p. 2955-2961.
17. A. Ristori, P. Dagaut and M. Cathonnet
The oxidation of n-hexadecane: Experimental and detailed kinetic modeling. Combustion and Flame, 2001. **125** (3): p. 1128-1137.
18. P. Dagaut, A. El Bakali and A. Ristori,
The combustion of kerosene: Experimental results and kinetic modelling using 1- to 3-component surrogate model fuels. Fuel, 2006. **85**(7-8): p. 944-956.
19. J. P. Szybist, A. L. Boehman, D. C. Haworth, H. Koga
Premixed ignition behavior of alternative diesel fuel-relevant compounds in a motored engine experiment. Combustion and Flame, 2007. **149**(1-2): p. 112-128.

20. Y. Zhang, Y. Yang, and A.L. Boehman
Premixed ignition behavior of C9 fatty acid esters: A motored engine study. Combustion and Flame, 2009. **156**(6): p. 1202-1213.
21. W. R. Schwartz, C.S. McEnally, and L.D. Pfefferle
Decomposition and hydrocarbon growth processes for esters in non-premixed flames. Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(21): p. 6643-6648.
22. O. Herbinet, W.J. Pitz and C.K. Westbrook
Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate. Combustion and Flame, 2008. **154** (3): p. 507-528.
23. H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz and C. K. Westbrook
A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. Combustion and Flame, 1998. **114** (1-2): p. 149-177.
24. H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz and C. K. Westbrook
A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. Combustion and Flame, 2002. **129** (3): p. 253-280.
25. G. Dayma, S. Gail and P. Dagaut
Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of methyl hexanoate. Energy and Fuels, 2008. **22** (3): p. 1469-1479.
26. G. Dayma, C. Togbé and P. Dagaut,
Detailed Kinetic Mechanism for the Oxidation of Vegetable Oil Methyl Esters: New Evidence from Methyl Heptanoate. Energy and Fuels, 2009. **23** (9): p. 4254-4268.
27. K. HadjAli, M. Crochet, G. Vanhove, M. Ribaucour and R. Minetti
A study of the low temperature autoignition of methyl esters. Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32** (1): p. 239-246.
28. M. H. Hakka, H. Bennadji, J. Biet, M. Yahyaoui, B.Sirjean, V. Warth, L. Coniglio, O. Herbinet, P. A. Glaude, F. Billaud, F. Battin-Leclerc
Oxidation of methyl and ethyl butanoates. International Journal of Chemical Kinetics, 2009. **42** (4): p. 226-252.
29. M. H. Hakka, P.-A. Glaude, O. Herbinet and F. Battin-Leclerc
Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels. Combustion and Flame, 2009. **156** (11): p. 2129-2144.

30. S. Bax, M. H. Hakka, P.-A. Glaude, O. Herbinet and F. Battin-Leclerc
Experimental study of the oxidation of methyl oleate in a jet-stirred reactor. Combustion and Flame. **157** (6): p. 1220-1229.
31. C. T. Bowman
Shock-Tube Investigation of High-Temperature Oxidation of Methanol. Combustion and Flame, 1975. **25** (3): p. 343-354.
32. D. Aronowitz, R. J. Santoro, F. L. Dryer and I. Glassman
Kinetics of the oxidation of methanol: Experimental results semi-global modeling and mechanistic concepts. Symposium (International) on Combustion, 1979. **17** (1): p. 633-644.
33. M. Cathonnet, J. C. Boettner and H. James
Study of methanol oxidation and self ignition in the temperature-range 500-600-degrees-C. Journal de Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique, 1982. **79** (6): p. 475-478.
34. J.-F. Pauwels, M. Carlier, P. Devolder and L. R. Sochet
Experimental and Numerical Analysis of a Low Pressure Stoichiometric Methanol-Air Flame. Combustion Science and Technology, 1989. **64** (1): p. 97 - 117.
35. T. S. Norton and F.L. Dryer
Some New Observations on Methanol Oxidation Chemistry. Combustion Science and Technology, 1989. **63** (1-3): p. 107-129.
36. F. N. Egolfopoulos, D.X. Du and C.K. Law
A Comprehensive Study of Methanol Kinetics in Freely-Propagating and Burner-Stabilized Flames, Flow and Static Reactors, and Shock-Tubes. Combustion Science and Technology, 1992. **83** (1-3): p. 33-75.
37. T. J. Held and F.L. Dryer
A comprehensive mechanism for methanol oxidation. International Journal of Chemical Kinetics, 1998. **30**(11): p. 805-830.
38. M. U. Alzueta, R. Bilbao and M. Finestra,
Methanol oxidation and its interaction with nitric oxide. Energy and Fuels, 2001. **15** (3): p. 724-729.
39. P. Dagaut, O. Mathieu, A. Nicolle and G. Dayma
Experimental study and detailed kinetic modeling of the mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide, ethylene, and ethane. Combustion Science and Technology, 2005. **177** (9): p. 1767-1791.

40. G. Dayma, K. Hadj Ali and P. Dagaut
Experimental and detailed kinetic modeling study of the high pressure oxidation of methanol sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31** (1): p. 411-418.
41. T. S. Norton, and F.L. Dryer
An Experimental and Modeling Study of Ethanol Oxidation-Kinetics in an Atmospheric-Pressure Flow Reactor. International Journal of Chemical Kinetics, 1992. **24** (4): p. 319-344.
42. P. Dagaut, J.C. Boettner and M. Cathonnet
Kinetic Modeling of Ethanol Pyrolysis and Combustion. Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique, 1992. **89**(4): p. 867-884.
43. N. M. Marinov
A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. International Journal of Chemical Kinetics, 1999. **31** (3): p. 183-220.
44. J. Li, A. Kazakov and F.L. Dryer
Ethanol pyrolysis experiments in a variable pressure flow reactor. International Journal of Chemical Kinetics, 2001. **33** (12): p. 859-867.
45. Ö. Can, I. Çelikten and N. Usta
Effects of ethanol addition on performance and emissions of a turbocharged indirect injection Diesel engine running at different injection pressures. Energy Conversion and Management, 2004. **45** (15-16): p. 2429-2440.
46. R. K. Niven
Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005. **9** (6): p. 535-555.
47. A. E. Farrell, R. J. Plevin, B. T. Turner, A. D. Jones, M. O'Hare and D. M. Kammen
Ethanol can contribute to energy and environmental goals. Science, 2006. **311**(5760): p. 506-508.
48. P. Saxena and F.A. Williams
Numerical and experimental studies of ethanol flames. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31** (1): p. 1149-1156.
49. M. V. Johnson, S. S. Goldsborough, Z Serinyel, P. O'Toole, E. Larkin, G. O'Malley and H. J. Curran
A Shock Tube Study of n- and iso-Propanol Ignition. Energy and Fuels, 2009. **23**: p. 5886-5898.

50. T. Kasper, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Koshe-Höinghaus, C. A. Taatjes, J. Wang, T. A. Coll, M. E. Law, A. Morel and P. R. Westmoreland
Combustion chemistry of the propanol isomers - investigated by electron ionization and VUV-photoionization molecular-beam mass spectrometry. Combustion and Flame, 2009. **156** (6): p. 1181-1201.
51. A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, U. Niemann, E. Ranzi, R. Seiser and K. Seshadri
An experimental and kinetic modeling study of n-propanol and iso-propanol combustion. Combustion and Flame, 2010. **157** (1): p. 2-16.
52. F. N. Alasfour
Butanol - A single cylinder engine study: Engine performance. International Journal of Energy Research, 1997. **21**(1): p. 21-30.
53. M. Gautam, D. Martin Ii and D. Carder
Emissions characteristics of higher alcohol/gasoline blends. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy, 2000. **214**(2): p. 165-182.
54. Dupont, <http://www.dupont.com/>, <http://www.dupont.com/>.
55. Y. Tashiro, K. Takeda, K. Genta and K. Sonomoto
High production of acetone-butanol-ethanol with high cell density culture by cell-recycling and bleeding. Journal of Biotechnology, 2005. **120** (2): p. 197-206.
56. Y. Tashiro, H. Shinto, M. Hayashi, S.-I. Baba, G. Kobayashi and K. Sonomoto
Novel high-efficient butanol production from butyrate by non-growing Clostridium saccharoperbutylacetonicum N1-4 (ATCC 13564) with methyl viologen. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2007. **104** (3): p. 238-240.
57. T. C. Ezeji, N. Qureshi and H.P. Blaschek
Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors. Current Opinion in Biotechnology, 2007. **18** (3): p. 220-227.
58. N. Qureshi and I.S. Maddox
Continuous production of acetone-butanol-ethanol using immobilized cells of Clostridium acetobutylicum and integration with product removal by liquid-liquid extraction. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1995. **80** (2): p. 185-189.
59. J. A. Barnard
The pyrolysis of n-butanol. Transactions of the Faraday Society, 1957. **53**(11): p. 1423-1430.

60. C. S. McEnally and L.D. Pfefferle
Fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for oxygenated hydrocarbons: butyl alcohols. Proceedings of the Combustion Institute, 2005. **30**: p. 1363-1370.
61. B. Yang, P. Osswald, Y. Y. Li, J. Wang, L. X. Wei, Z. Y. Tian, F. Qi and K. Kohse-Höinghaus
Identification of combustion intermediates in isomeric fuel- rich premixed butanol-oxygen flames at low pressure. Combustion and Flame, 2007. **148** (4): p. 198-209.
62. P. Dagaut, S. M. Sarathy and M. J. Thomson
A Chemical Kinetic Study of n-Butanol Oxidation at Elevated Pressure in a Jet Stirred Reactor. Proceedings of the combustion Institute, 2009. **32**: p. 229-237.
63. Sarathy, S.M., et al., *An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion.* Combustion and Flame, 2009. **156** (4): p. 852-864.
64. J. T. Moss, A. M. Berkowitz, M. A. Oehlschlaeger, J. Biet, V. Warth, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc
An Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of the Four Isomers of Butanol. The Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112** (43): p. 10843-10855.
65. G. Black, H. J. Curran, S. Pichon, J. M. Simmie and V. Zhukov
Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model. Combustion and Flame, 2010. **157** (2): p. 363-373.
66. M. Gautam, and D.W. Martin
Combustion characteristics of higher-alcohol/gasoline blends. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part a-Journal of Power and Energy, 2000. **214** (A5): p. 497-511.

III

Dispositif expérimental

Sommaire

III.	Dispositif expérimental	57
1.	Le réacteur auto-agité par jets gazeux.....	57
1.1.	Principe des réacteurs parfaitement agités	57
1.2.	Description du réacteur auto-agité	57
1.3.	Calcul des débits gazeux.....	59
1.4.	Prélèvement et échantillonnage des gaz de combustion	60
2.	Analyse des gaz de combustion par spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	60
2.1.	L'absorption infrarouge.....	60
2.2.	Principe de l'analyse quantitative par infrarouge	61
2.3.	Construction de la méthode de dosage en IRTF	61
3.	Analyse des gaz de combustion par chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	63
3.1.	Principe de la chromatographie en phase gazeuse.....	63
3.2.	Analyse des composés hydrocarbonés	64
3.3.	Analyse de l'hydrogène	64
3.4.	Comparaison des mesures de CPG et de IRTF.....	64
4.	Estimation de l'incertitude sur les résultats.....	65

III. Dispositif expérimental

Différents dispositifs expérimentaux sont disponibles pour étudier la combustion des hydrocarbures. Nous distinguons les brûleurs (à flamme de prémélange, à flamme de diffusion, à contre courant), les systèmes à compression (les tubes à choc, les machines à compression rapide), les réacteurs (fermés, à écoulement tubulaire, parfaitement agité). Pour notre étude, le dispositif expérimental utilisé est le réacteur auto-agité par jets gazeux (JSR, Jet Stirred Reactor).

1. Le réacteur auto-agité par jets gazeux

1.1. Principe des réacteurs parfaitement agités

Un réacteur parfaitement agité est un système qui permet d'étudier convenablement les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures en fonction de la température, de la richesse et du temps de passage des gaz dans le réacteur. Il s'agit d'une enceinte à volume constant dans lequel on injecte le mélange combustible et comburant. Dans cette enceinte, la pression et la température sont constantes et la vitesse de mélange des réactifs est très rapide par rapport au temps de passage des gaz dans le réacteur. Par conséquent, les concentrations sont uniformes en tout point du système et la vitesse de conversion des réactifs en produits est contrôlée uniquement par les processus chimiques.

1.2. Description du réacteur auto-agité

Le réacteur (figure III-1) utilisé a été mis au point par Dagaut *et al.* [1] et est inspiré des travaux de Matras, David et Villermaux [2,3] qui ont défini les conditions de réalisation et de fonctionnement d'un réacteur auto-agité par jets gazeux. Le réacteur ainsi construit à l'ICARE est parfaitement agité avec un temps de passage pouvant varier de quelques millisecondes à quelques secondes.

La figure III-2 montre une photo de la zone réactionnelle du réacteur. C'est une sphère de faible volume ($29,5 \text{ cm}^3$). Il est construit en silice fondue transparente (quartz) afin de limiter les réactions aux parois. Dans la demi-sphère haute du réacteur, se trouvent 4 injecteurs avec un diamètre de sortie de 1 mm. Ces injecteurs sont opposés deux à deux, assurant ainsi une bonne homogénéisation du mélange réactionnel. La disposition pyramidale des injecteurs permet le déplacement d'une sonde de prélèvement et d'un thermocouple le long de l'axe vertical du réacteur. Ceci permet de vérifier l'homogénéité en température et concentration du mélange gazeux pendant toute l'expérience. Le réacteur placé dans un four (deux éléments chauffants) permet d'étudier la cinétique de réactions jusqu'à 1400 K. L'ensemble réacteur-four est lui-même placé dans une enceinte métallique pressurisable permettant de travailler ainsi jusqu'à 10 atmosphères. La température à l'intérieur du réacteur est mesurée grâce à un thermocouple Pt/Pt-Rh 10%. Il est inséré à l'intérieur d'une fine gaine de quartz pour éviter des réactions catalytiques en surface. Les fils sont électriquement isolés grâce à un capillaire en quartz. Les profils de température relevés montrent que la variation en température dans le réacteur ne dépasse généralement pas 5 K.

Le carburant étudié, initialement sous forme liquide, est acheminé grâce à une pompe HPLC (High Performance Liquid Chromatography) jusqu'à un ensemble atomiseur-vaporisateur. A ce niveau, le carburant est dans un premier temps atomisé grâce à un flux d'azote (azote auxiliaire), ce mélange est ensuite vaporisé par chauffage dans la chambre de vaporisation. Ce flux gazeux constitué d'azote et de carburant est ensuite acheminé par l'intermédiaire d'un capillaire en quartz à l'entrée du réacteur. A l'entrée du réacteur, le flux gazeux azote-carburant va rencontrer un flux d'azote principal-oxygène, acheminé à l'extérieur du capillaire pour éviter toute réaction prématurée avant le réacteur. Les flux de gaz (azote et oxygène) sont préchauffés et régulés à l'aide de débitmètres massiques.

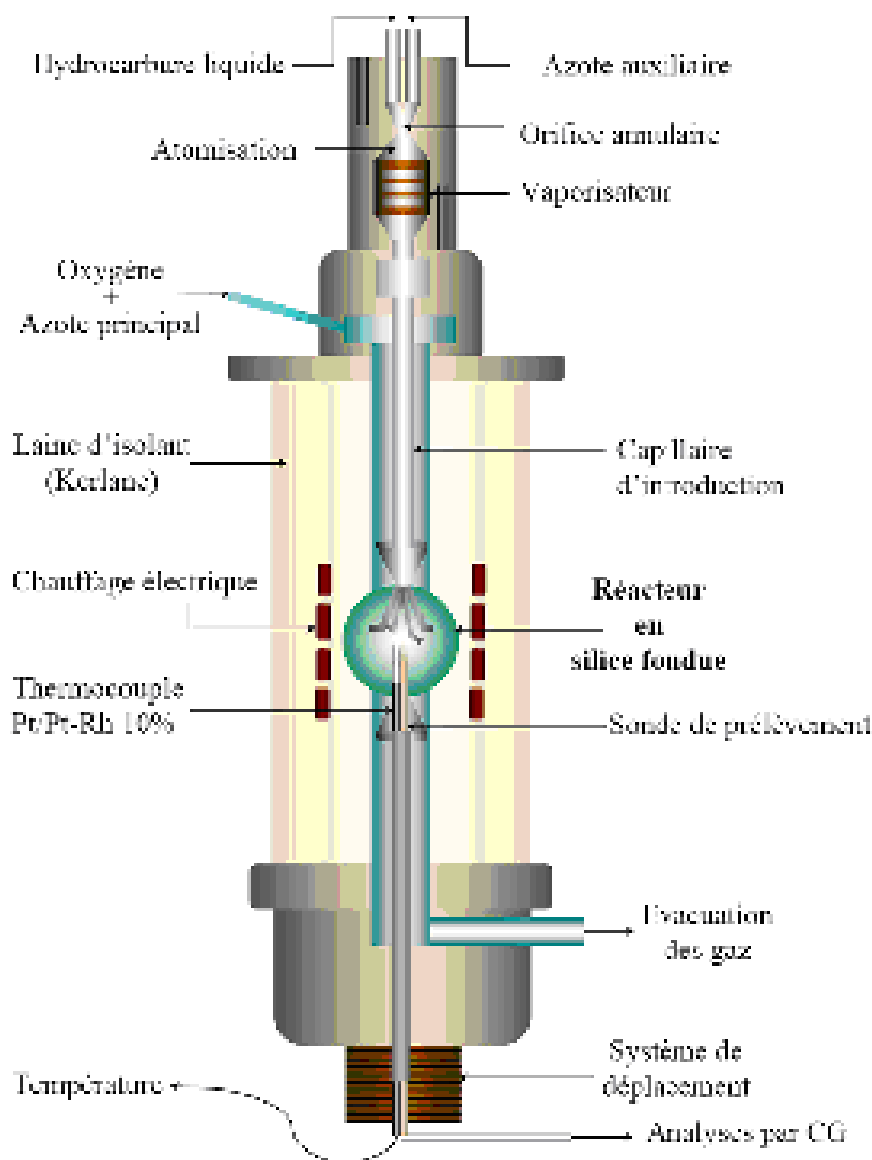


Figure III-1 : Schéma du réacteur auto-agité par jets gazeux



Figure III-2 : Photo de la chambre réactionnelle

1.3. Calcul des débits gazeux

Le réacteur auto-agité permet de travailler dans deux configurations possibles :

- à température constante et temps de passage variable
- à temps de passage constant et température variable

Toutes nos expériences sont réalisées à temps de passage constant et seuls les débits de réactifs et la température du réacteur (consigne du chauffage des fours) sont changés. Le calcul des débits gazeux est effectué à partir de l'expression du temps de passage τ (s) déterminée au moyen de la relation reliant volume du réacteur V_r (cm^3), débit gazeux total à l'entrée du réacteur D_t (cm^3/s), pression de travail P (atm), pression ambiante P_0 (atm), température de travail T (K), et température ambiante T_0 (K) [4] :

$$\tau = \frac{V_r}{D_t} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

A partir de cette équation et connaissant la composition initiale du mélange étudié, la température et la pression étant fixées par l'expérimentateur, il est aisé de calculer les débits gazeux pour chaque constituant i d'après l'équation suivante :

$$D_i = X_i D_t = X_i \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{V_r}{\tau} \right)$$

L'hydrocarbure étant introduit sous forme liquide, il est donc nécessaire de déterminer son débit liquide. L'expression du débit liquide calculée à partir de celle du débit gazeux s'écrit alors :

$$D_{HC} = X_{HC,i} \left(\frac{P}{T}\right) \left(\frac{V_r}{\tau}\right) \left(\frac{M_{HC}}{\rho_{HC} \times 22,414}\right)$$

Avec M_{HC} masse molaire de l'hydrocarbure ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ρ_{HC} masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Les débits sont contrôlés au cours des expériences par des débitmètres massiques pour les gaz (azote et oxygène) et par une pompe HPLC pour les carburants.

1.4. Prélèvement et échantillonnage des gaz de combustion

La mesure des concentrations dans un système réactif gazeux est précise si les réactions en cours à l'intérieur du réacteur sont figées. Ce figeage est obtenu au moyen d'une sonde sonique en quartz. Cette sonde sonique mobile nous permet de faire des prélèvements selon l'axe vertical du réacteur. Elle est reliée à une rampe de prélèvement via une ligne de transfert chauffée à une température supérieure à la température d'ébullition du carburant étudié. La totalité de ce circuit est maintenu sous vide à l'aide d'une pompe à palettes sans perturber les réactions dans le réacteur. Lors du prélèvement, le pompage est arrêté, ce qui nous permet d'introduire l'échantillon de gaz de combustion (200 millibars) dans la cellule à gaz du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) qui est directement reliée à la ligne de transfert. Par une autre ligne en téflon, l'échantillon est également stocké dans des ballons en Pyrex à température ambiante pour être analysé ultérieurement par chromatographie gazeuse. L'échantillonnage dans les ballons est réalisé à une pression voisine de 40 torrs, ce qui permet d'assurer un figeage des réactions et par conséquent d'assurer que l'échantillon prélevé est représentatif de la composition des gaz dans le réacteur.

2. Analyse des gaz de combustion par spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

2.1. L'absorption infrarouge

La spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les gaz à analyser. Elle permet via la détection des niveaux énergétiques roto-vibrationnels des molécules, d'identifier et de quantifier les espèces présentes dans les gaz. La fréquence des radiations absorbées dépend de la fréquence propre de vibration de la molécule. L'intensité d'absorption dépend de la variation du moment dipolaire. Par conséquent, seules les liaisons polarisées absorbent dans l'infrarouge. Les atomes et les molécules diatomiques symétriques (H_2 , O_2 , N_2 , ...) sont transparents et donc indétectables par cette technique.

2.2. Principe de l'analyse quantitative par infrarouge

La loi la plus simple d'absorption de l'intensité lumineuse par une substance dans un quelconque domaine spectroscopique est la loi de Beer-Lambert. Grâce à cette loi, la mesure de l'absorbance à une longueur d'onde λ permet de déterminer la concentration d'un composé. Cette relation entre l'absorbance d'un échantillon et sa concentration s'écrit :

$$A_{\lambda} = -\log \frac{1}{T_{\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} \times l \times C$$

Avec	A_{λ}	absorbance à la longueur d'onde λ
	T_{λ}	transmittance à la longueur d'onde λ
	ε_{λ}	coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ
	C	concentration molaire
	l	longueur du chemin optique dans l'échantillon à analyser ($l = 10$ m)

2.3. Construction de la méthode de dosage en IRTF

Nous avons établi une méthode pour identifier et quantifier les espèces contenues dans le gaz de combustion en sortie du réacteur. L'établissement de la méthode d'analyse se déroule en plusieurs étapes énumérées ci-dessus :

- Acquisition d'un spectre de référence obtenu à partir d'un étalon pour chacun des composés à analyser. Sur la figure III-3, sont présentés des spectres d'étalons.
- Repérage des bandes d'absorption caractéristiques de chacun des composés
- Identification et signalisation des zones d'interférences entre composés (zones communes d'absorption entre deux ou plusieurs espèces). Le tableau III-1 présente les régions d'analyse (S) et d'interférence (I) pour chaque espèce dosée.
- Etablissement d'une courbe d'étalonnage à la pression de prélèvement pour chaque composé à analyser.

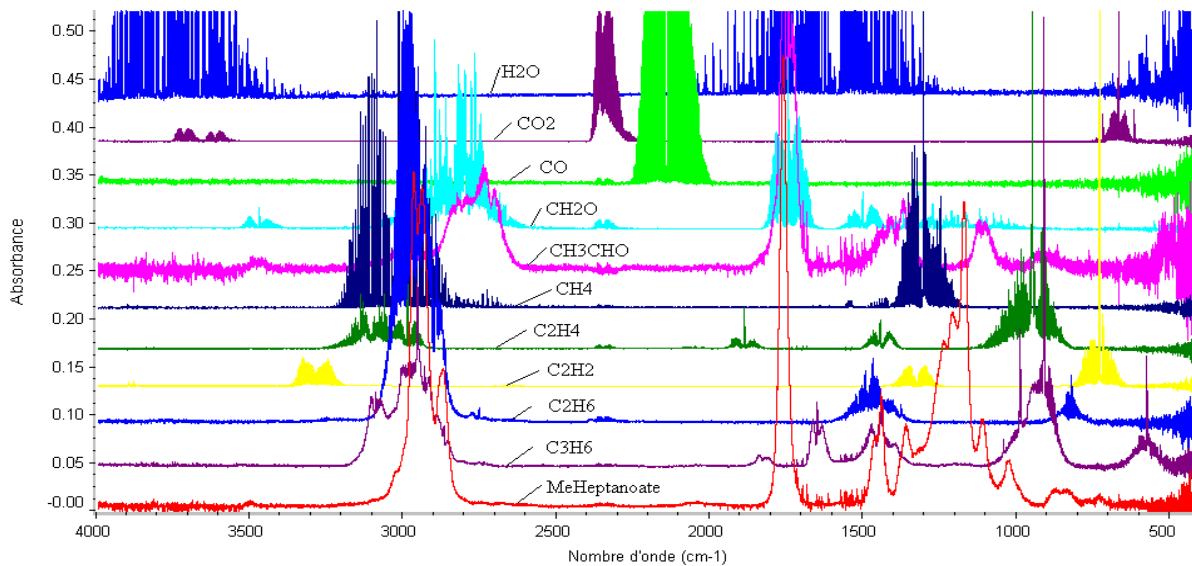


Figure III-3 Détermination des régions d'analyses (S) à partir des étalons.

A (cm ⁻¹)	Espèces chimiques analysées										
	H	C	C	C	M	C	C	C	C	C	M
910.0 - 914.0	-	-	-	-	-	-	-	I	-	S	I
940.0 - 960.0	-	-	-	-	I	-	-	S	-	I	-
1030.0 - 1035.0	-	-	-	-	S	-	-	I	-	I	I
1710.0 - 1800.0	I	-	-	I	-	-	-	-	-	-	S
1741.0 - 1747.0	I	-	-	S	-	-	-	-	-	-	I
2040.0 - 2140.0	-	-	S	-	-	-	-	-	-	-	-
2350.0 - 2390.0	-	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2992.0 - 3001.0	-	-	-	I	I	I	-	I	S	-	-
3002. - 3019.0	-	-	-	I	I	S	-	I	I	I	I
3210.0 - 3400.0	-	-	-	-	-	I	S	I	-	-	I
3800.0 - 3875.0	S	-	-	-	I	-	-	-	-	-	-

Tableau III-1 : Matrice précisant les régions d'analyse (S) et leurs interférences (I)

Les nombres d'onde compris entre 4000 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹ nous permettent de visualiser les principales espèces présentes dans les gaz en sortie du réacteur. Grâce à la méthode d'analyse construite ici, nous pouvons connaître la contribution de chaque espèce par rapport à des spectres étalons, et par conséquent déterminer leur concentration. Les espèces dosées par IRTF lors de nos expériences sont : H₂O, CO₂, CO, CH₂O, CH₃OH, CH₄, C₂H₆, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆. La figure III-4 nous montre un exemple de spectre dans le cas où le réactif est l'heptanoate de méthyle (MHEP).

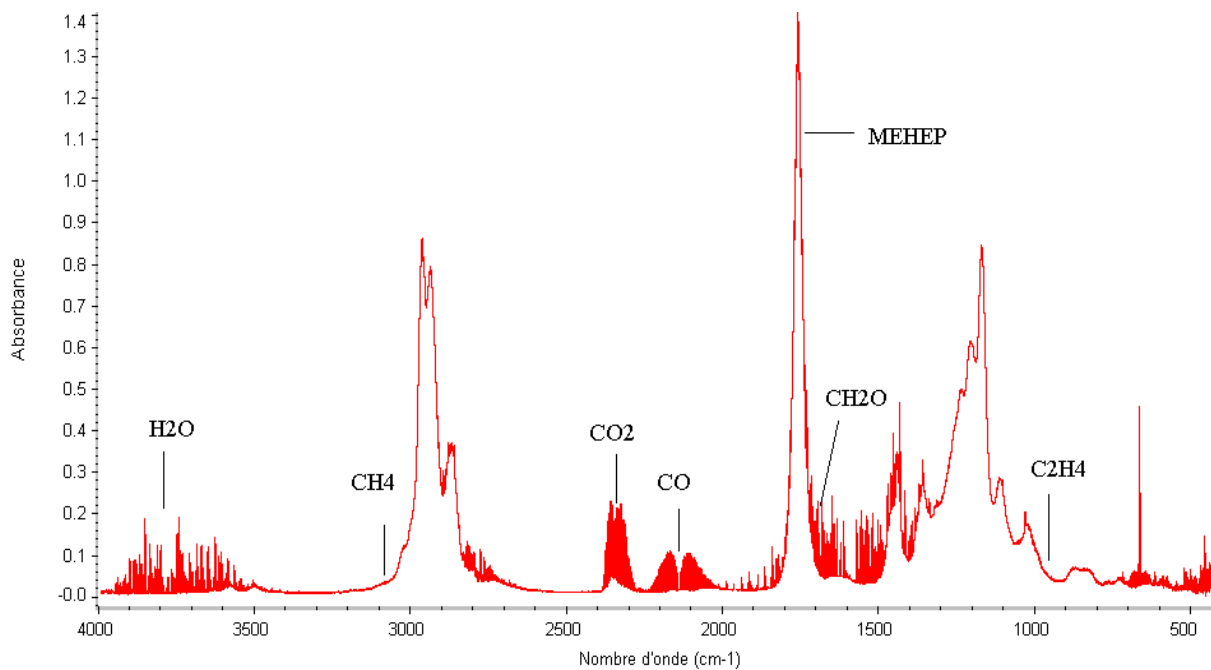


Figure III-4 Exemple de spectres obtenus en IRTF lors de l'oxydation de l'heptanoate de méthyle à 620 K

Comme on peut le remarquer sur la figure III-3, les hydrocarbures d'une même famille ont des spectres d'absorptions similaires. Pour cela, nous avons également analysé les échantillons par chromatographie en phase gazeuse.

3. Analyse des gaz de combustion par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les gaz de combustion prélevés dans des ballons en Pyrex au cours des expériences sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les différents chromatographes utilisés sont équipés de différentes colonnes et détecteurs. Les caractéristiques (colonne, débit, etc.) des chromatographes utilisés sont présentées dans l'annexe 1. Ces chromatographes permettent ainsi d'identifier et de quantifier une large gamme d'espèces.

3.1. Principe de la chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une technique d'analyse qui permet la séparation des espèces chimiques selon leur affinité respective entre la phase mobile (gaz vecteur) et la phase stationnaire (colonne). En fonction de la programmation de température, les molécules parcourent la colonne en un temps caractéristique, appelé temps de rétention.

Les différents chromatographes sont étalonnés par des étalons préparés manuellement à partir des composés purs ou des étalons commerciaux. Les espèces pour lesquelles nous ne disposons pas d'étalons, sont quantifiées en calculant un coefficient de réponse déterminé à partir de la règle du nombre de carbone effectif (ECN) [5] et des coefficients de réponse de composés de structure chimique voisine. Ceci nous permet ainsi d'identifier et de quantifier une large fraction des constituants d'un mélange. Il est à noter que les gaz à analyser sont d'abord comprimés à l'aide d'un piston chauffé en verre jusqu'à 750 torr avant d'être injectés dans les chromatographes. Cette

compression permet une meilleure détection des espèces.

3.2. Analyse des composés hydrocarbonés

Les espèces intermédiaires de combustion sont analysées et dosées sur deux chromatographes différents équipés d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le premier chromatographe (n°1), équipé d'une colonne CP-Al₂O₃/KCl permet de détecter les hydrocarbures légers, c'est-à-dire ceux contenant moins de sept atomes de carbone. Le deuxième chromatographe (n°2) équipé d'une colonne DB624 nous permet de détecter tous les hydrocarbures (légers et lourds) et les composés oxygénés. Ce dernier chromatographe, couplé à un spectromètre de masse (MS) permet d'identifier certains composés lourds et oxygénés. Le gaz vecteur utilisé pour les deux chromatographes est l'hélium.

3.3. Analyse de l'hydrogène

L'hydrogène est dosé au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse (n°3) équipé d'une colonne CarboPlot P7 et d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Le gaz vecteur utilisé est l'azote du fait que la conductivité thermique de l'hydrogène est proche de celle de l'hélium.

3.4. Comparaison des mesures de CPG et de IRTF

La figure III-5 présente une comparaison des fractions molaires de méthane et d'éthylène quantifiées grâce aux deux techniques d'analyses utilisées (IRTF et CPG) lors de l'oxydation de l'heptanoate de méthyle en réacteur pour $\phi=1$. On constate que les quantités de méthane et d'éthylène déterminées avec ces deux techniques sont très proches.

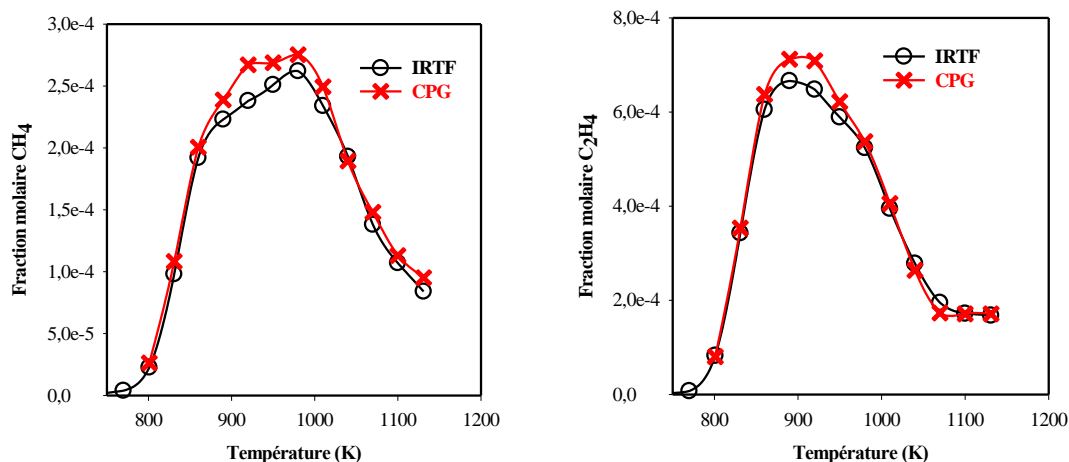


Figure III-5 : Comparaison des fractions molaires de méthane (CH₄) et d'éthylène (C₂H₄) mesurées par IRTF et CPG lors de l'oxydation de l'heptanoate de méthyle à $\phi=1$

4. Estimation de l'incertitude sur les résultats

La validation de modèles cinétiques détaillés est tributaire des résultats expérimentaux ; il est donc utile d'évaluer l'incertitude associée à ces résultats pour pouvoir relativiser la précision des modèles. Dans notre cas, le dispositif expérimental et le système analytique sont les principales sources pouvant être à l'origine des incertitudes sur les données expérimentales.

A la vue de tous les éléments constituant le dispositif expérimental, on peut déjà remarquer que la composition réelle du mélange gazeux introduit dans le réacteur dépend des débits imposés en azote, oxygène et hydrocarbure. Malgré toutes les précautions prises (étalonnage des débitmètres, précision des dispositifs de contrôle, etc.) il est difficile d'appliquer de manière très précise les débits théoriques pour obtenir la composition initialement souhaitée. De plus la conversion des débits en tensions de consigne peut être entachée d'erreur. Sur la figure III-6, sont représentées des courbes d'étalonnage des débitmètres d'O₂ et de N₂.

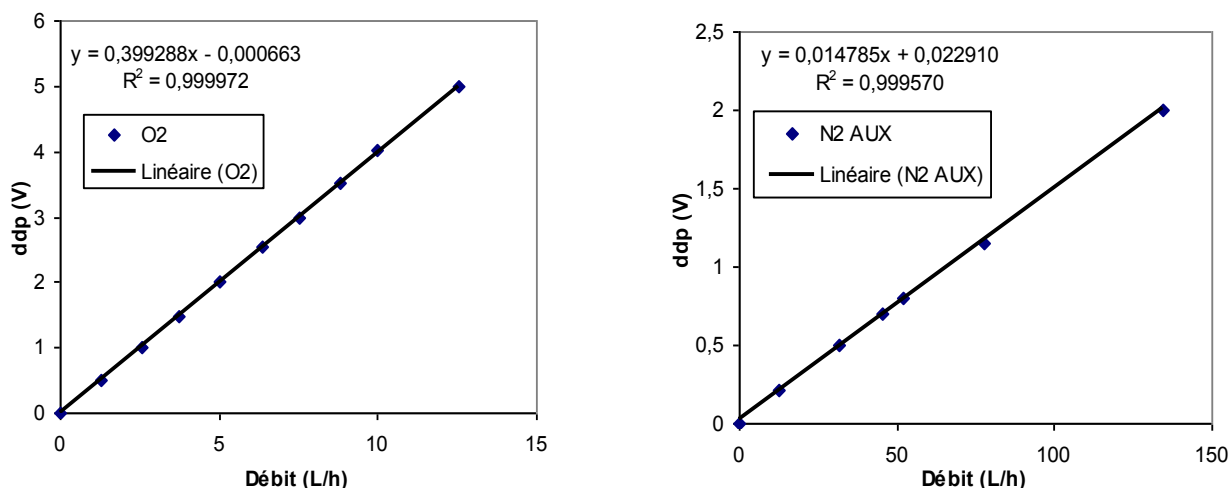


Figure III-6 Exemples de courbes d'étalonnage des débitmètres

La deuxième source d'erreur concerne les systèmes d'analyse utilisés (IRTF et CPG). Plusieurs facteurs peuvent être mis en cause dans ce cas : existence d'erreur sur les coefficients de réponse, incertitude sur les étalons et la pression d'injection des gaz, séparation difficile de certains pics malgré un choix de programmations de température adaptées rendant l'intégration des pics plus délicats. Les courbes d'étalonnage sont établies dans les conditions d'analyse en faisant varier la concentration du composé à analyser (cf. figure III-7).

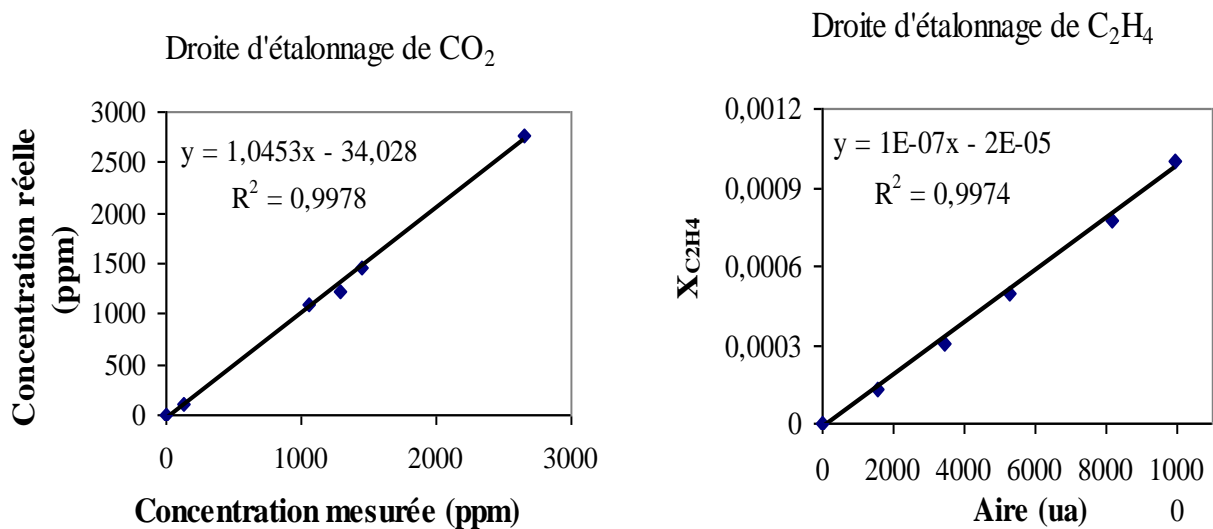


Figure III-7 Exemples de courbes d'étalonnage en IRTF (CO₂) et en CPG (C₂H₄)

En tenant compte de tous ces paramètres, on peut estimer l'incertitude globale sur les résultats expérimentaux égale au maximum à 15%.

Enfin, on estime que la variation de la température ne dépasse pas 5 K dans l'ensemble du réacteur.

Conclusion

Le réacteur auto-agité par jets gazeux constitue un système efficace pour l'étude de la cinétique de réactions dans le domaine de la combustion. Il présente des caractéristiques intéressantes (réactions aux parois limitées, fonctionnement à température ou temps de passage constants) et permet de travailler dans des conditions où le mélange réactionnel est homogène en composition et en température. Grâce au système de prélèvement disponible, les échantillons sont prélevés et analysés à l'aide de deux techniques, la chromatographie en phase gazeuse et l'infrarouge à transformée de Fourier.

Les résultats obtenus peuvent ensuite être utilisés pour la validation de modèles cinétiques adaptés aux composés étudiés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. P. Dagaut, M. Cathonnet, J-P. Rouan, R. Foulatier, A. Quilgars, J-C. Boettner, F. Gaillard, and H. James
A Jet-Stirred Reactor for Kinetic-Studies of Homogeneous Gas-Phase Reactions at Pressures up to 10-Atmospheres (~ 1 MPa). Journal of Physics E-Scientific Instruments, 1986. **19**(3): p. 207-209.
2. R. David et D. Matras
Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux, Canadian Journal of Chemical Engineering 1975. 53, 297-300.
3. D. Matras et J. Villiermaux
Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude de la cinétique de réactions rapides Chemical Engineering Science 1973 28, 129.
4. J. Villiermaux
Réacteurs chimiques, Techniques de l'ingénieur
5. J. Tranchant
Manuel de chromatographie en phase gazeuse, Masson, 1982

IV

Modélisation

Sommaire

IV.	Modélisation.....	73
1.	Les outils de calcul.....	73
1.1.	Le logiciel CHEMKIN	73
1.2.	Le mécanisme réactionnel (fichier chem.inp)	75
1.3.	Les données thermodynamiques (fichier therm.dat)	75
1.4.	Le code de calcul PSR	76
2.	Construction des mécanismes cinétiques	78
2.1.	Démarche générale de modélisation	78
2.2.	Description générale du mécanisme d'oxydation des esters méthyliques étudiés.....	79
2.3.	Règles de nomenclature.....	80
2.4.	Base C ₀ -C ₄	80
2.5.	Construction des différents sous-mécanismes	81
2.6.	Description générale du mécanisme d'oxydation des alcools étudiés	85

IV. Modélisation

Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps les outils CHEMKIN utilisés pour la simulation des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude. Puis, dans une deuxième partie, nous décrirons le mécanisme général utilisé pour les simulations.

1. Les outils de calcul

1.1. Le logiciel CHEMKIN

Lors de cette étude, la modélisation des réactions chimiques se déroulant dans le réacteur auto-agité a été réalisée au moyen du programme PSR [1] contenu dans la bibliothèque du logiciel CHEMKIN II (Kee et al.) [2]. Ce logiciel a été développé par les Laboratoires Sandia de Livermore dans les années 1980. Il permet d'interpréter le mécanisme élaboré qui se présente sous la forme de deux fichiers. Dans le premier fichier, encore appelé fichier chem.inp, sont introduites toutes les réactions chimiques et leurs constantes de vitesse constituant le mécanisme cinétique. Le deuxième fichier (therm.dat) contient les données thermodynamiques de toutes les espèces déclarées dans le mécanisme réactionnel (chem.inp). En se basant sur le contenu des deux fichiers, le logiciel CHEMKIN II lit les données thermodynamiques de chaque espèce, les réactions chimiques et leurs paramètres cinétiques. Ce programme vérifie ensuite la balance atomique de ces réactions chimiques, calcule les constantes de vitesse inverses à partir de la constante d'équilibre et génère finalement un fichier de liaison binaire (chem.bin). Ce dernier fichier généré est ensuite utilisé par le code de calcul PSR.

Ce code de calcul permet de résoudre les équations de conservation de matière et d'énergie propres au réacteur auto-agité. Les résultats de modélisation de ce code (PSR) sont regroupés dans des fichiers de sortie (binaire et texte). Ces fichiers contiennent toutes les informations relatives aux espèces mises en jeu et demandées par l'utilisateur (fractions molaires, vitesse de consommation et de formation, analyse de sensibilité). La figure ci-dessous montre les différents liens entre les fichiers.

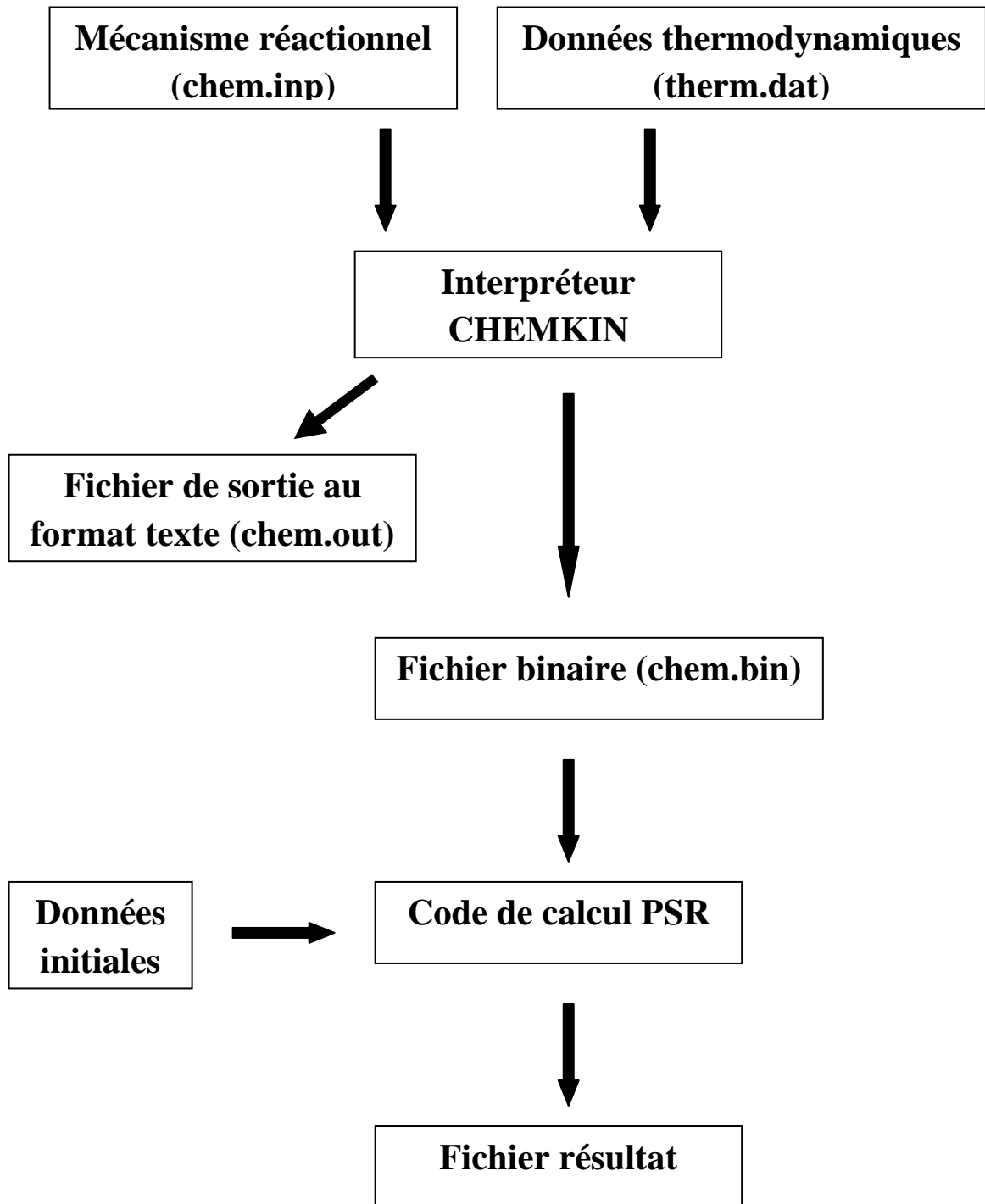


Figure IV-1 Architecture du package CHEMKIN

1.2. Le mécanisme réactionnel (fichier chem.inp)

Ce fichier se divise en trois parties qui contiennent toutes des informations indispensables à l'interprétation du mécanisme par le logiciel CHEMKIN. Dans la première partie, sont déclarés les différents éléments chimiques (atomes) qui interviennent dans le mécanisme. Dans la deuxième partie, sont indiquées toutes les espèces qui interviennent dans le mécanisme. Enfin, la dernière partie rassemble l'ensemble des réactions décrivant les étapes de transformation des réactifs en produits. Ces réactions peuvent être prises en compte de manière réversible ou irréversible. A la suite d'une réaction, est indiquée sa constante de vitesse, qui est écrite sous la forme de 3 coefficients : A, n et E. Chaque coefficient correspond à un paramètre de l'équation d'Arrhénius modifiée, exprimée par :

$$k = A \times T^n \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Avec	A	facteur préexponentiel (en s ⁻¹ pour les réactions unimoléculaires)
	n	coefficient correctif de variation du facteur préexponentiel avec la température
	E	énergie d'activation (cal.mol ⁻¹)
	T	température (K)
	R	constante des gaz parfaits (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)

1.3. Les données thermodynamiques (fichier therm.dat)

Les données thermodynamiques des différentes espèces mises en jeu dans le mécanisme réactionnel sont écrites sous forme de polynômes développés par une équipe de la NASA (Gordon, Mc Bride) [3]. Ces coefficients permettent de calculer la capacité calorifique à pression constante (Cp), l'enthalpie (H) et l'entropie (S). Le format NASA introduit deux séries de sept coefficients permettant de calculer les propriétés thermodynamiques dans deux domaines de température distincts : le premier domaine compris en général entre 1000 et 5000 K et le deuxième entre 300 et 1000 K. Les données thermodynamiques sont donc déterminées à partir des relations suivantes :

$$\frac{C_{p,k}^{\circ}}{R} = a_{1,k} + a_{2,k}T_k + a_{3,k}T_k^2 + a_{4,k}T_k^3 + a_{5,k}T_k^4$$

$$\frac{H_k^{\circ}}{RT} = a_{1,k} + \frac{a_{2,k}}{2}T_k + \frac{a_{3,k}}{3}T_k^2 + \frac{a_{4,k}}{4}T_k^3 + \frac{a_{5,k}}{5}T_k^4 + \frac{a_{6,k}}{T_k}$$

$$\frac{S_k^{\circ}}{R} = a_{1,k} \ln T + a_{2,k}T + a_{3,k} \frac{T^2}{2} + a_{4,k} \frac{T^3}{3} + a_{5,k} \frac{T^4}{4} + a_{7,k}$$

Dans cette étude, lorsque les données thermodynamiques des espèces n'étaient pas disponibles dans la littérature, elles ont été calculées à l'aide du logiciel Thergas [4], qui utilise la théorie d'additivité des groupes ou de liaisons proposée par Benson [5].

1.4. Le code de calcul PSR

Le code de calcul PSR, développé par Glarborg *et al* [1] permet de modéliser les résultats obtenus en réacteur auto-agité. En effet, PSR résout les différentes équations de conservation de la matière et de l'énergie, deux principes qui régissent le fonctionnement des réacteurs parfaitement agité. Cependant, dans notre configuration, la température étant fixée, l'équation de conservation de l'énergie n'a pas à être résolue.

❖ Equations du réacteur auto-agité

Le réacteur est caractérisé par le volume V , le temps de passage τ , le flux massique \dot{m} et la fraction massique Y_k de l'espèce k . Le débit massique est considéré constant.

Le temps de passage s'exprime en fonction du volume V , du flux massique \dot{m} et de la masse volumique ρ , par :

$$\tau = \rho \frac{V}{\dot{m}} \quad \text{avec} \quad \rho = \frac{PM}{RT}$$

Le réacteur parfaitement agité est une enceinte thermiquement isolée dans laquelle un flux stationnaire prémélangé de réactifs est introduit. Le système réactionnel fortement turbulent, assure l'homogénéité en température et en composition de l'ensemble du réacteur. Dans ces conditions, le réacteur fonctionne en régime stationnaire et les principes qui régissent son fonctionnement sont la conservation de la masse et de l'énergie, exprimées par :

Conservation de la masse $\dot{m}(Y_{k,S} - Y_{k,E}) - \dot{\omega}_k M_k V = 0$

Conservation de l'énergie $\dot{m} \sum_{k=1}^K (Y_{k,S} h_{k,S} - Y_{k,E} h_{k,E}) + Q = 0$

Avec $Y_{k,S}$: la fraction massique de l'espèce k à la sortie du réacteur

$Y_{k,E}$: la fraction massique de l'espèce k à l'entrée du réacteur

$\dot{\omega}_k$: la vitesse nette de production de l'espèce k

M_k : la masse molaire de l'espèce k

Q : perte thermique du réacteur

$h_{k,S}$: enthalpie massique de l'espèce k à la sortie du réacteur

$h_{k,E}$: enthalpie massique de l'espèce k à l'entrée du réacteur

Les équations de conservations de la masse et de l'énergie décrivent un système de $K+1$ équations algébriques non linéaires dont les solutions sont les fractions massiques et la température.

La résolution de ce système nécessite la connaissance des paramètres suivants :

- les concentrations initiales des réactifs
- le temps de passage
- la pression dans le réacteur

❖ Résolution du système d'équations

Le système de $K+1$ équations est résolu par la méthode de Newton-Raphson. Cette technique de résolution nécessite une estimation initiale de la solution (température et concentration) afin de démarrer le processus itératif. La première estimation de la solution est calculée par le programme STANJAN de Reynolds [6], qui permet de déterminer la composition à l'équilibre thermodynamique (pression et température constantes). Cette première solution est obtenue en minimisant l'enthalpie libre de Gibbs.

Le code utilise ensuite la solution précédente pour initier son nouveau calcul. Mais, dans le cas où l'estimation faite ne permet pas au système de converger, ce dernier bascule sur une intégration des équations en régime transitoire. Une nouvelle solution est trouvée et utilisée pour une nouvelle séquence d'itérations par la méthode de Newton.

❖ Analyses de sensibilité

L'influence d'un paramètre du modèle sur les résultats de la modélisation est déterminée par des analyses de sensibilité. Pour une espèce k dans un modèle cinétique, il est possible de calculer la sensibilité des fractions molaires aux constantes de vitesse. Le coefficient de sensibilité du premier ordre de l'espèce k par rapport à la réaction i est défini par :

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

Cette analyse permet de déterminer les réactions qui agissent sur les concentrations calculées. Lorsque ce coefficient est positif, cela signifie que la concentration de l'espèce augmente avec la vitesse et lorsqu'il est négatif, cela traduit une diminution de la concentration quand la constante de vitesse augmente.

❖ Analyse de voies réactionnelles

L'analyse des voies réactionnelles permet de connaître l'importance des voies de consommation ou de formation des espèces contenues dans le mécanisme. Le programme (PSR) calcule les vitesses globales de formation $V_{f,k}$ et de disparition $V_{d,k}$ de l'espèce k. Ces vitesses s'expriment :

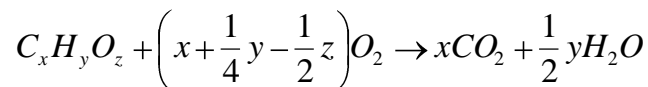
$$V_{f,k} = \sum_{i=1}^I v_{f,k,i} \qquad V_{d,k,i} = \sum_{i=1}^I v_{d,k,i}$$

Les principales réactions qui forment et qui consomment chaque espèce chimique sont identifiables : la vitesse nette de chaque processus est calculée, ainsi que sa contribution relative parmi l'ensemble des réactions de production ou de consommation de l'espèce considérée.

2. Construction des mécanismes cinétiques

2.1. Démarche générale de modélisation

La combustion d'une espèce hydrocarbonée de type $C_xH_yO_z$ n'est pas une réaction s'effectuant en une seule étape. L'oxydation d'un composé organique ne peut donc être réduite à la réaction globale écrite ci-dessous.



L'élaboration d'un mécanisme réactionnel se fait de façon très méthodique en ajoutant successivement les réactions des espèces contenant un nombre d'atomes de carbone supérieur. Ainsi les modèles cinétiques d'oxydation des hydrocarbures sont constitués de sous mécanismes ou couches (figure IV-2).

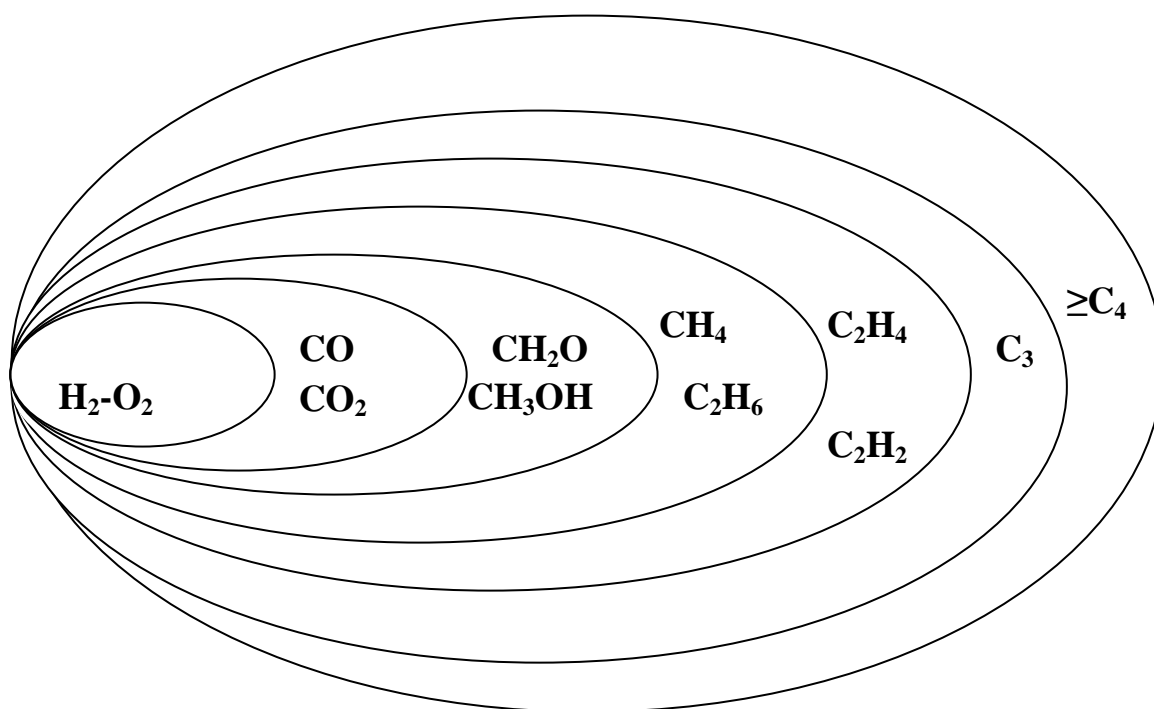


Figure IV-2 Structure schématique d'élaboration d'un modèle cinétique

Comme on peut le constater sur la figure IV - 2, le mécanisme cinétique d'oxydation d'un hydrocarbure se compose d'un noyau commun à toutes les espèces fortement ordonné auquel se greffe une partie spécifique à l'hydrocarbure étudié. Ce noyau commun a une forte influence sur l'oxydation des composés de taille plus importante, et doit être validé sur de nombreux résultats couvrant un large domaine de pression et de température.

Dans tous nos travaux de modélisations, nous avons suivi ce principe pour élaborer les mécanismes d'oxydation des esters méthyliques et ceux des alcools étudiés.

2.2. Description générale du mécanisme d'oxydation des esters méthyliques étudiés

Le mécanisme proposé pour simuler les résultats expérimentaux portant sur l'oxydation des esters méthyliques étudiés dans ce travail a été inspiré des travaux de Dayma *et al* [7] portant sur l'oxydation de l'hexanoate de méthyle. A l'origine, ce mécanisme d'oxydation de l'hexanoate de méthyle, est constitué des mécanismes d'oxydation du butanoate de méthyle mis au point par Fischer *et al* [8], de celui du but-1-ène (105 réactions) proposé par Dagaut *et al* [9] et des réactions spécifiques à l'hexanoate de méthyle (551 réactions), développé par Dayma *et al* [7]. Afin d'obtenir un meilleur accord expérience-modélisation pour les composés concernés par cette étude, des modifications ont été apportées dans ce mécanisme.

Dans un premier temps, nous avons remplacé la partie C₀-C₃ du mécanisme initial [7] par celle de Le Cong [10]. Ensuite, nous avons réécrit le sous-mécanisme d'oxydation du butanoate de méthyle en se basant sur les mêmes règles que celles de l'hexanoate de méthyle. Enfin, nous avons étendu ce mécanisme aux esters supérieurs (pentanoate de méthyle, heptanoate de méthyle, octanoate de méthyle, nonanoate de méthyle et décanoate de méthyle).

2.3.Règles de nomenclature

Dans les travaux de modélisation, la nomenclature utilisée dans les modèles d'oxydation des esters est la même que celle adoptée par Fischer *et al* [8] et Dayma *et al* [7]. Ainsi, la méthodologie a consisté à attribuer à chaque atome de carbone de la molécule de départ un chiffre. La position d'un radical est indiquée par le chiffre attribué à l'atome donnant le radical suivi de la lettre « j ». Un exemple dans le cas du décanoate de méthyle est représenté sur la figure IV-3 et le tableau IV-1 résume les différents types de nomenclatures utilisées. Ce principe de nomenclature est appliqué pour tous les autres esters étudiés.

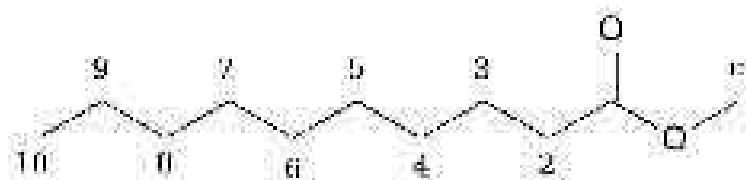


Figure IV-3 : Exemple de nomenclature utilisée dans le modèle : cas du décanoate de méthyle

Acronymes	Formule développée de l'espèce
MD5J	
MD3D	
MD7OO	
MD3OOH5J	
MDCY8O6	
MD2OOHM*O	

Tableau IV-1 : Exemple de nomenclature utilisée dans le mécanisme des esters : cas du décanoate de méthyle

2.4.Base C₀-C₄

Cette partie C₀-C₄ comprend toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces

qui contiennent au plus quatre atomes de carbone et pour lesquelles les données cinétiques sont issues en majorité de la littérature. Ainsi, les paramètres cinétiques proviennent pour la plupart des bases de données [11], [12], [13], [14], [15]. Parmi les réactions présentes dans cette base, certaines, dépendent de la pression. Cette influence de la pression sur les constantes de vitesse a été écrite en utilisant les formalismes de Lindemann ou de Troe. Dans cette même base, le mécanisme d'oxydation du but-1-ène développé par Dagaut [9] a également été ajouté, incluant ainsi les réactions du buta-1,3-diène, des radicaux butyles et butadiényles.

2.5.Construction des différents sous-mécanismes

Les sous-mécanismes d'oxydation des esters sont composés des réactions mettant en jeu les réactifs et radicaux issus de ces réactifs, les espèces stables et des réactions des radicaux issus de ces espèces stables.

Les esters méthyliques ont une structure assez proche de celle des alcanes : ils sont constitués d'une chaîne alkyle liée à la fonction ester (cf. figure IV-3). Comme on peut le constater sur cette figure, la chaîne alkyle va réagir de la même manière que les alcanes, seuls les atomes liés au groupement carbonyle vont être affectés par la présence de ce groupement. Afin de prendre en compte les spécificités dues à la présence de cette fonction ester, de nouvelles règles de consommation de ces molécules ont été considérées dans l'estimation des paramètres cinétiques des principaux processus impliqués dans les sous-mécanismes. Les différents processus mis en jeu sont : les réactions d'amorçage unimoléculaire et bimoléculaire qui représentent l'étape d'initiation, les réactions d'isomérisation, les décompositions par β -scission, les métathèses, les oxydations et les additions sur l'oxygène qui constituent les étapes de propagation, les recombinaisons et dismutations qui constituent, elles, les réactions de terminaisons.

➤ Amorçages unimoléculaires

Les amorçages unimoléculaires correspondent pour les esters étudiés, soit à une rupture d'une liaison C-H, C-C ou C-O.

Concernant les ruptures des liaisons C-H, les constantes de vitesse utilisées sont celles proposées par Dean *et al* [16]. Ainsi une rupture de liaison C-H, qui conduit à la formation un radical primaire et un hydrogène s'effectue avec une constante de vitesse $k = 7,90.10^{15}.\exp(-97970/RT)$ et celle conduisant à la formation d'un radical alkyle secondaire avec $k = 5,0.10^{15}.\exp(-94990/RT)$. La seule exception quant à l'utilisation de ces constantes concerne le radical où le site radicalaire est porté par l'atome de carbone numéroté 2 (en α du groupement carbonyle). Dans ce cas, la réaction considérée est celle de la recombinaison entre le radical et un atome d'hydrogène pour former l'ester. Pour cette réaction inverse, l'énergie d'activation E est nulle et le facteur préexponentiel A est égal à $A = 1,0.10^{14}.s^{-1}$.

Les constantes de vitesse des ruptures de liaison C-C utilisées, quant à elles, sont celles proposées par Tsang [17, 18]. Les seules exceptions quant à l'utilisation des constantes proposées par Tsang concernent les ruptures de liaison s'effectuant entre les atomes '2' et 'm'. Ainsi pour la réaction de liaison C-C qui conduit à la formation du radical CH_3OCO et un autre radical alkyle, la constante de vitesse est issue des travaux de Sato *et al* [19] pour l'acétone avec $k = 1,13.10^{16}.\exp(-81700/RT)$. La constante de vitesse de la réaction s'effectuant entre un radical alkyle et un radical methoxy pour former l'ester est celle de Glaude *et al* [20] utilisée pour le

diméthylcarbonate et à pour valeur $k = 1,0 \cdot 10^{13} s^{-1}$.

Enfin la constante de vitesse de la rupture de liaison C-O à partir de l'ester pour former un radical méthyle plus un radical RCOO, est issue des travaux de Batt *et al* [21], recommandée pour le diméthyléther.

➤ Amorçages bimoléculaires

Les réactions d'amorçage bimoléculaire prises en compte dans cette partie impliquent l'arrachage des atomes d'hydrogène de l'ester par la molécule d'oxygène conduisant à la formation des radicaux alkyl-esters plus les radicaux HO₂. Les valeurs des constantes de vitesse utilisées pour ces réactions sont celles proposées par Tsang *et al* [18] pour l'arrachement d'un atome d'hydrogène primaire ou secondaire. Dans le cas où la réaction a lieu avec un atome d'hydrogène porté par les carbones numérotés '2' et 'm', les paramètres cinétiques diffèrent. Pour un arrachement d'atome d'hydrogène porté par le carbone '2', le facteur préexponentiel A est égal à $4,00 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et l'énergie d'activation est égale à l'enthalpie de réaction. Lorsque la réaction a lieu avec un hydrogène porté par le carbone m, les paramètres cinétiques utilisés sont issus des travaux de Dayma *et al* [22] sur le méthanol.

➤ Les réactions de métathèses

Ces réactions impliquent également, tout comme les amorçages bimoléculaires, l'arrachement des atomes d'hydrogène par de petits radicaux (H, O, OH, HO₂, HCO, CH₃, etc.) pour former des radicaux alkyl-esters. Les paramètres cinétiques utilisés sont issus des travaux de Fischer *et al* [23] à l'exception des réactions avec un atome d'hydrogène porté par les atomes de carbone '2' et 'm'. Les paramètres cinétiques utilisés dans le cas où l'hydrogène est sur le carbone '2', sont issus de nombreux travaux résumés dans le tableau IV-2.

Radical X	A	n	E	Référence
H	$5,40 \times 10^{04}$	2,50	-1900	[24]
O	$8,80 \times 10^{10}$	0,70	3250	[24]
OH	$3,00 \times 10^{06}$	2,00	-1520	[25]
HO ₂	$6,40 \times 10^{03}$	2,60	12400	[24]
HCO	$1,14 \times 10^{09}$	1,30	15500	[26]
CH ₃	$1,00 \times 10^{11}$	0,00	7300	[24]
CH ₃ O	$1,78 \times 10^{12}$	0,00	1200	[22]
CH ₂ OH	$3,60 \times 10^{01}$	2,95	10000	[26]
CH ₃ O ₂	$6,40 \times 10^{03}$	2,60	12400	[24]
C ₂ H ₃	$4,00 \times 10^{11}$	0,00	14300	[8]
C ₂ H ₅	$2,20 \times 10^{00}$	3,50	14140	[26]
a-C ₃ H ₅	$8,00 \times 10^{01}$	3,30	17170	[26]
RO ₂	$1,00 \times 10^{12}$	0,00	14550	[26]

Tableau IV-2 : Paramètres cinétiques utilisés pour les réactions de métathèses (Ester + X = radical alkyl-ester + HX)

Dans le cas où l'hydrogène est porté par le carbone 'm', les constantes de vitesse sont celles proposées par Dayma *et al* [22] pour la formation de CH₂OH dans l'oxydation du méthanol.

➤ Les réactions d'addition

Ces réactions concernent les réactions d'additions des radicaux R et ROOH sur la molécule d'oxygène. Les constantes de vitesse utilisées pour ces types de réactions sont estimées selon les recommandations de Buda *et al* [27]. Ces constantes de vitesse ne sont pas appliquées lorsque l'addition de O₂ concerne sur les atomes de carbone '2' et 'm'. Dans le cas du carbone m, la constante de vitesse utilisée est proposée par Dagaut *et al* [28] et dans le cas du carbone '2', la constante de vitesse préférée provient des travaux de thèse de Touchard [26].

➤ Les réactions d'isomérisation des radicaux

Elles concernent les réactions d'isomérisation des radicaux alkyles R et peroxyalkyles ROO et constituent, après l'addition sur l'oxygène, les processus dont les constantes de vitesse sont les plus sensibles. Pour les constantes de vitesse d'isomérisation utilisées dans les mécanismes, l'estimation du facteur préexponentiel se fait grâce à l'équation V-1 proposée par Brocard *et al* [29]. L'énergie d'activation est estimée comme étant la somme de l'énergie de tension de cycle de l'état de transition et de l'énergie d'arrachage de l'atome d'hydrogène.

$$A = \frac{k_B T}{h} \times rpd \times \exp \left[1 + \frac{\Delta n_{i,rot}^{TS} \times 3,5}{R} \right] \quad \text{Equation V-1}$$

Dans cette étude, seuls les états de transition possédant un cycle à 5, 6, 7 et 8 centres sont considérés. Concernant les isomérisations des radicaux alkyles R, les constantes de vitesse sont calculées selon les recommandations de Glaude *et al* [30] qui consistent à prendre davantage en compte l'environnement de l'atome de carbone porteur de l'atome d'hydrogène H à arracher. Il est à noter que l'énergie d'activation des réactions d'isomérisations faisant intervenir les carbones 2 et m est augmentée de 5 kcal à cause de la présence du groupe acyloxy dans le cycle de l'état de transition.

Dans le cas des réactions d'isomérisation des radicaux ROO, les constantes de vitesse sont calculées à partir des recommandations de Buda *et al* [27] à l'exception des isomérisations où l'hydrogène est arraché au carbone '2', l'énergie d'activation est augmentée de 3 kcal. De plus, lorsque l'arrachement de l'hydrogène se fait entre les carbones 2 et m, les constantes de vitesse utilisées sont issues des travaux de Hakka MH *et al* [31].

➤ Les réactions de décomposition des radicaux par β -scission

Les radicaux créés dans le mécanisme peuvent se décomposer par rupture de liaisons en β du site radicalaire. Les réactions considérées dans ce cas, prennent en compte la rupture de liaison C-C, C-O et C-H.

Concernant les décompositions C-C des radicaux alkyles, les constantes de vitesse utilisées sont issues des travaux de Dayma *et al* [32] à l'exception des réactions des radicaux qui portent le site radicalaire sur les carbones 2 et m. Dans le cas où le site radicalaire est porté par le carbone 2, la constante de vitesse utilisée est celle de El-Nahas *et al* [33].

Dans le cas de rupture de liaison C-O, le site radicalaire est porté sur le carbone 'm' et dans cette condition, la constante de vitesse utilisée est celle de Dooley *et al* [34].

Quant aux réactions par rupture de liaison C-H qui concernent les atomes d'hydrogène secondaires, les constantes de vitesse utilisées sont issues des travaux de Touchard *et al* [24]. Pour celles qui impliquent les atomes d'hydrogène primaires, les constantes utilisées proviennent des travaux de thèse de Touchard [26].

➤ Les réactions d'oxydation

Ce sont des réactions d'arrachage sur un radical, d'un atome d'hydrogène par le dioxygène. Ce

type de réaction conduit à la formation de l'alcène conjugué plus un radical HO₂. Dans ces réactions, les constantes de vitesse utilisées sont issues des travaux de Buda *et al* [27]. Par contre pour les réactions d'oxydations des radicaux qui ont leur site radicalaire sur les carbones 2 et m, les constantes issues des travaux de Battin-Leclerc [35] sont utilisées.

➤ Les réactions de décomposition des éthers cycliques

Les éthers cycliques sont dégradés par des réactions de métathèses avec de petits radicaux (H, OH, HO₂, CH₃O, CH₃O₂). Les constantes de vitesse utilisées pour ces réactions sont issues essentiellement des travaux de Fischer *et al* [8] à l'exception des éthers cycliques impliquant le carbone 2 dans leur cycle. Dans ce cas, on a considéré que l'hydrogène porté par ce carbone ne peut pas facilement être arraché par ces petits radicaux en raison de l'encombrement stérique. Par ailleurs, il a été nécessaire de multiplier par 4 les constantes de vitesse des réactions conduisant à la formation de prop-2-enoate de méthyle afin d'expliquer la forte quantité de ce composé à basse température.

2.6. Description générale du mécanisme d'oxydation des alcools étudiés

Nos recherches bibliographiques ont montré que de nombreux modèles d'oxydation du méthanol et de l'éthanol existent, mais très peu d'études sur les alcools supérieurs. Dans cette partie, nous nous sommes basés principalement sur les modèles d'oxydation du méthanol [22, 36], de l'éthanol [37] et du butanol [38]. Ces mécanismes décrivant l'oxydation de ces hydrocarbures, ont été validés par modélisation d'expériences menées en réacteur auto-agité. A partir de ces travaux, nous avons apporté des modifications aux sous-mécanismes de l'éthanol initialement présents dans les modèles développés. Dans le tableau IV-3 sont présentées quelques modifications apportées dans le mécanisme afin d'avoir un meilleur accord expérience-modélisation.

Réaction	A	n	E	Référence
$C_2H_5OH + OH = C_2H_4OH + H_2O$	$6,20 \times 10^3$	2,7	-576	[39]
$C_2H_5OH + OH = CH_3CHOH + H_2O$	$1,31 \times 10^5$	2,4	-1457	[39]
$C_2H_5OH + OH = CH_3CH_2O + H_2O$	$2,81 \times 10^2$	3,0	-580	[39]
$C_2H_5OH + H = C_2H_4OH + H_2$	$1,88 \times 10^3$	3,2	7152	[40]
$C_2H_5OH + H = CH_3CHOH + H_2$	$1,79 \times 10^5$	2,5	3420	[40]
$C_2H_5OH + H = CH_3CH_2O + H_2$	$5,55 \times 10^{-23}$	10,6	-4459	[40]
$C_2H_5OH + O = C_2H_4OH + OH$	$9,69 \times 10^2$	3,2	4658	[41]
$C_2H_5OH + O = CH_3CHOH + OH$	$1,45 \times 10^5$	2,4	876	[41]
$C_2H_5OH + O = CH_3CH_2O + OH$	$1,46 \times 10^{-3}$	4,7	1727	[41]
$C_2H_5OH + CH_3 = C_2H_4OH + CH_4$	$3,30 \times 10^2$	3,3	12291	[42]
$C_2H_5OH + CH_3 = CH_3CHOH + CH_4$	$1,99 \times 10^1$	3,4	7635	[42]
$C_2H_5OH + CH_3 = CH_3CH_2O + CH_4$	$2,04 \times 10^0$	3,6	7722	[42]

Tableau VI-3 : Modifications apportées aux constantes de vitesse de quelques réactions du sous-mécanisme de l'éthanol (unités : mol, cm³, s, cal)

En se basant sur les sous-mécanismes du méthanol, de l'éthanol et du butan-1-ol, nous avons développé ensuite ceux du pentan-1-ol et de l'hexan-1-ol. Les réactions proposées dans les sous-mécanismes du pentan-1-ol et de l'hexan-1-ol s'appuient sur les mêmes schémas que ceux des alcools inférieurs proposés et qui contiennent :

- ✓ des réactions d'amorçage unimoléculaire et bimoléculaire par rupture de liaisons C-C, C-H et C-O
- ✓ des réactions d'isomérisation des radicaux
- ✓ des décompositions de radicaux

Conclusion

Les outils de calcul du package Chemkin utilisés ont été présentés. C'est avec ces outils et des mécanismes cinétiques détaillés dont la structure a été présentée que nous avons tenté de reproduire nos résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux. Les chapitres V et VI présentent les résultats expérimentaux et théoriques obtenus pour respectivement l'oxydation des esters méthyliques et des alcools étudiés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. P. Glarborg, R. J. Kee, J. F. Grcar, J. A. Miller
PSR: A FORTRAN program for modeling well-stirred reactors, in SAND86-8209. 1986, Sandia National Laboratories: Livermore, CA.
2. R. J. Kee, F.M. Rupley and J.A. Miller
CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics., in SAND89-8009. 1989, Sandia National Laboratories: Livermore, CA.
3. S. Gordon and B. J. McBride
Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonations, NASA SP-273, 1971.
4. C. Muller, V. Michel, G. Scacchi, G. M. Come
THERGAS: A computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase. Journal de Chimie physique et Physico-Chimie Biologique, 1995. **92** (5): p. 1154-1178.
5. S. W. Benson
Thermochemical Kinetics. Second ed. 1976, New York: Wiley, Interscience.
6. C. W. Reynolds
The element potential method for chemical equilibrium analysis: implementation in the interactive programm STANJAN, 1986, Department of Mechanical Engineering: Stanford University
7. G. Dayma, S. Gail and P. Dagaut
Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of methyl hexanoate. Energy and Fuels, 2008. **22** (3): p. 1469-1479.
8. E. M. Fisher, W. J. Pitz, H. J. Curran and C. K. Westbrook
Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels. Proceedings of the Combustion Institute, 2000. **28** : p. 1579-1586.
9. P. Dagaut
On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4** (11): p. 2079-2094.

10. T. Le Cong
Etude expérimentale et modélisation de la cinétique de combustion de combustibles gazeux: méthane, gaz naturel et mélanges contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et de l'eau, Thèse, Université d'Orléans, 2007
11. W. Tsang and R.F. Hampson
*Chemical Kinetic Database for Combustion Chemistry .1. Methane and Related-Compounds. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1986. **15** (3): p. 1087-1279.*
12. D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. Walker and J. Warnatz
*Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling Supplement-I. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1994. **23** (6): p. 847-1033.*
13. E. Ranzi, M. Dente, T. Faravelli, G. Pennati
*Prediction of Kinetic-Parameters for Hydrogen Abstraction Reactions. Combustion Science and Technology, 1994. **95** (1-6): p. 1-50.*
14. N. M. Marinov
*A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. International Journal of Chemical Kinetics, 1999. **31** (3): p. 183-220.*
15. P. Dagaut, M. Cathonnet and J.C. Boettner
*Kinetic Modeling of Propane Oxidation and Pyrolysis. International Journal of Chemical Kinetics, 1992. **24** (9): p. 813-837.*
16. A. M. Dean
*Predictions of Pressure and Temperature Effects Upon Radical-Addition and Recombination Reactions. Journal of Physical Chemistry, 1985. **89** (21): p. 4600-4608.*
17. W. Tsang
*Evidence for Strongly Temperature-Dependent a Factors in Alkane Decomposition and High Heats of Formation for Alkyl Radicals. International Journal of Chemical Kinetics, 1978. **10** (8): p. 821-837.*
18. W. Tsang
*Chemical Kinetic Data-Base for Combustion Chemistry .3. Propane. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17** (2): p. 887-952.*
19. K. Sato and Y. Hidaka
*Shock-tube and modeling study of acetone pyrolysis and oxidation. Combustion and Flame, 2000. **122** (3): p. 291-311.*

20. P.-A. Glaude W.J. Pitz and M.J. Thomson
*Chemical kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame. Proceedings of the Combustion Institute, 2005. **30** (1): p. 1111-1118.*
21. L. Batt, G. Alvarado-Salinas, I. A. Reid, C. Robinson and D. B. Smith
*The pyrolysis of dimethyl ether and formaldehyde. Symposium (International) on Combustion, 1982. **19** (1): p. 81-87.*
22. G. Dayma, K. Hadj Ali and P. Dagaut
*Experimental and detailed kinetic modeling study of the high pressure oxidation of methanol sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31** (1): p. 411-418.*
23. E. M. Fisher, W. J. Pitz, H. J. Curran and C. K. Westbrook
*Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels. Proceedings of the Combustion Institute, 2000. **28** (2): p. 1579-1586.*
24. S. Touchard, F. Buda, G. Dayma, P.-A. Glaude, R. Fournet and F. Battin-Leclerc
*Experimental and modeling study of the oxidation of 1-pentene at high temperature. International Journal of Chemical Kinetics, 2005. **37** (8): p. 451-463.*
25. G. Dayma, P.-A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc
*Experimental and modeling study of the oxidation of cyclohexene. International Journal of Chemical Kinetics, 2003. **35** (7): p. 273-285.*
26. S. Touchard
Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences, Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2005.
27. F. Buda, R. Bounaceur, V. Warth, P.-A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc
*Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C-4 to C-10 between 600 and 1200 K. Combustion and Flame, 2005. **142** (1-2): p. 170-186.*
28. P. Dagaut, J. Luche and M. Cathonnet
*The low temperature oxidation of DME and mutual sensitization of the oxidation of DME and nitric oxide: Experimental and detailed kinetic modeling. Combustion Science and Technology, 2001. **165**: p. 61-84.*
29. J. C. Brocard, F. Baronnet and H.E. O'Neal
*Chemical kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). Combustion and Flame, 1983. **52**: p. 25-35.*

30. P.-A. Glaude,
Modeling the oxidation of mixtures of primary reference automobile fuels. Energy & Fuels, 2002. **16**(5): p. 1186-1195.
31. M. H. Hakka, H. Bennadji, J. Biet, M. Yahyaoui, B. Sirjean, V. Warth, L. Coniglio, O. Herbinet, P. A. Glaude, F. Billaud, F. Battin-Leclerc
Oxidation of methyl and ethyl butanoates. International Journal of Chemical Kinetics. **42**(4): p. 226-252.
32. G. Dayma, P. A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc
Experimental and modeling study of the oxidation of cyclohexene. Int J Chem Kinet, 2003. **35**(7): p. 273-285.
33. A. M. El-Nahas, M. V. Navarro, J. M. Simmie, J. W. Bozzelli, H. J. Curran, S. Dooley and W. Metcalfe
Enthalpies of formation, bond dissociation energies and reaction paths for the decomposition of model biofuels: Ethyl propanoate and methyl butanoate. Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111** (19): p. 3727-3739.
34. S. Dooley, H.J. Curran and J.M. Simmie
Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate. Combustion and Flame, 2008. **153** (1-2): p. 2-32.
35. F. Battin-Leclerc
Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. Progress in Energy and Combustion Science, 2008. **34** (4): p. 440-498.
36. T. Le Cong, P. Dagaut and G. Dayma
Oxidation of Natural Gas, Natural Gas/Syngas Mixtures, and Effect of Burnt Gas Recirculation: Experimental and Detailed Kinetic Modeling. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2008. **130** (4): p. 041502-10.
37. P. Dagaut, J.C. Boettner and M. Cathonnet
Kinetic Modeling of Ethanol Pyrolysis and Combustion. Journal de Chimie Physique et De Physico-Chimie Biologique, 1992. **89** (4): p. 867-884.
38. S. M. Sarathy, M. J. Thomson, C. Togbé, P. Dagaut, F. Halter, C. Mounaïm-Rousselle
An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion. Combustion and Flame, 2009. **156** (4): p. 852-864.
39. S. Xu and M.C. Lin

Theoretical study on the kinetics for OH reactions with CH₃OH and C₂H₅OH. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31** (1): p. 159-166.

40. J. Park, Z.F. Xu and M.C. Lin

Thermal decomposition of ethanol. II. A computational study of the kinetics and mechanism for the H + C₂H₅OH reaction. The Journal of Chemical Physics, 2003. **118** (22): p. 9990-9996.

41. C. W. Wu, Y. P. Lee, S. C. Xu and M. C. Lin

Experimental and theoretical studies of rate coefficients for the reaction O(P-3) plus C₂H₅OH at high temperatures. Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(29): p. 6693-6703.

42. Z. F. Xu, J. Park and M.C. Lin

Thermal decomposition of ethanol. III. A computational study of the kinetics and mechanism for the CH₃ + C₂H₅OH reaction. The Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(14): p. 6593-6599.

**Etude expérimentale et
validation de modèles
cinétiques d'oxydation d'esters
méthyliques**

Sommaire

V.	Etude expérimentale et validation de modèles cinétiques d'oxydation d'esters méthyliques.....	97
1.	Etudes expérimentale et de modélisation de l'oxydation des esters méthyliques saturés.....	97
1.1.	Cas du butanoate de méthyle	97
1.2.	Oxydation du propanoate d'éthyle	105
1.3.	Oxydation du pentanoate de méthyle	115
1.4.	Oxydation de l'hexanoate de méthyle	121
1.5.	Oxydation de l'heptanoate de méthyle.....	126
1.6.	Oxydation de l'octanoate de méthyle.....	134
1.7.	Oxydation du nonanoate de méthyle.....	143
1.8.	Oxydation du décanoate de méthyle	153
2.	Etude expérimentale de l'oxydation d'esters méthyliques insaturés.....	164
2.1	Oxydation du hex-3-énoate de méthyle.	165
2.3	Oxydation du oct-2-énoate de méthyle	168
2.4	Oxydation du non-2-énoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle	173
3.	Comparaison des oxydations d'esters méthyliques saturés et insaturés	186
3.2	Comparaison des vitesses d'oxydation des molécules.....	187
3.3	Comparaison des fractions molaires des produits formés.....	191
4.	Comparaison de l'oxydation des esters et des alcanes.....	200
4.1	Comparaison de la réactivité.....	200
4.2	Comparaison des fractions molaires de quelques espèces formées	202

V. Etude expérimentale et validation de modèles cinétiques d'oxydation d'esters méthyliques

Ce chapitre présente les travaux expérimentaux et théoriques portant sur l'oxydation d'une série d'esters méthyliques allant du butanoate de méthyle au décanoate de méthyle. Ainsi, nous avons étudié en réacteur auto-agité l'oxydation d'une douzaine d'esters méthyliques à haute pression (10 atm), dans un large domaine de température (560-1200 K) et de richesse (0,3-2). Les résultats obtenus (profils de concentration en fonction de la température des réactifs, produits et principaux intermédiaires stables) ont été utilisés pour valider le modèle cinétique proposé. Ce modèle nous a également permis d'analyser les voies de consommation de ces composés et d'analyser la sensibilité des simulations aux paramètres cinétiques utilisés. Ce chapitre présente également une étude comparative essentiellement expérimentale de l'oxydation des esters méthyliques à chaîne latérale saturée avec des esters méthyliques mono-insaturés.

Enfin, mis à part les composés purs étudiés, deux mélanges biodiesel-modèle/alcools (octanoate de méthyle/éthanol et octanoate de méthyle/butan-1-ol) ont été étudiés afin de mettre en évidence les interactions pouvant exister entre les molécules durant leur oxydation. Les résultats obtenus sont présentés en annexe.

1. Etudes expérimentale et de modélisation de l'oxydation des esters méthyliques saturés

1.1. Cas du butanoate de méthyle

Parmi les esters méthyliques étudiés, le butanoate de méthyle ($C_5H_{10}O_2$), nommé MB dans ce travail, est le premier ester étudié. Cet ester méthylique est constitué d'une chaîne alkyle saturée longue de trois atomes de carbone et liée à une fonction ester méthylique. La figure V-1 présente la formule semi-développée de cet ester.

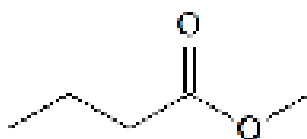


Figure V-1 : Formule semi-développée du butanoate de méthyle

a) Conditions expérimentales

Le butanoate de méthyle a été oxydé en réacteur auto-agité par jets gazeux dans des conditions expérimentales récapitulées dans le tableau V-1.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X_{MB} initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$21,70 \cdot 10^{-3}$	$9,773 \cdot 10^{-1}$	0,3	770-1100
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$10,85 \cdot 10^{-3}$	$9,882 \cdot 10^{-1}$	0,6	770-1100
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$9,925 \cdot 10^{-1}$	1	770-1100
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$9,958 \cdot 10^{-1}$	2	770-1100

Tableau V-1 : Oxydation du butanoate de méthyle (MB) en réacteur auto-agité : Conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Lors de l'oxydation du butanoate de méthyle, nous avons identifié douze espèces moléculaires en plus des réactifs. Les fractions molaires de toutes les espèces ont été mesurées et tracées en fonction de la température. L'eau (H_2O), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), l'éthylène (C_2H_4), le formaldéhyde (CH_2O) et l'hydrogène (H_2) sont formés en grande quantité, tandis que l'acétylène (C_2H_2), l'éthane (C_2H_6), le propène (C_3H_6), le but-1-ène ($1-C_4H_8$) et le but-3-énoate de méthyle (MB3D) sont formés en plus faible quantité. Le butanoate de méthyle ne réagit qu'à haute température ($T > 770$ K), résultat mentionné dans les précédents travaux de Gail *et al.*[1] au laboratoire.

c) Confrontation modèle-expérience

Les profils expérimentaux (grands symboles) et simulés (lignes et petits symboles) correspondant à l'évolution des fractions molaires des réactifs et des produits formés en fonction de la température sont présentés sur les figures V-2 à V-5 pour les quatre richesses. Il apparaît que le modèle reproduit convenablement les profils du butanoate de méthyle, des oxydes de carbone, de l'eau et du formaldéhyde. Cependant, le modèle sous-estime les quantités de l'éthylène, du propène et d'acétylène.

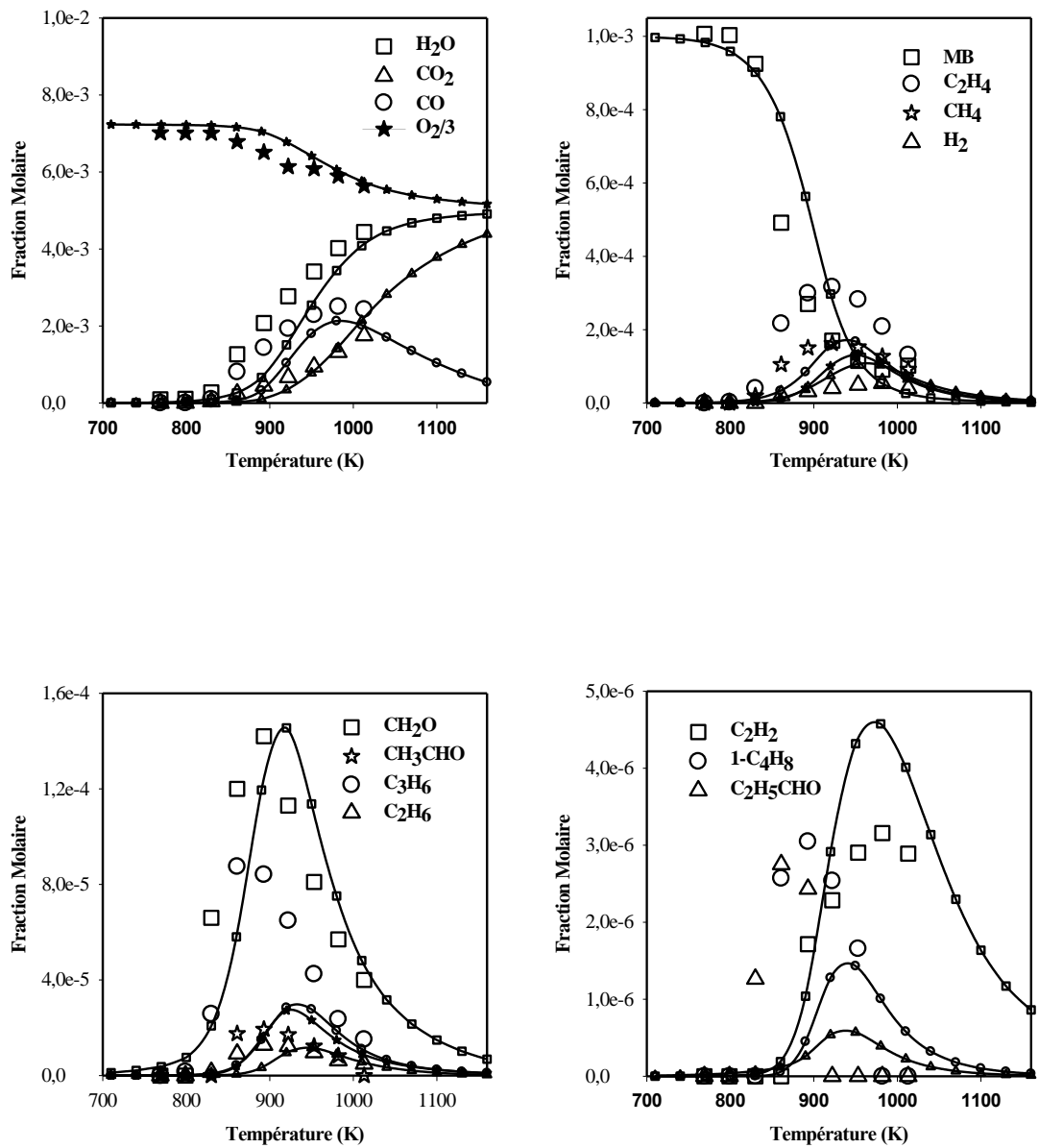


Figure V-2 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du butanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MB ; 21600 ppm de O₂ ; $\phi=0,3$; $\tau=0,7$ s

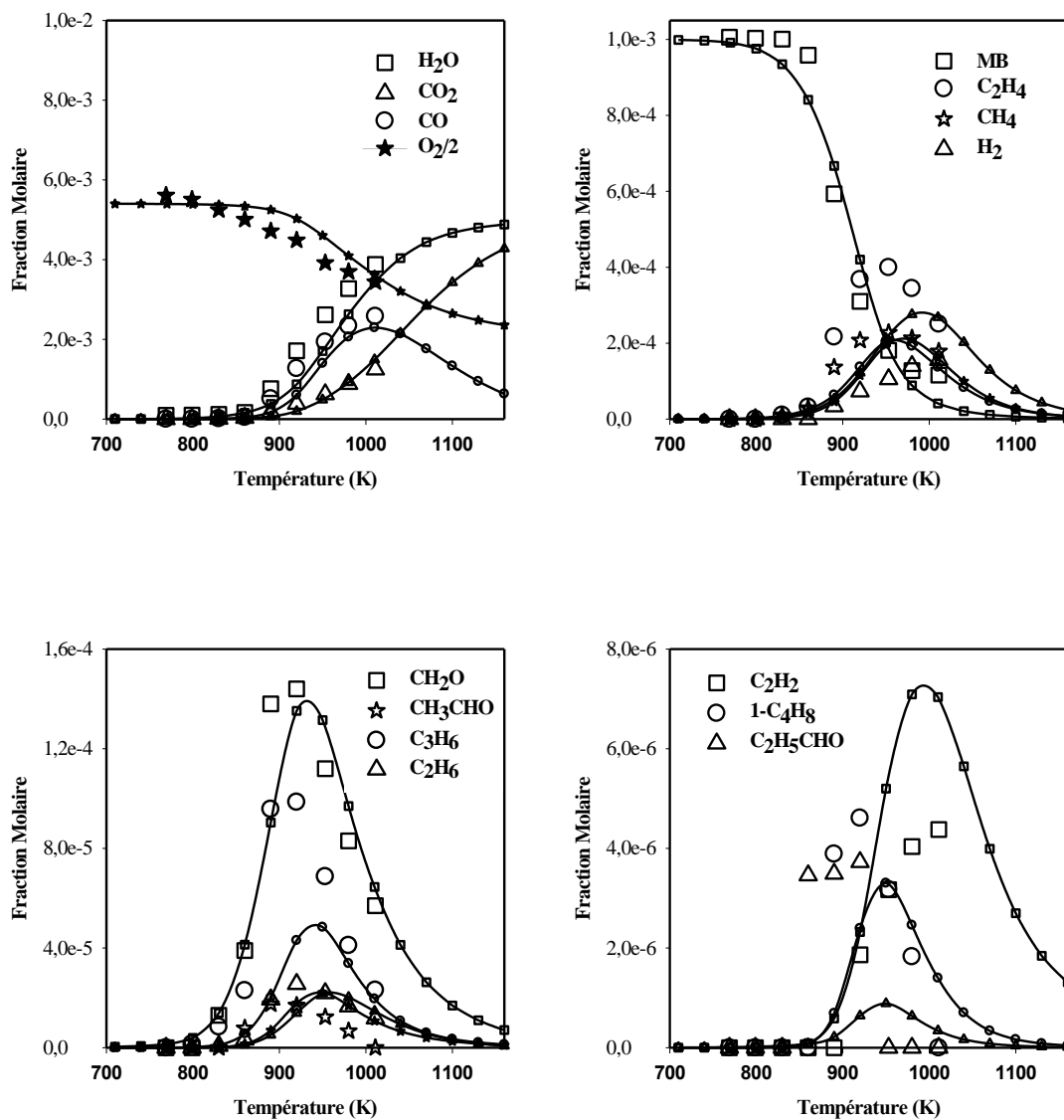


Figure V-3 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du butanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MB ; 10800 ppm de O_2 ; $\phi=0,6$; $\tau=0,7$ s

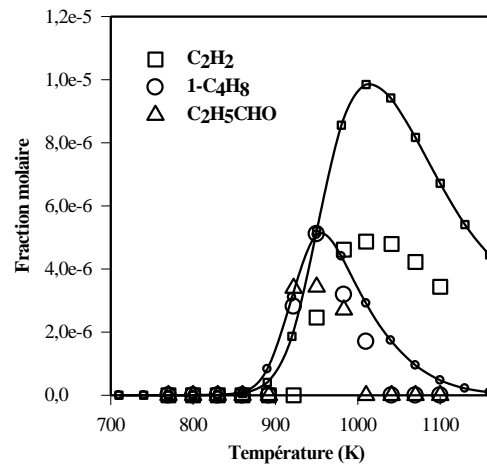
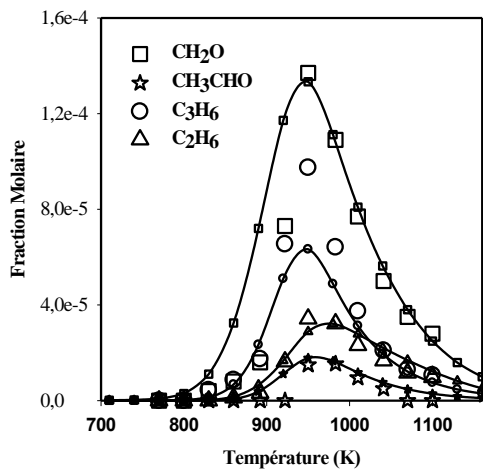
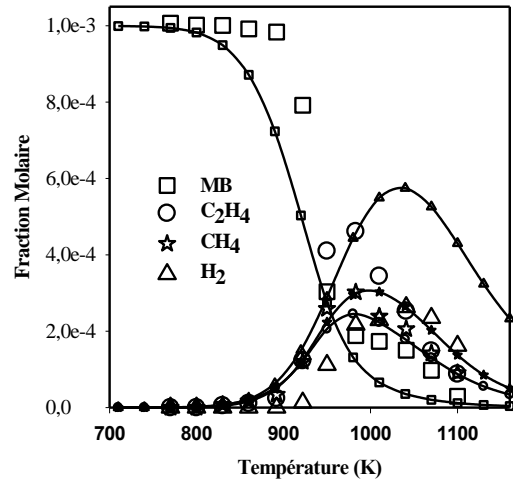
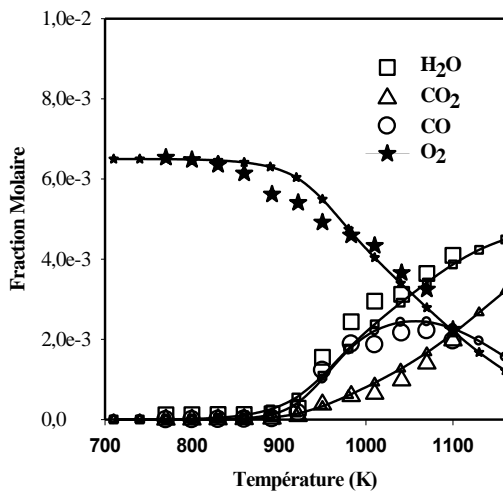


Figure V-4 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du butanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MB ; 6500 ppm de O₂ ; $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

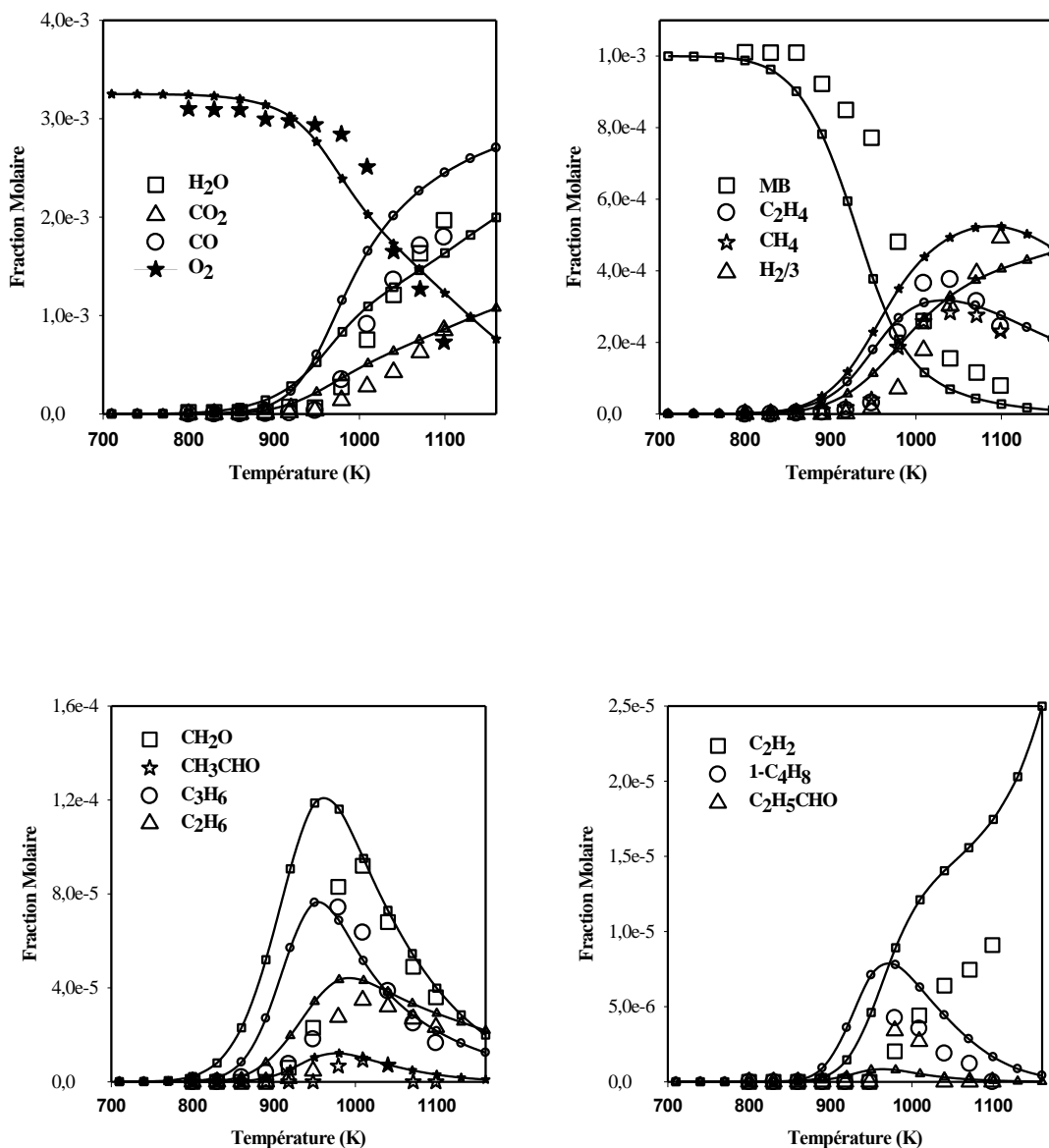


Figure V-5 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du butanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MB ; 3250 ppm de O_2 ; $\varphi=2$; $\tau=0,7$ s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Nous avons effectué une analyse de vitesse à la stoechiométrie ($\phi=1$) et à haute pression (10 atm) pour déterminer les principales voies de dégradation du butanoate de méthyle. Les principales voies de dégradation de l'hydrocarbure à $T=920$ K et à un temps de passage de 0,7 s sont représentées sur la figure V-6.

A 920 K, le butanoate de méthyle réagit par des réactions de métathèse avec les radicaux H et OH pour former des radicaux, notamment le radical MB2J. Ces radicaux vont ensuite à leur tour réagir selon différentes voies constituées principalement par des réactions d'isomérisation permettant la redistribution des isomères et des réactions de décomposition par rupture de liaison C-C. Ainsi, MB4J va se décomposer en C_2H_4 et ME2J qui va se décomposer à son tour pour former CH_2CO et CH_3O . MB3J réagit par rupture de liaison pour former C_3H_6 et CH_3OCO . MBMJ se décompose totalement en CH_2O et nC_3H_7CO .

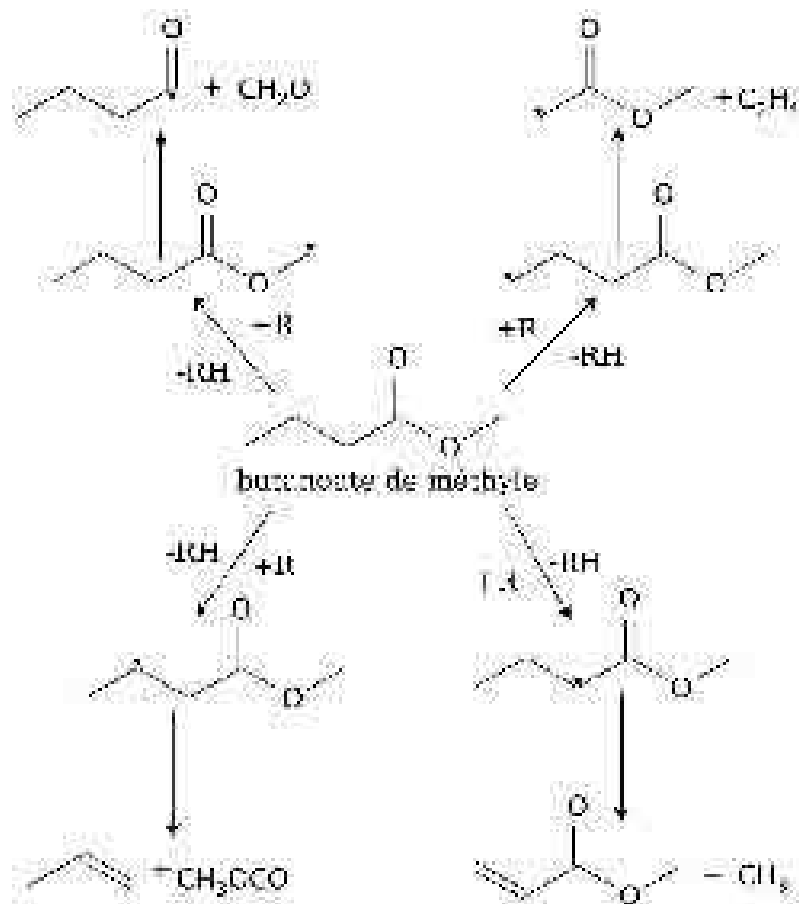


Figure V-6 : Voies de dégradation principales du butanoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange butanoate de méthyle/oxygène/azote ($P=10$ atm, $\phi=1$) en réacteur auto-agité à $T=920$ K

➤ Analyse de sensibilité

Nous avons effectué une analyse de sensibilité à la stoechiométrie ($\phi=1$) et à haute pression (10 atm) grâce au modèle. Les résultats de cette analyse à $T=920$ K, sont présentés sur la figure V-7 pour les réactions les plus importantes.

Dans ces conditions, les réactions les plus importantes et qui concernent directement l'hydrocarbure, sont les réactions de métathèse avec les radicaux H ($\text{MB} + \text{H} \rightleftharpoons \text{MB}_2\text{J} + \text{H}_2$, $S=-0,1360$) et OH ($\text{MB} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{MB}_2\text{J} + \text{H}_2\text{O}$, $S=-0,2190$). Ces réactions accélèrent la consommation du butanoate de méthyle. Une autre réaction sensible est celle entre les radicaux méthyle et hydroperoxyde ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{O}_2$, $S=0,151$) avec un coefficient de sensibilité positif. Cette réaction entre en concurrence avec la réaction ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$, $S= -0,499$).

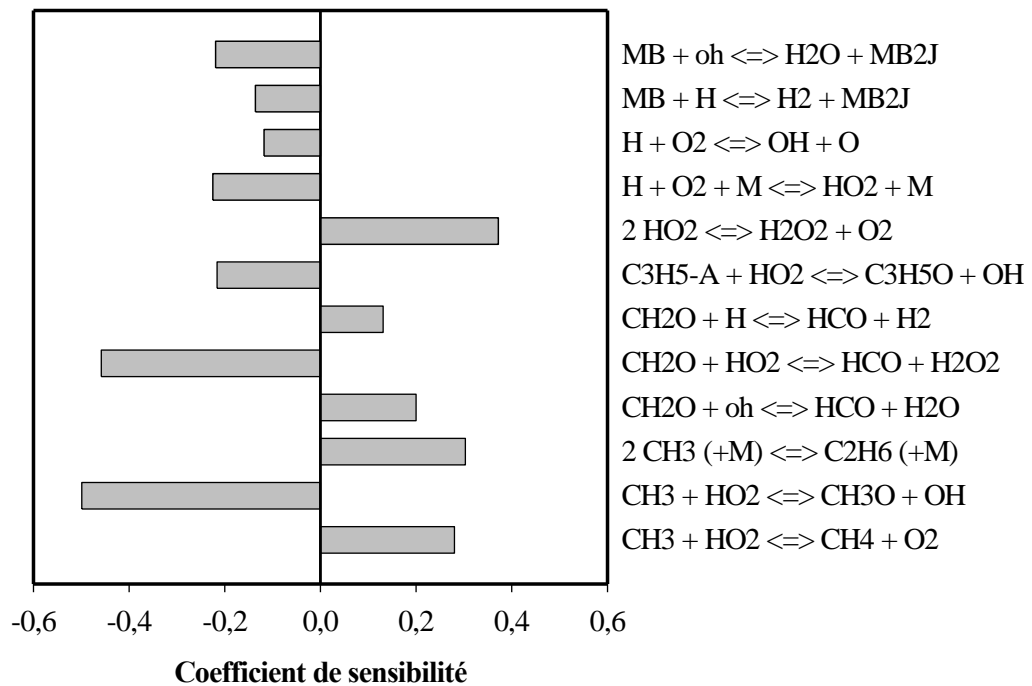


Figure V-7 : Coefficients de sensibilité pour le butanoate de méthyle lors de l'oxydation du butanoate de méthyle en réacteur auto-agité ($P=10$ atm et $\phi=1$) à $T=950$ K

1.2. Oxydation du propanoate d'éthyle

a) Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales dans lesquelles le propanoate d'éthyle a été oxydé sont résumées dans le tableau V-2.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X _{EP} initiale	X _{O2} initiale	X _{N2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	1,0.10 ⁻³	21,70.10 ⁻³	9,773.10 ⁻¹	0,3	770-1100
10	0,7	1,0.10 ⁻³	10,85.10 ⁻³	9,882.10 ⁻¹	0,6	770-1100
10	0,7	1,0.10 ⁻³	6,50.10 ⁻³	9,925.10 ⁻¹	1	770-1100
10	0,7	1,0.10 ⁻³	3,30.10 ⁻³	9,958.10 ⁻¹	2	770-1100

Tableau V-2 Oxydation du propanoate d'éthyle ne réacteur auto-agité : Conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

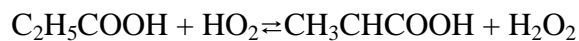
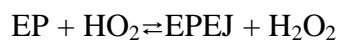
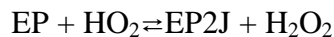
L'oxydation du propanoate d'éthyle a été étudiée en réacteur auto-agité à haute pression (10 atm). Les résultats des expériences (grands symboles) sont indiqués sur les figures V-8 à V-11. Les expériences nous ont permis d'obtenir l'évolution des réactifs, produits et principales espèces intermédiaires en fonction de la température. La concentration des principaux produits formés varie en fonction de la richesse. Ainsi, on note que H₂O se forme majoritairement pour les richesses 0,3 ; 0,6 et 1. Le monoxyde de carbone est formé en grande quantité tandis que le dioxyde de carbone est présent en faible quantité à $\phi=2$.

Les principaux intermédiaires formés sont : l'éthylène (C₂H₄), l'acide propanoïque (C₂H₅COOH), le formaldéhyde (CH₂O) et le méthane (CH₄).

c) Confrontation modèle-expérience

Le mécanisme utilisé pour simuler l'oxydation du propanoate d'éthyle est issu des travaux de Metcalfe *et al.* [2]. Des modifications ont été apportées dans le mécanisme d'origine développé dans leur précédent travail [3] pour rendre les simulations conformes aux données expérimentales :

- La constante de vitesse de la réaction $EP \rightleftharpoons C_2H_4 + C_2H_5COOH$, a été multipliée par quatre, passant donc de $4,0 \times 10^{12} \exp(-50000/RT)$ à $1,6 \times 10^{13} \exp(-50000/RT)$.
- Les constantes de vitesse des réactions citées ci-dessous ont été divisées par un facteur 2 :



Les figures V-8 à V-11 présentent les résultats des simulations (lignes et petits symboles) et des profils de fraction molaire obtenus en réacteur (grands symboles).

On remarque que la consommation du propanoate d'éthyle débute trop tôt pour toutes les richesses. Conséquence de ceci, l'hydrogène est systématiquement surestimé. Cependant, les valeurs de la plupart des espèces intermédiaires (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , CH_2O , CH_3CHO) sont correctement estimées, les produits de fin de combustion (CO_2 , CO , H_2O) sont également bien reproduits quelque soit la richesse. Néanmoins, les quantités de C_2H_4 et de C_3H_6 à $\phi=2$ sont sous-estimées à haute température. Cette sous-estimation de la concentration de ces deux espèces serait due à la présence importante de l'atome d'hydrogène qui faciliterait la recombinaison de C_2H_4 et C_3H_6 avec H pour former respectivement les radicaux éthyle et propyle.

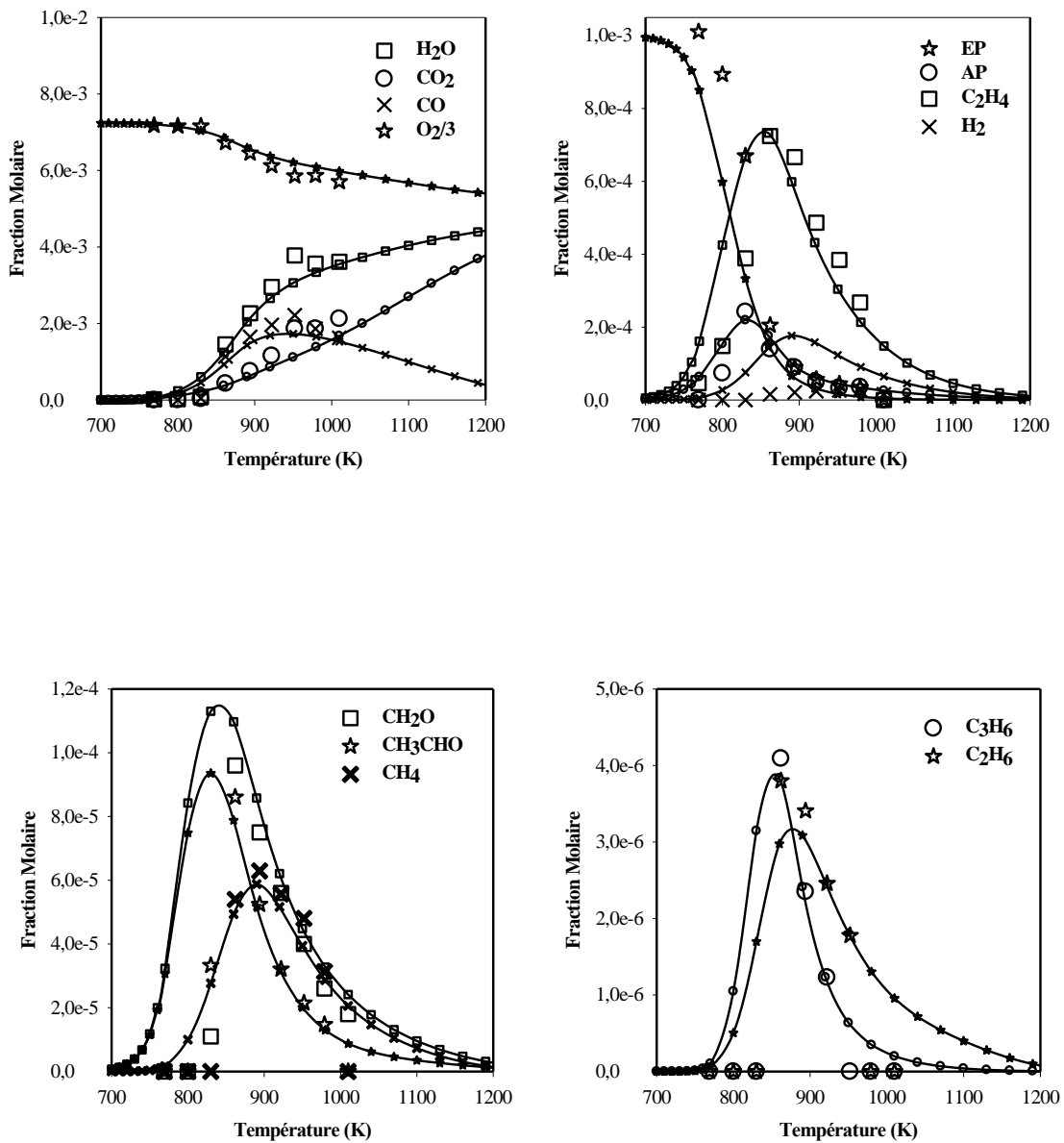


Figure V-8 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du propanoate d'éthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de EP, 21700 ppm de O₂, $\phi=0,3$; $\tau=0,7$ s

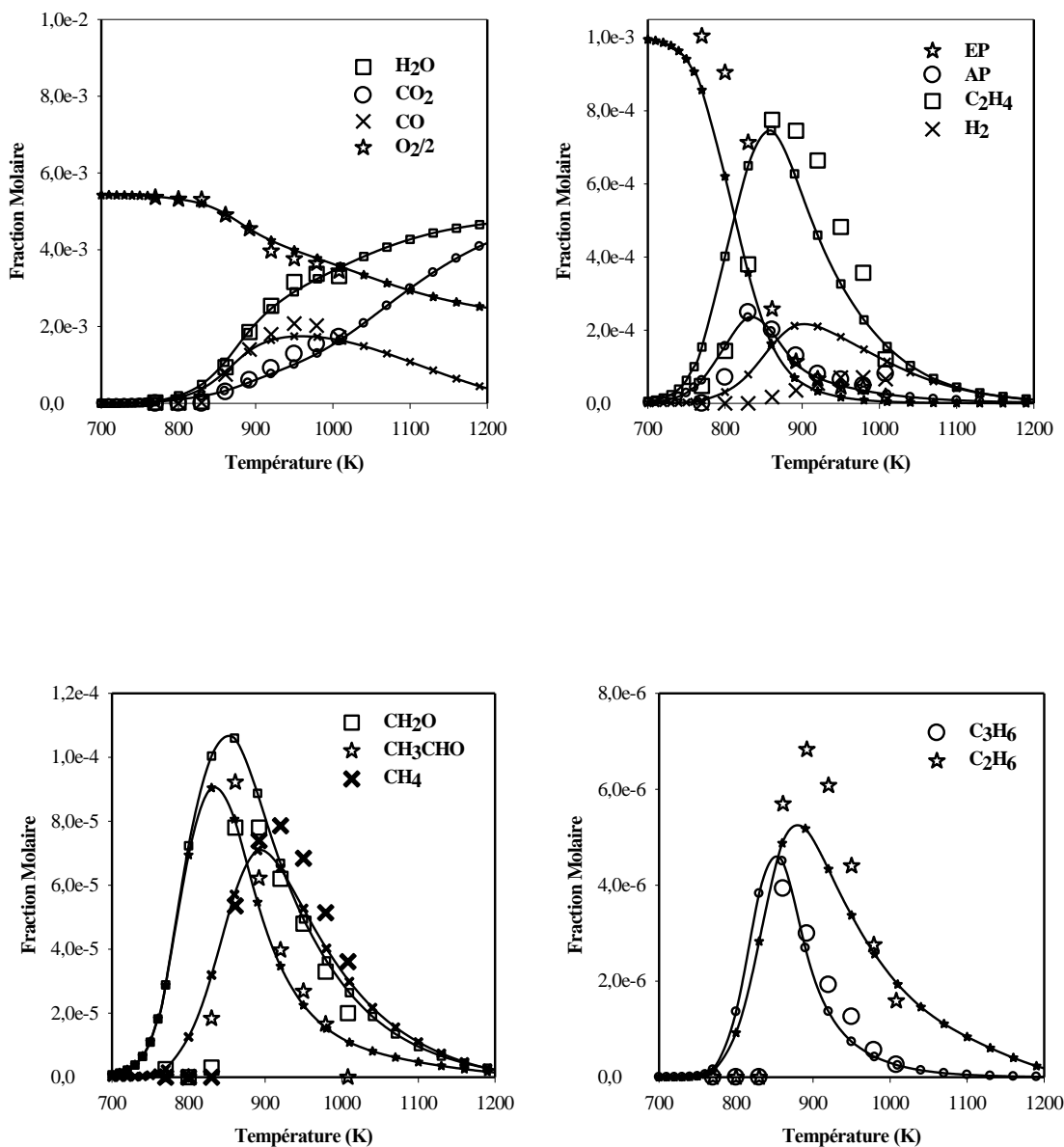


Figure V-9 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du propanoate d'éthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de EP, 10850 ppm de O₂, $\phi=0,6$; $\tau=0,7$ s

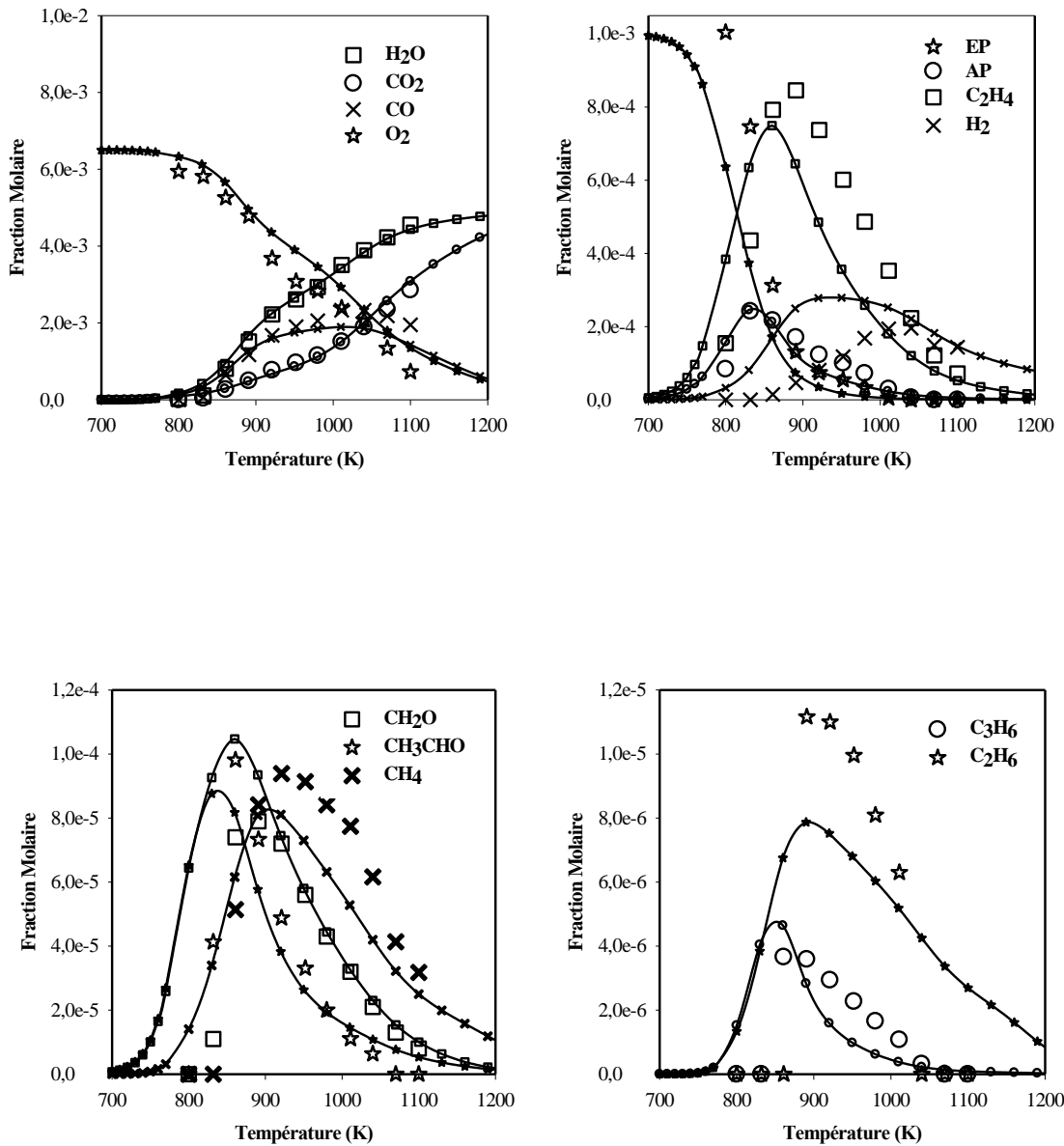


Figure V-10 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du propanoate d'éthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de EP, 6500 ppm de O_2 , $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

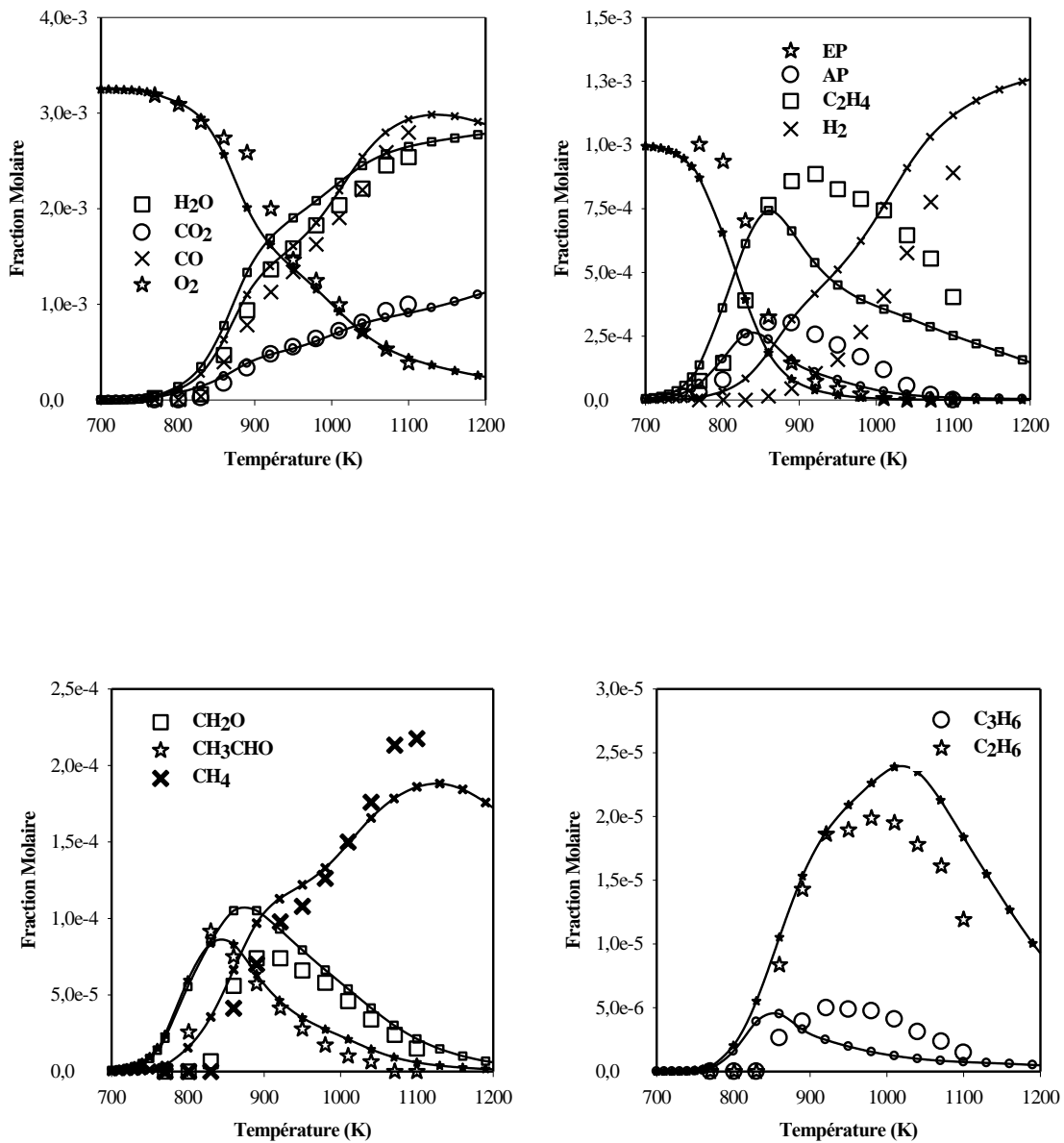


Figure V-11 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du propanoate d'éthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de EP, 3250 ppm de O₂, $\phi=2$; $\tau=0,7$ s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Maintenant que nous avons vu que le modèle reproduisait de manière convenable l'oxydation du propanoate d'éthyle en réacteur auto-agité, nous avons effectué une analyse de voies réactionnelles afin de déterminer les chemins de dégradation préférentiels de l'hydrocarbure initial. La figure V-12 indique les voies de dégradation du propanoate d'éthyle à 920 K et à $\phi=1$. Dans ces conditions, on constate que le propanoate d'éthyle est consommé par des réactions de métathèse avec les radicaux H, OH et HO₂, mais surtout par décomposition moléculaire. Cette réaction de décomposition constitue la voie principale (52,8%) de consommation du propanoate d'éthyle, formant ainsi deux des espèces intermédiaires majoritaires (éthylène et acide propanoïque) mesurées expérimentalement.

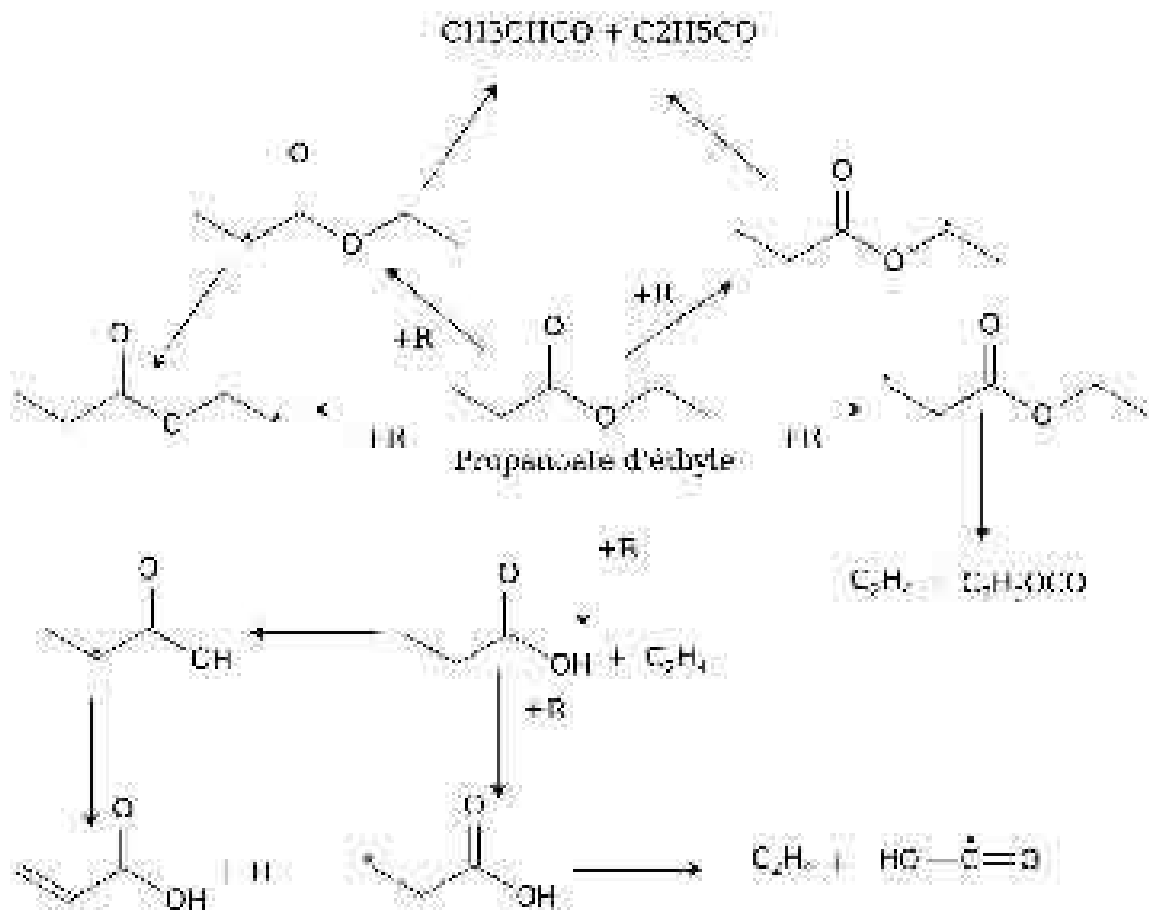


Figure V-12 : Voies de dégradation principales du butanoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange propanoate d'éthyle/oxygène/azote (P=10 atm, $\phi=1$) en réacteur auto-agité à T=920 K

➤ Analyse de sensibilité

Nous avons effectué une analyse de sensibilité à une richesse de 1 afin de déterminer les réactions auxquelles le profil du propanoate d'éthyle est le plus sensible. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure V-13 pour les réactions les plus importantes.

Les réactions les plus sensibles sont les réactions de décomposition unimoléculaire (R668) et de métathèse du propanoate d'éthyle avec les radicaux H, OH et HO₂ (R679, R680, R686-R689, R695, R696). Toutes ces réactions présentent des coefficients de sensibilité négatifs. L'influence de la réaction EP (+M) ⇌ C₂H₅COOH + C₂H₄ (+M) (R688) augmente continuellement avec la température. Cette augmentation continue du coefficient de sensibilité montre que le propanoate d'éthyle se décompose principalement par cette réaction. Les réactions de métathèse favorisent également la consommation de l'hydrocarbure initial, mais beaucoup moins que la réaction 668. Une autre réaction importante dans cette analyse de sensibilité est la réaction CH₃CHCOOH ⇌ C₂H₃COOH + H.

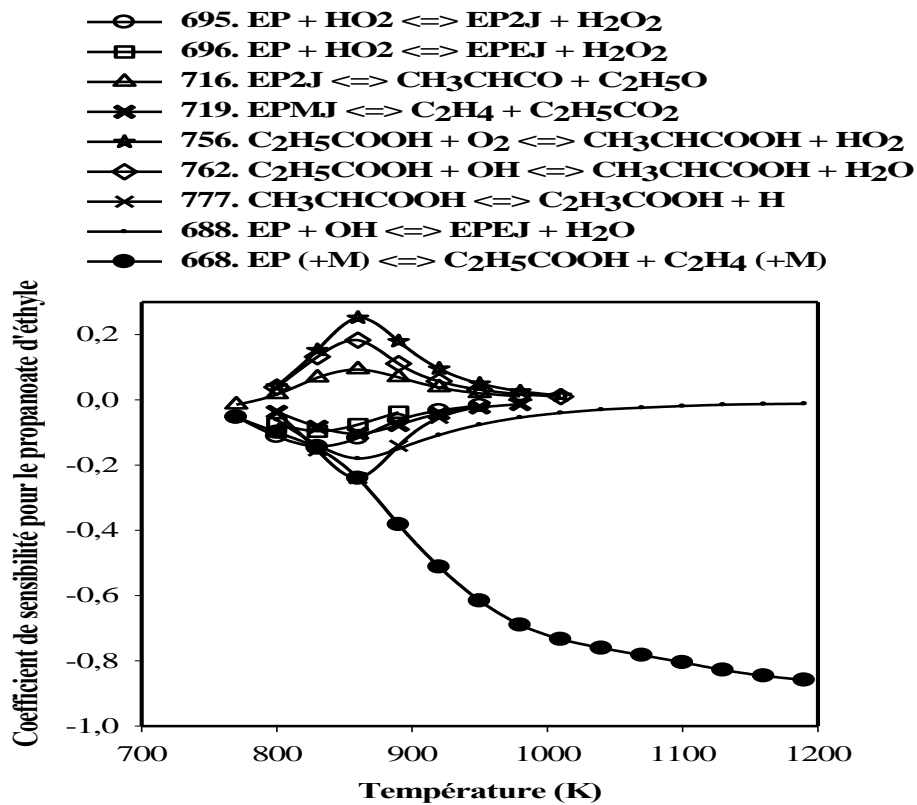


Figure V-13 : Coefficients de sensibilité pour le propanoate d'éthyle lors de l'oxydation du propanoate d'éthyle en réacteur auto-agité à 10 atm et φ=1

d) Comparaison des réactivités de l'oxydation du butanoate de méthyle et du propanoate de méthyle

A l'issue de cette étude menée sur l'oxydation du propanoate d'éthyle, nous avons comparé l'évolution des fractions molaires du propanoate d'éthyle à celles du butanoate de méthyle (les deux composés sont des isomères) avec la température, l'oxydation des deux composés étant étudiée dans les mêmes conditions expérimentales. La figure V-14 présente les résultats observés lors des deux études. Il apparaît que le propanoate d'éthyle est consommé plus rapidement que le butanoate de méthyle quelque soit la richesse. Les mêmes observations et les mêmes conclusions sont obtenues par Hakka MH et al [4] en 2009 qui ont étudié en réacteur auto-agité et en tube à choc l'oxydation des butanoates d'éthyle et de méthyle. Ces observations et conclusions sont également corroborées par les travaux en moteur CFR de Zhang et al [5] en 2009 portant sur l'oxydation de 4 esters méthyliques (nonanoate de méthyle, non-2-énoate de méthyle, non-3-énoate de méthyle et nonanoate d'éthyle) et de Zhang et Boehman [6] en 2010 lors de l'oxydation de l'heptanoate de méthyle et de l'hexanoate d'éthyle.

Par ailleurs, on remarque que l'écart de réactivité est plus marqué avec l'augmentation de la richesse. Les analyses de voies réactionnelles effectuées ont montré, d'une part, que le propanoate de méthyle est essentiellement consommé par la réaction de décomposition moléculaire $EP (+M) \rightleftharpoons C_2H_5COOH + C_2H_4 (+M)$ et d'autre part que le butanoate de méthyle est, quant à lui, consommé par les réactions de métathèse avec les radicaux H, OH et HO₂. La richesse augmentant (moins d'oxygène dans le mélange réactif initial), moins nous produisons ces radicaux qui favorisent la consommation du butanoate de méthyle, contrairement au propanoate d'éthyle dont la consommation est favorisée par augmentation de la température. C'est ce qui pourrait expliquer l'écart de réactivité des deux réactifs avec l'augmentation de la richesse

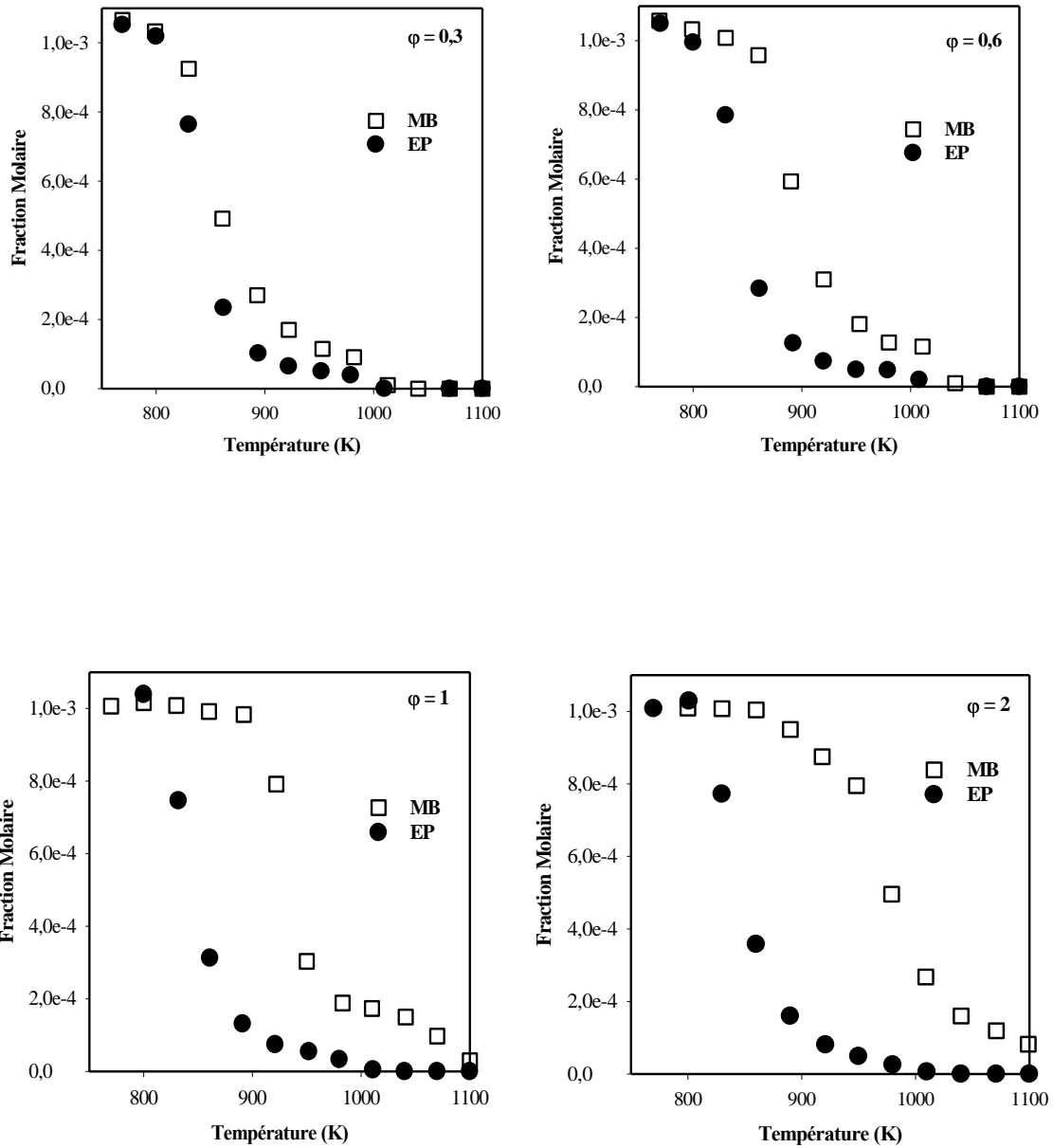


Figure V-14 : Comparaison des réactivités du butanoate de méthyle et du propanoate d'éthyle en réacteur auto-agité dans les conditions expérimentales

1.3. Oxydation du pentanoate de méthyle

a) Conditions expérimentales

L'oxydation du pentanoate de méthyle a été étudiée en réacteur auto-agité à haute pression dans un large domaine de température et de richesse dans les conditions regroupées dans le tableau V-3

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X_{MPE} initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$13,30 \cdot 10^{-3}$	$9,857 \cdot 10^{-1}$	0,6	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$9,910 \cdot 10^{-1}$	1	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$9,950 \cdot 10^{-1}$	2	770-1160

Tableau V-3 : Oxydation du pentanoate de méthyle (MPE) en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Les expériences réalisées en réacteur auto-agité en oxydant le pentanoate de méthyle nous ont permis d'obtenir l'évolution en fonction de la température des réactifs, produits et principales espèces intermédiaires stables.

Les produits majoritaires d'oxydation du pentanoate de méthyle sont comme pour le butanoate de méthyle, CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_4 , CH_2O et H_2 . Nous avons également détecté l'éthane, le propène et le but-1-ène, mais en faible quantité.

c) Confrontation modèle-expérience

Les figures V-15 à V-17 présentent les résultats des simulations (lignes et petits symboles) et ceux des expériences (grands symboles).

On peut constater que le modèle représente convenablement les résultats expérimentaux quelque soit la richesse. Le modèle représente correctement la consommation du pentanoate de méthyle. Les valeurs de la plupart des intermédiaires sont correctement estimées ; les produits de fin de combustion (CO_2 , CO , H_2O) sont également bien reproduits. Cependant, à $\phi=2$, le profil de fractions molaires de l'hydrogène est surestimé et celui de l'eau est sous-estimé. Les esters insaturés, qui font partie des espèces caractéristiques de l'oxydation du pentanoate de méthyle sont également bien estimés par le mécanisme.

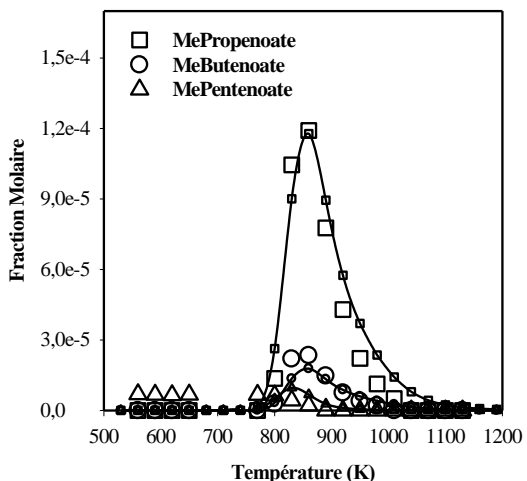
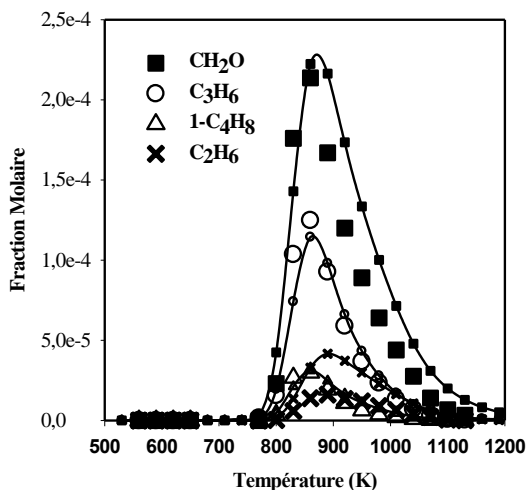
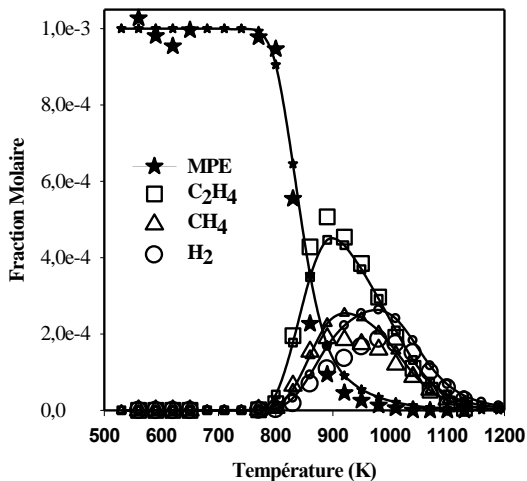
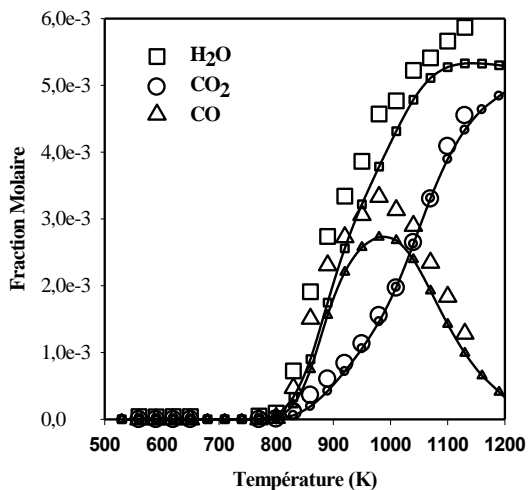


Figure V-15 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du pentanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MPE, 13300 ppm de O₂, $\phi=0,6$; $\tau=0,7$ s

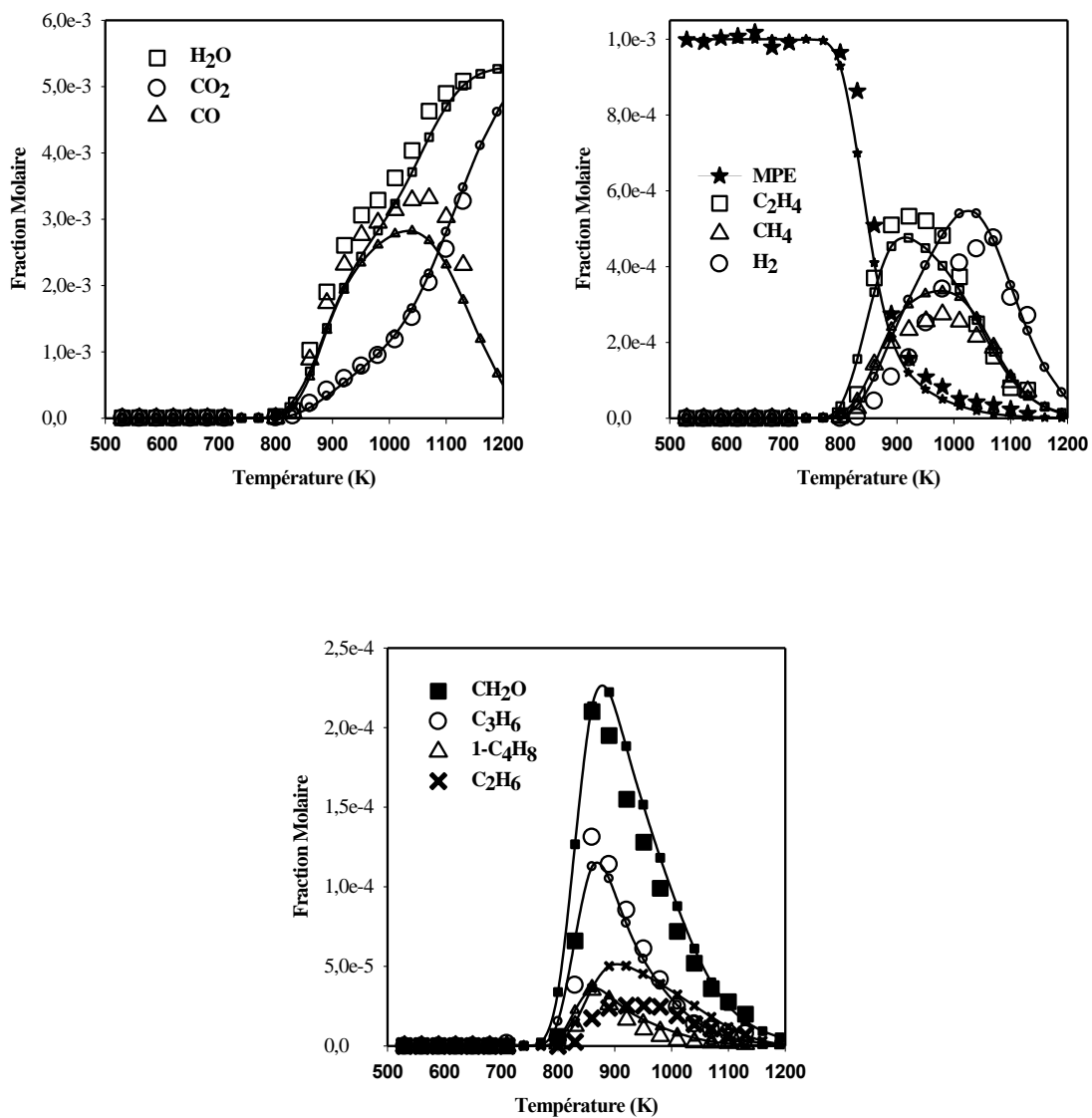


Figure V-16 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du pentanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MPE, 8000 ppm de O_2 , $\varphi=1$; $\tau=0,7$ s

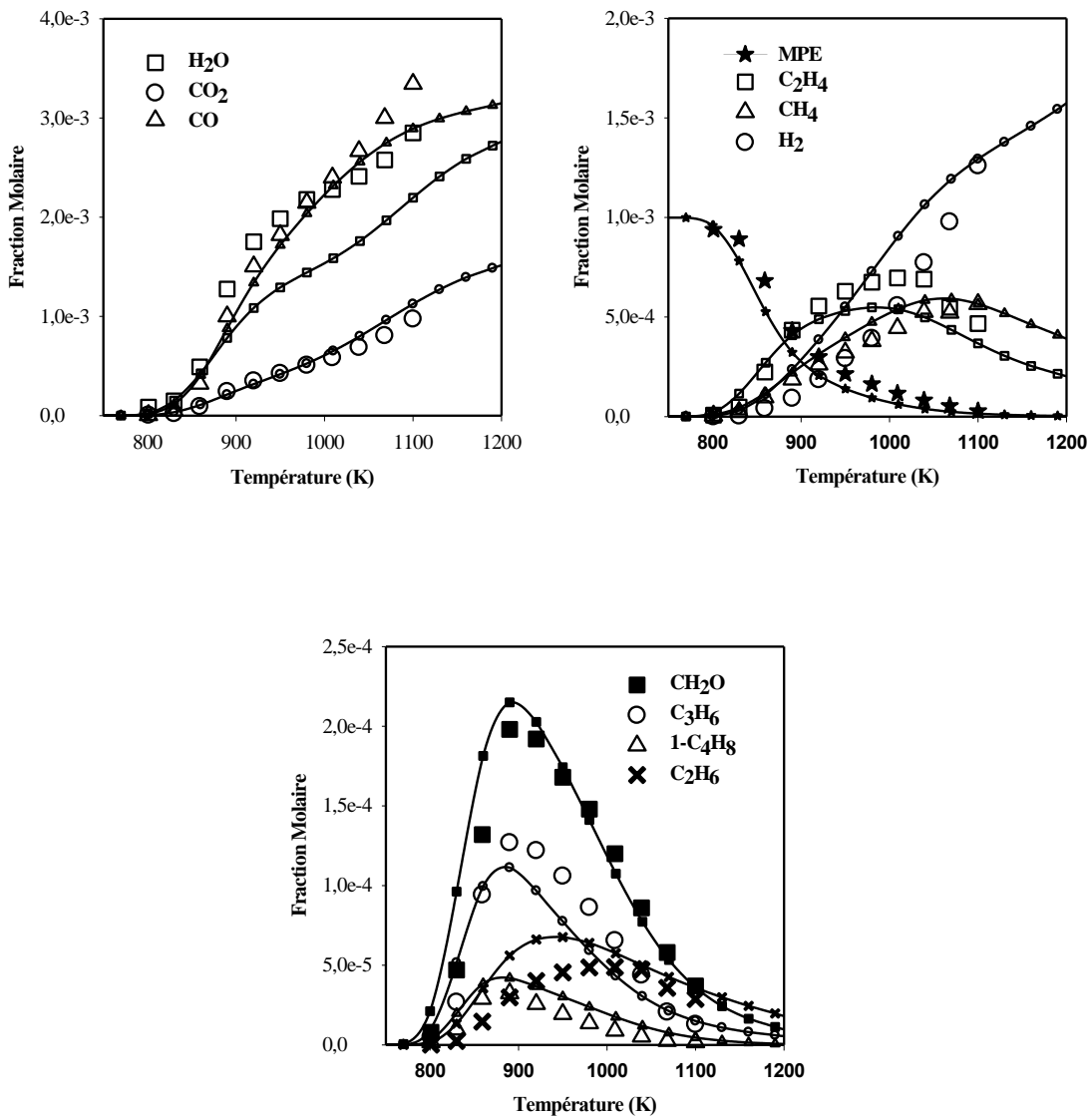


Figure V-17 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du pentanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MPE, 4000 ppm de O_2 , $\varphi=2$; $\tau=0,7$ s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Nous avons effectué une analyse de vitesse à la stoechiométrie ($\phi=1$) et à haute pression (10 atm) pour déterminer les principales voies de dégradation du pentanoate de méthyle. Les principales voies de dégradation de l'hydrocarbure à $T=950$ K et à un temps de passage de 0,7 s sont représentées sur la figure V-18.

A 950 K, le pentanoate de méthyle réagit par des réactions de métathèse avec les radicaux H, OH et HO₂ pour former des radicaux MPEXJ, et en majorité le radical MPE2J. Ces radicaux vont ensuite à leur tour subir différentes étapes constituées principalement par des réactions d'isomérisation permettant la redistribution des isomères et des réactions de décomposition par rupture de liaison C-C. Ainsi MPE5J va se décomposer en C₂H₄ et MP3J qui subit à son tour une réaction d'oxydation pour former le prop-2-énoate de méthyle. MPE4J réagit quasi-totalement par rupture de liaison C-C pour former le propène et le radical ME2J. Ce dernier radical ME2J va se décomposer à son tour pour former CH₂CO et CH₃O. MPE3J se décompose de deux manières : il forme soit le radical méthyle et le but-3-énoate de méthyle, soit le but-1-ène et le radical CH₃OCO. Enfin MPEM_J se décompose en CH₂O et nC₃H₇CO.

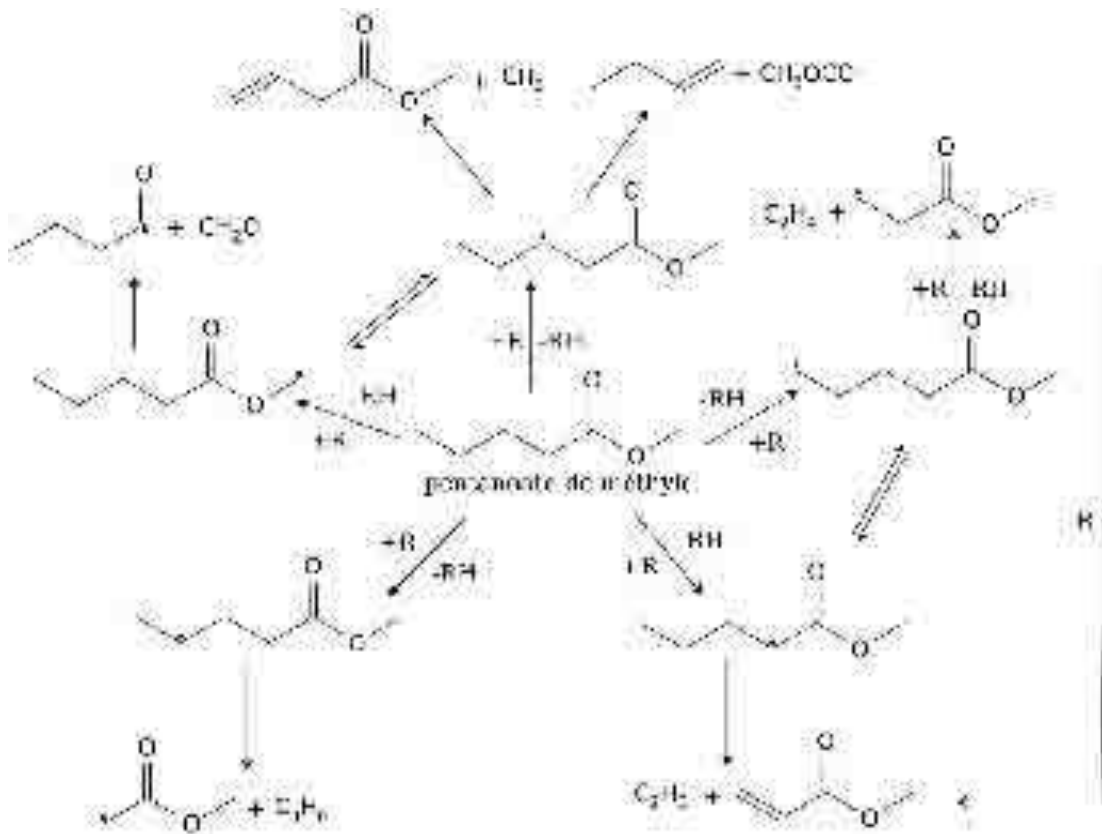


Figure V-18 : Voies de dégradations principales du pentanoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange pentanoate de méthyle/oxygène/azote ($P=10$ atm, $\phi=1$) en réacteur auto-agité à $T=950$ K

➤ Analyse de sensibilité

Nous avons effectué une analyse de sensibilité à la stoechiométrie ($\phi=1,0$) et à haute pression

(10 atm) et 950 K grâce au modèle. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure V-19 pour les réactions les plus importantes.

Dans ces conditions, les réactions les plus importantes et qui concernent directement l'hydrocarbure, sont les réactions de métathèse avec les radicaux H ($\text{MPE} + \text{H} \rightleftharpoons \text{MPE2J} + \text{H}_2$) et OH ($\text{MPE} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{MPE2J} + \text{H}_2\text{O}$). Une autre réaction sensible est celle entre les radicaux méthyle et hydroperoxyde ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{O}_2$) avec un coefficient de sensibilité positif. Cette réaction entre en concurrence avec la réaction $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$. La réaction $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ présente un coefficient de sensibilité positif et son effet est non négligeable : elle transforme 2 radicaux, dont un est très réactif, en 2 molécules stables.

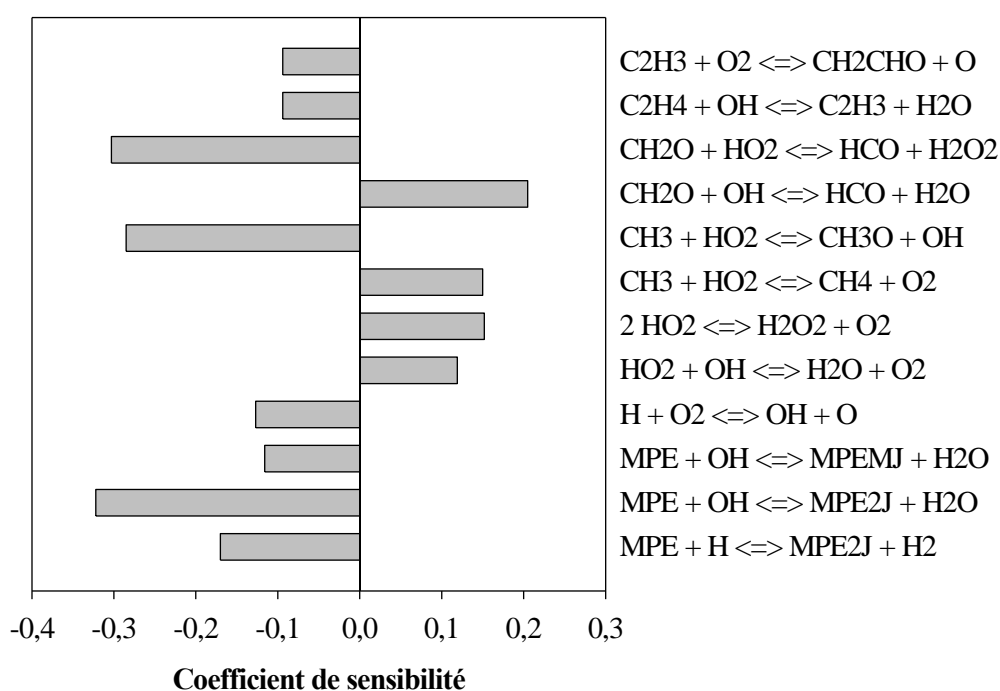


Figure V-19 : Coefficient de sensibilité pour le pentanoate de méthyle lors de l'oxydation du pentanoate de méthyle en réacteur à $T=950 \text{ K}$, à 10 atm et $\phi=1$

1.4. Oxydation de l'hexanoate de méthyle

a) Conditions expérimentales

L'hexanoate de méthyle a déjà été étudié en réacteur auto-agité par Dayma *et al.* [7] dans différentes conditions expérimentales, le temps de passage des gaz dans le réacteur étant fixé à 1 s. Nous avons repris les expériences sur le même composé, mais en fixant le temps de passage des gaz dans le réacteur à 0,7 s. Les conditions expérimentales pour notre étude, sont résumées dans le tableau V-4.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X _{MHX} initiale	X _{O2} initiale	X _{N2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	1,0.10 ⁻³	9,50.10 ⁻³	9,895.10 ⁻¹	1	770-1190
10	0,7	1,0.10 ⁻³	4,75.10 ⁻³	9,943.10 ⁻¹	2	770-1190

Tableau V-4 : Oxydation de l'hexanoate de méthyle en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Lors de l'oxydation de l'hexanoate de méthyle nous avons suivi l'évolution en fonction de la température des réactifs, de différents produits et espèces intermédiaires. Ainsi, nous avons mesuré les concentrations de l'oxygène, de l'hexanoate de méthyle, de l'eau, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propène, de l'acétylène, du but-1-ène, du pent-1-ène, du 1,3-buta-1,3-diène, de l'hydrogène et de très faibles quantités d'esters méthyliques insaturés (prop-2-énoate de méthyle, but-3-énoate de méthyle, pent-4-énoate de méthyle). La nature de toutes ces espèces est en bon accord avec celle mesurées dans les études antérieures sur l'oxydation de l'hexanoate de méthyle réalisées par Dayma *et al.* [7].

c) Confrontation modèle-expérience

Sur les figures V-20 ($\varphi=1$) et V-21 ($\varphi=2$), sont présentées les profils expérimentaux (grands symboles) et simulés (traits et petits symboles) des réactifs et des espèces identifiées.

A la stoechiométrie ($\varphi=1$), le modèle reproduit correctement les profils de toutes les espèces identifiées, à l'exception du 1-butène qui est sous-estimé par le modèle.

Sur la figure V-21, on peut observer que le modèle reproduit également d'une manière convenable les quantités des espèces identifiées. Cependant, le modèle est légèrement plus réactif entre 800 et 900 K, ce qui crée un écart de 30 K entre les profils expérimentaux et simulés de l'hexanoate de méthyle. Les quantités d'éthylène et de but-1-ène sont également sous-estimées par le modèle.

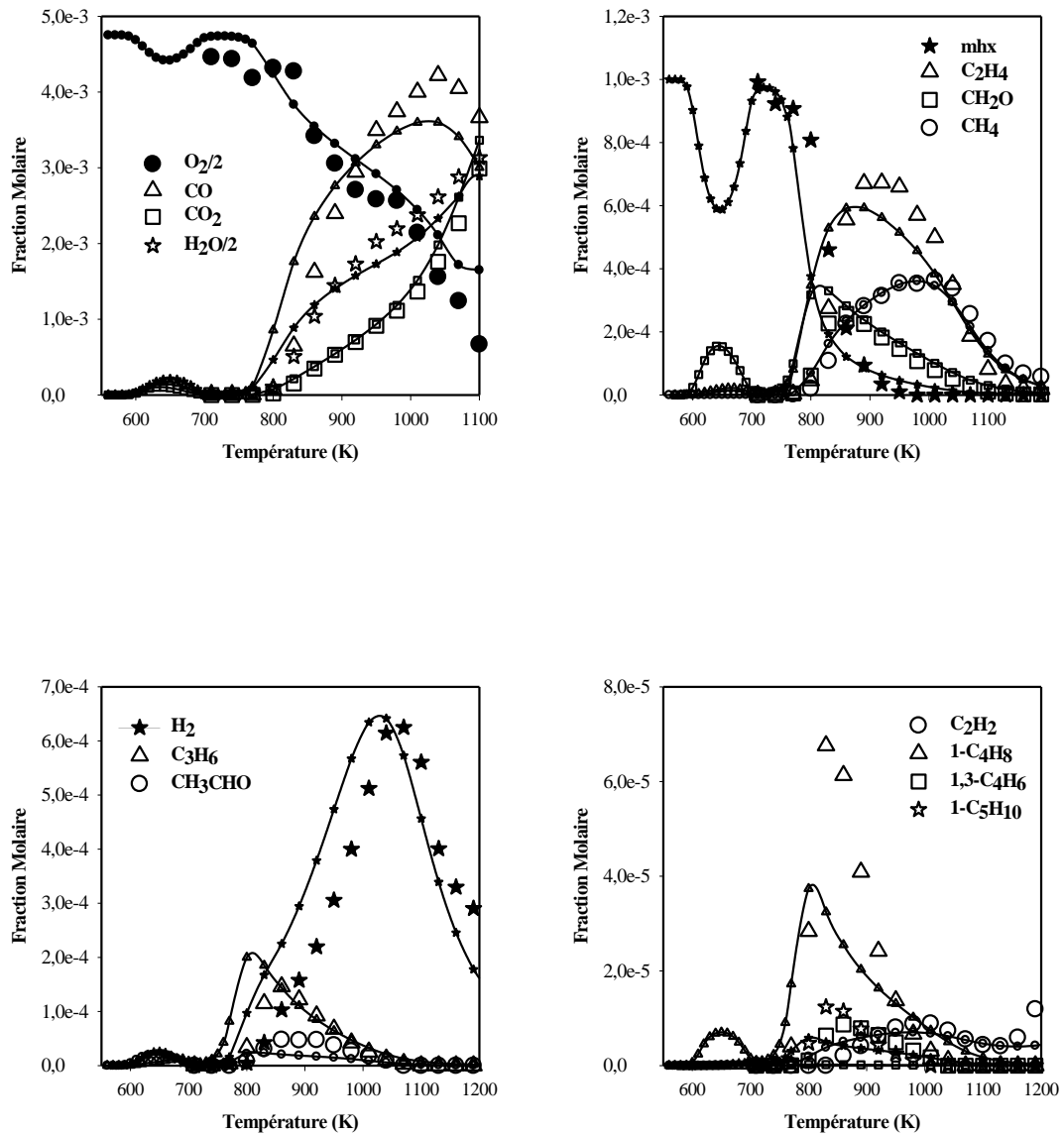


Figure V-20 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'hexanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MHX, 9500 ppm de O_2 , $\phi=1$, $\tau=0,7$ s

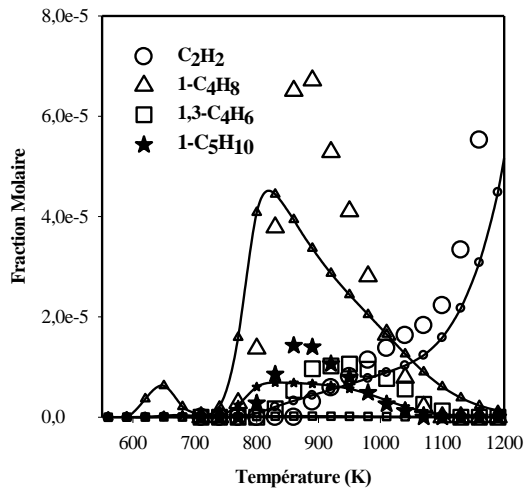
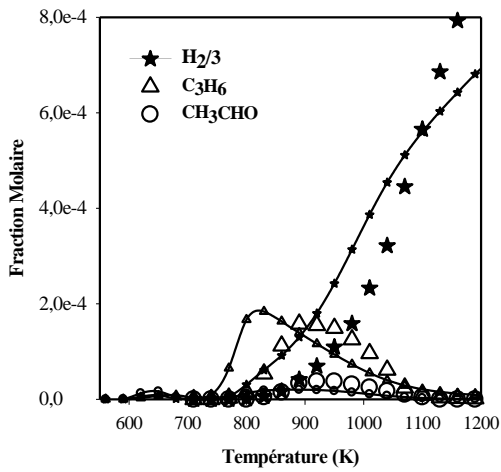
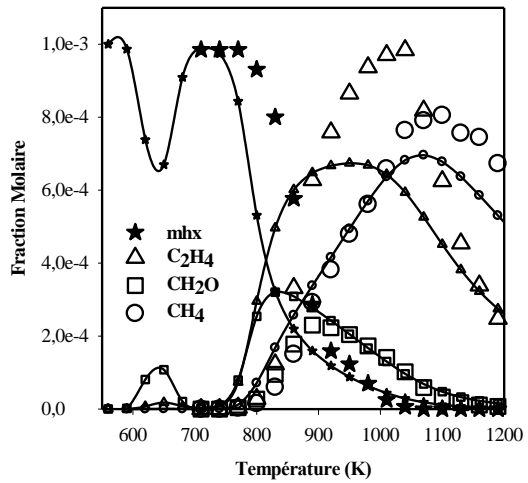
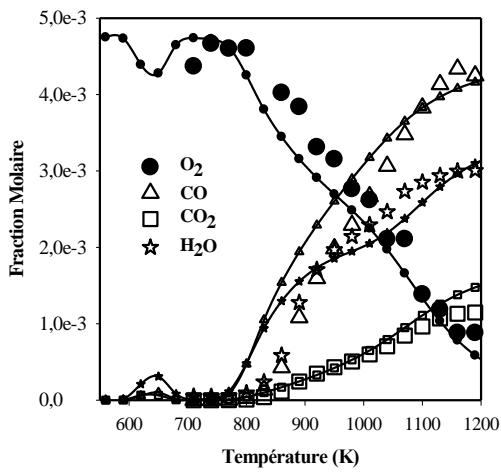


Figure V-21 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'hexanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000ppm de MHX, 4750 ppm de O₂, $\phi=2$, $\tau=0,7$ s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Nous avons effectué une analyse de vitesse à la stoechiométrie ($\phi=1$) et à haute pression (10 atm) pour déterminer les principales voies de dégradation de l'hexanoate de méthyle. Les principales voies de dégradation de l'hydrocarbure à $T=950$ K et à un temps de passage de 0,7 s sont représentées sur la figure V-22.

Dans ces conditions, l'hexanoate de méthyle réagit par des réactions de métathèse avec les radicaux H, OH et HO_2 pour former des radicaux ester-alkyles, notamment le radical MHX2J (cf. figure V-22). Ces radicaux vont ensuite à leur tour subir différentes étapes de dégradation constituées principalement par des réactions d'isomérisation permettant la redistribution des isomères et des réactions de décomposition par rupture de liaison C-C. Ainsi MHX6J va se décomposer en C_2H_4 et MB4J qui va ensuite perdre un atome d'hydrogène pour former le but-3-énoate de méthyle. D'une part, MHX5J se décompose en C_3H_6 et MP3J qui se décompose à son tour en C_2H_4 et CH_3OCO , et d'autre part, MHX5J subit une isomérisation pour former MHX2J via un état de transition à 5 centres. MHX4J réagit quasi-totalement par rupture de liaison C-C pour former le 1-butène et le radical ME2J. MHX3J se décompose de deux manières, soit pour former le radical éthyle et du but-3-énoate de méthyle, soit pour former 1- C_5H_{10} et $CH_3O-C=O$.

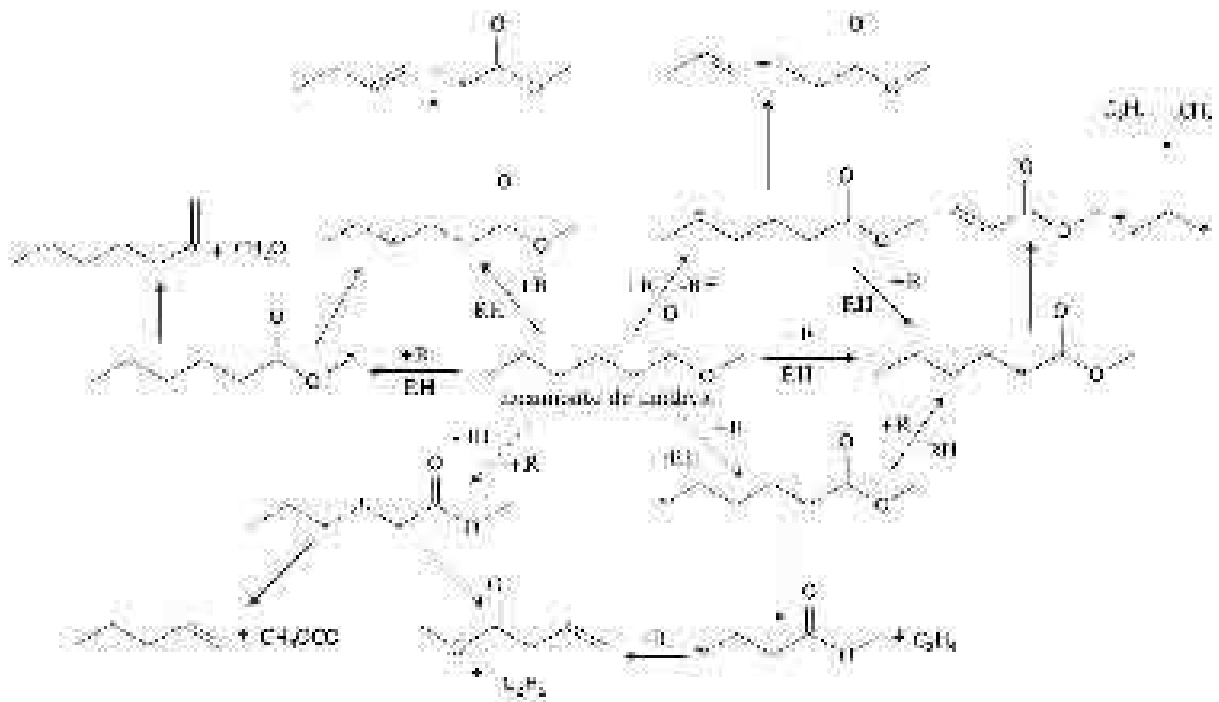


Figure V-22 : Voies de dégradations principales de l'hexanoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange hexanoate de méthyle/oxygène/azote ($P=10$ atm, $\phi=1$) en réacteur auto-agité à $T=950$ K

➤ Analyse de sensibilité

Nous avons effectué une analyse de sensibilité à la stoechiométrie ($\phi=1$) et à haute pression (10 atm) grâce au modèle. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure V-23 pour les réactions les plus importantes.

Dans ces conditions, les réactions les plus importantes faisant intervenir directement l'hydrocarbure, sont les réactions de métathèse avec les radicaux H ($\text{MHX} + \text{H} \rightleftharpoons \text{MHX2J} + \text{H}_2$) et OH ($\text{MHX} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{MHX2J} + \text{H}_2\text{O}$). Une autre réaction sensible est celle entre les radicaux méthyle et hydroperoxyde ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{O}_2$) avec un coefficient de sensibilité positif. Cette réaction entre en concurrence avec la réaction ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$), le coefficient de sensibilité de ces deux réactions sont presque identique mais de signes contraires. La réaction $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ présente un coefficient de sensibilité positif : elle transforme 2 radicaux, dont un est très réactif, en 2 molécules stables. La réaction $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{HO}_2 (+\text{M})$ présente également un coefficient de sensibilité positif, elle consomme un atome d'hydrogène H pour former un radical hydroperoxyde (HO_2) moins réactif. Ces deux réactions entraînent une baisse de réactivité.

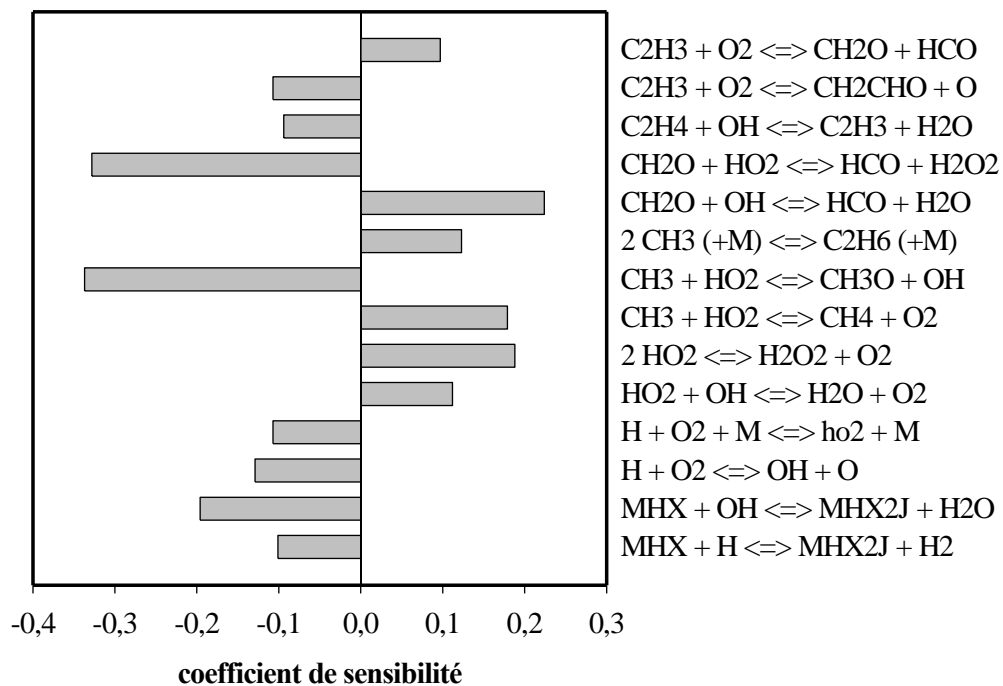


Figure V-23 : Coefficient de sensibilité pour l'hexanoate de méthyle lors de l'oxydation de l'hexanoate de méthyle en réacteur à $T=950 \text{ K}$, à 10 atm et $\phi=1$

1.5. Oxydation de l'heptanoate de méthyle

a) Conditions expérimentales

L'oxydation de l'heptanoate de méthyle a été étudiée en réacteur auto-agité dans des conditions récapitulées dans le tableau V-5.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X_{MHP} initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$18,30 \cdot 10^{-3}$	$9,807 \cdot 10^{-1}$	0,6	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$11,00 \cdot 10^{-3}$	$9,880 \cdot 10^{-1}$	1	560-1100
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,50 \cdot 10^{-3}$	$9,935 \cdot 10^{-1}$	2	770-1160

Tableau V-5 : Oxydation de l'heptanoate de méthyle (MHP) en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Dans ces conditions, nous observons d'une part une réactivité à basse température entre 560 et 760 K caractérisée par une zone de flamme froide (560-660 K) et une zone de coefficient négatif de température (660-760 K) et d'autre part une réactivité à haute température (>760 K). Les différents profils des réactifs, des produits et principaux intermédiaires stables sont présentés sur les figures V-24 à V-26.

Les produits majoritaires d'oxydation de l'heptanoate de méthyle sont principalement comme pour l'hexanoate de méthyle CO , CO_2 , H_2O , CH_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 et H_2 . Ceux en faible quantité sont le but-1-ène, le pent-1-ène, l'éthane et le méthanol. On peut noter que les concentrations des alcènes diminuent avec l'augmentation du nombre d'atome de carbone. Ainsi l'éthylène est l'alcène le plus abondant.

c) Confrontation modèle-expérience

Sur les figures V-24 ($\varphi=0,6$), V-25 ($\varphi=1$) et V-26 ($\varphi=2$), sont présentées les confrontations entre les résultats des simulations et ceux obtenus expérimentalement. Il apparaît que le modèle reproduit convenablement le profil de l'heptanoate de méthyle.

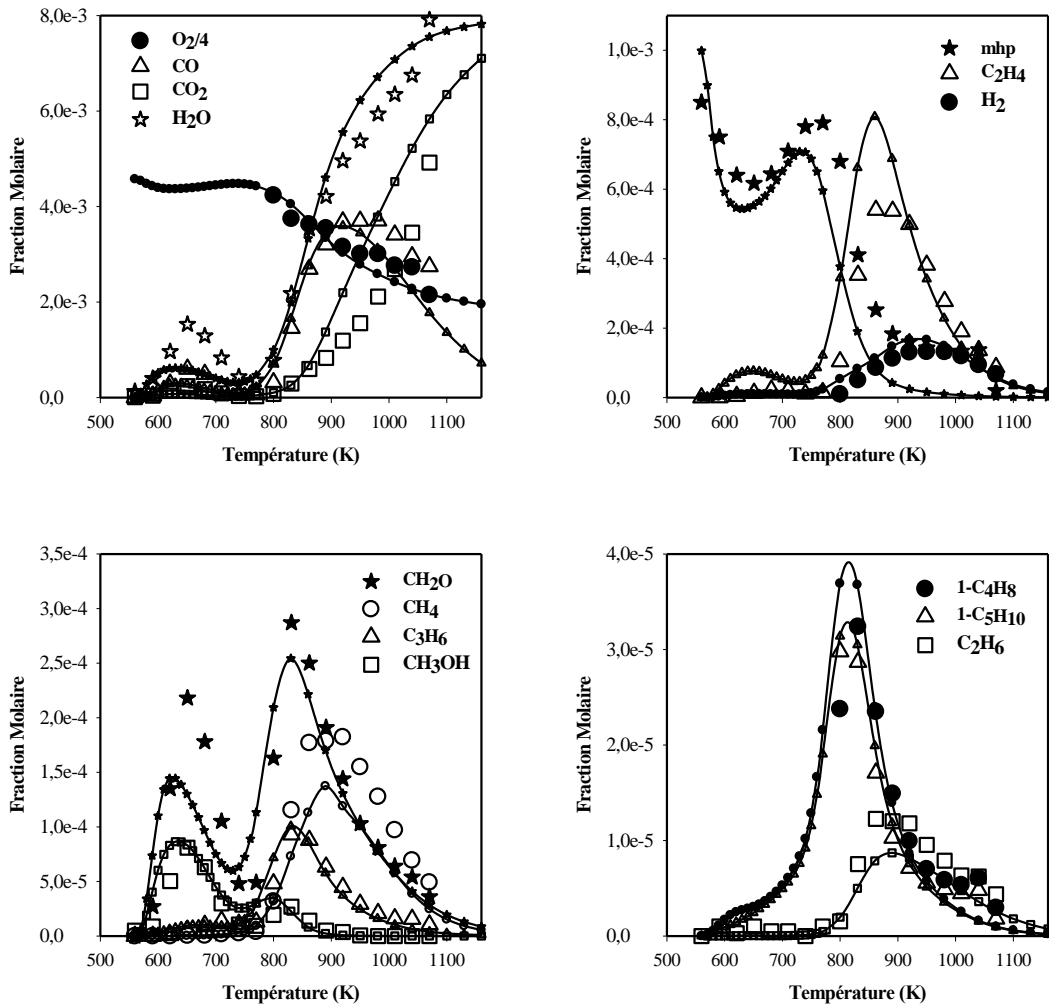


Figure V-24 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'heptanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MHP, 18300 ppm de O_2 , $\varphi=0,6$, $\tau=0,7$ s

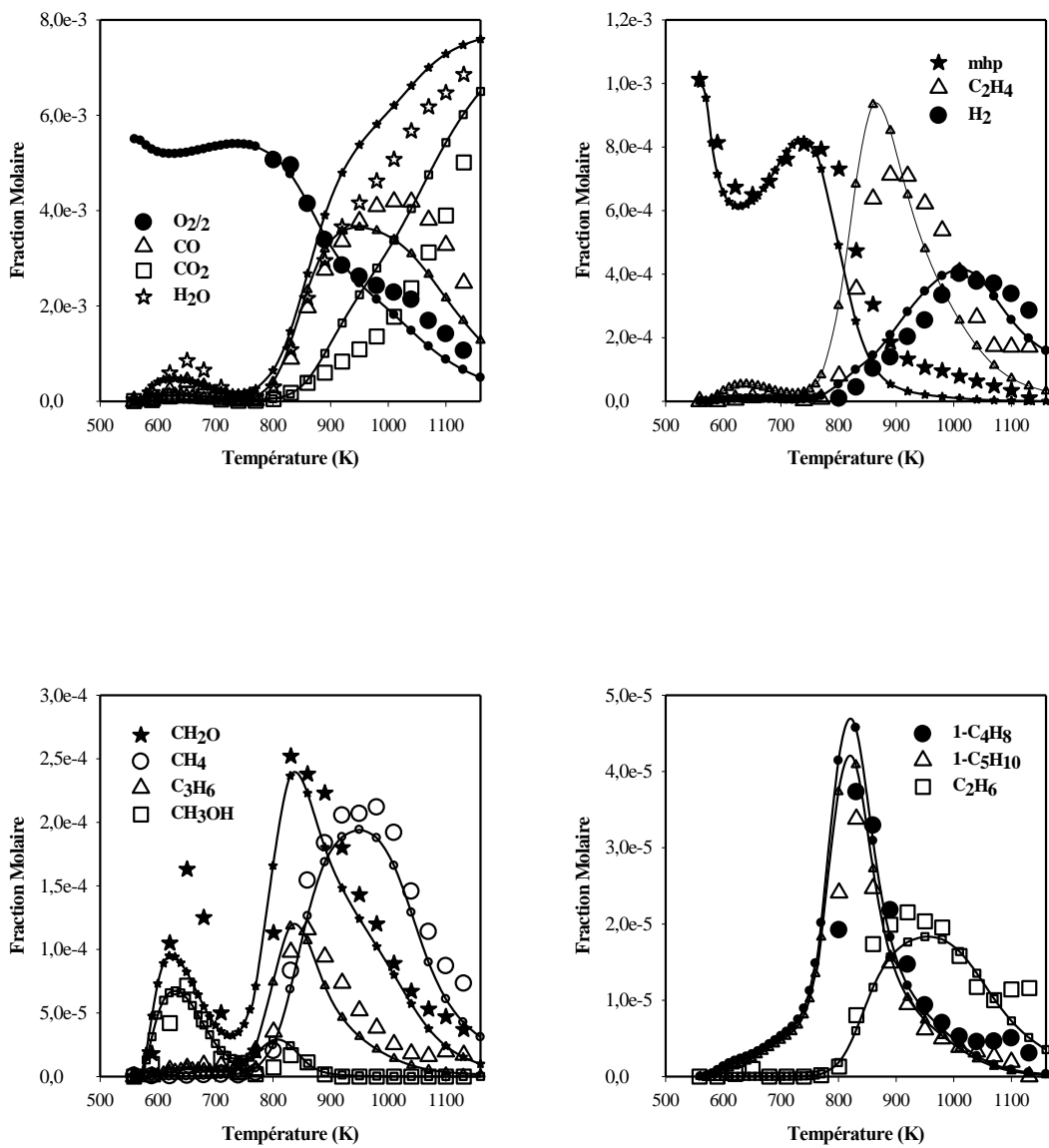


Figure V-25 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'heptanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MHP, 11000 ppm de O_2 , $\phi=1$, $\tau=0,7$ s

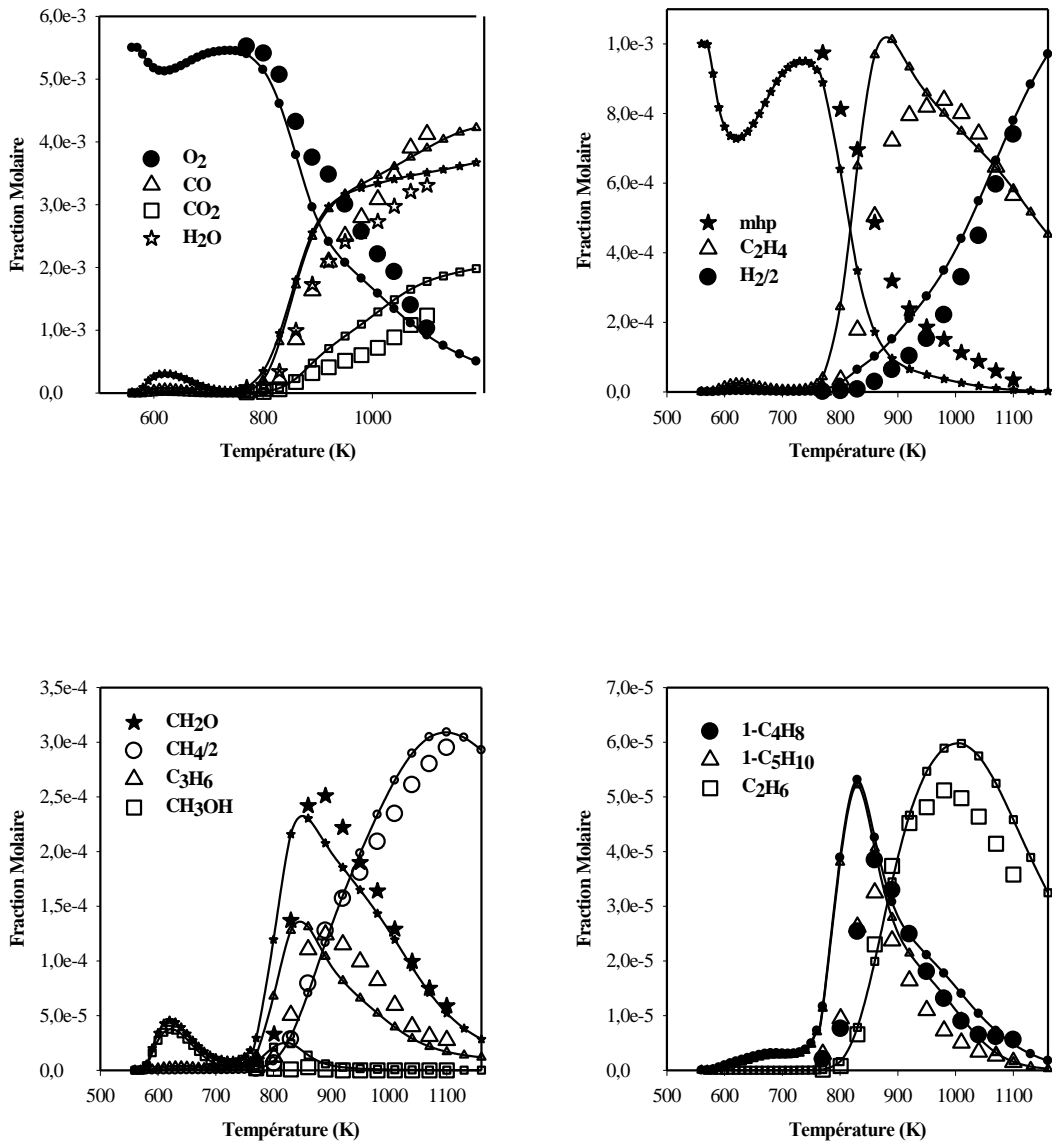


Figure V-26 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'heptanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MHP, 5500 ppm de O_2 , $\phi=2$, $\tau=0,7$ s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Nous avons effectué une analyse de vitesse afin de dégager les voies de dégradation importantes de l'heptanoate de méthyle. Cette analyse a été faite à 10 atm, pour une richesse de 1,0 et pour des températures de 620 K et 950 K.

1. Les voies de décomposition de l'heptanoate de méthyle à 620 K sont représentées sur la figure V-27. Seules les grandes familles des espèces dérivées sont prises en compte dans ce schéma réactionnel. Dans ces conditions, l'heptanoate de méthyle réagit principalement par des réactions de métathèse avec les radicaux OH et CH₃O pour former les différents radicaux MHPXJ, en particulier le radical MHP2J (respectivement 28% et 16%). Ces radicaux vont alors majoritairement (>83%) s'additionner sur une molécule d'oxygène pour former des radicaux ester-peroxy-alkyles RO₂ (MHPXOO). Les autres possibles voies réactionnelles importantes de ces radicaux sont les réactions d'isomérisation et d'oxydation. Les radicaux RO₂ s'isomérisent majoritairement pour former des radicaux ester-hydroperoxy-alkyles QO₂H. Ces nouveaux radicaux réagissent ensuite principalement par des réactions d'addition sur l'oxygène moléculaire (11%) et des réactions de formation des éthers cycliques (67%). Il est à noter que ces éthers cycliques sont préférentiellement formés avec le carbone 2, ce qui explique la formation du prop-2-énoate de méthyle.

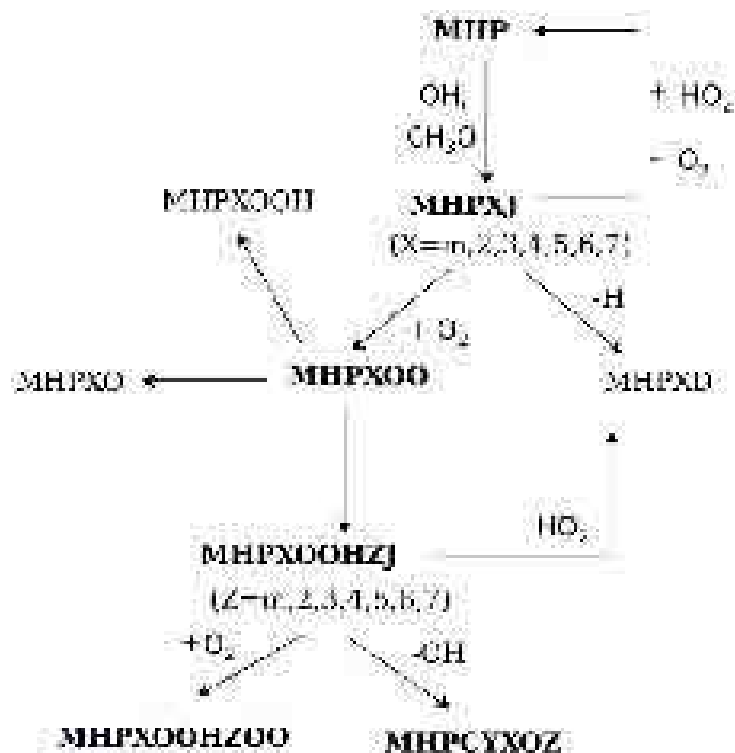


Figure V-27 : Voies de dégradations principales de l'heptanoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange heptanoate de méthyle/oxygène/azote (P=10 atm, φ=1) en réacteur auto-agité à T=620 K

2. Le schéma de dégradation de l'heptanoate de méthyle à 950 K est présenté sur la figure V-28. A 950 K, l'heptanoate de méthyle réagit toujours par métathèse avec les radicaux H et

OH pour former des radicaux MHPXJ, notamment le radical MHP2J. Les voies de consommation de ces radicaux formés sont essentiellement des réactions d'isomérisation, qui redistribuent les différents isomères, et les réactions de décomposition qui débouchent sur la formation des espèces de petites tailles.

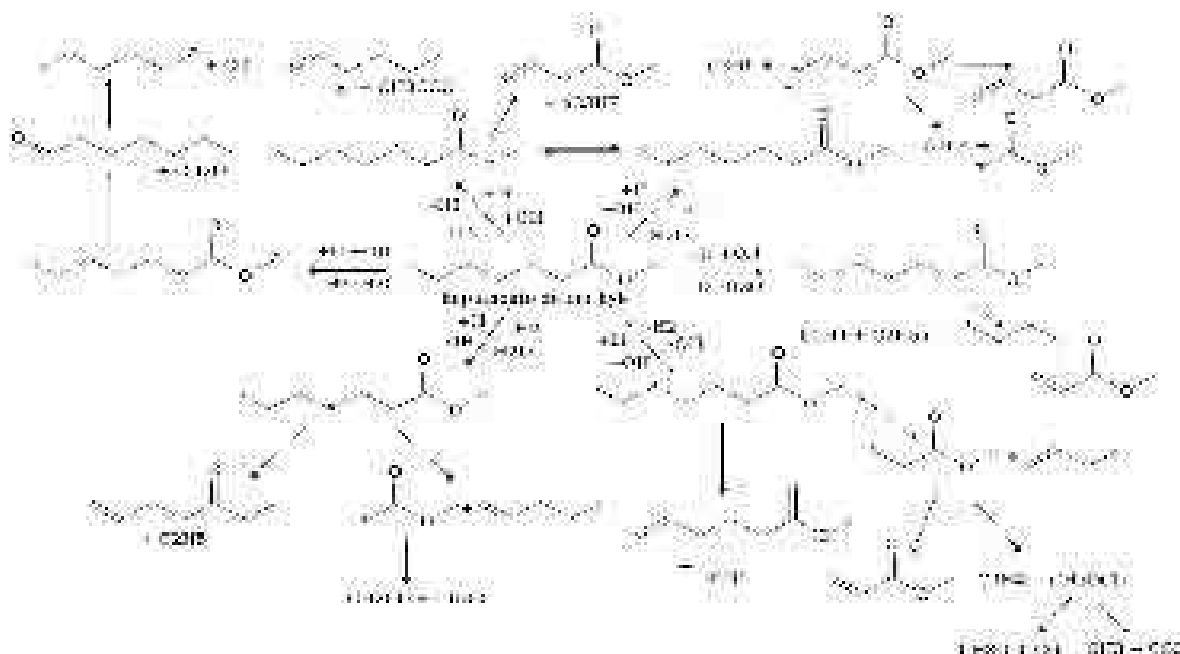


Figure V-28 : Voies de dégradations principales de l'heptanoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange heptanoate de méthyle/oxygène/azote ($P=10$ atm, $\phi=1$) en réacteur auto-agité à $T=950$ K

➤ Analyse de sensibilité

Nous avons effectué une analyse de sensibilité à la stoechiométrie et à haute pression. Ceci nous a permis de déterminer les réactions auxquelles le profil de l'heptanoate de méthyle est le plus sensible. Les résultats de cette analyse sont présentés sur les figures V-29 et V-30.

La figure V-29 présente les coefficients de sensibilité des réactions les plus sensibles à une température de 620 K. Dans ces conditions, les réactions les plus sensibles sont les réactions de métathèse de l'heptanoate de méthyle avec le radical OH ($\text{MHP} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{MHP7J} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{MHP} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{MHP6J} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{MHP} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{MHP5J} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{MHP} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{MHP4J} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{MHP} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{MHP3J} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{MHP} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{MHP2J} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{MHP} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{MHPMJ} + \text{H}_2\text{O}$) et CH_3O ($\text{MHP} + \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{MHP2J} + \text{H}_2\text{O}$). Ces réactions favorisent la consommation de l'heptanoate de méthyle, et spécialement celles générant les radicaux MHP7J, MHP3J et MHP2J. Par contre, la réaction $\text{MHP} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MHP2J} + \text{HO}_2$ présentant un coefficient de sensibilité positif ralentit la consommation de l'heptanoate de méthyle. La réaction $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ présente un coefficient de sensibilité positif traduisant la consommation des radicaux OH dans cette réaction. L'oxydation de l'heptanoate de méthyle est également sensible aux réactions d'isomérisation ($\text{MHP2OO} \rightleftharpoons \text{MHP2OOH4J}$, $\text{MHP3OO} \rightleftharpoons \text{MHP3OOH2J}$ et $\text{MHP3OO} \rightleftharpoons \text{MHP3OOH5J}$).

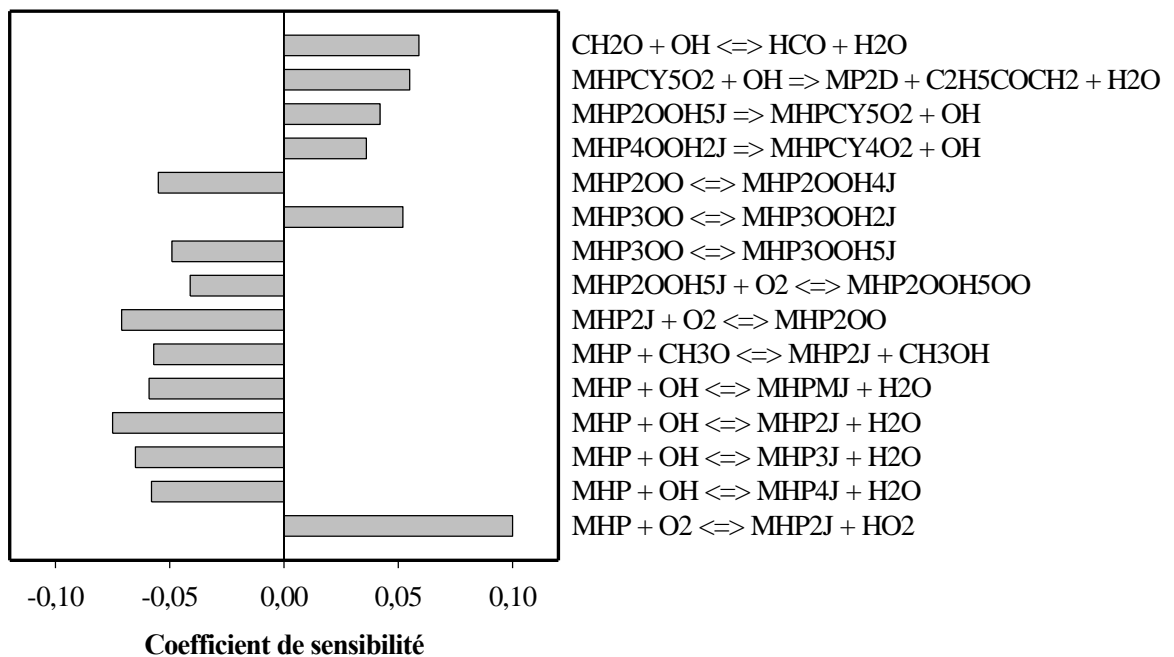


Figure V-29 : Coefficient de sensibilité pour l'heptanoate de méthyle lors de l'oxydation de l'heptanoate de méthyle en réacteur à $T=620$ K, à 10 atm et $\phi=1$

La figure V-30 présente les coefficients de sensibilité des réactions les plus sensibles à une température de 950 K et à une richesse de 1. A cette température, nous remarquons que les réactions impliquant directement l'heptanoate de méthyle ne constituent plus des réactions sensibles à l'exception de la seule réaction de métathèse de l'heptanoate de méthyle avec le radical OH : $\text{MHP} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{MHP2J} + \text{H}_2\text{O}$. La réaction $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ transforme deux radicaux, dont un très réactif, en deux espèces stables : elle inhibe la consommation de l'heptanoate de méthyle. Par contre, la réaction $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ qui forme deux radicaux plus réactifs, accélère la consommation de l'hydrocarbure. La réaction $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$ présentant un coefficient de sensibilité négatif produit le radical OH, ce qui favorise également l'oxydation de MHP. La réaction $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ présente un coefficient de sensibilité positif : elle consomme ainsi des radicaux OH. Cette réaction entre en concurrence avec la réaction $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$ qui présente un coefficient négatif de sensibilité. La molécule H_2O_2 produite, peut être dégradée de deux manières : soit par une réaction de métathèse redonnant un radical HO_2 , soit par décomposition produisant 2 radicaux OH. Enfin, les réactions $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$ et $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}$ sont des réactions qui entrent également en concurrence l'une avec l'autre.

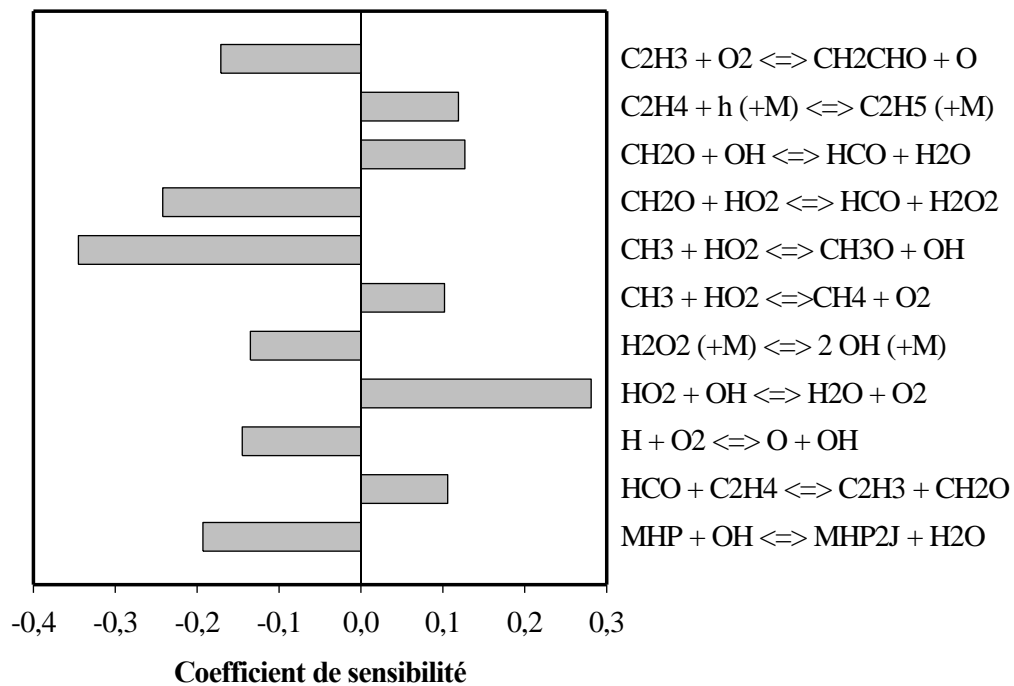


Figure V-30 : Coefficient de sensibilité pour l'heptanoate de méthyle lors de l'oxydation de l'heptanoate de méthyle en réacteur à $T=950 \text{ K}$, à 10 atm et $\phi=1$

1.6. Oxydation de l'octanoate de méthyle

a) Conditions expérimentales

Le tableau V-6 récapitule les conditions expérimentales de l'oxydation de l'octanoate de méthyle en réacteur auto-agité par jets gazeux.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X_{MO} initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$20,80 \cdot 10^{-3}$	$9,782 \cdot 10^{-1}$	0,6	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$12,50 \cdot 10^{-3}$	$9,865 \cdot 10^{-1}$	1	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$9,928 \cdot 10^{-1}$	2	560-1160

Tableau V-6 : Oxydation de l'octanoate de méthyle (MO) en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Ces expériences nous ont permis d'obtenir l'évolution en fonction de la température des concentrations des réactifs, des produits et principaux intermédiaires stables présentés sur les figures V-31 à V-33.

Nous observons les trois zones d'oxydation des hydrocarbures à savoir la zone de flamme froide, la zone de coefficient négatif de température, et la zone de haute température.

Dans les conditions expérimentales, l'octanoate de méthyle réagit rapidement pour former d'une part des hydrocarbures intermédiaires, alcènes et méthane principalement, et d'autre part des composés oxygénés, CH_2O et CO essentiellement. Les fractions molaires des espèces suivantes ont été mesurées : l'octanoate de méthyle (MO), l'oxygène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le formaldéhyde, le méthanol, le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, l'acétaldéhyde, le propène, le but-1-ène, le buta-1,3-diène, le pent-1-ène, le hex-1-ène, le prop-2-éanal, le propanal, le butanal et les esters méthyliques insaturés (prop-2-énoate de méthyle, but-3-énoate de méthyle, pent-4-énoate de méthyle, hex-5-énoate de méthyle, hept-6-énoate de méthyle).

c) Confrontation modèle-expérience

Les profils expérimentaux et simulés correspondant à l'évolution des fractions molaires des réactifs et des produits en fonction de la température sont présentés sur les figures V-31 à V-33.

Comme on peut le constater, le modèle représente convenablement les résultats expérimentaux pour les trois richesses.

En milieu pauvre, l'éthylène, le méthane et le formaldéhyde sont bien simulés par le modèle, quelle que soit la température. Par contre, le modèle sous-estime la formation de H₂O à basse température entre 500 et 750 K et l'acétaldéhyde sur tout le domaine de température. Le propène et l'acétylène sont eux surestimés à haute température (>800 K).

Pour un mélange stœchiométrique, la consommation de l'octanoate de méthyle et les maxima des intermédiaires réactionnels sont bien simulés, sauf pour l'éthane qui surestimé à haute température.

En milieu riche, le profil de l'éthylène est quant à lui sous-estimé au delà de 900 K. L'hydrogène et le propène sont formés un peu plus tôt par le modèle à haute température.

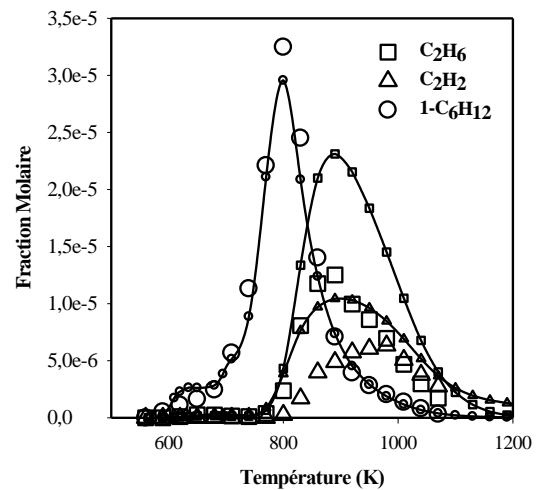
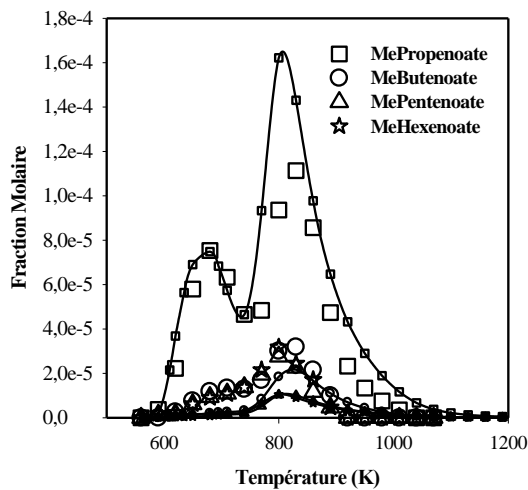
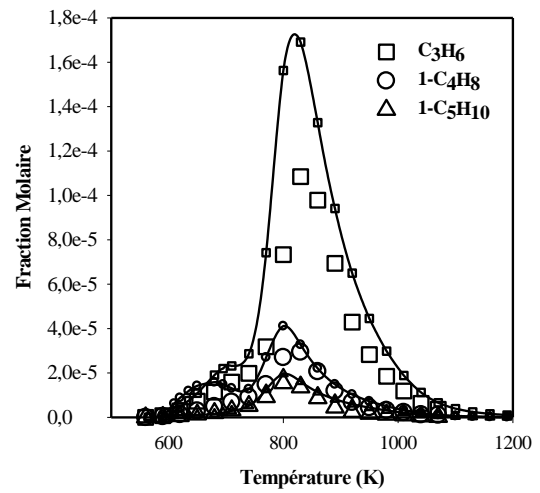
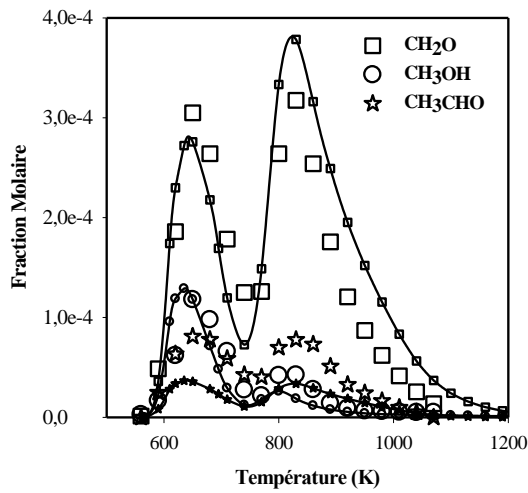
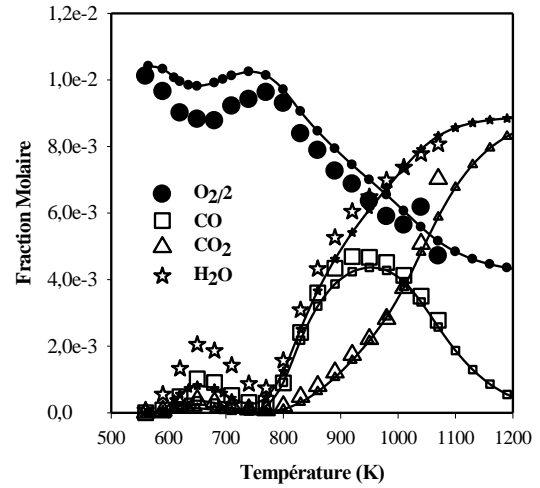
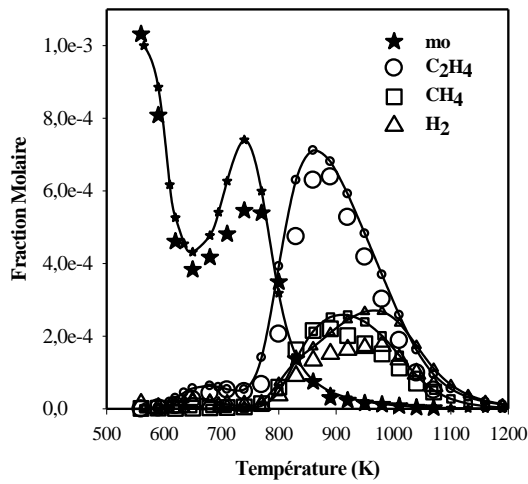


Figure V-31 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'octanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MO, 20800 ppm de O₂, $\phi=0,6$, $\tau=0,7$ s

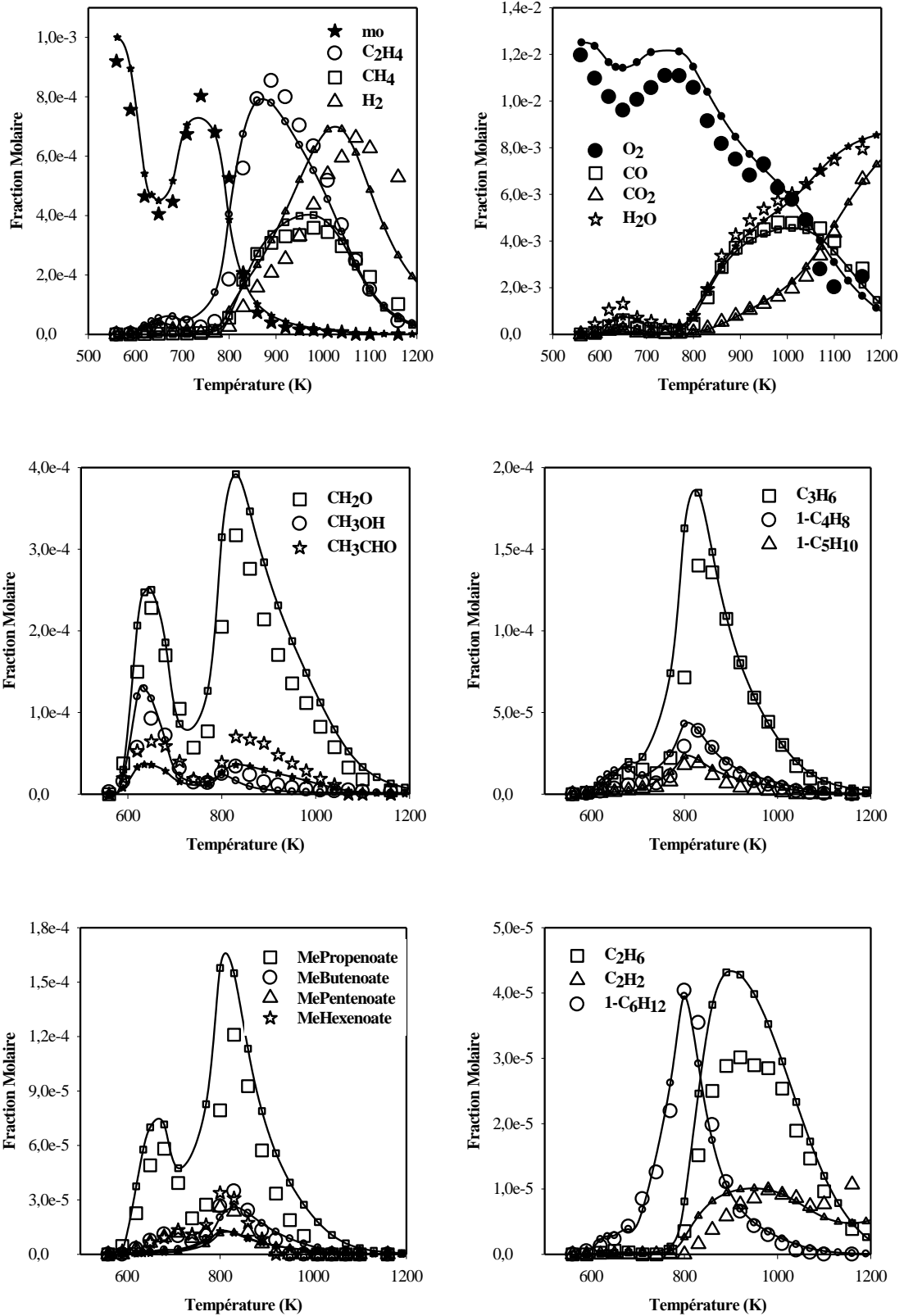


Figure V-32 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'octanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MO, 12500 ppm de O₂, $\phi=1$, $\tau=0,7$ s

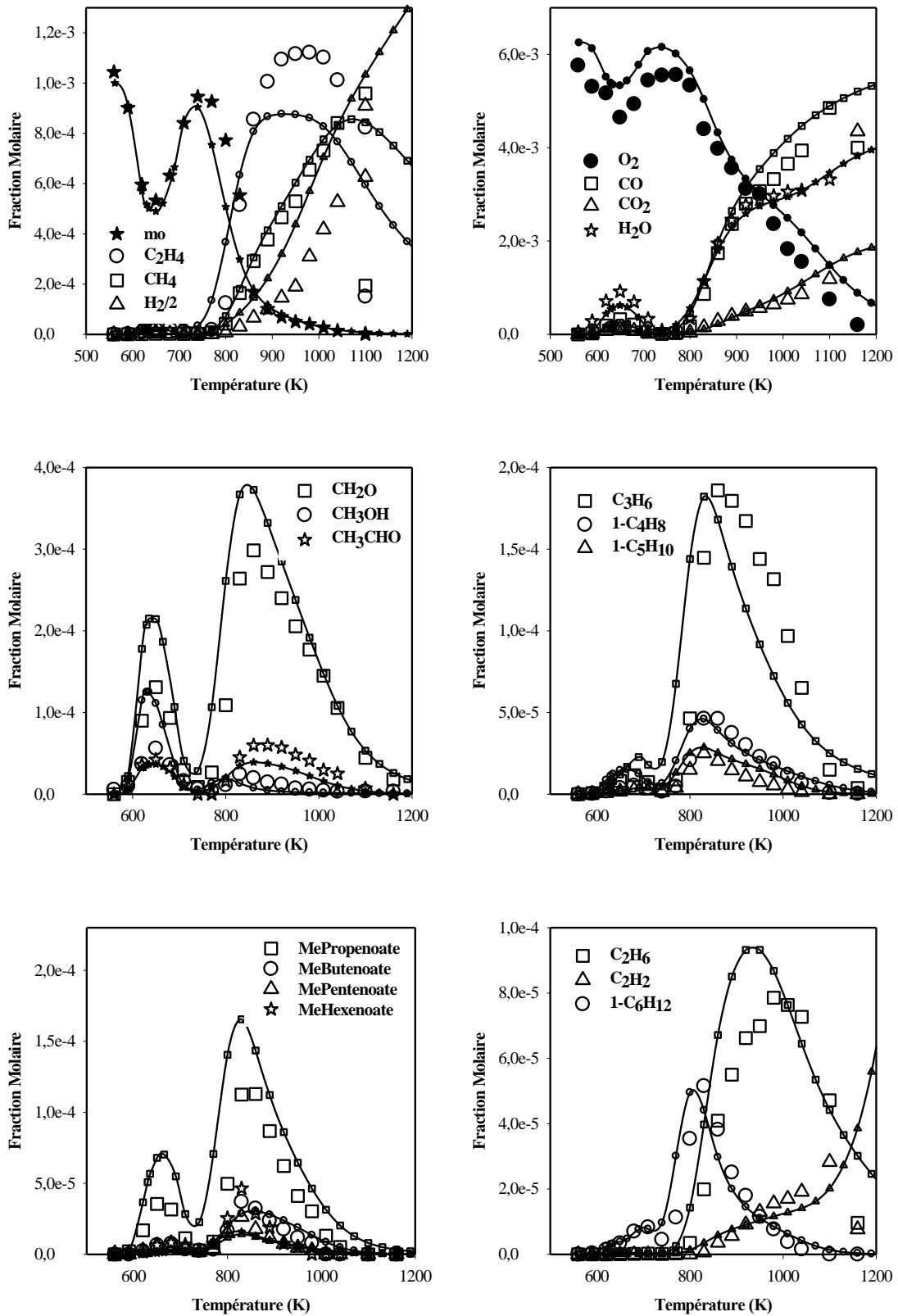


Figure V-33 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'octanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MO, 6250 ppm de O_2 , $\phi=2$, $\tau=0,7$ s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Nous avons effectué une analyse de vitesse afin de dégager les voies de dégradation importantes de l'octanoate de méthyle. Cette analyse a été faite à 10 atm et pour une richesse de 1.

- Les voies de décompositions de l'octanoate de méthyle très simplifiées à 650 K sont représentées sur la figure V-34. A cette température, l'octanoate de méthyle réagit à plus de 95% par des réactions de métathèse avec le radical OH et CH₃O pour former les différents radicaux MOXJ (X=m, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8). Ces radicaux vont ensuite s'additionner sur l'oxygène principalement (>90%) pour former des radicaux MOXOO. Les réactions d'isomérisation et d'oxydation représentent les autres voies réactionnelles de ces radicaux, en particulier celles d'isomérisation. Les radicaux MOXOO réagissent majoritairement par des réactions d'isomérisation pour former des radicaux MOXOOHZJ (Z= m, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8). Ces nouveaux radicaux vont ensuite s'additionner sur l'oxygène moléculaire pour former des radicaux MOXOOHZOO, ou bien réagir pour former des éthers cycliques MOCYXOZ.

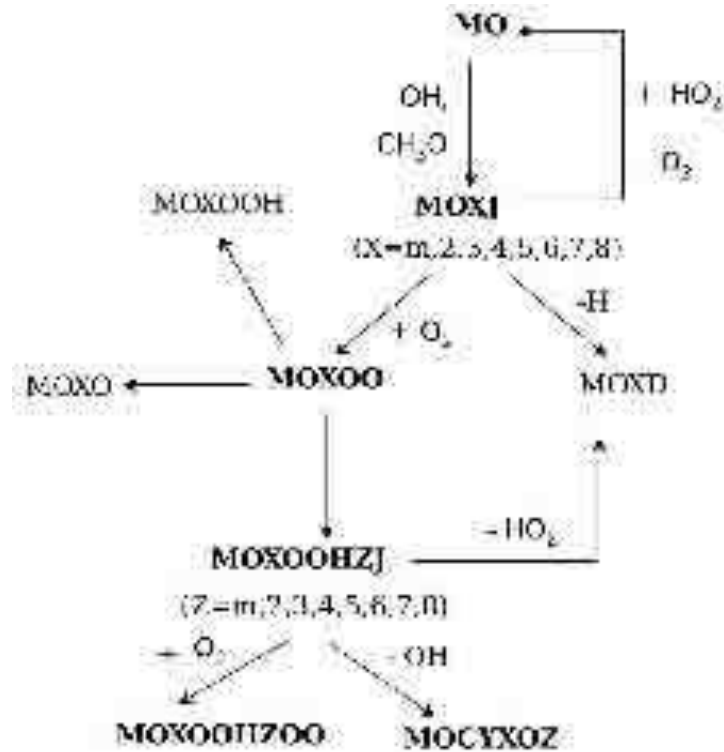


Figure V-34 : Voies de dégradations principales de l'octanoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange octanoate de méthyle/oxygène/azote (P=10 atm, φ=1) en réacteur auto-agité à T=650 K

- Le schéma de dégradation de l'octanoate de méthyle à 950 K est présenté sur la figure V-35. A 950 K, l'octanoate de méthyle réagit toujours par métathèse avec les radicaux H et OH pour former des radicaux MOXJ, en particulier MO2J (24%). A cette température, le radical MO2J va ensuite se décomposer majoritairement (86%) par rupture de liaison C-C pour former C_5H_{11-1} et le prop-2-énoate de méthyle. Le radical MO2J s'isomérise également pour former les radicaux MO5J (9,6%) et MOMJ (4%). Les autres radicaux formés MO8J, MO7J, MO6J, MO5J, MO4J et MO3J se décomposent également par rupture de liaison C-C pour former de nouveaux radicaux et des esters insaturés inférieurs ou bien des 1-oléfines et des radicaux primaires d'ester méthylique. Les réactions d'isomérisation représentent une autre possibilité réactionnelle de ces radicaux MOXJ et permettent une redistribution des différents isomères formés.

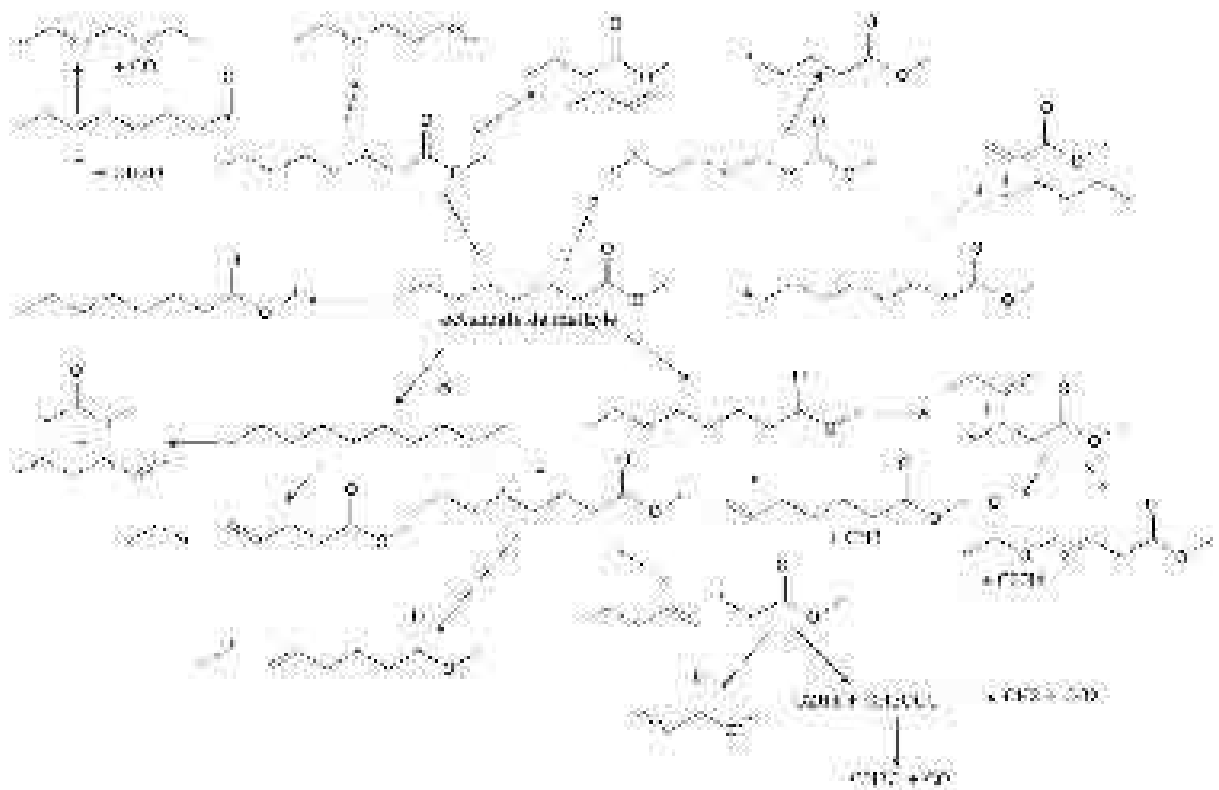


Figure V-35 : Voies de dégradations principales de l'octanoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange octanoate de méthyle/oxygène/azote (P=10 atm, $\phi=1$) en réacteur auto-agité à T=950 K

➤ Analyse de sensibilité

Nous avons effectué une analyse de sensibilité à la stoechiométrie et à haute pression. Ceci nous a permis de déterminer les réactions auxquelles la consommation de l'octanoate de méthyle est le plus sensible. Les résultats de cette analyse sont présentés sur les figures V-36 et V-37.

La figure V-36 présente les coefficients de sensibilité des réactions les plus sensibles à une température de 650 K et une richesse de 1. Dans ces conditions, les réactions les plus sensibles sont les réactions de métathèse de l'octanoate de méthyle avec le radical OH ($MO + OH \rightleftharpoons MO7J + H_2O$; $MO + OH \rightleftharpoons MO6J + H_2O$; $MO + OH \rightleftharpoons MO5J + H_2O$; $MO + OH \rightleftharpoons MO4J + H_2O$; $MO + OH \rightleftharpoons MO3J + H_2O$; $MO + OH \rightleftharpoons MO2J + H_2O$; $MO + OH \rightleftharpoons MOMJ + H_2O$) et CH_3O ($MO + CH_3O \rightleftharpoons MO2J + H_2O$). Ces réactions favorisent la consommation de l'octanoate de méthyle, et spécialement celles générant les radicaux $MO7J$, $MO3J$ et $MO2J$. La réaction $CH_2O + OH \rightleftharpoons HCO + H_2O$ consommant les radicaux OH présente un coefficient de sensibilité positif. Le profil de l'octanoate de méthyle est également sensible aux réactions d'isomérisation $MO6OO \rightleftharpoons MO6OOH2J$ et $MO6OO \rightleftharpoons MO6OOH4J$. Ces deux réactions d'isomérisation présentent des coefficients de sensibilité de signes opposés.

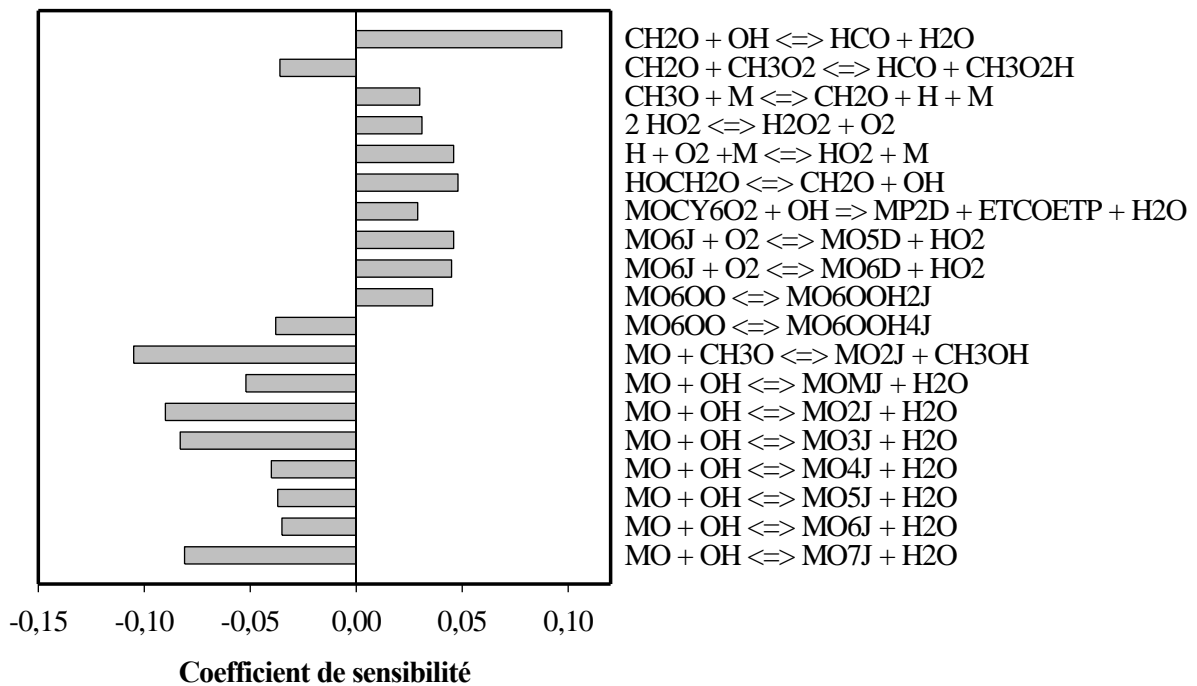


Figure V-36 : Coefficient de sensibilité pour l'octanoate de méthyle lors de l'oxydation de l'octanoate de méthyle en réacteur à $T=650$ K, à 10 atm et $\phi=1,0$

La figure V-37 présente les coefficients de sensibilité des réactions les plus sensibles à une température de 950 K et à une richesse de 1. A cette température, nous remarquons que les réactions impliquant directement l'octanoate de méthyle ne constituent plus des réactions sensibles à l'exception de la seule réaction de métathèse de l'octanoate de méthyle avec le radical OH : $MO + OH \rightleftharpoons MO_2 + H_2O$. La réaction $HO_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + O_2$, transforme deux radicaux en deux espèces stables : elle inhibe la consommation de l'octanoate de méthyle. Par contre, la réaction $CH_3 + HO_2 \rightleftharpoons CH_3O + OH$ qui est une réaction de propagation formant deux radicaux réactifs, accélère la consommation de l'hydrocarbure. La réaction $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$ présentant un coefficient de sensibilité négatif produit le radical OH, ce qui favorise également la réactivité. La réaction $CH_2O + OH \rightleftharpoons HCO + H_2O$ qui consomme ainsi des radicaux OH présente un coefficient de sensibilité positif. Cette réaction entre en concurrence avec la réaction $CH_2O + HO_2 \rightleftharpoons HCO + H_2O_2$ qui présente un coefficient négatif de sensibilité. Enfin, les réactions $C_2H_3 + O_2 \rightleftharpoons CH_2O + HCO$ et $C_2H_3 + O_2 \rightleftharpoons CH_2CHO + O$ sont des réactions qui entrent également en concurrence l'une contre l'autre.

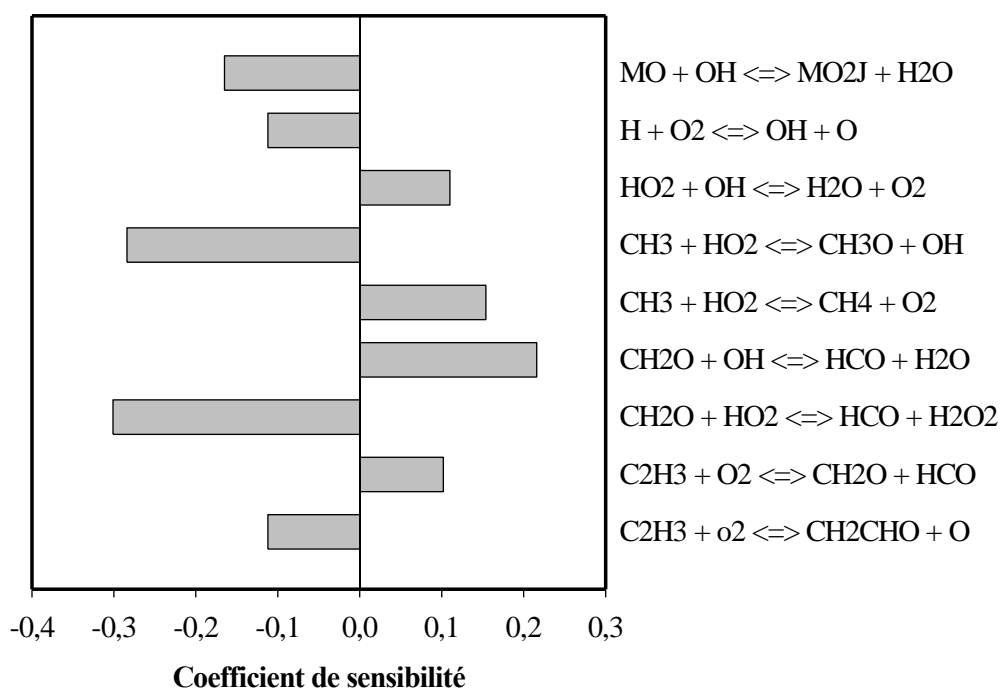


Figure V-37 : Coefficient de sensibilité pour l'octanoate de méthyle lors de l'oxydation de l'octanoate de méthyle en réacteur auto-agité à $T=950$ K, à 10 atm et $\phi=1,0$

1.7. Oxydation du nonanoate de méthyle

a) Conditions expérimentales

Le tableau V-10 résume les conditions opératoires de l'étude du nonanoate de méthyle en réacteur auto-agité.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X_{MN} initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$23,33 \cdot 10^{-3}$	$9,757 \cdot 10^{-1}$	0,6	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$14,00 \cdot 10^{-3}$	$9,850 \cdot 10^{-1}$	1	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,00 \cdot 10^{-3}$	$9,920 \cdot 10^{-1}$	2	560-1160

Tableau V-7 : Oxydation du nonanoate de méthyle (MN) en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Les analyses spectrales et chromatographiques ont montré que les produits formés lors de l'oxydation du nonanoate de méthyle en réacteur auto-agité, dans nos conditions expérimentales sont : le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'éthylène, le méthane, le propène, l'acétylène, le buta-1,3-diène, les aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, propanal, prop-2-éanal, butanal), les 1-alcènes (but-1-ène, pent-1-ène, hex-1-ène, hept-1-ène) et les esters insaturés (prop-2-énoate de méthyle, but-3-énoate de méthyle, pent-4-énoate de méthyle, hex-5-énoate de méthyle, hept-6-énoate de méthyle).

c) Confrontation modèle-expérience

Les figures V-38 à V-40 présentent les comparaisons simulations (lignes et petits symboles)-expériences (grands symboles) pour les trois richesses étudiées (0,6 ; 1 et 2) des espèces formées par oxydation du nonanoate de méthyle. D'une manière générale, le modèle reproduit convenablement les observations expérimentales.

En milieu pauvre ($\varphi=0,6$), le modèle reproduit assez bien le profil du nonanoate de méthyle. Les quantités de CO, CO₂, H₂O, O₂, CH₄ et H₂ sont également bien reproduites. Les profils de l'éthylène et du propène sont bien reproduits à basse et moyenne température mais surestimés au delà de 900 K. Le modèle surestime également les concentrations du 1-butène (presque d'un facteur 2), du 1-pentène et du 1-hexène et les esters méthyliques inférieurs à l'exception du prop-2-énoate de méthyle. Le modèle reproduit assez bien les quantités de formaldéhyde sur l'ensemble du

domaine de température mais sous-estime les quantités d'acétaldéhyde.

A la stœchiométrie, le modèle est plus réactif à basse température entre 600 et 700 K, mais reproduit correctement au-delà de 700 K le profil du nonanoate de méthyle. Les profils de CO, CO₂, O₂, H₂O, H₂ et CH₄ sont toujours bien reproduits par le modèle. La tendance expérimentale du profil de l'éthylène est bien reproduite mais la quantité maximale est légèrement surestimée.

En milieu riche, le modèle reste beaucoup plus réactif toujours à basse température mais reproduit bien le profil du nonanoate de méthyle à haute température.

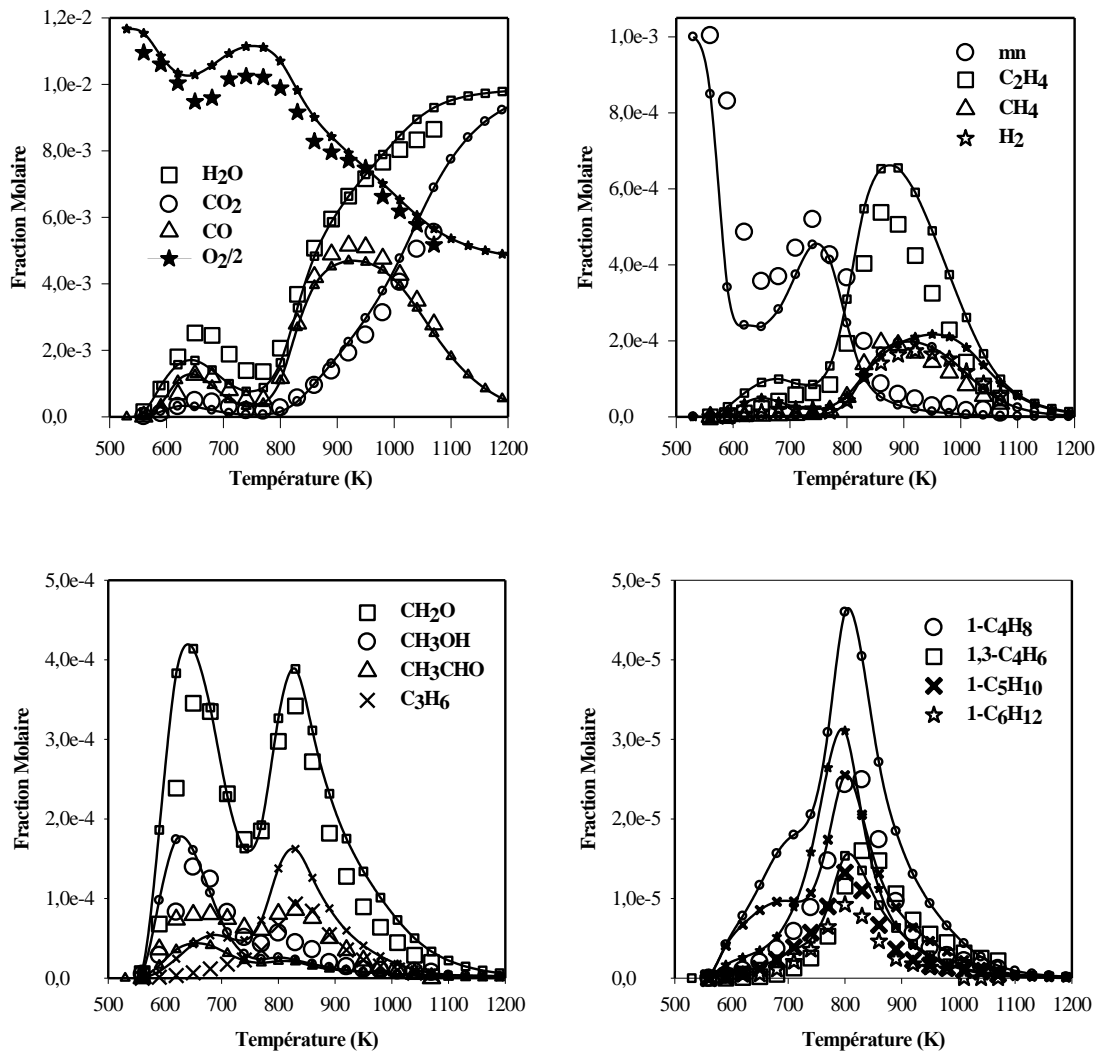


Figure V-38 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du nonanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MN, 23330 ppm de O₂, $\phi=0,6$, $\tau=0,7$ s

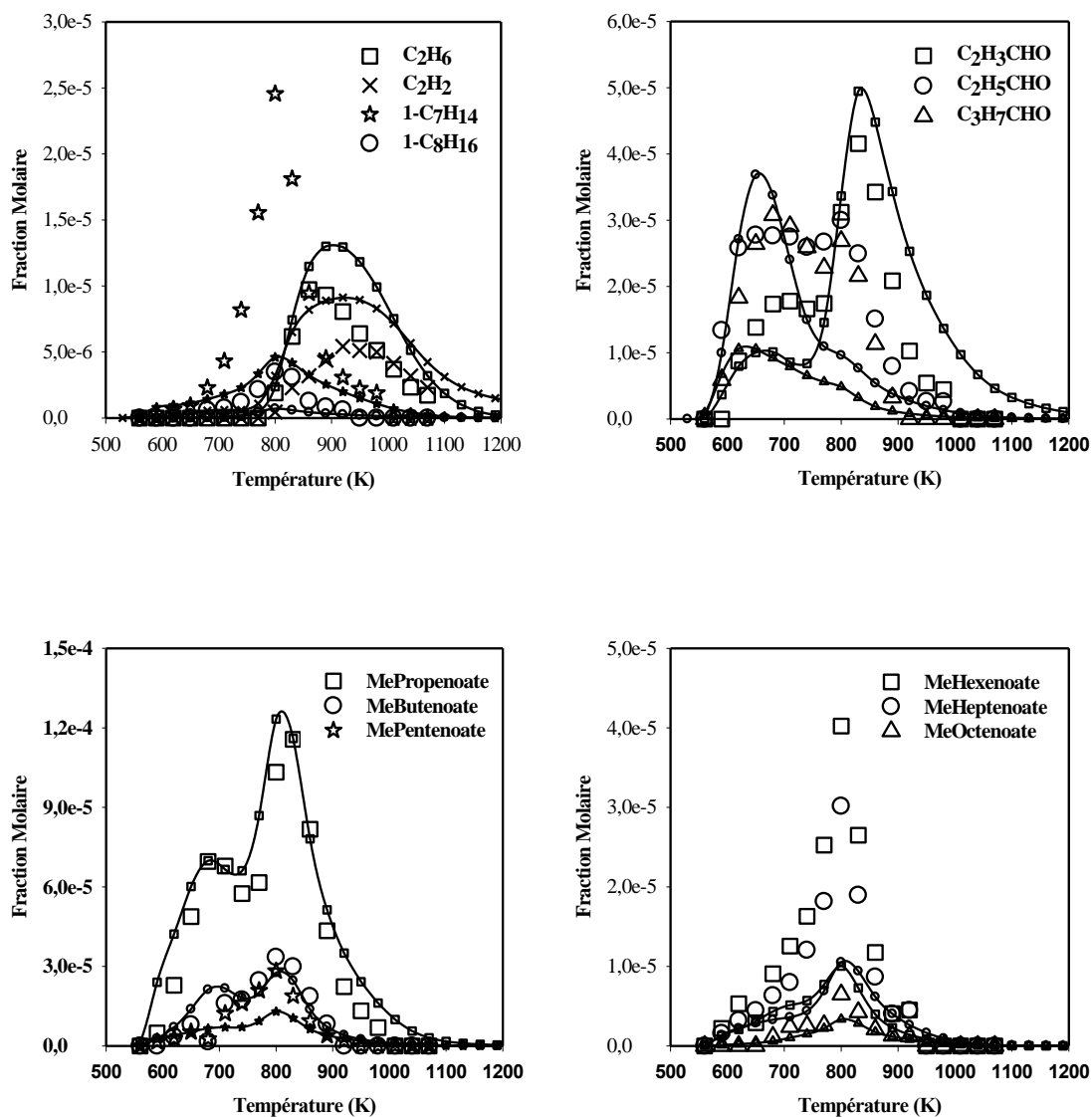


Figure V-38 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du nonanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MN, 23330 ppm de O_2 , $\phi=0,6$, $\tau=0,7$ s

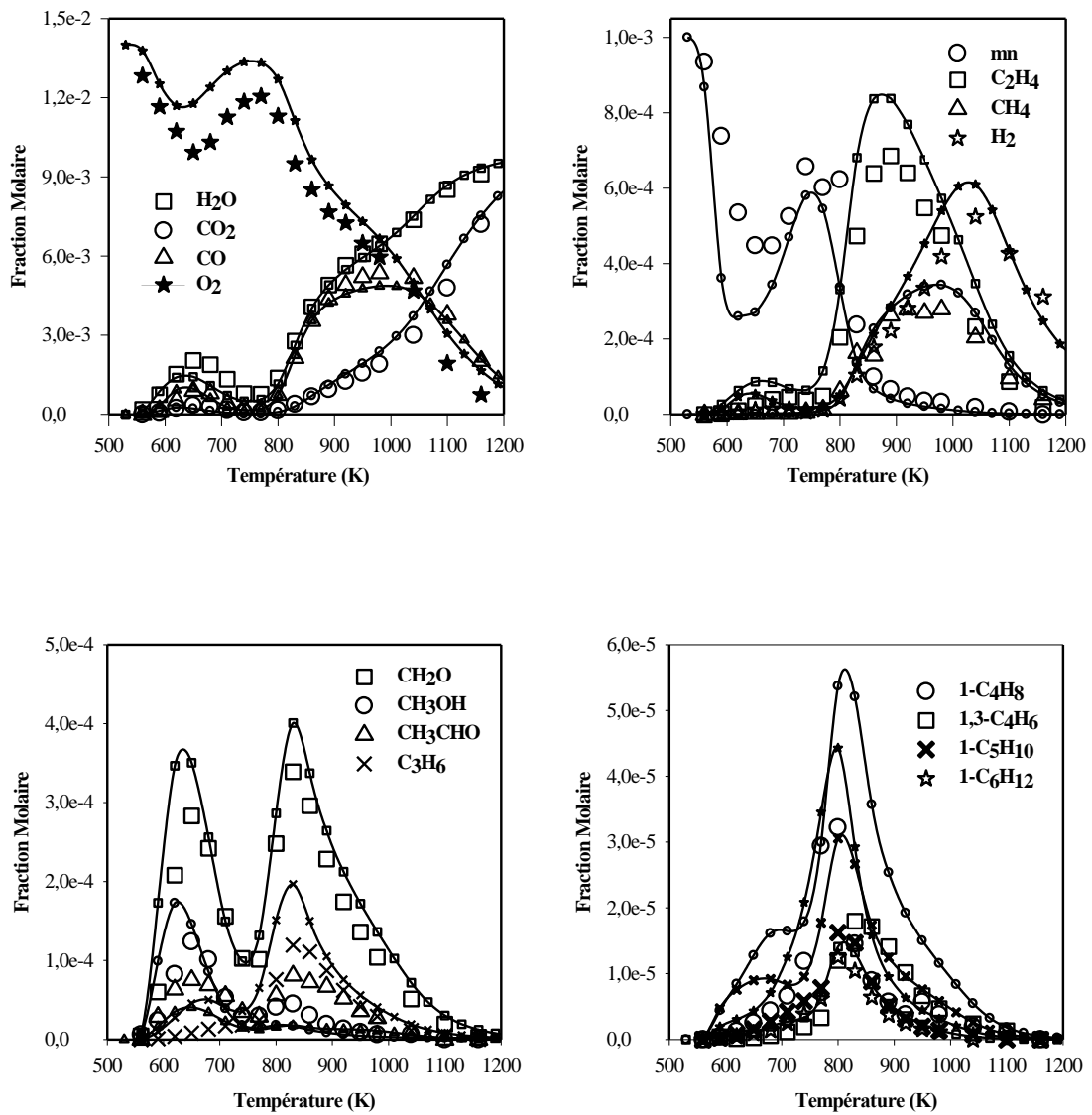


Figure V-39 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du nonanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MN, 14000 ppm de O_2 , $\varphi=1$, $\tau=0,7$ s

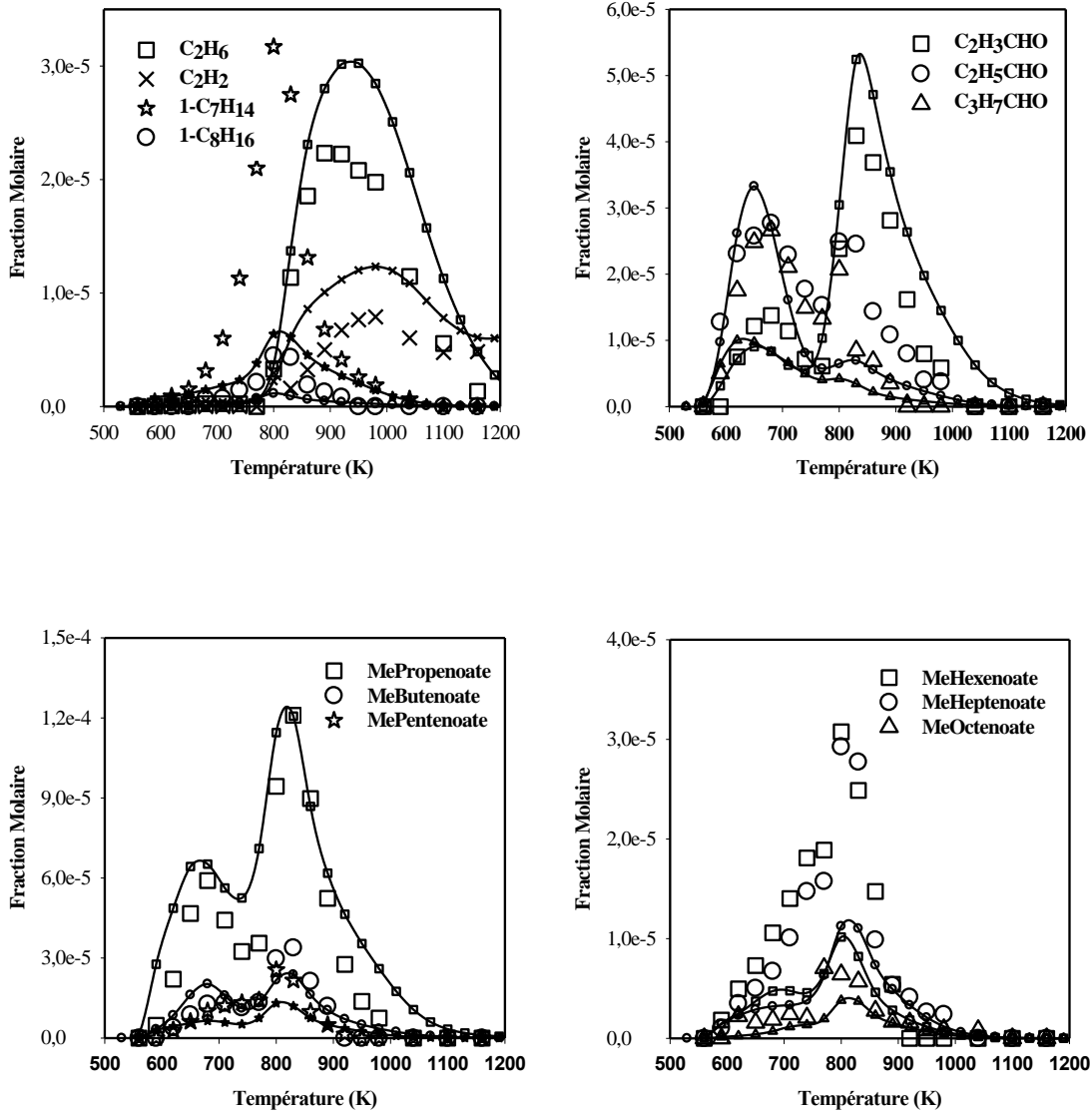


Figure V-39 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du nonanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MN, 14000 ppm de O_2 , $\varphi=1$, $\tau=0,7$ s

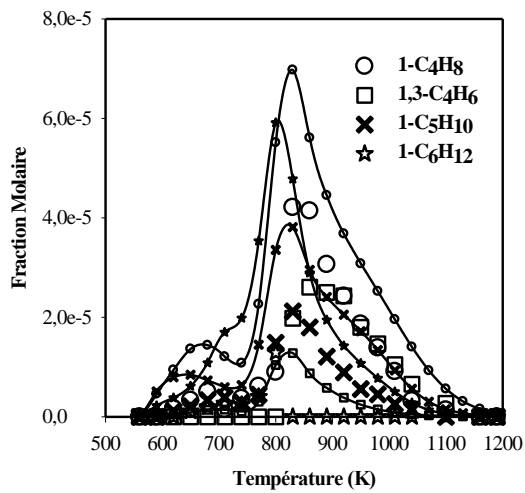
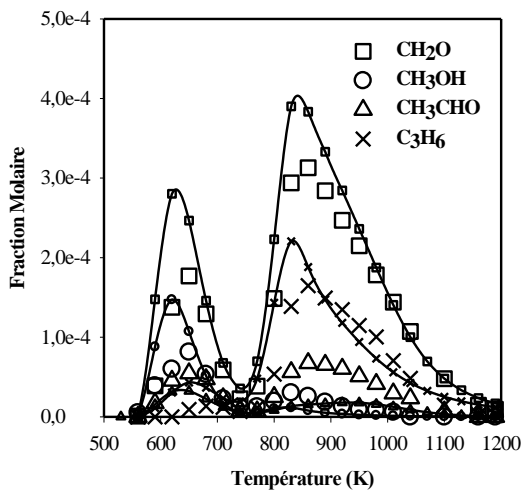
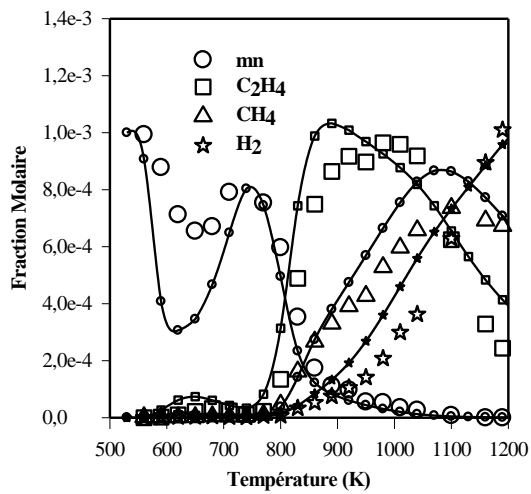
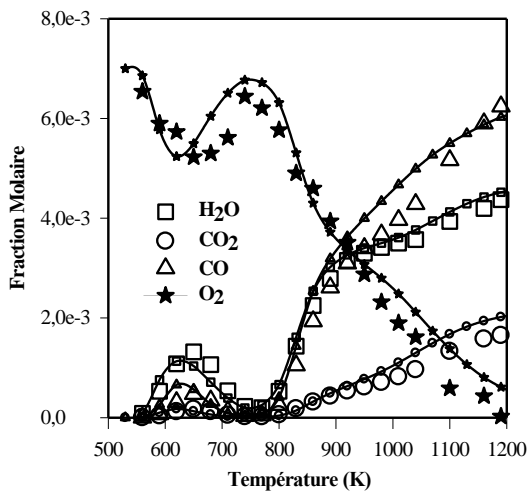


Figure V-38 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du nonanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MN, 23330 ppm de O₂, $\phi=0,6$, $\tau=0,7$ s

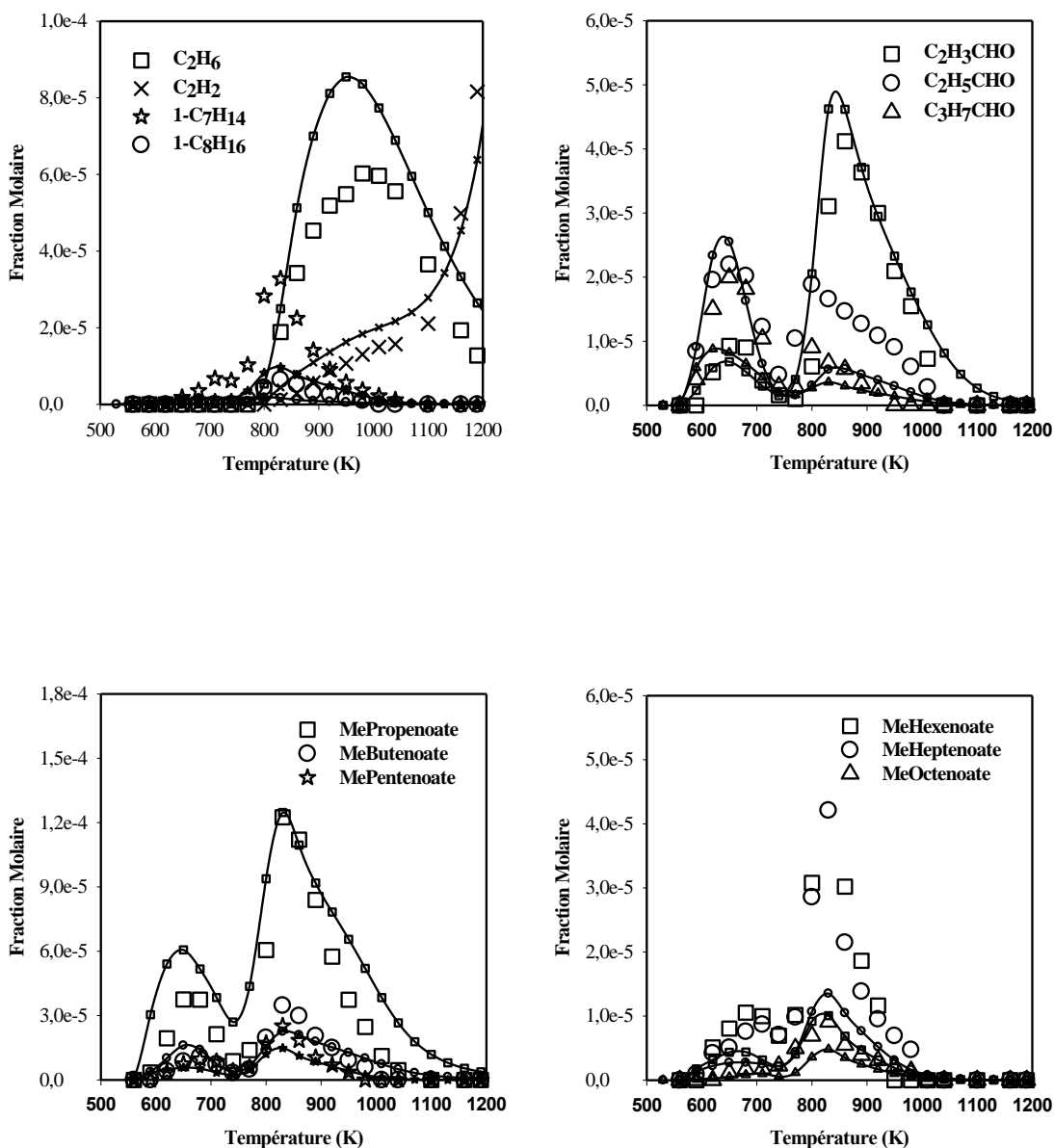


Figure V-40 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du nonanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MN, 7000 ppm de O₂, φ=2, τ=0,7 s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Les figures V-41 et V-42 présentent des schémas illustrant les voies majoritaires de consommation du nonanoate de méthyle déduites des analyses de vitesse effectuées respectivement à 650 et 950 K.

A 650 K le nonanoate de méthyle et les espèces dérivées réagissent selon le schéma réactionnel simplifié représenté sur la figure V-41. A cette température, la principale voie de réaction pour le nonanoate de méthyle passe par la formation des différents radicaux via des réactions de métathèses avec le radical OH. Ces radicaux vont alors majoritairement (80%) fixer l'oxygène pour former des radicaux peroxy-alkyles RO₂. Les réactions d'isomérisation et d'oxydation représentent les autres

possibilités réactionnelles de ces radicaux, mais sont des voies minoritaires.

Les radicaux peroxyalkyles RO_2 réagissent ensuite majoritairement par des réactions d'isomérisation pour former des radicaux hydroperoxyalkyles QO_2H . Ces nouveaux radicaux se décomposent pour former essentiellement des éthers cycliques et des radicaux OH.

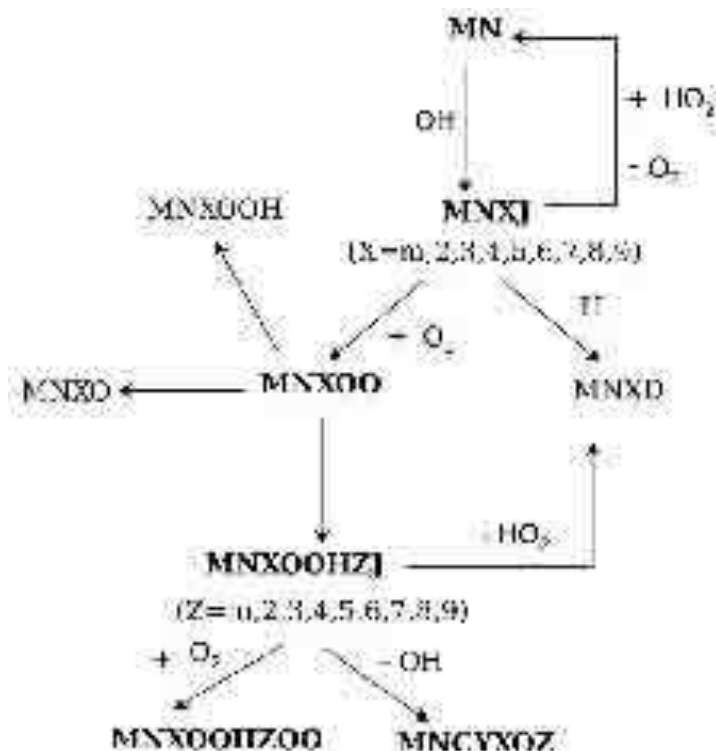


Figure V-41 : Voies de dégradations principales du nonanoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange nonanoate de méthyle/oxygène/azote ($P=10$ atm, $\varphi=1$) en réacteur auto-agité à $T=650$ K

Sur la figure V-42, est présenté le schéma de dégradation du nonanoate de méthyle à 950 K. Dans ces conditions, le nonanoate de méthyle réagit toujours par métathèse avec les radicaux OH et CH_3O pour former les radicaux, en particulier le radical MN_2J .

Ces radicaux réagissent ensuite soit par des réactions d'isomérisation permettant la redistribution des isomères, soit par des réactions de rupture de liaison C-C pour former des alcènes ou esters insaturés et d'autres radicaux.

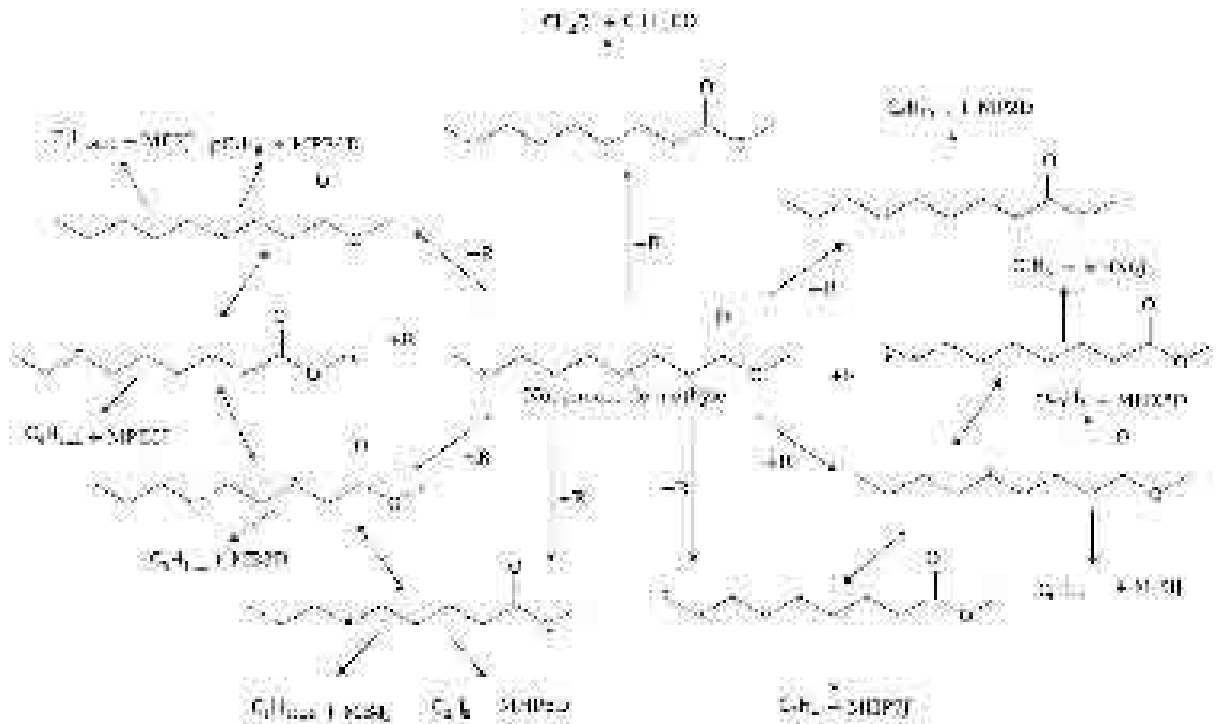


Figure V-42 : Voies de dégradations principales du nonanoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange nonanoate de méthyle/oxygène/azote (P=10 atm, $\phi=1$) en réacteur auto-agité à T=950 K

➤ Analyse de sensibilité

Grâce au modèle proposé, nous avons réalisé une analyse de sensibilité à la stœchiométrie et haute pression. Nous avons ainsi déterminé les réactions auxquelles le profil du nonanoate de méthyle est le plus sensible. Les résultats de cette analyse sont présentés sur les figures V-43 et V-44. Un coefficient positif ou négatif est attribué à chaque réaction selon son impact, traduisant respectivement un effet promoteur ou inhibiteur de la réaction sur la consommation du nonanoate de méthyle.

Les réactions les plus influentes à T=650 K et à $\phi=1$ (cf. figure V-43) sont les réactions de métathèse du nonanoate de méthyle avec le radical OH et plus particulièrement celles arrachant un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone '2', formant le radical MN2J. La réaction $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, présentant un coefficient de sensibilité positif, puisqu'elle consomme les radicaux OH. Cette réaction a donc un effet inhibiteur sur la consommation de l'ester.

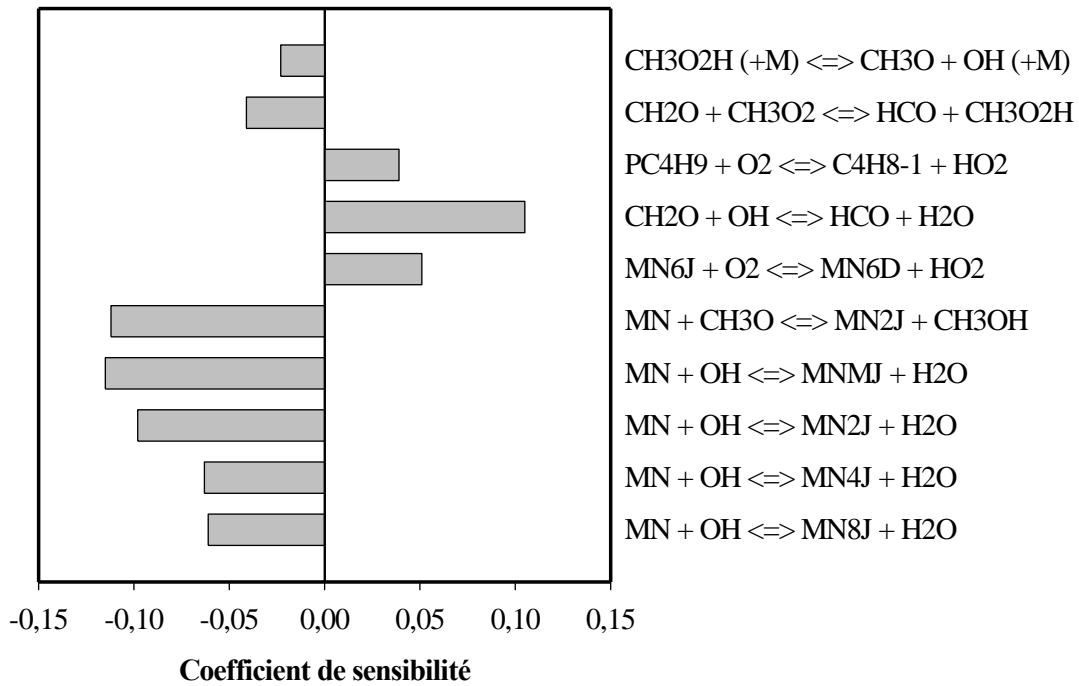


Figure V-43 : Coefficient de sensibilité pour le nonanoate de méthyle lors de l'oxydation du nonanoate de méthyle en réacteur auto-agité à $T=650\text{ K}$, à 10 atm et $\varphi=1$

Sur la figure V-44, sont présentées les réactions les plus influentes pour l'oxydation du nonanoate de méthyle à $T=920\text{ K}$. A cette température, les réactions les plus influentes sont toujours les réactions de métathèse du nonanoate de méthyle avec les radicaux OH (majoritairement) et H, particulièrement celles arrachant un atome d'hydrogène situé sur le carbone '2'. Outre les réactions de métathèse avec les radicaux OH et H, la consommation du nonanoate de méthyle est également sensible aux réactions de la base $\text{C}_0\text{-C}_2$. En effet, les réactions $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ et $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$ ont un effet promoteur fortement marqué. Parallèlement, la réaction $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, en consommant des radicaux OH, ralentit la consommation du nonanoate de méthyle.

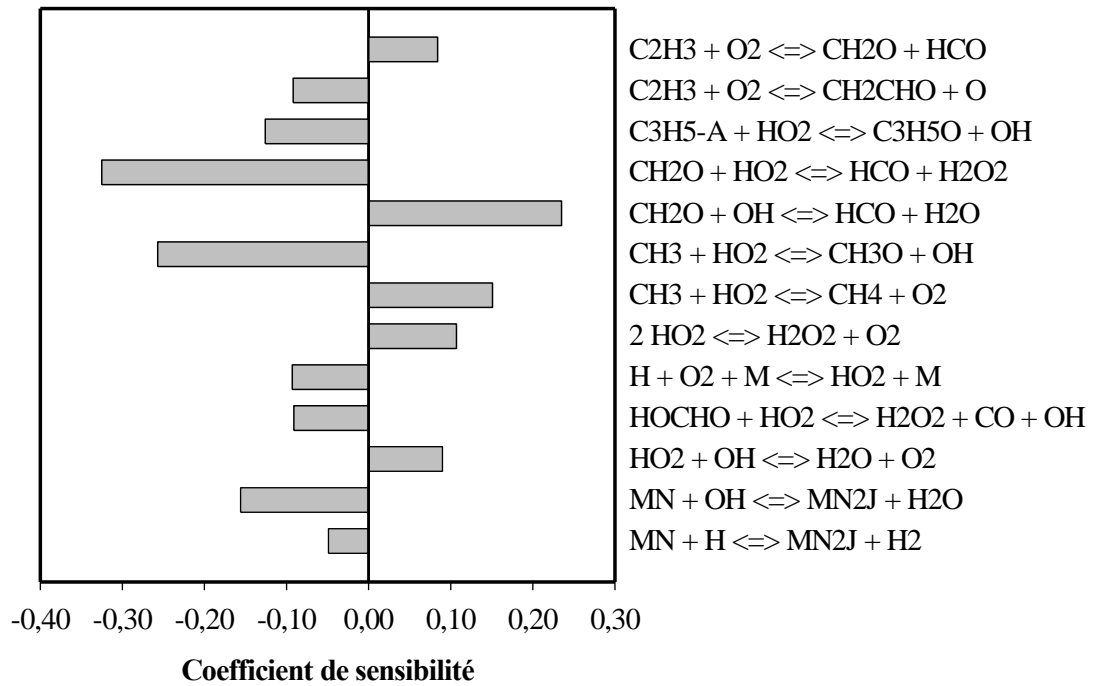


Figure V-44 : Coefficient de sensibilité pour le nonanoate de méthyle lors de l'oxydation du nonanoate de méthyle en réacteur auto-agité à T=920 K, à 10 atm et φ=1

1.8. Oxydation du décanoate de méthyle

a) Conditions expérimentales

Dans le tableau V-11, sont regroupées les conditions opératoires de l'étude du décanoate de méthyle en réacteur auto-agité.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X_{MD} initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$31,00 \cdot 10^{-3}$	$9,680 \cdot 10^{-1}$	0,5	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$15,50 \cdot 10^{-3}$	$9,835 \cdot 10^{-1}$	1	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,75 \cdot 10^{-3}$	$9,913 \cdot 10^{-1}$	2	560-1160

Tableau V-8 : Oxydation du décanoate de méthyle en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Sur les figures V-45 à V-47, sont représentés les résultats expérimentaux (grands symboles), obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux. On peut observer que les produits formés majoritairement sont : le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le méthanol, le méthane, l'éthylène, le propène et l'hydrogène. D'autres espèces ont également été détectées mais en faibles quantités. Parmi ces espèces, on peut citer les 1-oléfines (1-C₄H₈, 1-C₅H₁₀, 1-C₆H₁₂, 1-C₇H₁₄, etc.), les aldéhydes (prop-2-éanal, propanal, butanal, etc.), les esters insaturés (prop-2-énoate de méthyle, qui est le plus abondant, but-3-énoate de méthyle, pent-4-énoate de méthyle, hex-5-énoate de méthyle, etc.).

c) Confrontation modèle-expérience

Les figures V-45 à V-47 présentent les comparaisons simulations (lignes et petits symboles)-expériences (grands symboles) pour les trois richesses étudiées (0,6, 1 et 2) des espèces formées lors de l'oxydation du décanoate de méthyle. D'une manière générale, le modèle reproduit bien les tendances expérimentales.

En milieu pauvre ($\phi=0,6$), le modèle reproduit assez bien le profil du carburant. Les quantités de CO, CO₂, H₂O, O₂, CH₄ et H₂ sont également bien reproduites. Les profils de l'éthylène et du propène sont bien reproduits à basse et moyenne température mais surestimés au-delà de 900 K. Le modèle surestime également les concentrations du but-1-ène (presque d'un facteur 2), du pent-1-ène et du hex-1-ène et les esters méthyliques inférieurs à l'exception du prop-2-énoate de méthyle. Le modèle reproduit assez bien les quantités de formaldéhyde sur l'ensemble du domaine de température mais sous-estime les quantités d'acétaldéhyde.

A la stœchiométrie, le modèle est plus réactif à basse température entre 600 et 700 K, mais reproduit correctement au-delà de 700 K le profil du décanoate de méthyle. Les profils de CO, CO₂, O₂, H₂O, H₂ et CH₄ sont toujours bien reproduits par le modèle. L'allure du profil de concentration de l'éthylène est bien reproduite mais la quantité maximale est légèrement surestimée.

En milieu riche, le modèle prévoit toujours une consommation du décanoate de méthyle trop importante à basse température tandis qu'on observe un bon accord modèle-expériences à haute température.

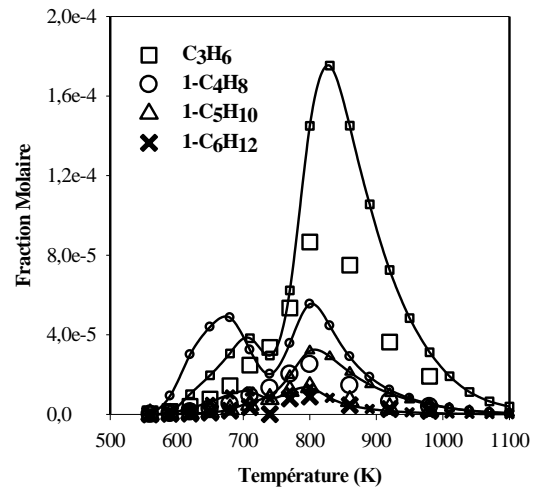
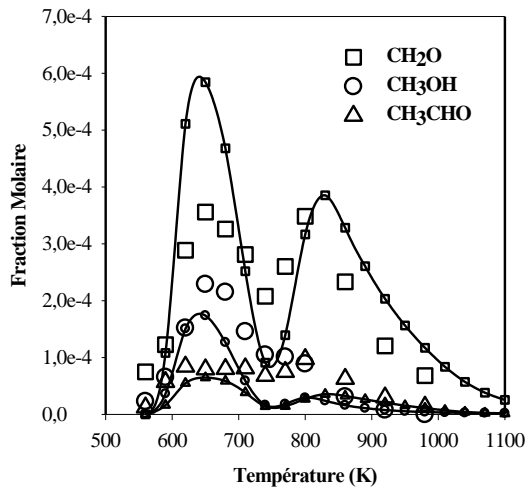
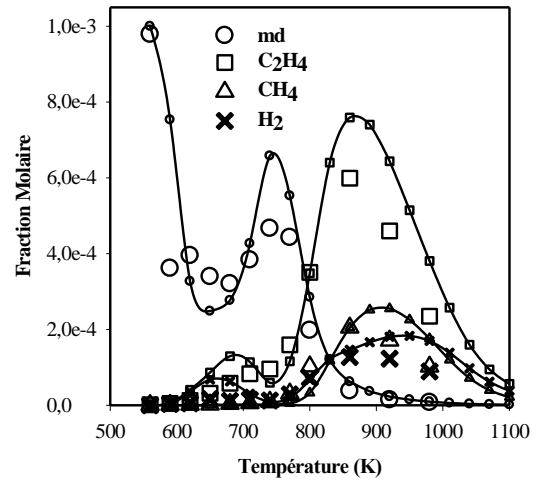
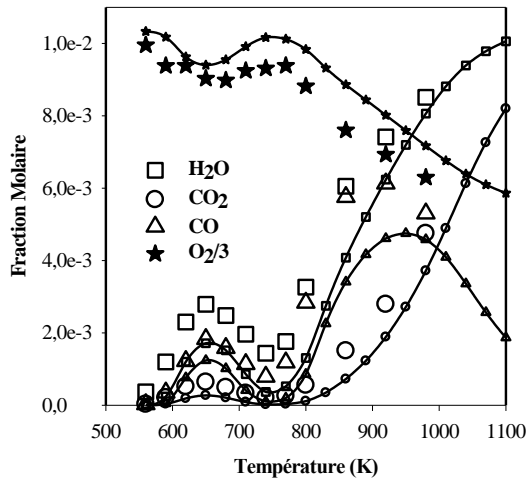


Figure V-45 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du décanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MD, 31000 ppm de O₂, φ=0,5, τ=0,7 s

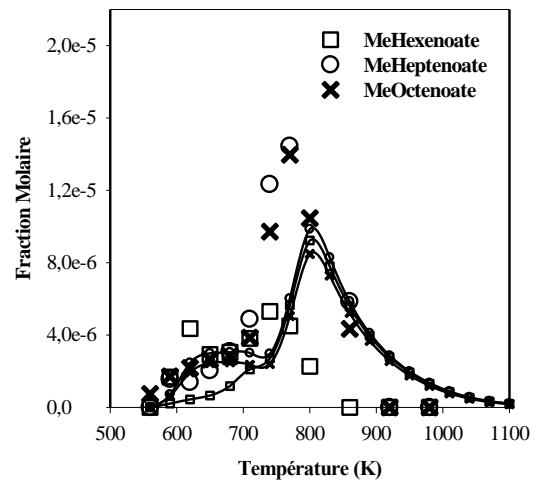
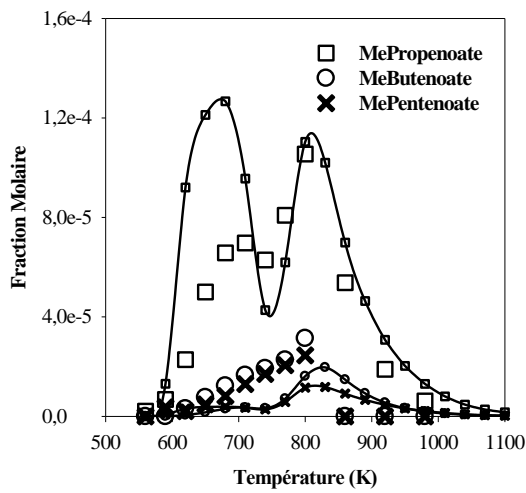
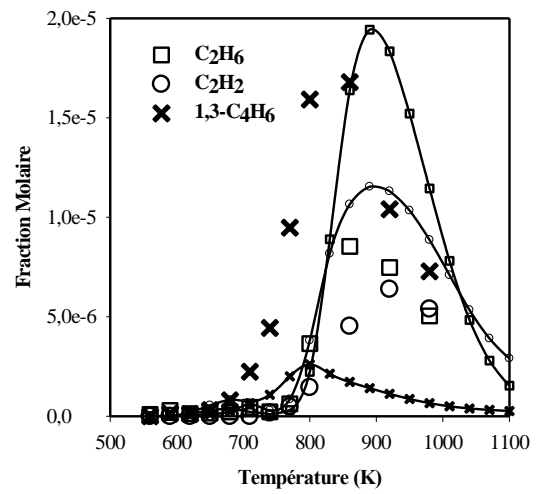
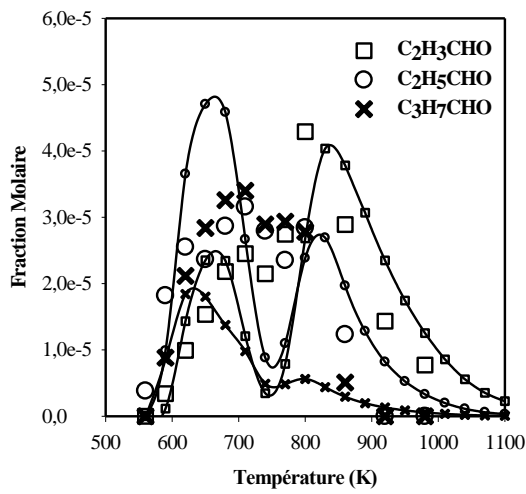


Figure V-45 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du décanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MD, 31000 ppm de O₂, φ=0,5, τ=0,7 s

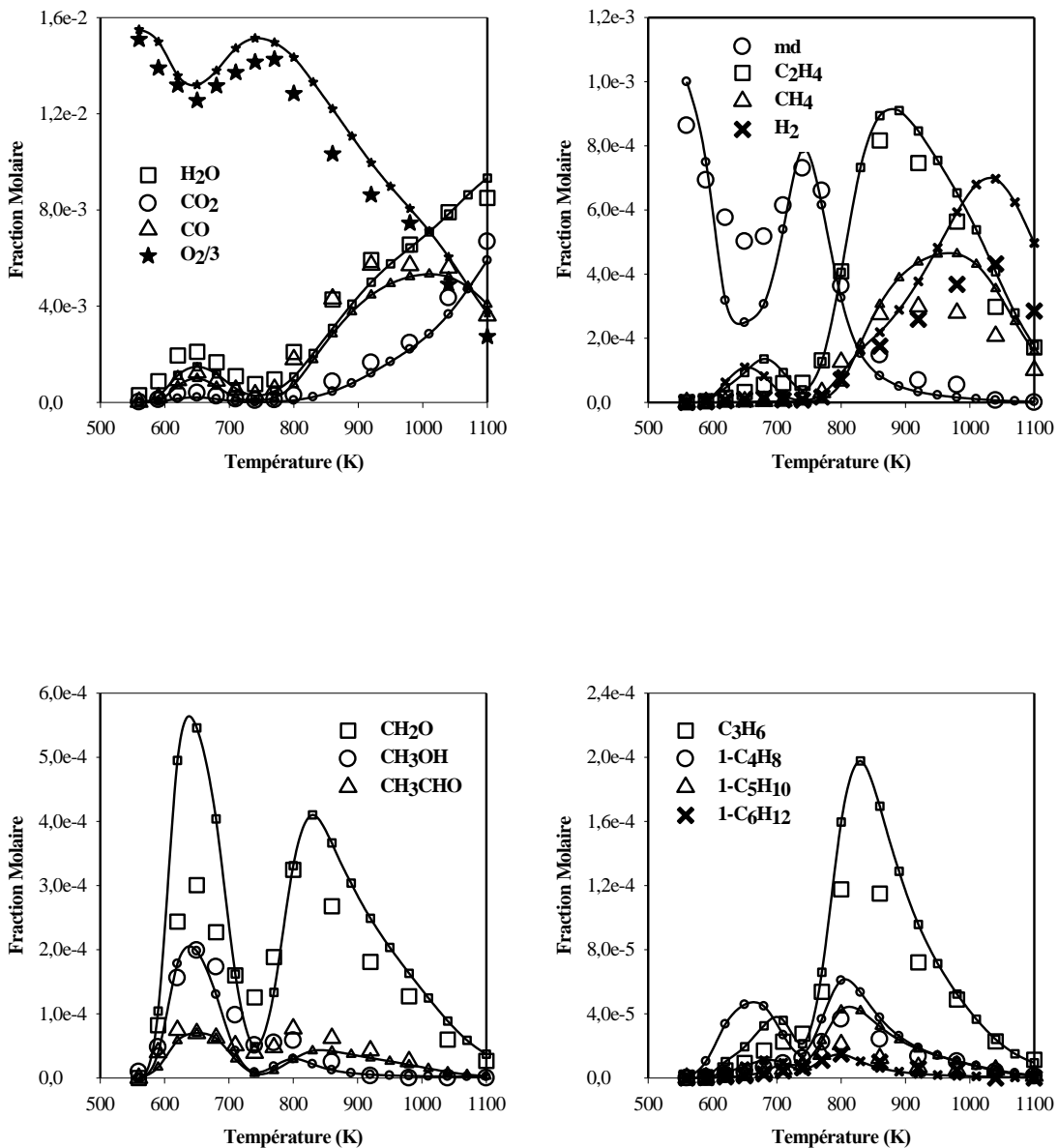


Figure V-46 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du décanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MD, 15500 ppm de O₂, $\phi=1$, $\tau=0,7$ s

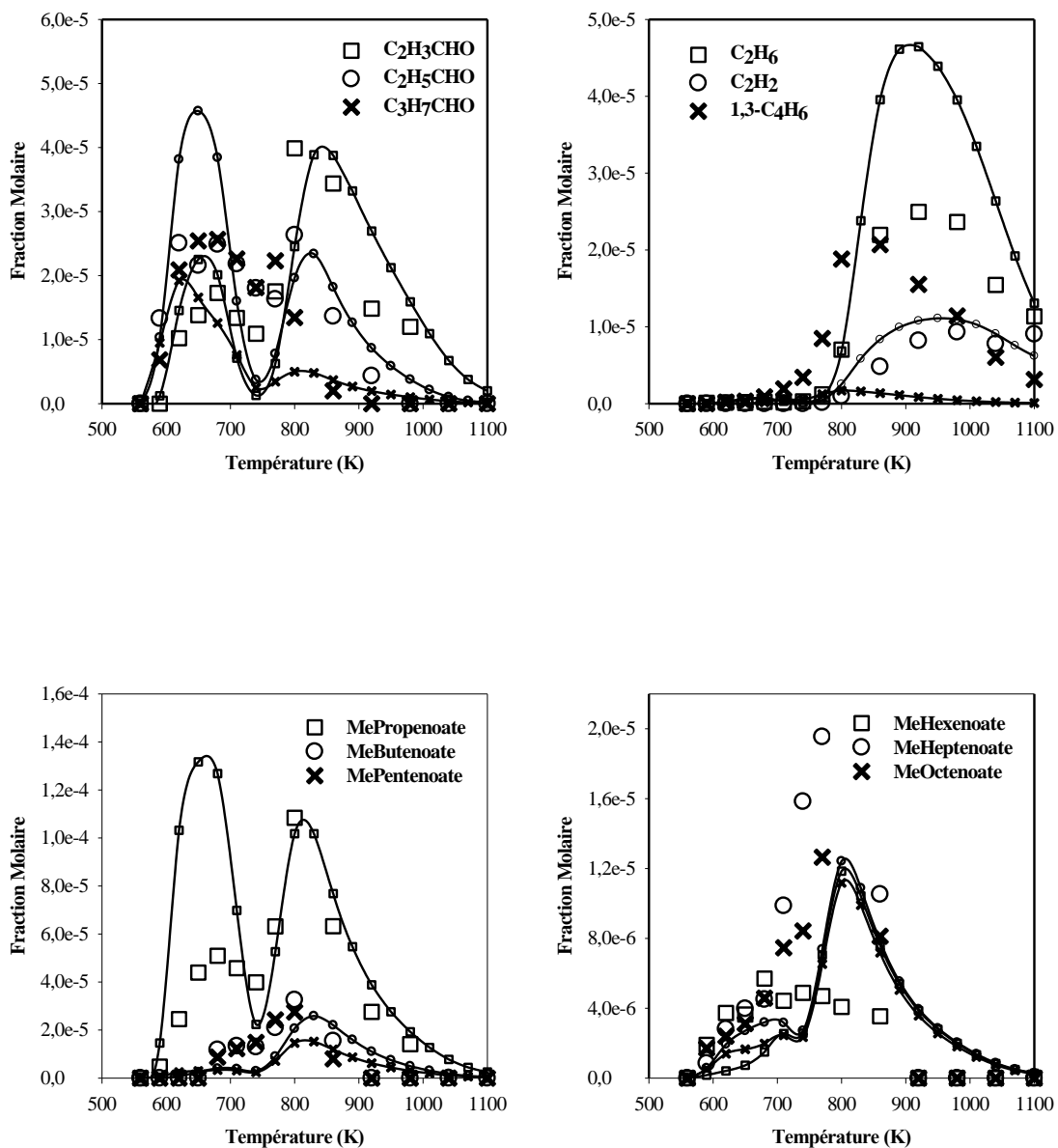


Figure V-46 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du décanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MD, 15500 ppm de O_2 , $\varphi=1$, $\tau=0,7$ s

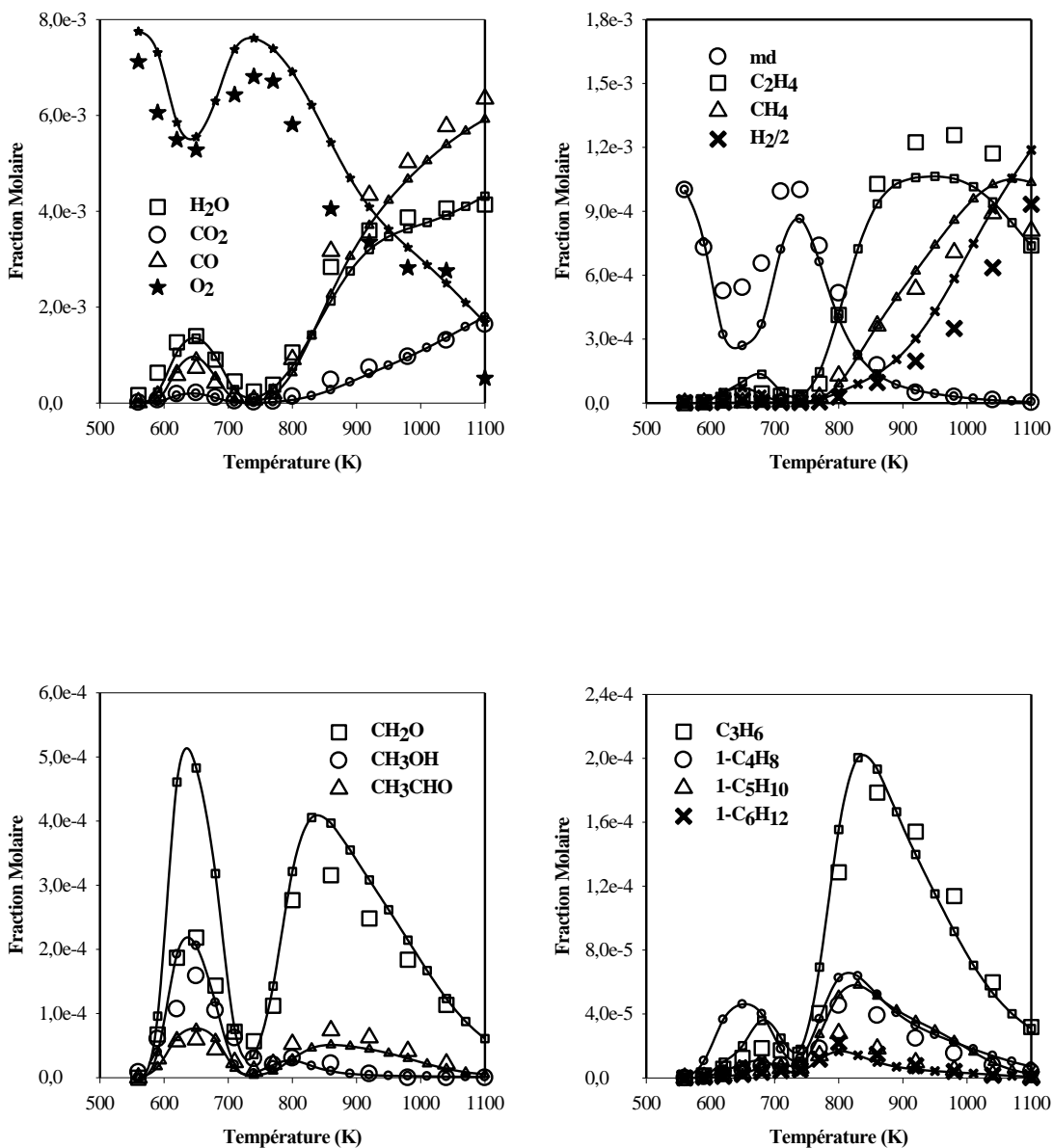


Figure V-47 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du décanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MD, 7750 ppm de O₂, $\phi=2$, $\tau=0,7$ s

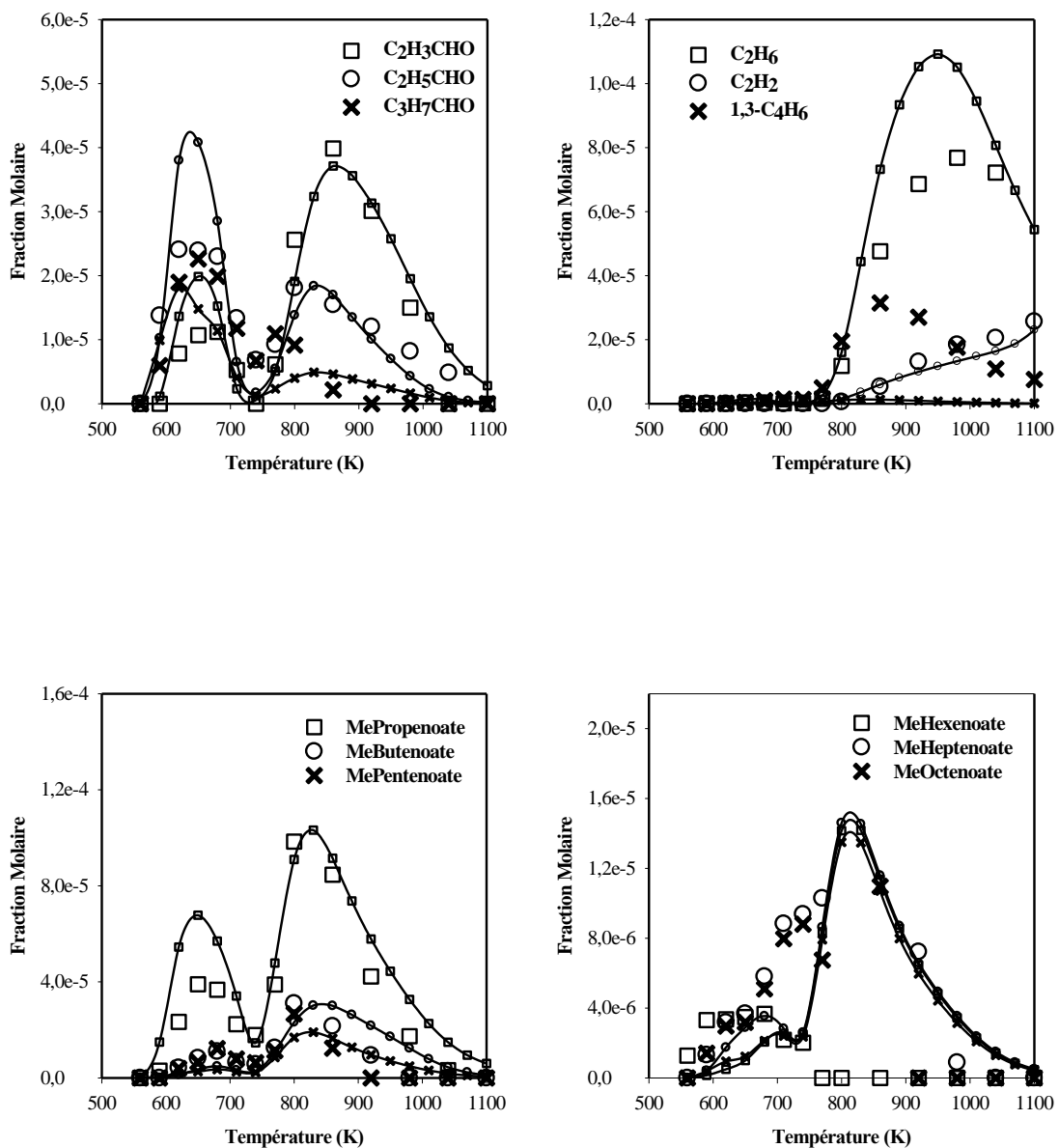


Figure V-47 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du décanoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de MD, 7750 ppm de O_2 , $\phi=2$, $\tau=0,7$ s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Nous avons effectué une analyse de vitesse à la stoechiométrie ($\phi=1$) et à haute pression (10 atm) afin de déterminer les chemins réactionnels majoritaires lors de l'oxydation du décanoate de méthyle.

A 650 K (cf. figure V-48), le décanoate de méthyle est majoritairement consommé par métathèse avec les radicaux hydroxyle et méthoxyle. C'est la voie principale de consommation de l'ester, elle compte pour plus de 75% de la dégradation. En raison de la facilité de la métathèse sur le carbone '2' comparativement aux autres atomes de carbone, MD2J est le radical majoritairement formé (34,2% de la consommation de l'ester). Les radicaux vont ensuite, soit fixer l'oxygène pour former des radicaux peroxy-alkyles, soit subir des réactions d'isomérisation permettant la redistribution des isomères. Les réactions d'oxydation représentent une autre voie de consommation de ces radicaux primaires d'ester méthylique, mais elles restent des voies minoritaires (<5%).

Les radicaux alkyl-esterperoxy RO_2 vont ensuite soit arracher un atome d'hydrogène au radical HO_2 pour former RO_2H , soit réagir par des réactions d'isomérisation pour former des radicaux QO_2H .

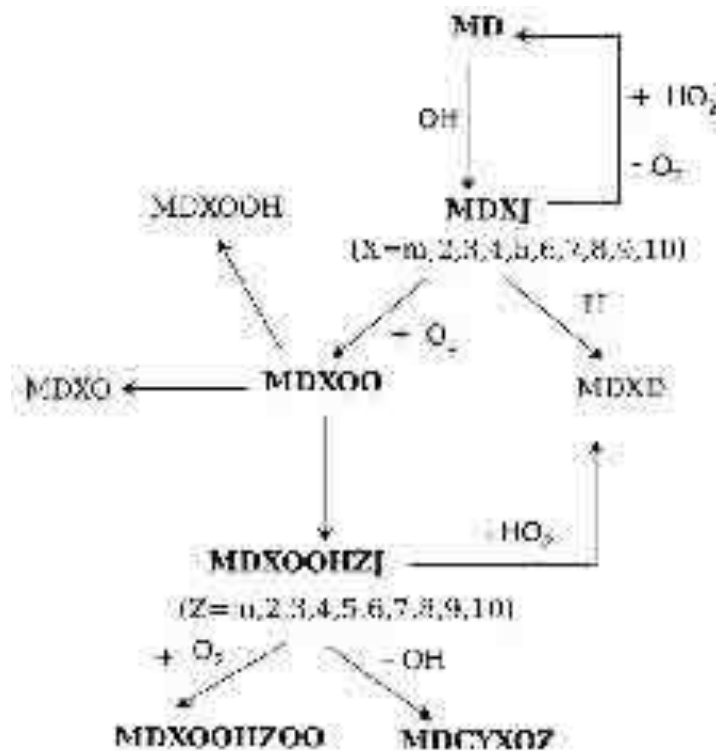


Figure V-48 : Voies de dégradations principales du décanoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange décanoate de méthyle/oxygène/azote ($P=10$ atm, $\phi=1$) en réacteur auto-agité à $T=650$ K

La figure V-49 présente une analyse de vitesse à 950 K pour l'oxydation du décanoate de méthyle. A cette température, le décanoate de méthyle réagit principalement par métathèse avec les radicaux OH et H pour former les différents radicaux MDXJ.

Ces radicaux MDXJ peuvent ensuite réagir selon 3 voies différentes. Ils peuvent d'abord s'isomériser, donnant un autre radical alkyl-ester (redistribution des isomères). L'importance de

cette voie est variable, mais peu représentée jusqu'à 4/5 de la consommation du radical (cas du MD6J). La deuxième voie est celle de la décomposition par rupture de liaison C-C formant un ester insaturé inférieur et un radical 1-alkyl et la rupture de liaison C-O, donnant le formaldéhyde et un autre radical. L'importance de cette voie de décomposition est également variable. Enfin, la troisième voie est celle aboutissant à la formation des décénoates, qui a lieu exclusivement par une réaction d'oxydation. Cependant, une faible proportion des radicaux alkyl-esters réagit par cette voie.

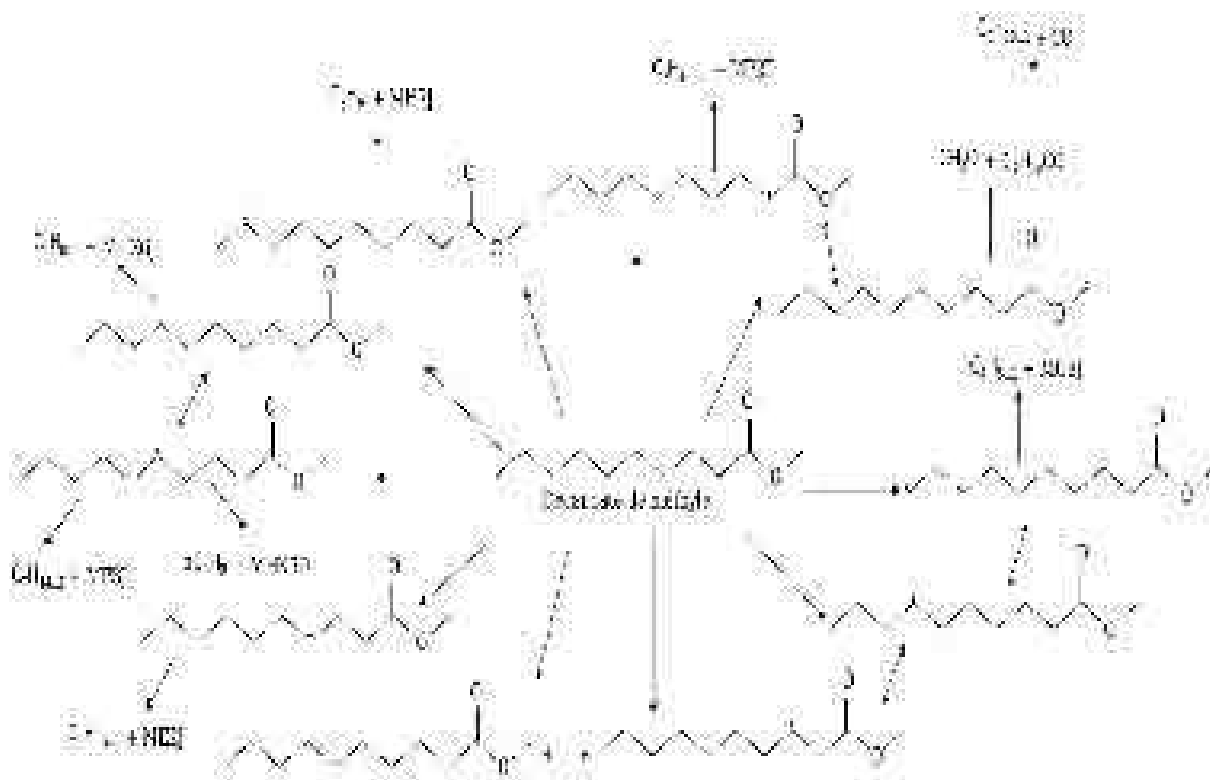


Figure V-49 : Voies de dégradations principales du décénoate de méthyle lors de l'oxydation d'un mélange décénoate de méthyle/oxygène/azote ($P=10$ atm, $\phi=1$) en réacteur auto-agité à $T=950$ K

➤ Analyse de sensibilité

Afin de mettre en évidence l'influence des réactions proposées, nous avons réalisé une analyse de sensibilité sur le décénoate de méthyle, dans le cas d'un mélange stoechiométrique ($\phi=1,0$). Il est important de rappeler qu'un coefficient positif (ou négatif) attribué à chaque réaction traduit la sensibilisation de la formation (ou de la consommation) de l'espèce par augmentation de la constante de vitesse associée.

La figure V-49 représente cette analyse de sensibilité à une température de 650 K réalisée grâce

à notre modèle. Les réactions les plus sensibles sont les réactions de métathèse de l'ester avec le radical OH et CH₃O. Ces réactions de métathèse favorisent la consommation du décanoate de méthyle. Parmi les réactions inhibitrices (réactions qui présentent un coefficient de sensibilité positif), on remarque que l'effet de la réaction CH₂O + OH ⇌ HCO + H₂O est fortement marqué. Elle ralentit la consommation du décanoate de méthyle en consommant une proportion importante de radicaux OH très réactifs.

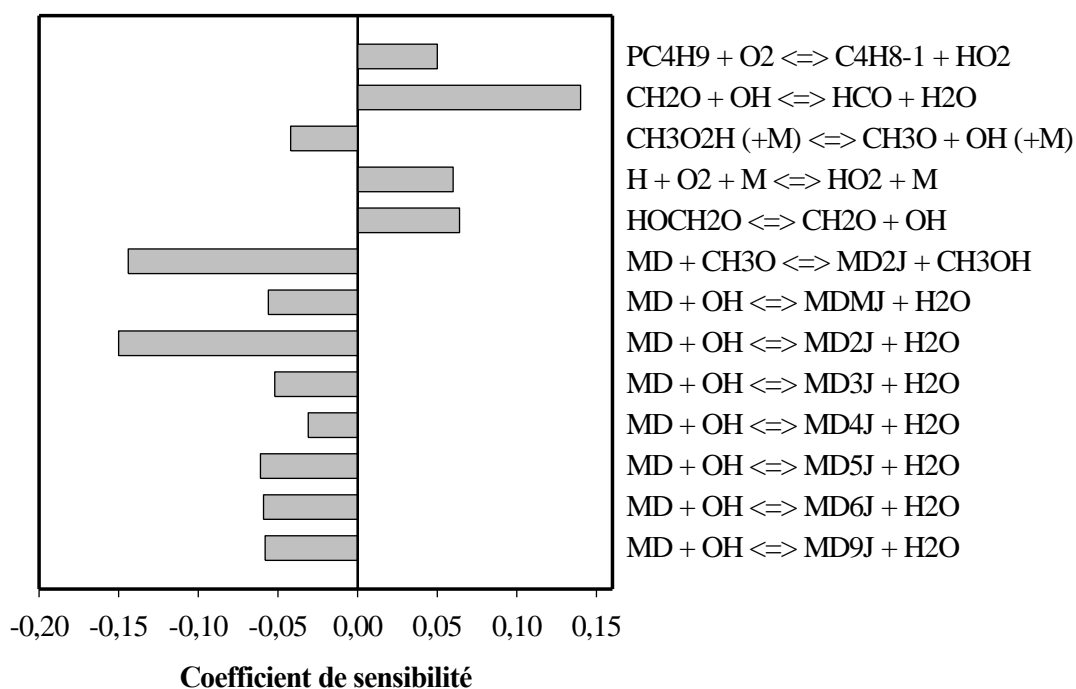


Figure V-50 : Coefficient de sensibilité pour le décanoate de méthyle lors de l'oxydation du décanoate de méthyle en réacteur auto-agité à T=650 K, à 10 atm et φ=1

La figure V-51 présente une analyse de sensibilité toujours à une richesse de 1, mais à température de 950 K pour l'oxydation du décanoate de méthyle. A cette température, on remarque que les réactions les plus influentes sont plus nombreuses qu'à T=650 K. Les réactions les plus sensibles restent les réactions de métathèse avec le radical OH. Par ailleurs, les réactions de la base C₀-C₂ sont très influentes, en particulier les réactions 2 HO₂ ⇌ H₂O₂ + O₂, CH₃ + HO₂ ⇌ CH₄ + O₂, CH₂O + OH ⇌ HCO + H₂O qui ont un effet inhibiteur sur la consommation du décanoate de méthyle. La réaction CH₂O + HO₂ ⇌ HCO + H₂O₂ présente un coefficient de sensibilité négatif.

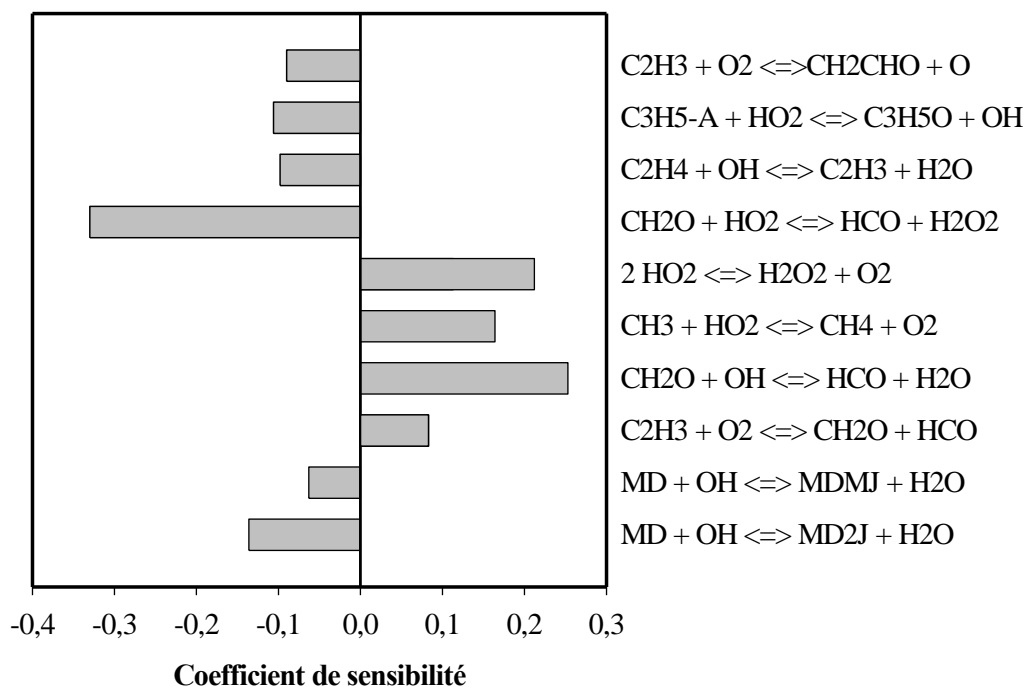


Figure V-51 : Coefficient de sensibilité pour le décanoate de méthyle lors de l'oxydation du décanoate de méthyle en réacteur auto-agité à $T=950\text{ K}$, à 10 atm et $\phi=1$

Conclusion sur l'oxydation des esters à chaîne alkyle saturée

Dans cette première partie de ce chapitre, nous avons présenté des résultats sur l'oxydation des esters saturés à chaîne alkyle courte et longue dans un large domaine de température ($560\text{-}1250\text{ K}$), de richesse ($0,3\text{-}2$) et à haute pression (10 atm). Diverses espèces intermédiaires et finales ont été identifiées et quantifiées. Pour les esters à chaîne alkyle courte, nous n'avons pas observé une réactivité à basse température (ca. $560\text{-}770\text{ K}$), par contre les esters à longue chaîne alkyle présentaient une zone de flamme froide.

Nous avons développé un mécanisme d'oxydation détaillé des esters étudiés et effectué des simulations afin de les comparer à nos résultats expérimentaux. Le modèle reproduit bien nos données expérimentales à haute température ($>770\text{ K}$) ; en revanche dans le domaine de basse température (ca. $560\text{-}770\text{ K}$), des divergences apparaissaient notamment pour le nonanoate et le décanoate de méthyles.

2. Etude expérimentale de l'oxydation d'esters méthyliques insaturés

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié les esters méthyliques à chaîne latérale saturée. A l'issue de cette partie, nous avons décidé d'étudier quelques esters méthyliques comportant une insaturation. Nous nous sommes limité à l'étude expérimentale de l'oxydation du hex-3-énoate de méthyle, du oct-2-énoate de méthyle, du non-2-énoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle.

2.1 Oxydation du hex-3-énoate de méthyle.

a) Conditions expérimentales

L'oxydation du hex-3-énoate de méthyle a été étudiée en réacteur auto-agité dans les conditions expérimentales résumées dans le tableau V-9.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X_{MHX3D} initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$15,00 \cdot 10^{-3}$	$9,840 \cdot 10^{-1}$	0,6	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$9,900 \cdot 10^{-1}$	1	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$9,945 \cdot 10^{-1}$	2	560-1160

Tableau V-9 : Oxydation du hex-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Les profils de concentration des principaux composés quantifiés lors de l'oxydation du hex-3-énoate de méthyle (MHX3D) sont représentés sur les figures V-52 à V-54.

Les principales espèces intermédiaires sont comme pour l'oxydation de l'hexanoate de méthyle le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le formaldéhyde, l'éthylène, le méthane et l'hydrogène.

L'acétaldéhyde, le propanal, le prop-2-éanal, le butanal, l'éthane, le propène, l'acétylène, le but-1-ène, le buta-1,3-diène sont également détectés, mais en faible proportion.

Sur les profils du hex-3-énoate de méthyle, on peut remarquer que ce dernier ne réagit pratiquement pas à basse température (<770 K) quelque que soit la richesse. Cette baisse de réactivité par rapport à l'ester saturé correspondant peut s'expliquer par une diminution des processus de ramification issus de la peroxydation des radicaux formés par métathèses sur le carburant.

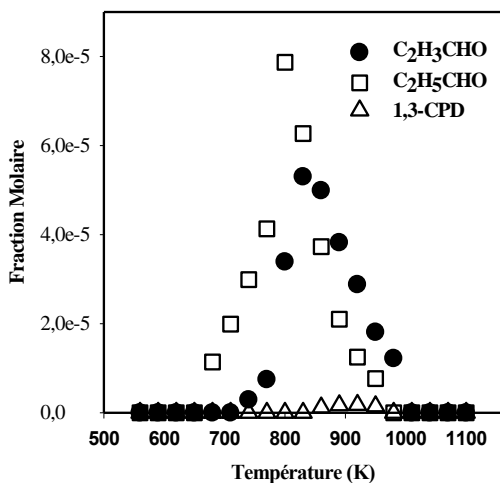
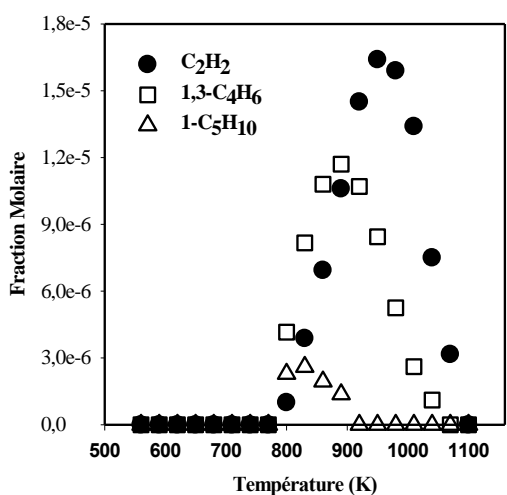
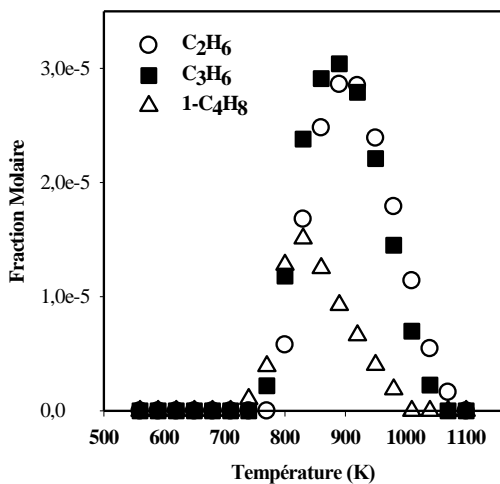
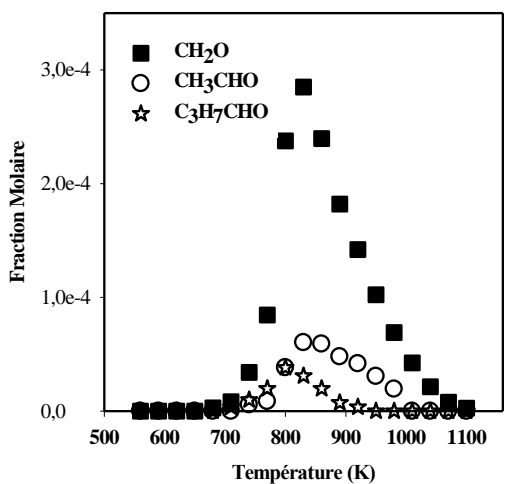
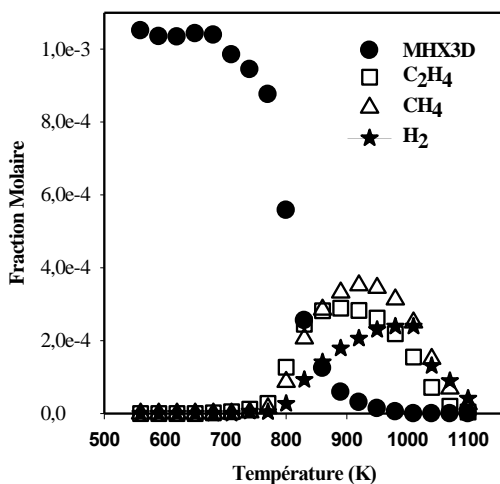
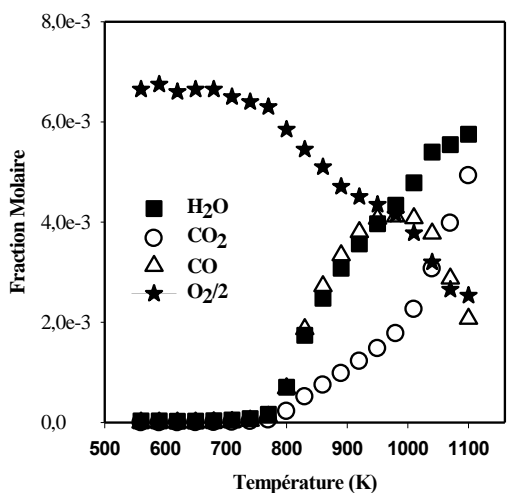


Figure V-52 : Oxydation du hex-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{\text{MHX3D}}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=0,6$; $\tau=0,7s$

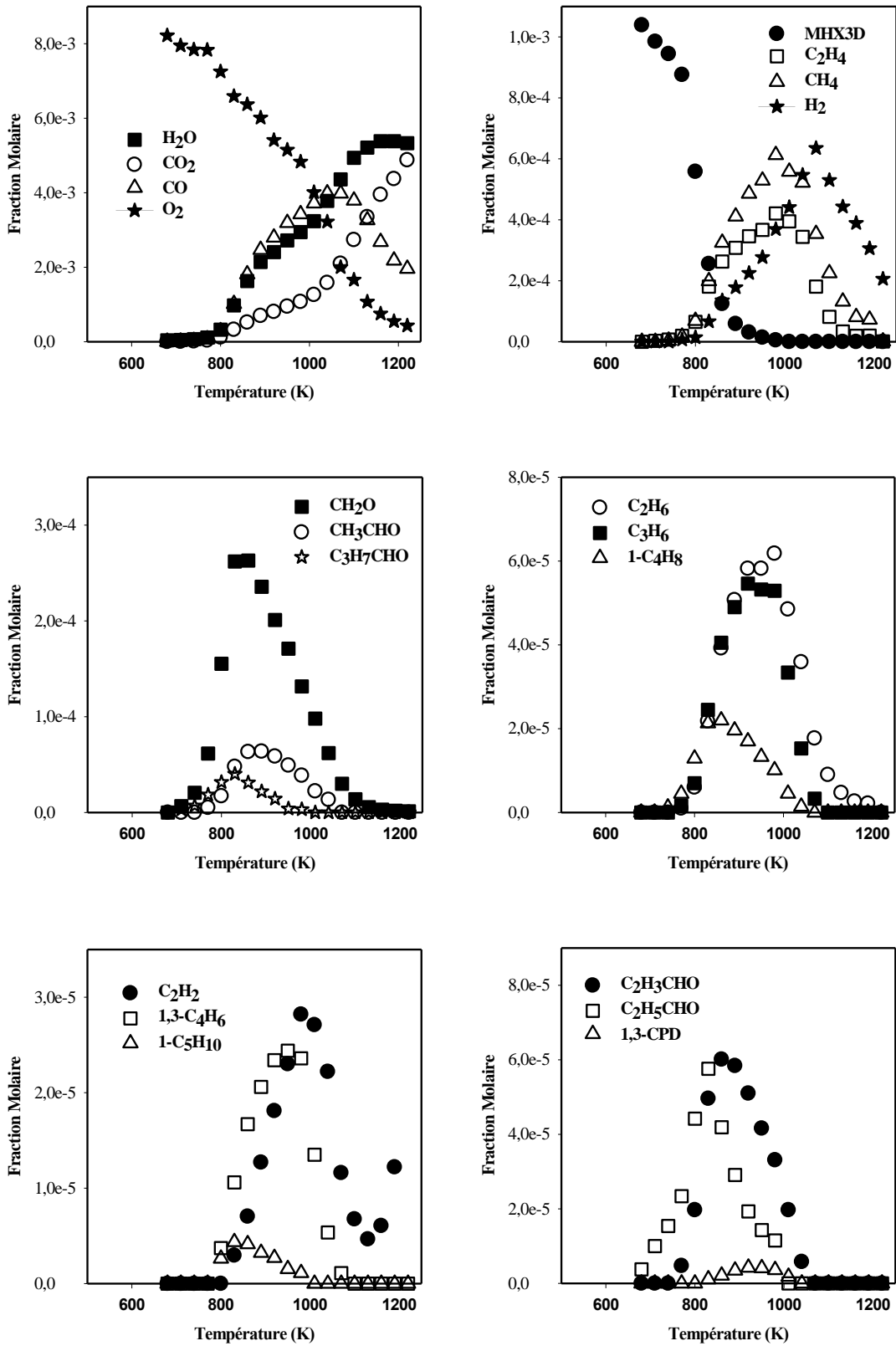


Figure V-53 : Oxydation du hex-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{\text{MHX3D}}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=1$; $\tau=0,7\text{s}$

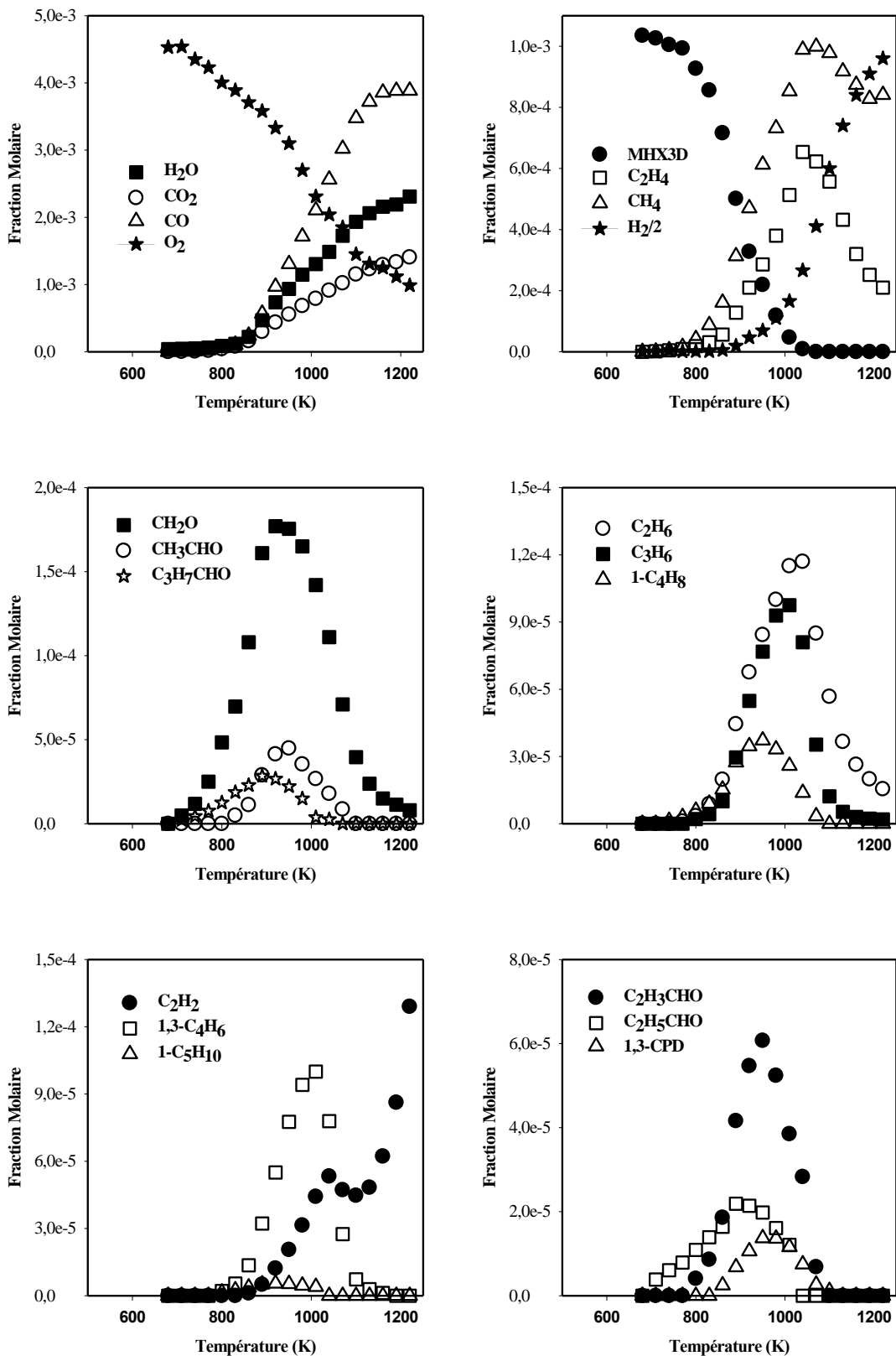


Figure V-54 : Oxydation du hex-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{\text{MHX3D}}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=2$; $\tau=0,7s$

2.3 Oxydation du oct-2-énoate de méthyle

a) Conditions expérimentales

L'oxydation de l'oct-2-énoate de méthyle a été réalisée dans les conditions expérimentales regroupées dans le tableau V-10.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	$X_{\text{MO}_2\text{D}}$ initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$20,00 \cdot 10^{-3}$	$9,790 \cdot 10^{-1}$	0,6	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$12,00 \cdot 10^{-3}$	$9,870 \cdot 10^{-1}$	1	560-1160
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$9,930 \cdot 10^{-1}$	2	560-1160

Tableau V-10 : Oxydation de l'oct-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Les résultats obtenus lors de l'oxydation de l'oct-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité à 10 atm sont représentés sur les figures V-55 à V-57. Les expériences nous ont permis d'obtenir des profils de concentration des réactifs, produits et principales espèces intermédiaires.

Les produits détectés majoritairement sont le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'éthylène, le méthane, l'hydrogène, le formaldéhyde, le méthanol, l'acétaldéhyde et le propène. Ceux en plus faible quantité sont l'acétylène, l'éthane, le but-1-ène, le buta-1,3-diène et le pent-1-ène.

En observant le profil de concentration de l'oct-2-énoate de méthyle, on remarque une faible réactivité entre 560 et 770 K. Cette faible réactivité se traduit également par de faibles quantités de CO et CO₂ dans cette zone. Au-delà, la concentration du oct-2-énoate de méthyle chute rapidement jusqu'à devenir nulle vers 900 K alors que dans le même temps celles des espèces à un ou 2 atomes de carbone augmentent.

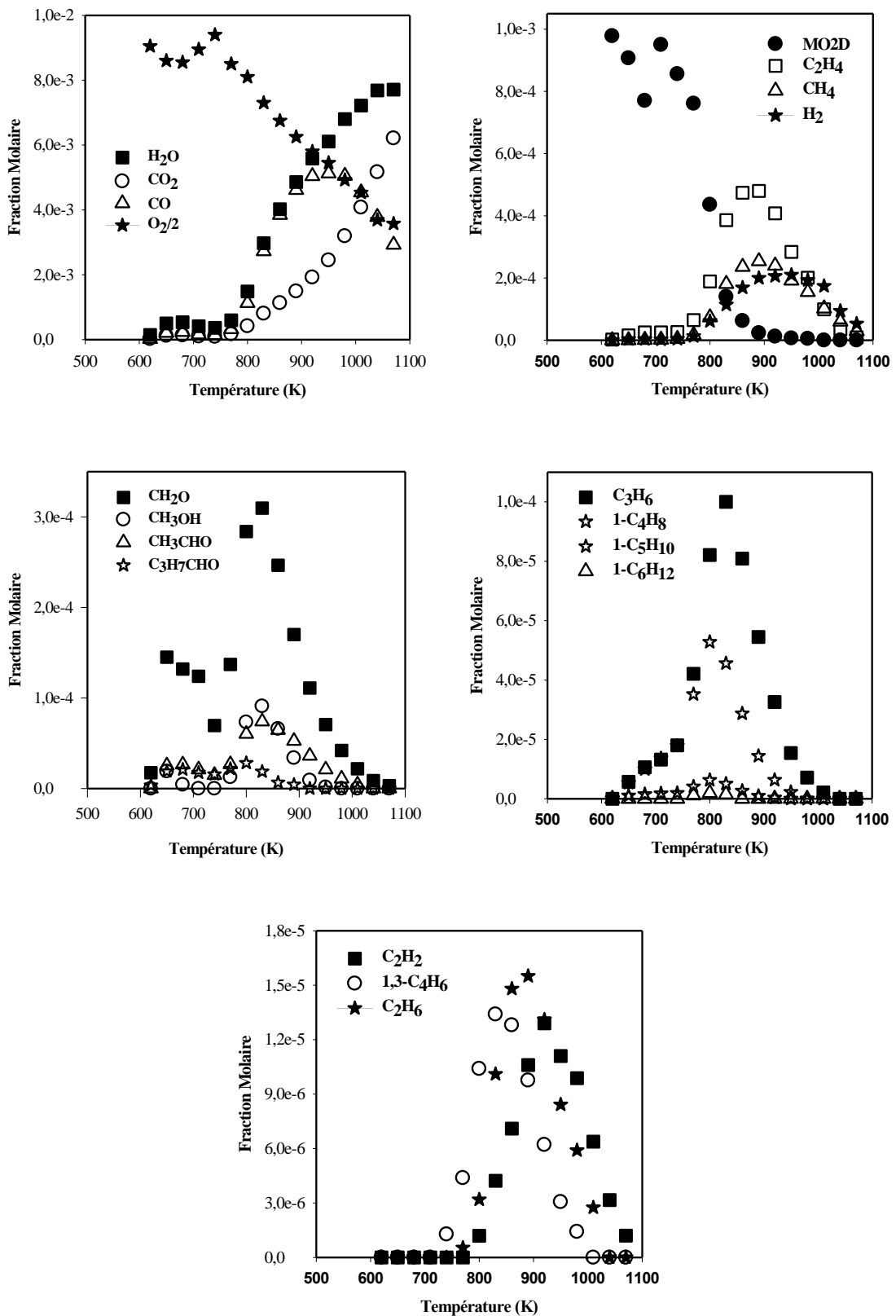


Figure V-55 : Oxydation du oct-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MO_2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=0,6$; $\tau=0,7s$

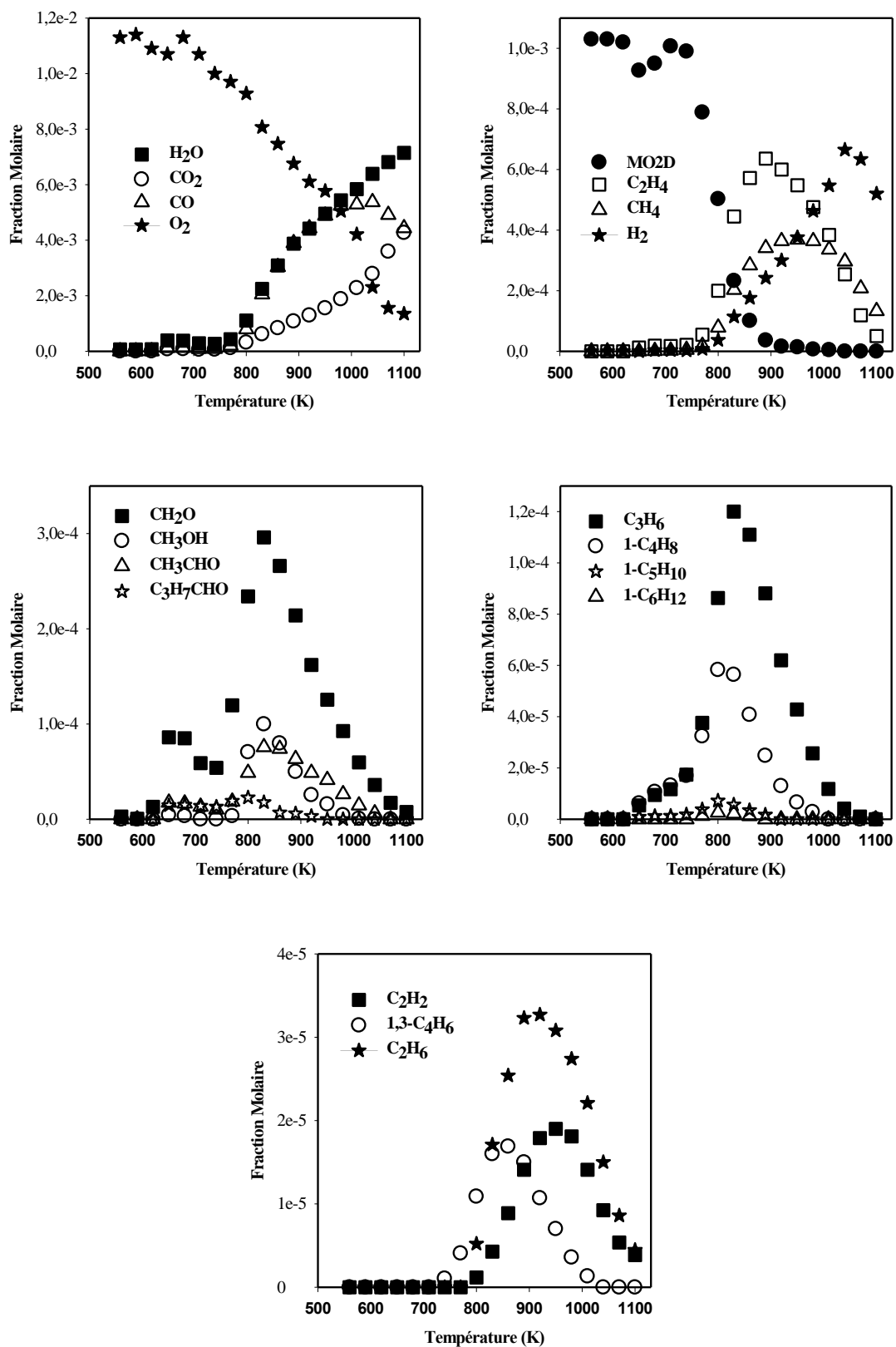


Figure V-56 : Oxydation du oct-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{\text{MO}_2\text{D}}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=1$; $\tau=0,7\text{s}$

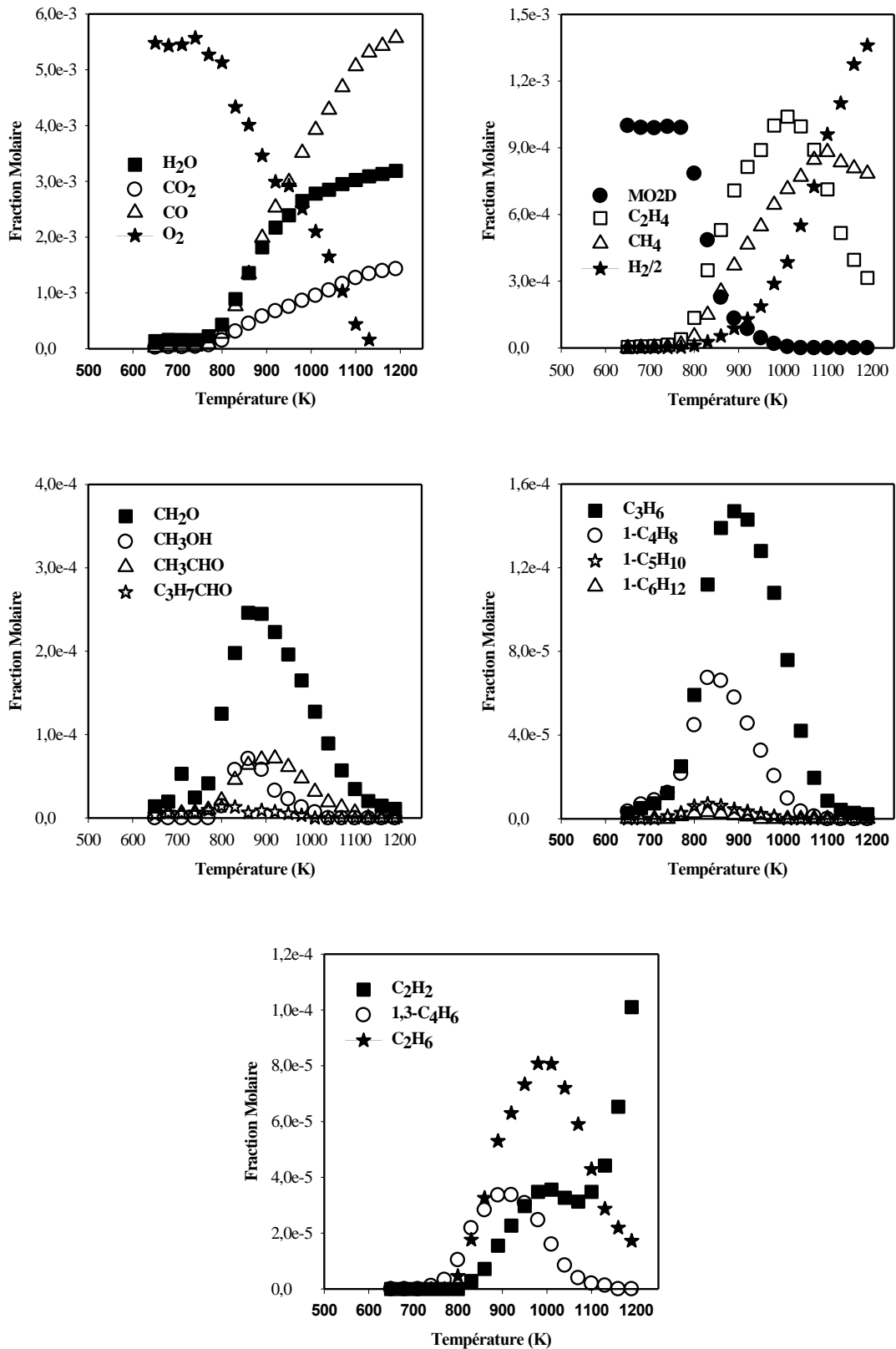


Figure V-57 : Oxydation du oct-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MO_2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=2$; $\tau=0,7s$

2.4 Oxydation du non-2-énoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle

a) Conditions expérimentales

L'oxydation des non-2-énoate de méthyle et non-3-énoate de méthyle a été étudiée en réacteur auto-agité à 10 atm. Les deux composés étant des isomères, les fractions molaires initiales d'O₂ et de N₂ sont identiques. Ainsi, les conditions d'étude de ces deux composés sont présentées dans le même tableau V-11.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X _{(MN2D ou MN3D) initiale}	X _{O₂} initiale	X _{N₂} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	1,0.10 ⁻³	22,50.10 ⁻³	9,765.10 ⁻¹	0,6	560-1160
10	0,7	1,0.10 ⁻³	13,50.10 ⁻³	9,855.10 ⁻¹	1	560-1160
10	0,7	1,0.10 ⁻³	6,75.10 ⁻³	9,923.10 ⁻¹	2	560-1160

Tableau V-11 : Oxydations du non-2-énoate de méthyle et non-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

❖ Oxydation du non-2-énoate de méthyle

Les différents profils des réactifs, produits et principaux intermédiaires stables sont présentés d'une part sur les figures V-58 à V-60 pour l'oxydation du non-2-énoate de méthyle et d'autre part sur les figures V-61 à V-63 pour l'étude du non-3-énoate de méthyle.

Les espèces intermédiaires majoritaires sont les mêmes pour ces deux isomères. Il s'agit du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, du méthane, de l'éthylène, du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, et du méthanol.

D'autres espèces ont également été identifiées. Parmi les espèces détectées, on peut citer l'éthane, l'acétylène, le propène, le buta-1,3-diène, le but-1-ène, le pent-1-ène, le hex-1-ène, le hept-1-ène, les aldéhydes plus lourdes (butanal, but-2-éanal, pentanal, hexanal, heptanal, oct-2-éanal) et les esters méthyliques insaturés plus légers (prop-2-énoate et but-3-énoate de méthyles).

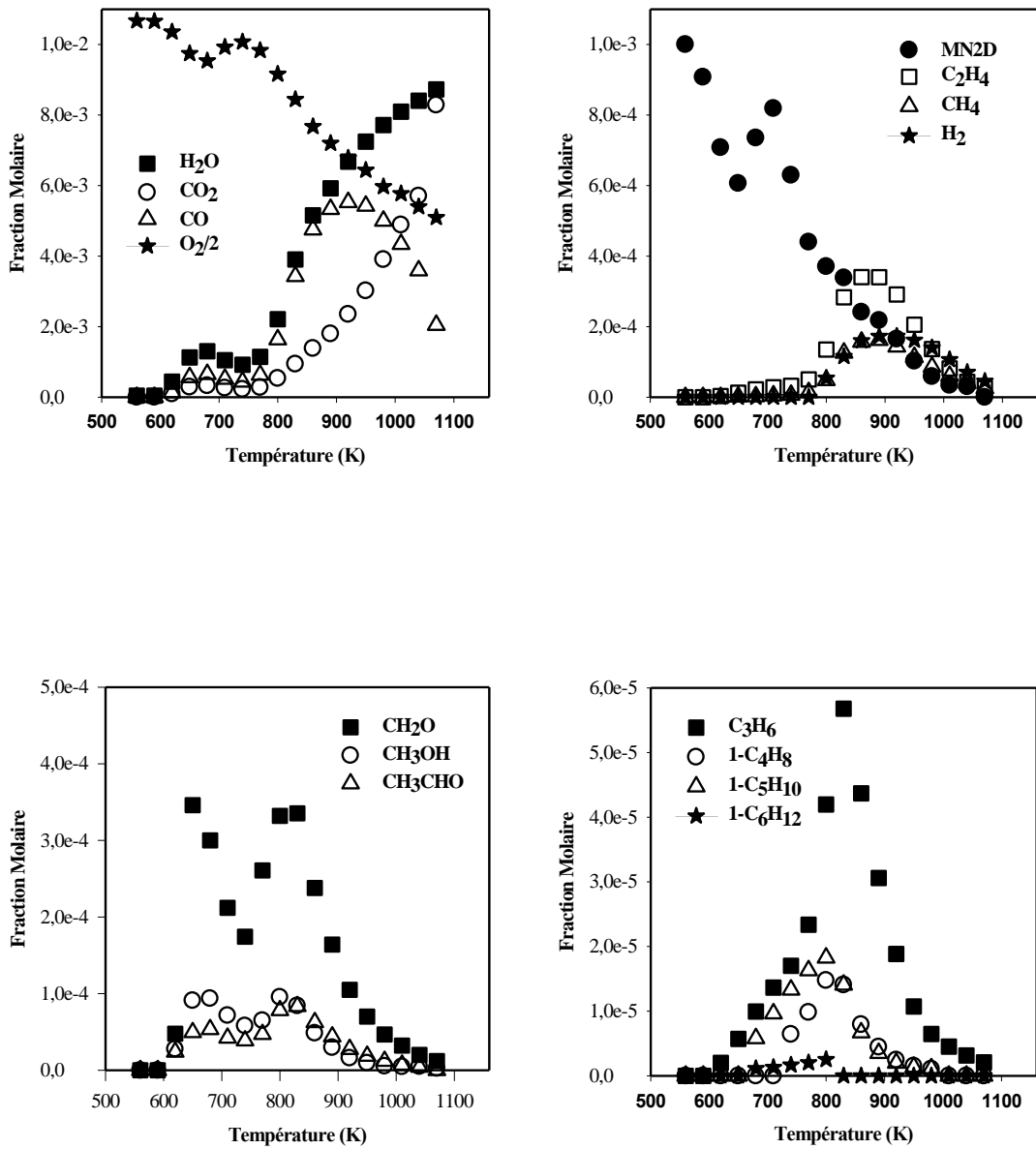


Figure V-58 : Oxydation du non-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=0,6$; $\tau=0,7s$

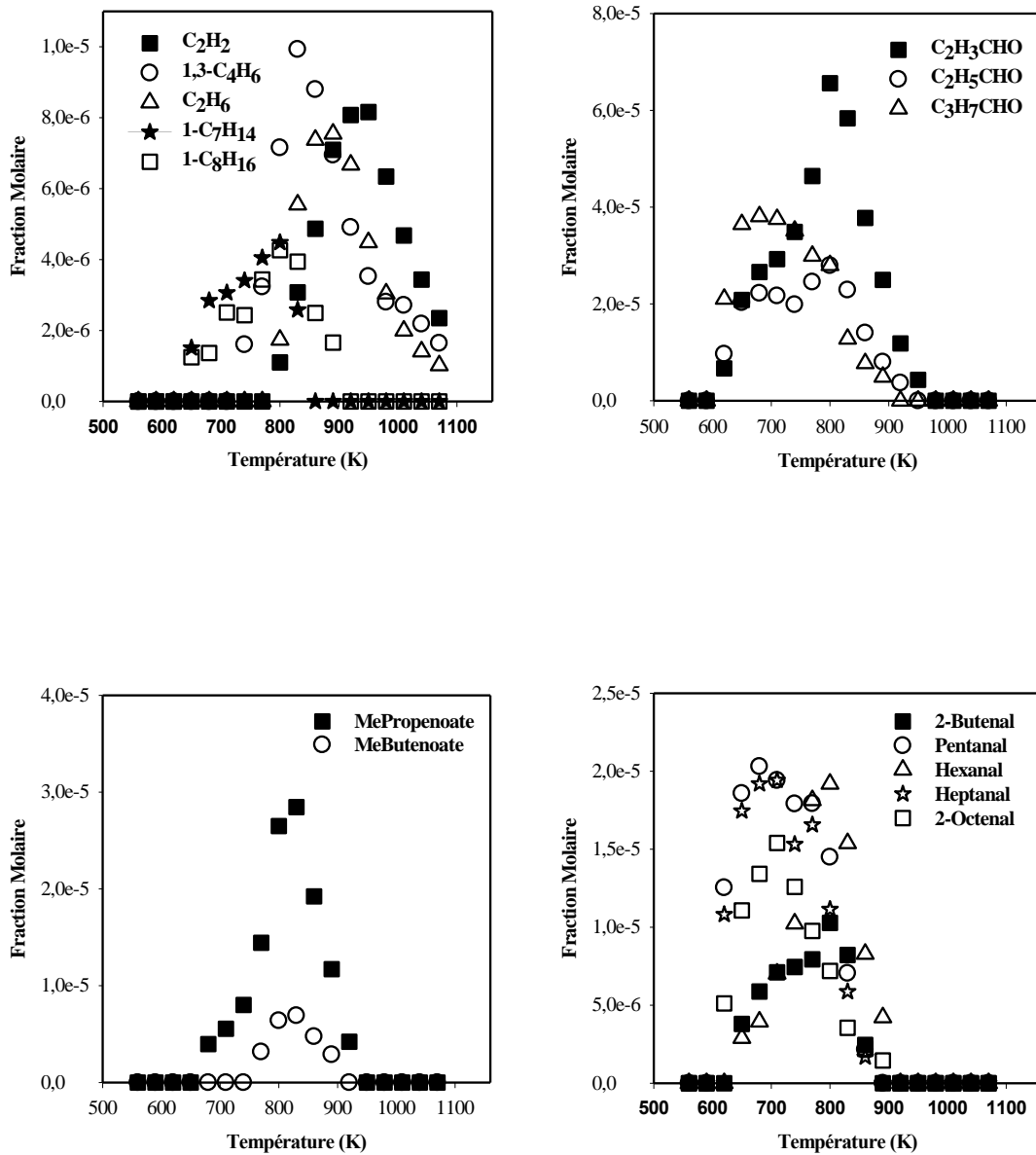


Figure V-58 : Oxydation du non-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=0,6$; $\tau=0,7s$

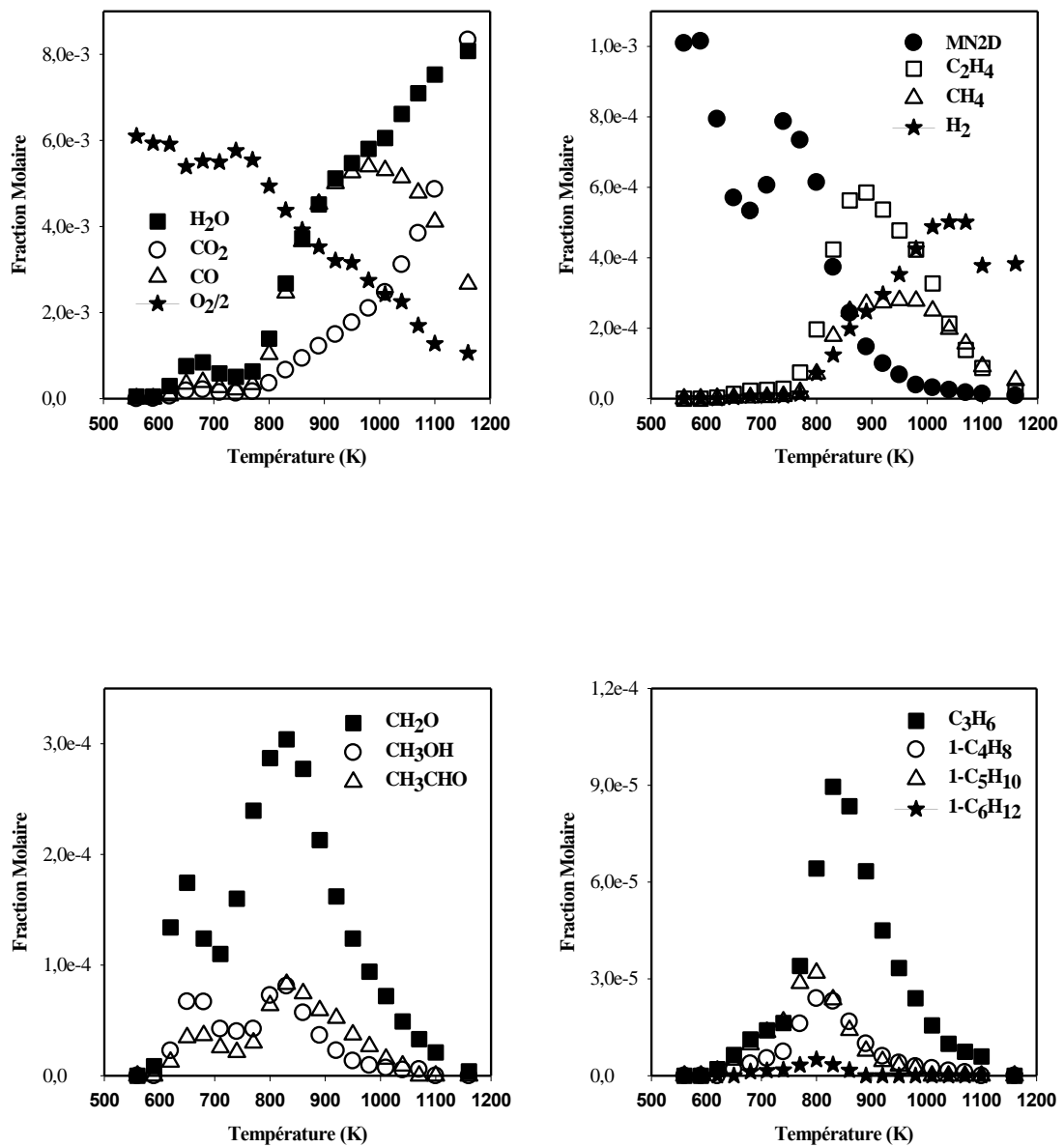


Figure V-59 : Oxydation du non-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=1$; $\tau=0,7s$

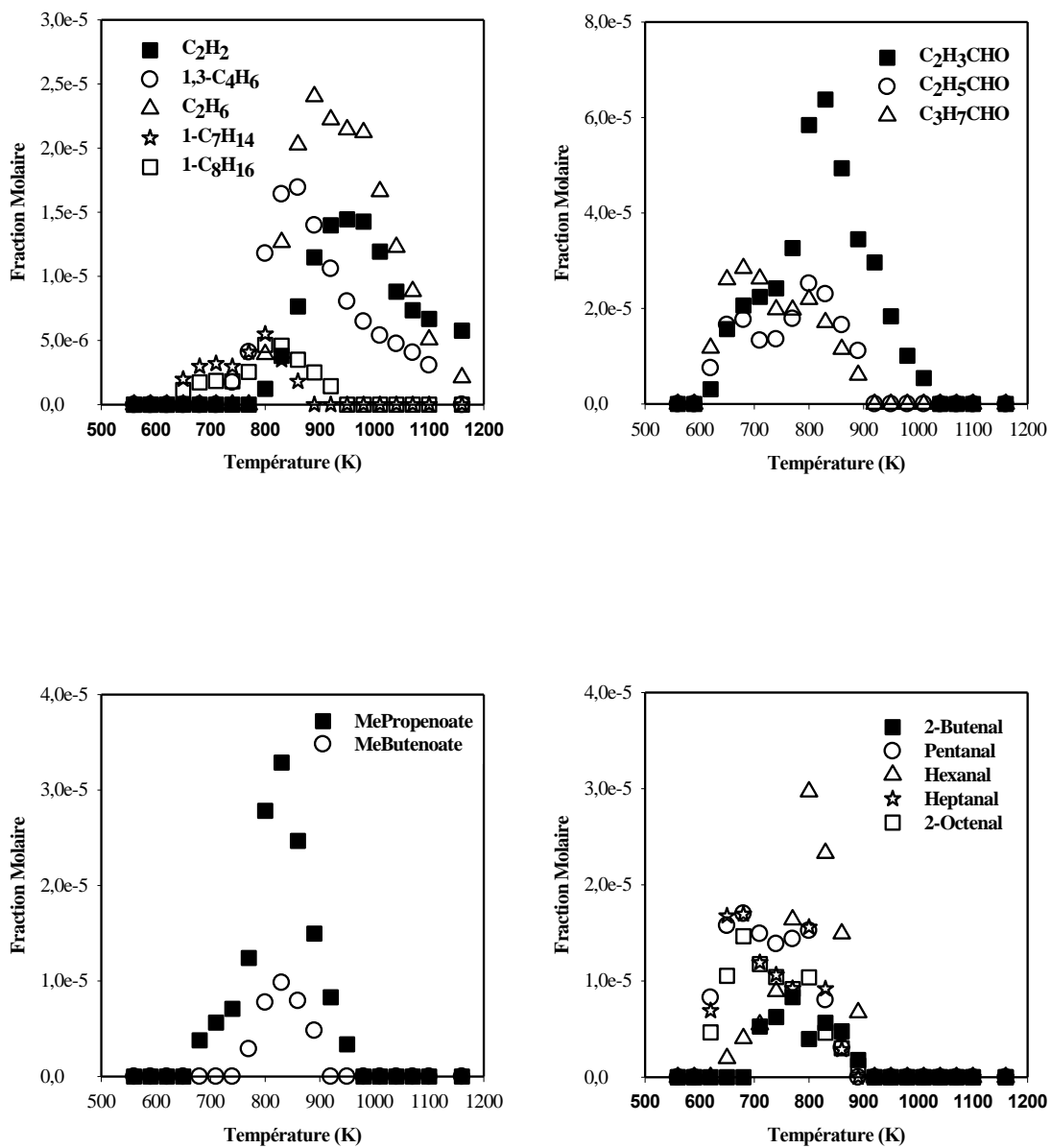


Figure V-59 : Oxydation du non-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=1$; $\tau=0,7s$

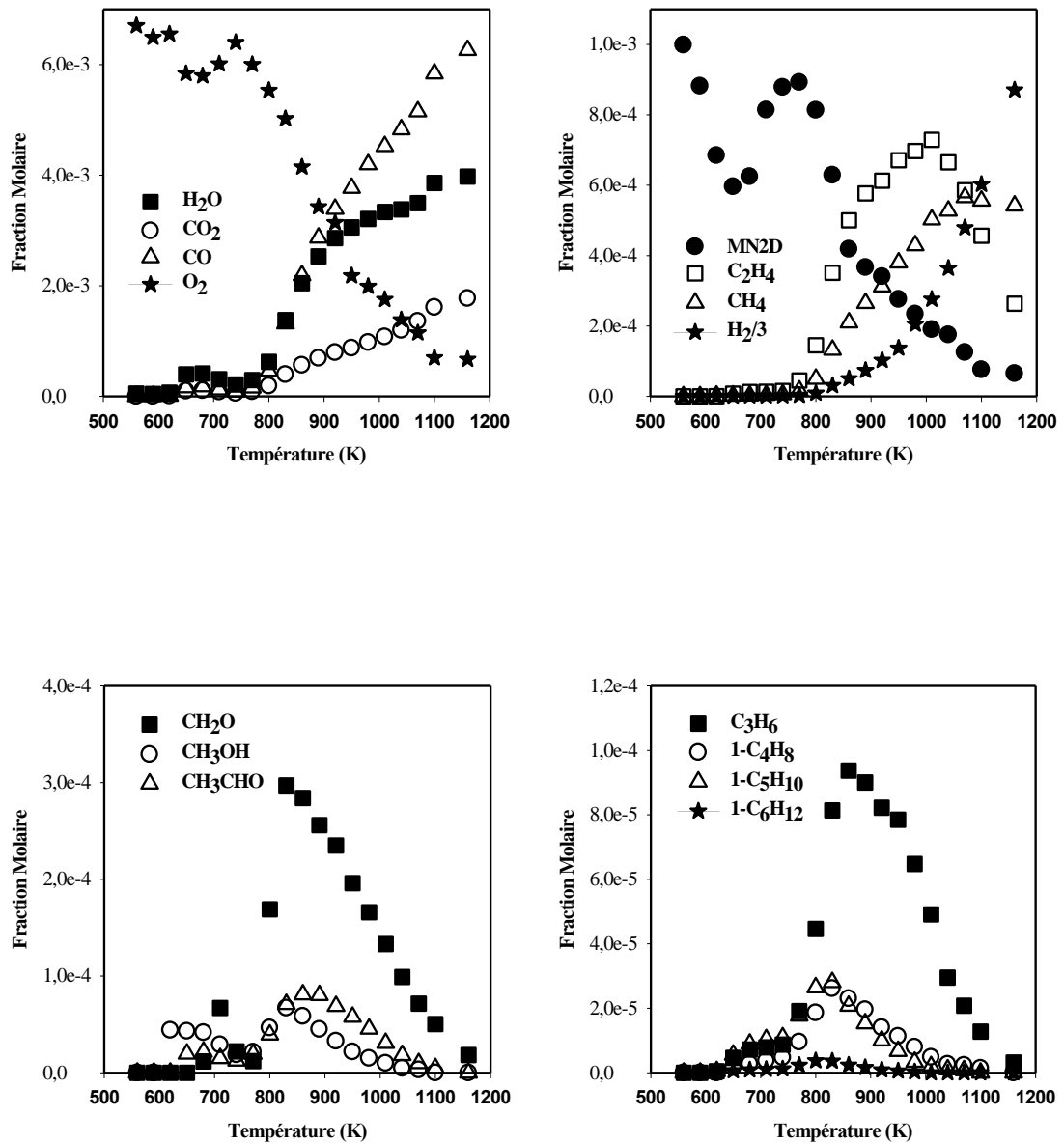


Figure V-60 : Oxydation du non-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=2,0$; $\tau=0,7s$

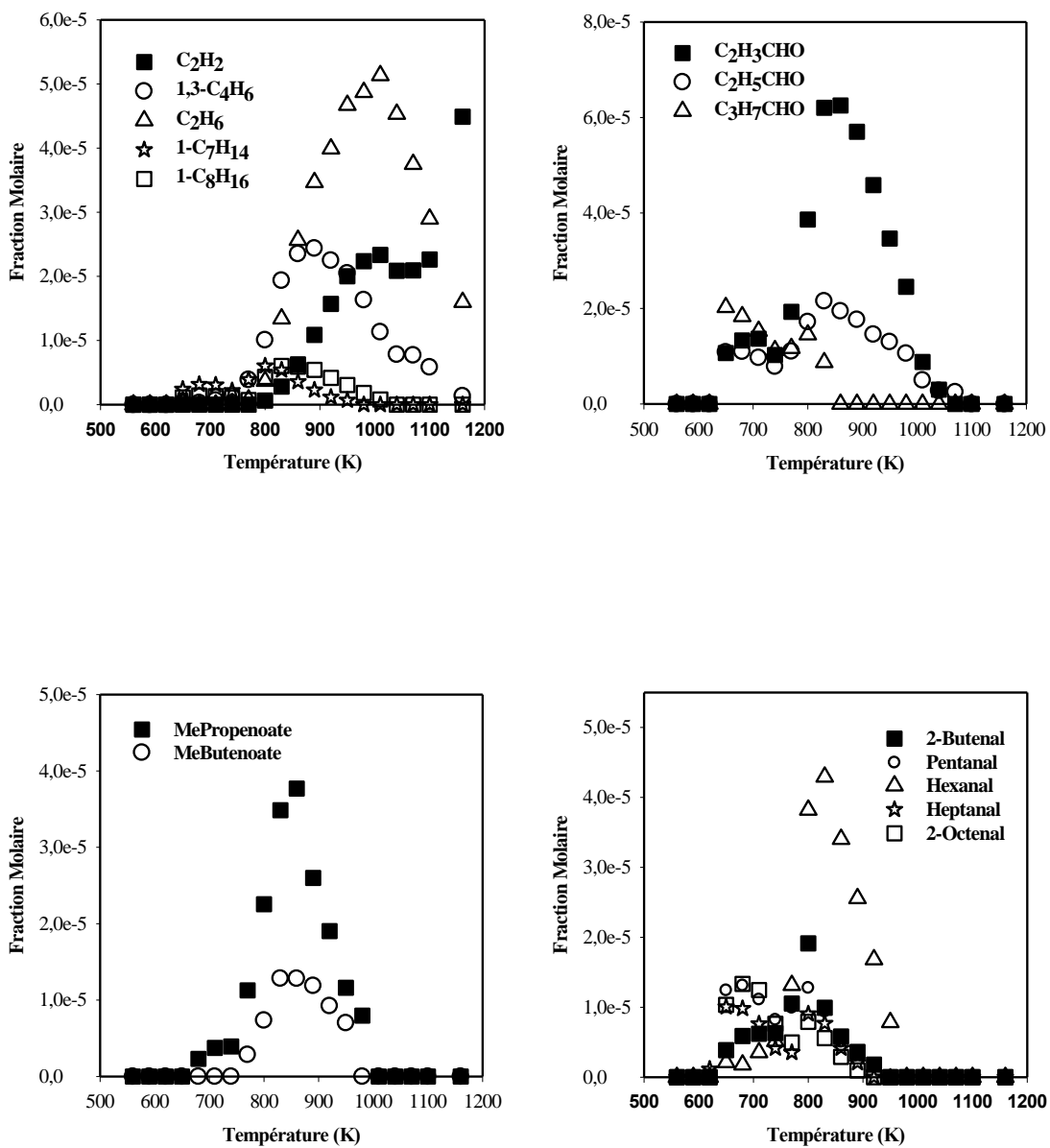


Figure V-60 : Oxydation du non-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=2$; $\tau=0,7s$

❖ Oxydation du non-3-énoate de méthyle

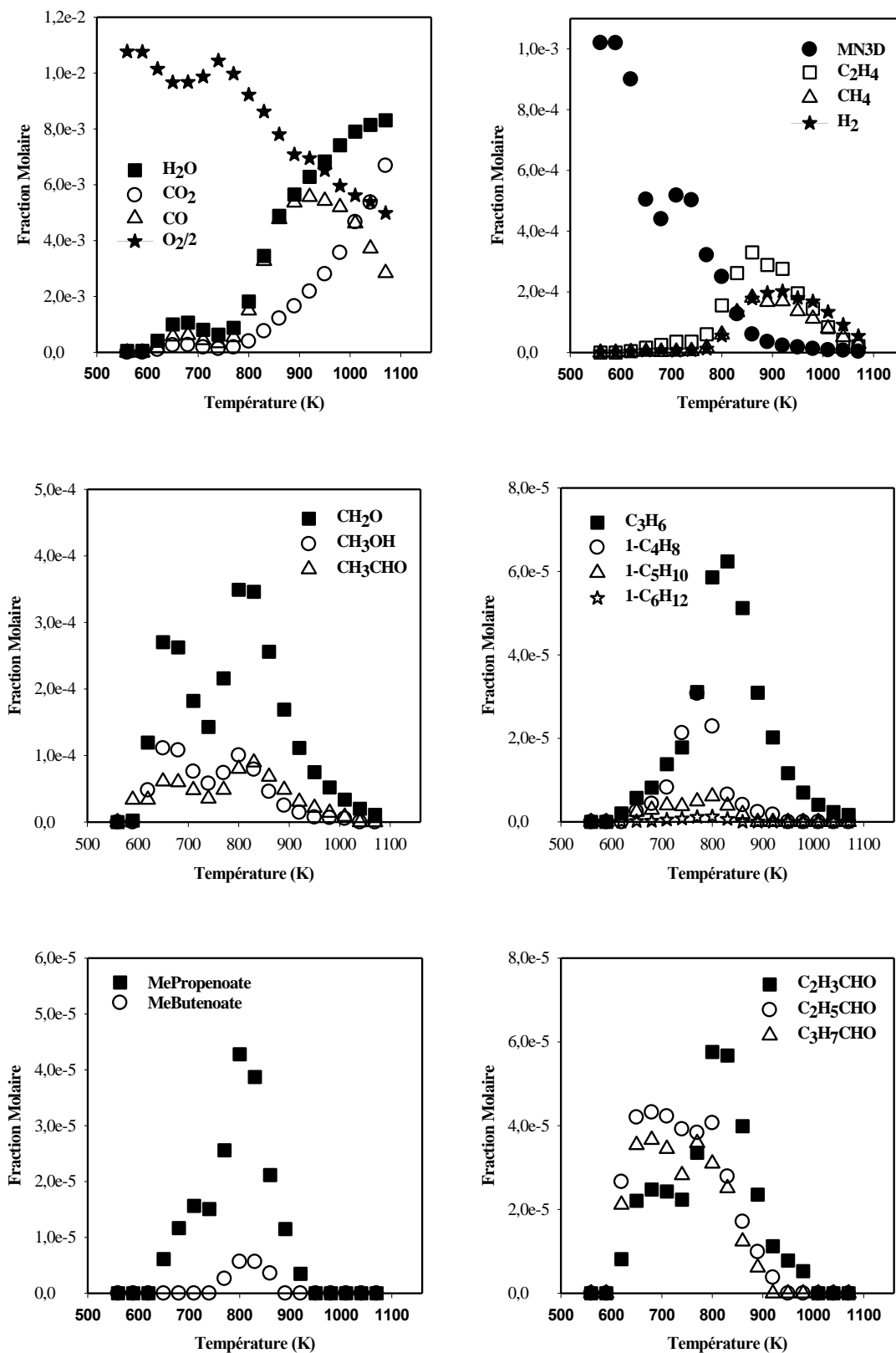


Figure V-61 : Oxydation du non-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=0,6$; $\tau=0,7s$

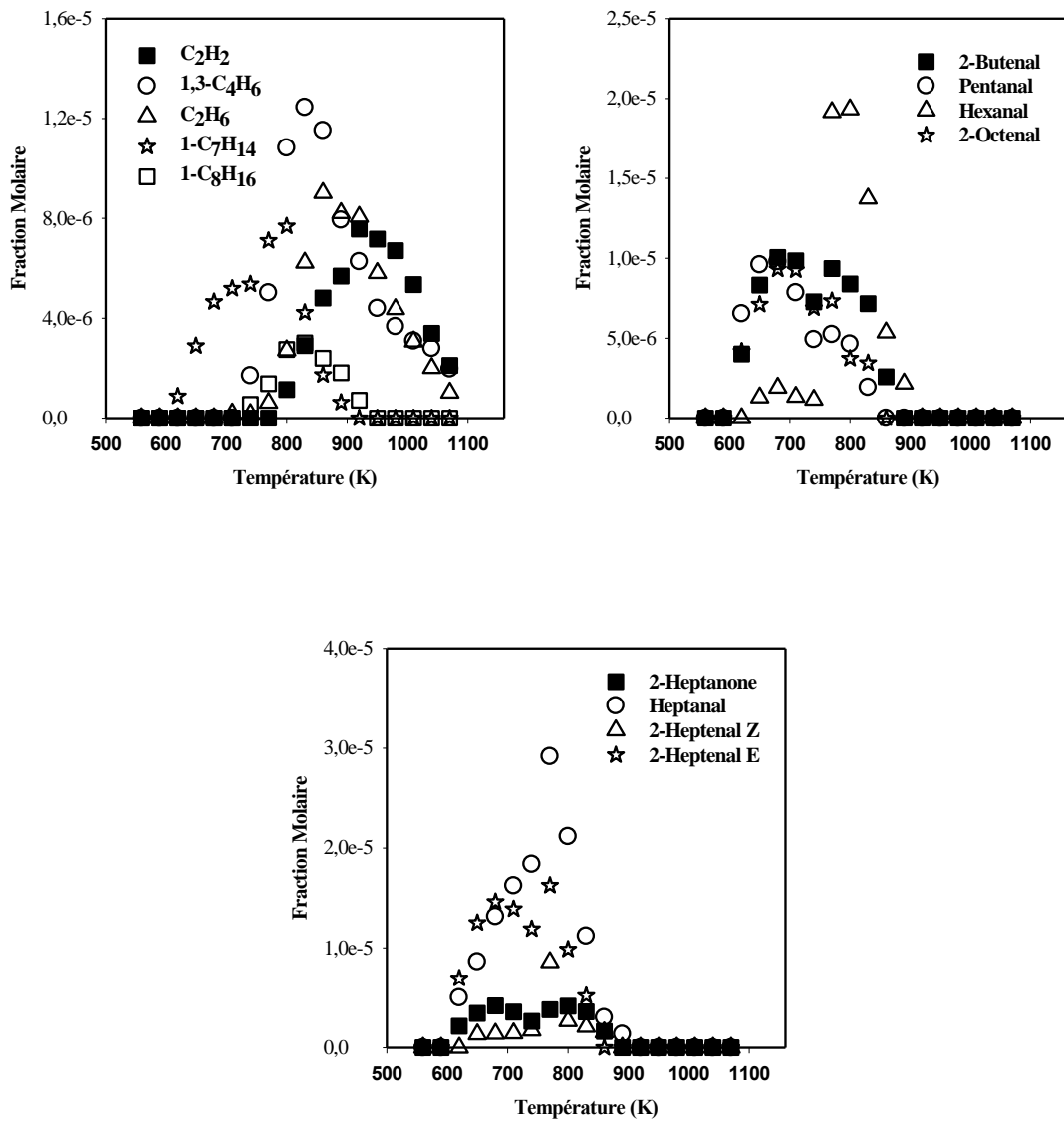


Figure V-61 : Oxydation du non-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=0,6$; $\tau=0,7s$

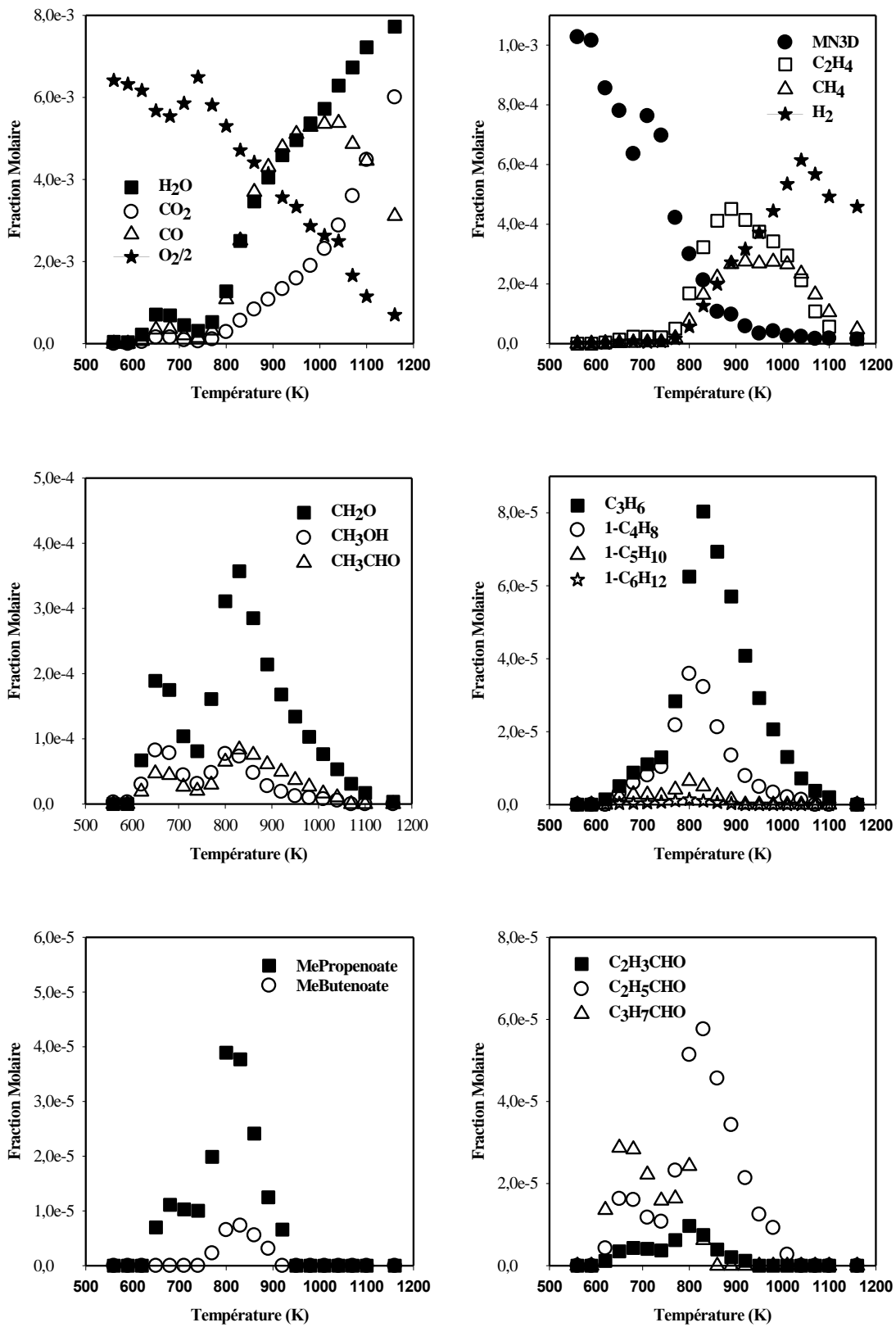


Figure V-62 : Oxydation du non-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=1$; $\tau=0,7s$

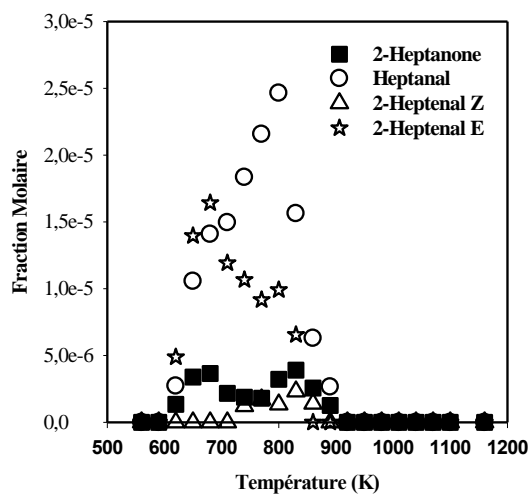
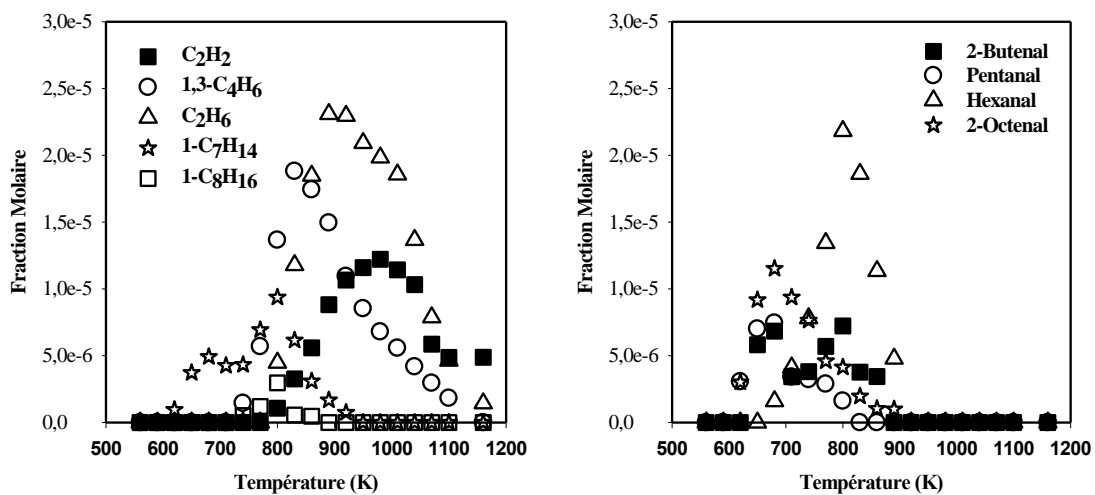


Figure V-62 : Oxydation du non-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=1$; $\tau=0,7s$

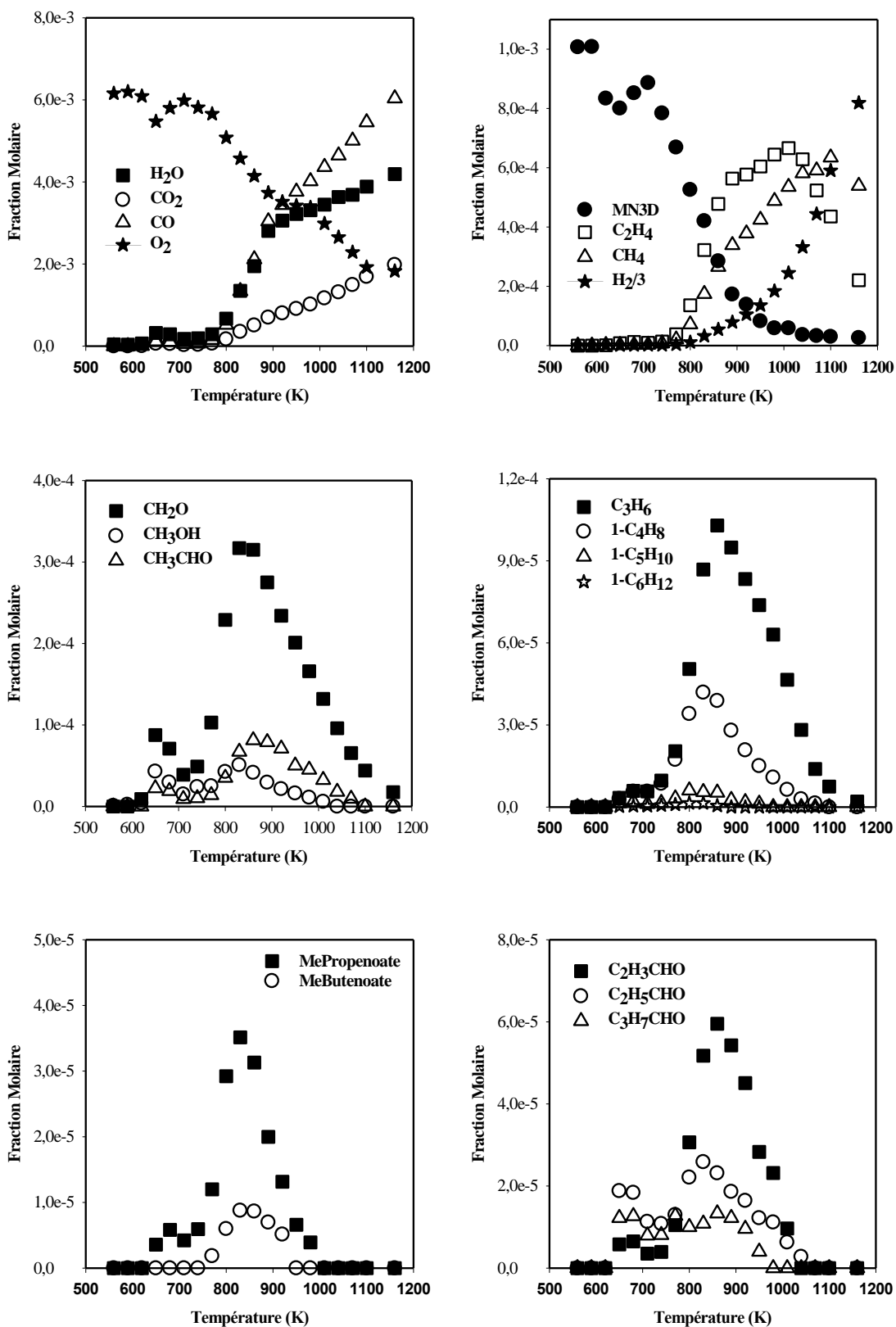


Figure V-63 : Oxydation du non-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=2$; $\tau=0,7s$

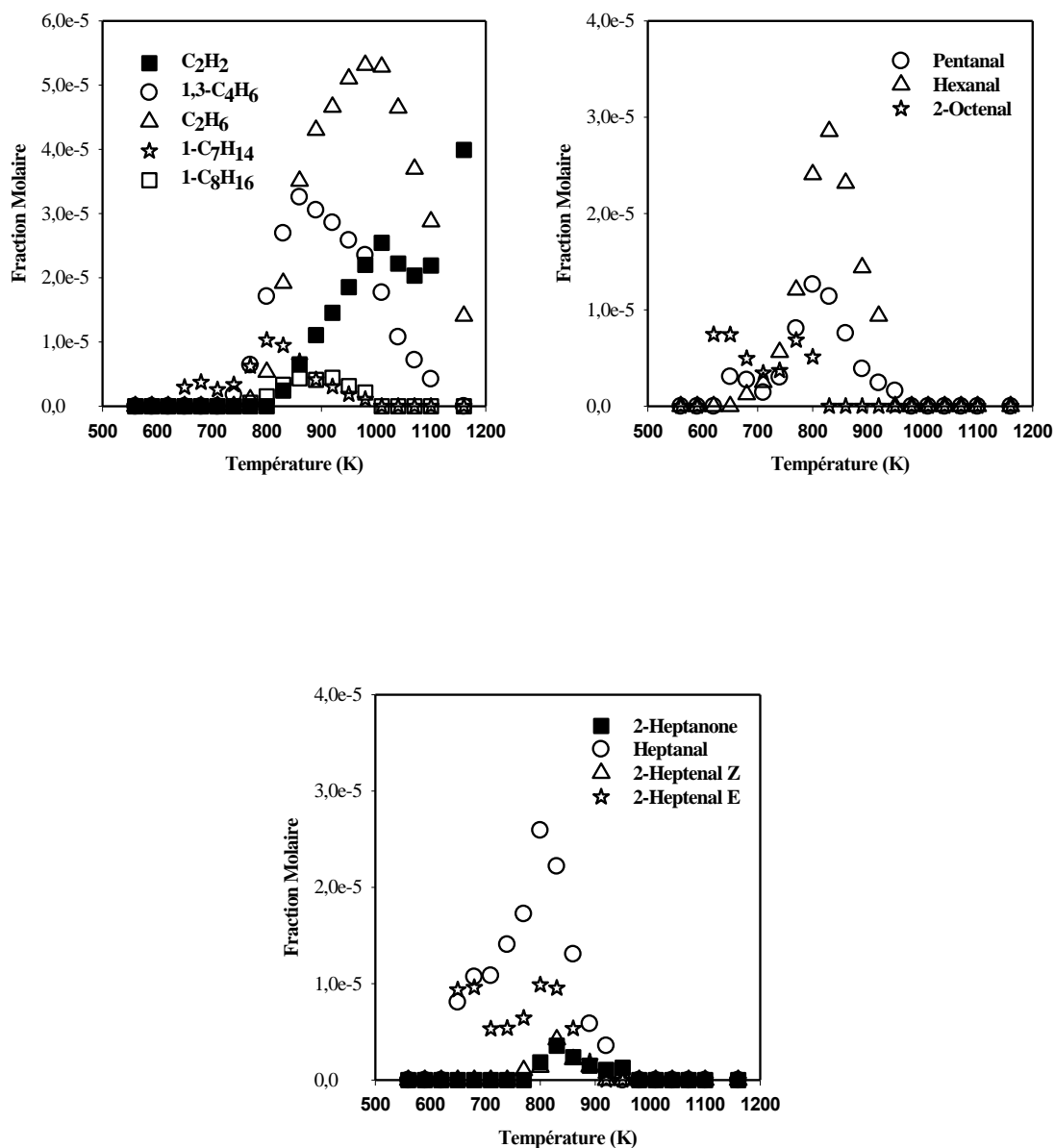


Figure V-63 : Oxydation du non-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité : $X_{MN2D}=0,1\%$; $P=10$ atm ; $\varphi=2$; $\tau=0,7s$

c) Comparaison des résultats expérimentaux de cette étude et ceux de la littérature

Zhang *et al* [5] ont effectué des travaux sur l'oxydation de 4 esters méthyliques en C_9 dont le non-2-énoate de méthyle et le non-3-énoate de méthyle en moteur CFR. Les résultats obtenus sont concordants avec nos résultats expérimentaux concernant l'identification des produits d'oxydation : les produits de fin de combustion (CO , CO_2 , H_2O), les hydrocarbures non oxygénés (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 , 1-alcènes) et les composés oxygénés (aldéhydes, cétones, esters méthyliques insaturés de petites tailles). Ces auteurs ont également observé, une baisse de réactivité de ces esters méthyliques insaturés, ce que confirme notre étude.

Conclusion sur l'oxydation des esters à chaîne alkyle insaturée

Dans cette deuxième partie du chapitre, nous avons présenté des résultats sur l'oxydation des esters insaturés obtenus en réacteur auto_agité par jets gazeux dans les mêmes conditions d'étude que celles des esters saturés. Diverses espèces (réactifs, intermédiaires stables, produits) ont été identifiées et quantifiées.

Les résultats expérimentaux ont montré que les esters insaturés sont moins réactifs que les esters saturés à basse température. Ce résultat s'explique comme suit : d'une part, les radicaux formés lors de l'arrachement d'un atome d'hydrogène (métathèse) peuvent être stabilisés par effet mésomère du fait de la présence de la double liaison et d'autre part, la rigidité de ces doubles liaisons réduit les possibilités de formation des cycles à 6 ou 7 membres lors de l'oxydation de l'ester.

3. Comparaison des oxydations d'esters méthyliques saturés et insaturés

Nous avons étudié l'oxydation d'esters méthyliques à chaîne alkyle saturée et insaturée. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour ces composés nous permet de comparer la réactivité des produits entre eux à travers la vitesse d'oxydation de chaque hydrocarbure étudié. Ces travaux fournissent de précieuses informations sur l'influence de la double liaison sur l'oxydation des esters.

3.1 Détermination de la vitesse d'oxydation d'un composé

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur ouvert parfaitement agité. Dans un réacteur idéal, l'un des principes qui régit son bon fonctionnement est la conservation de matière. L'équation qui traduit ainsi cette conservation de matière pour une espèce k s'écrit :

$$F_{E,k} + \iiint R_k dV = F_{S,k} + \frac{dn_k}{dt} \quad \text{Equation V-1}$$

Où

$F_{E,k}$: Débit molaire entrant de l'espèce k

R_k : Débit de production chimique (si négatif : consommation et si positif : production)

$F_{S,k}$: Débit molaire de sortie de l'espèce k

$\frac{dn_k}{dt}$: Débit d'accumulation de l'espèce k dans le réacteur

Or dans un réacteur ouvert parfaitement agité, le débit d'accumulation est nul (travail en régime permanent). De plus, la pression P , la température T et la vitesse de production de l'espèce k R_k sont constantes et uniformes dans tout le réacteur. Par conséquent, l'équation V-1 donne :

$$R_k = \frac{F_{S,k} - F_{E,k}}{V_r} \quad \text{Equation V-2}$$

En supposant que le mélange gazeux est parfait (PQ=FRT) et en définissant $F_k = X_k \times F_{total}$, l'équation V-2 s'écrit:

$$R_k = \frac{P}{RT} \left(\frac{X_{S,k} Q_S - X_{E,k} Q_E}{V_r} \right) \quad \text{Equation V-3}$$

Les différentes expériences étant menées avec un fort taux de dilution, on peut considérer dès cet instant que le débit volumique total est constant. En posant $\tau = V_r / Q$, l'équation V-3 s'écrit finalement

$$R_k = \frac{P}{RT} \left(\frac{X_{S,k} - X_{E,k}}{\tau} \right) \quad \text{Equation V-4}$$

Avec

R_k : Débit de production chimique (si R_k est négatif : consommation et si R_k est positif : production)

P : Pression

R : Constante des gaz parfaits

T : Température

$X_{E,k}$: Fraction molaire de l'espèce k en entrée

$X_{S,k}$: Fraction molaire de l'espèce k en sortie

τ : Temps de passage

3.2 Comparaison des vitesses d'oxydation des molécules

a) Influence de la double liaison

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier l'influence de la double liaison présente dans la chaîne alkyle sur l'oxydation des esters méthyliques. Pour ce faire, nous avons déterminé les vitesses d'oxydation de l'hexanoate de méthyle, de l'octanoate de méthyle, de l'oct-2-énoate de méthyle, du nonanoate de méthyle, du non-2-énoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle. Ensuite nous avons comparé les vitesses d'oxydation. Les profils des vitesses d'oxydation de ces différents esters méthyliques sont représentés sur les figures V-64 à V-67.

La figure V-64 présente une comparaison de vitesse d'oxydation de l'hexanoate de méthyle et

de l'hex-3-enoate de méthyle. Les deux vitesses sont très similaires.

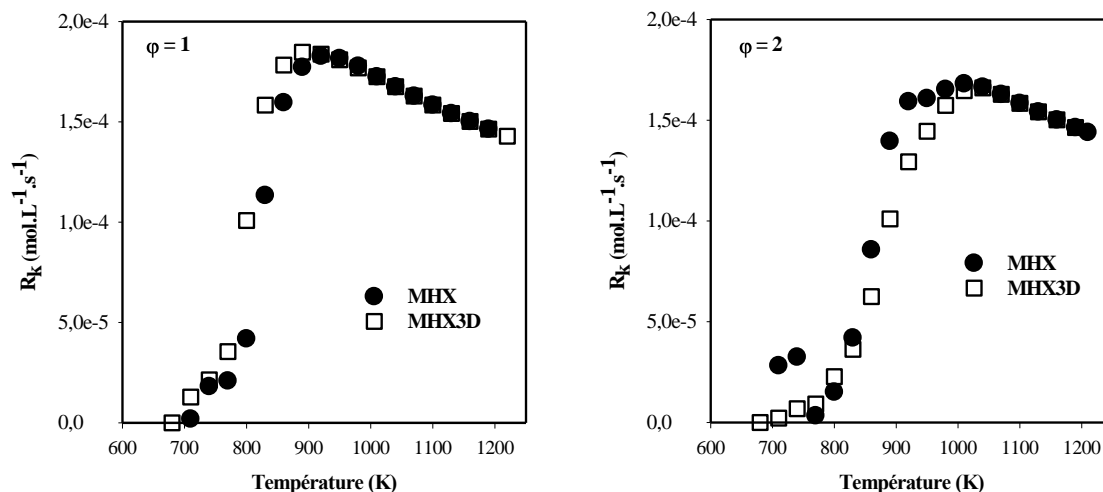


Figure V-64 : Comparaison de vitesses de consommation de l'hexanoate de méthyle et de l'hex-3-enoate de méthyle en réacteur auto-agité (P=10 atm, $\tau=0,7$ s)

La figure V-65 présente une comparaison de la vitesse de consommation de l'octanoate de méthyle à celle de l'oct-2-énoate de méthyle. On constate que l'influence de la double liaison est beaucoup plus marquée à basse température (560-770 K). Dans cette zone, la présence de la double liaison ralentit la consommation de l'oct-2-énoate de méthyle. Par contre au-delà de 770 K, les deux vitesses sont similaires.

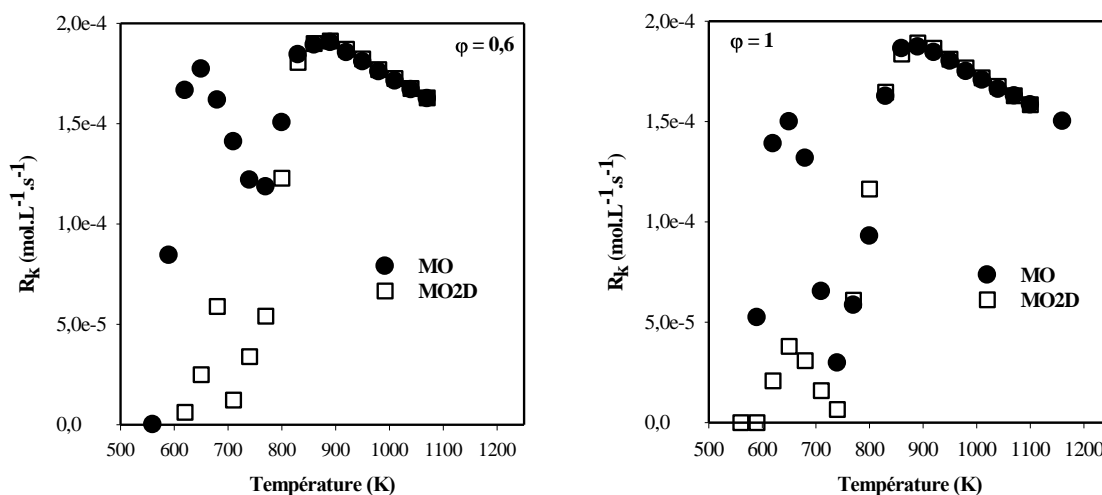


Figure V-65 : Comparaison des vitesses de consommation de l'octanoate de méthyle et de l'oct-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité (P=10 atm, $\tau=0,7$ s)

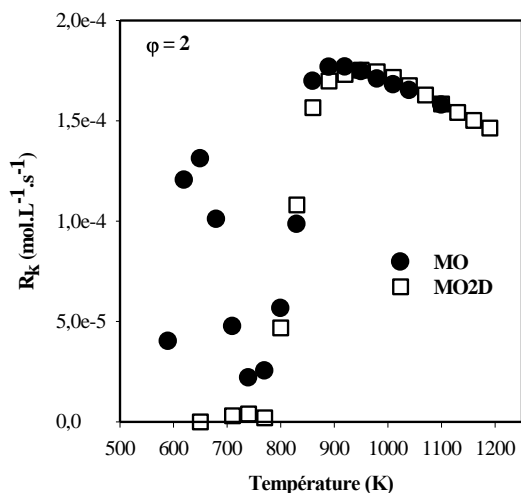


Figure V-65 : Comparaison des vitesses de consommation de l'octanoate de méthyle et de l'oct-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité (P=10 atm, $\tau=0,7s$)

La figure V-66 présente une comparaison de la vitesse de consommation du nonanoate de méthyle et du non-2-énoate de méthyle. Généralement, nous remarquons que le nonanoate de méthyle est plus réactif que le non-2-énoate de méthyle. Cette réactivité est encore plus accentuée dans le domaine de basse température.

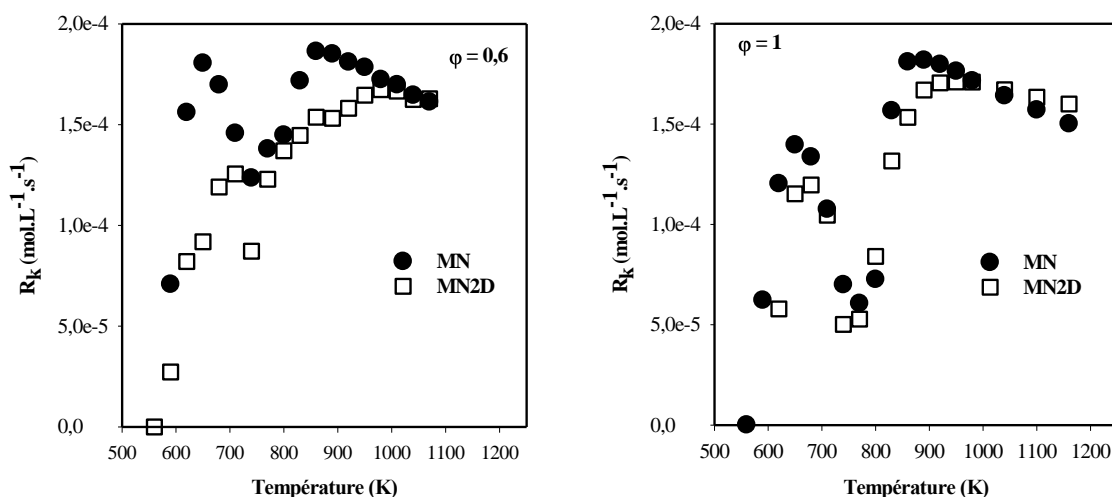


Figure V-66 : Comparaison des vitesses de consommation du nonanoate de méthyle et du non-2-énoate de méthyle en réacteur auto-agité (P=10 atm, $\tau=0,7s$)

La figure V-67 présente une comparaison de la vitesse du nonanoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle. Nous constatons que le nonanoate de méthyle est plus réactif que le non-3-énoate de méthyle pour les richesses 0,6 et 1. En milieu riche, les deux vitesses sont assez similaires.

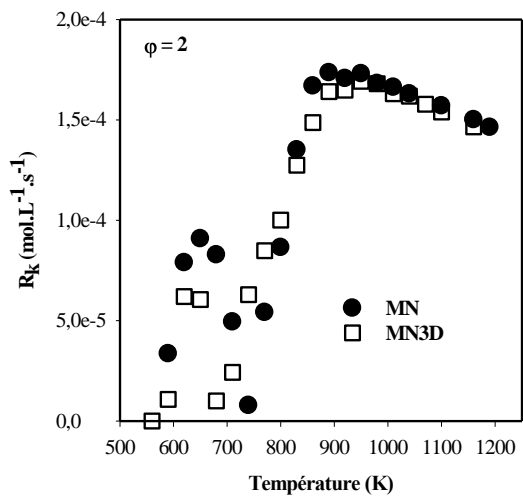
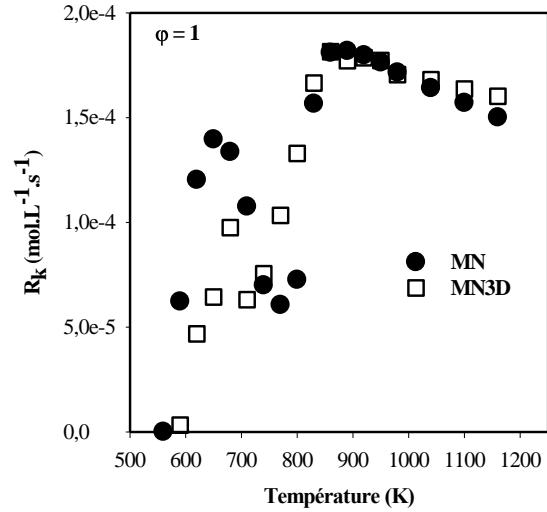
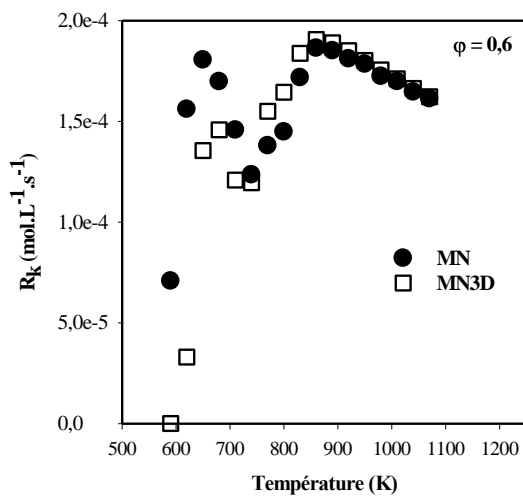


Figure V-67 : Comparaison des vitesses de consommation du nonanoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité (P=10 atm, $\tau=0,7s$)

b) Influence de la position de la double liaison

La figure V-68 présente une comparaison de la vitesse d'oxydation du non-2-énoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle.

On remarque que le non-3-énoate de méthyle est légèrement moins réactif que le non-2-énoate de méthyle. Ce constat peut s'expliquer la diminution des possibilités de formation de cycles à 6 ou 7 membres lorsque l'insaturation se déplace vers les positions centrales de la chaîne allylique.

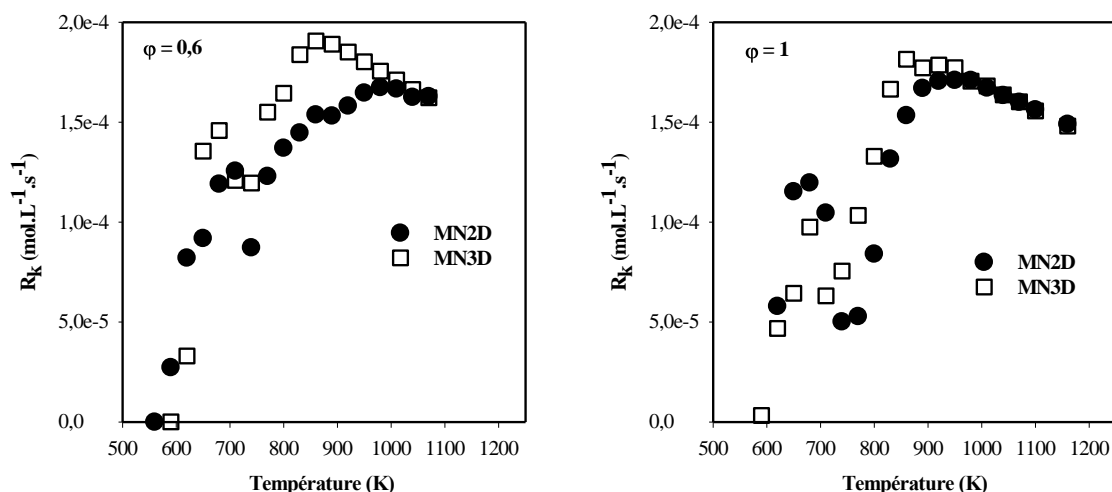


Figure V-68 : Comparaison des vitesses de consommation du non-2-énoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle en réacteur auto-agité ($P=10$ atm, $\tau=0,7s$)

Ces comparaisons de vitesse d'oxydation nous ont permis de mettre en évidence l'effet inhibiteur de la double liaison sur la réactivité des esters, en particulier dans le domaine de basse température. Ceci pourrait être expliqué par la réaction préférentielle des porteurs de chaîne (H, OH, HO₂) avec l'ester insaturé pour former des radicaux qui réagissent ensuite difficilement, ce qui n'alimente pas le pool de radicaux et entraîne par conséquent une baisse de réactivité.

3.3 Comparaison des fractions molaires des produits formés

Les fractions molaires des produits d'oxydation de l'octanoate de méthyle et de l'oct-2-énoate de méthyle d'une part, du nonanoate de méthyle, du non-2-énoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle d'autre part, sont comparées dans les figures qui suivent. Les produits communs sont les espèces oxygénées légères (CO, CO₂, formaldéhyde, acétaldéhyde), hydrocarbures (CH₄, C₂H₄, C₃H₆, 1-C₄H₈, 1-C₅H₁₀, 1-C₆H₁₂, etc.) et esters méthyliques insaturés (prop-2-énoate de méthyle, but-3-énoate de méthyle, pent-4-énoate de méthyle, etc.).

La comparaison a été faite pour toutes les richesses étudiées et nous avons constaté que les tendances sont les mêmes quelque soit la richesse. Ainsi, nous présenterons les résultats pour un mélange stoechiométrique.

➤ Hexanoate de méthyle et hex-3-énoate de méthyle

Sur la figure V-69 sont représentées les fractions molaires des oxydes de carbone formées par l'hexanoate de méthyle et l'hex-3-énoate de méthyle. On constate que les quantités formées de d'oxydes de carbone sont très similaires. Néanmoins, au-delà de 900 K, l'hexanoate de méthyle est légèrement plus réactif que l'hex-3-énoate de méthyle.

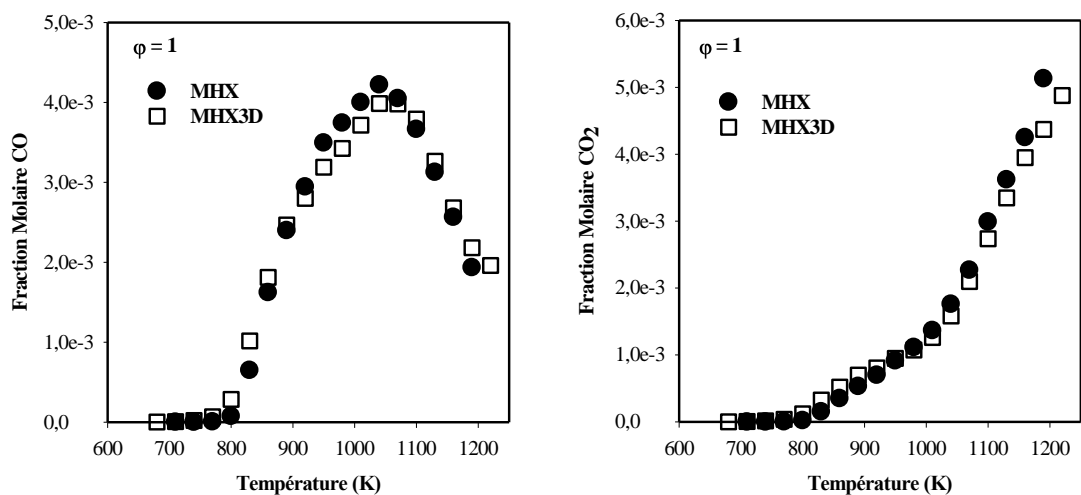
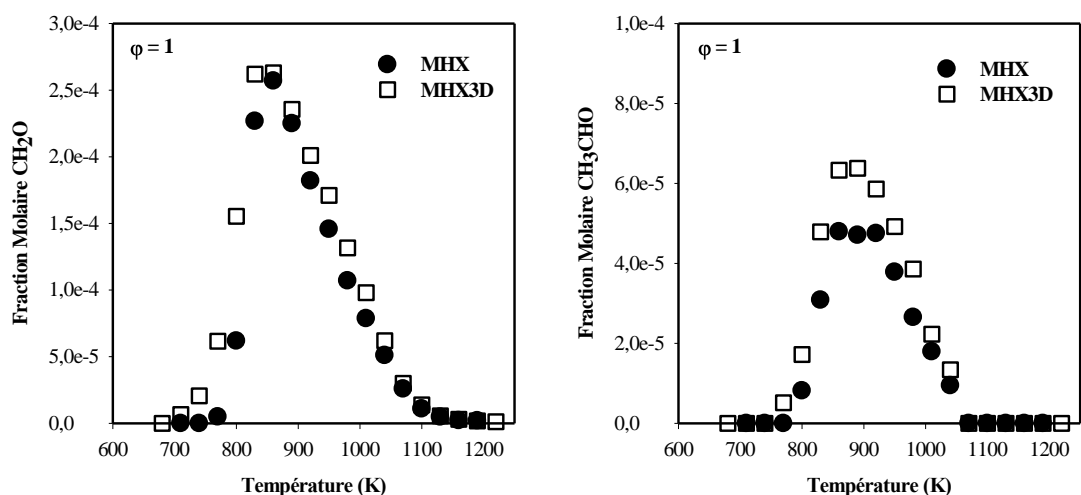


Figure V-69 : Comparaison des quantités d’oxydes de carbone formées lors de l’oxydation de l’hexanoate de méthyle et de l’hex-3-énoate de méthyle

Sur les figures V-70 ($\phi=1$), on retrouve une comparaison des fractions molaires de quelques espèces communes à l’oxydation de l’hexanoate de méthyle et de l’hex-3-énoate de méthyle. On constate que les quantités de CH₂O formées sont très proches, mais légèrement plus élevées pour l’hex-3-énoate de méthyle. Les quantités d’acétaldéhyde sont un peu plus élevées également pour l’hex-3-énoate de méthyle. On constate également que les fractions molaires du méthane, d’éthane, d’acétylène et de buta-1,3-diène sont nettement supérieures pour l’hex-3-énoate de méthyle. Enfin l’éthylène, le propène, le but-1-ène et le pent-1-ène sont formés en plus grandes quantités par oxydation de l’hexanoate de méthyle.

Les valeurs plus élevées de CO et de C₂H₄ (deux produits qui renseignent sur la réactivité d’un combustible) formées à l’oxydation de l’hexanoate de méthyle nous amènent à dire que cet ester est légèrement plus réactif que l’hex-3-énoate de méthyle.



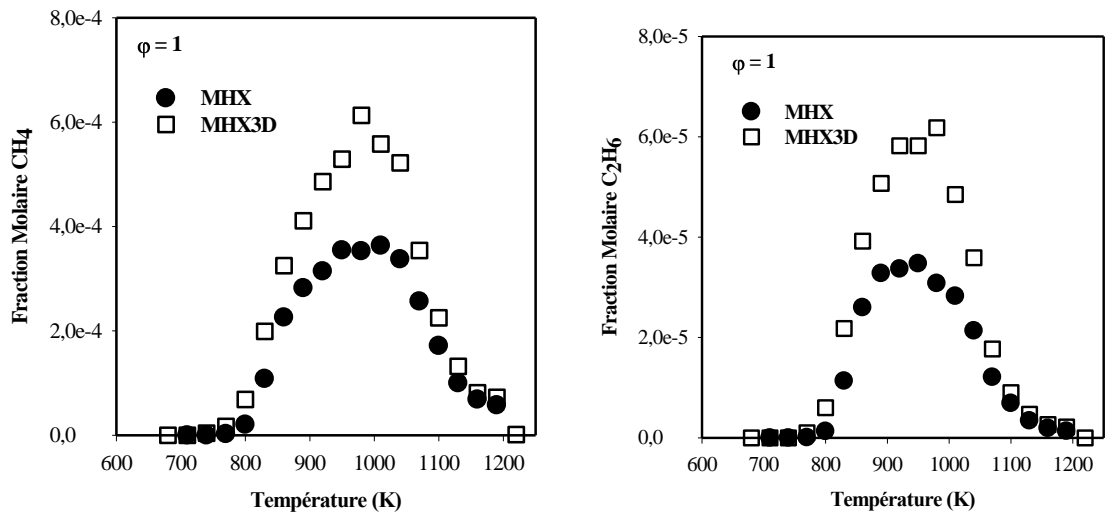
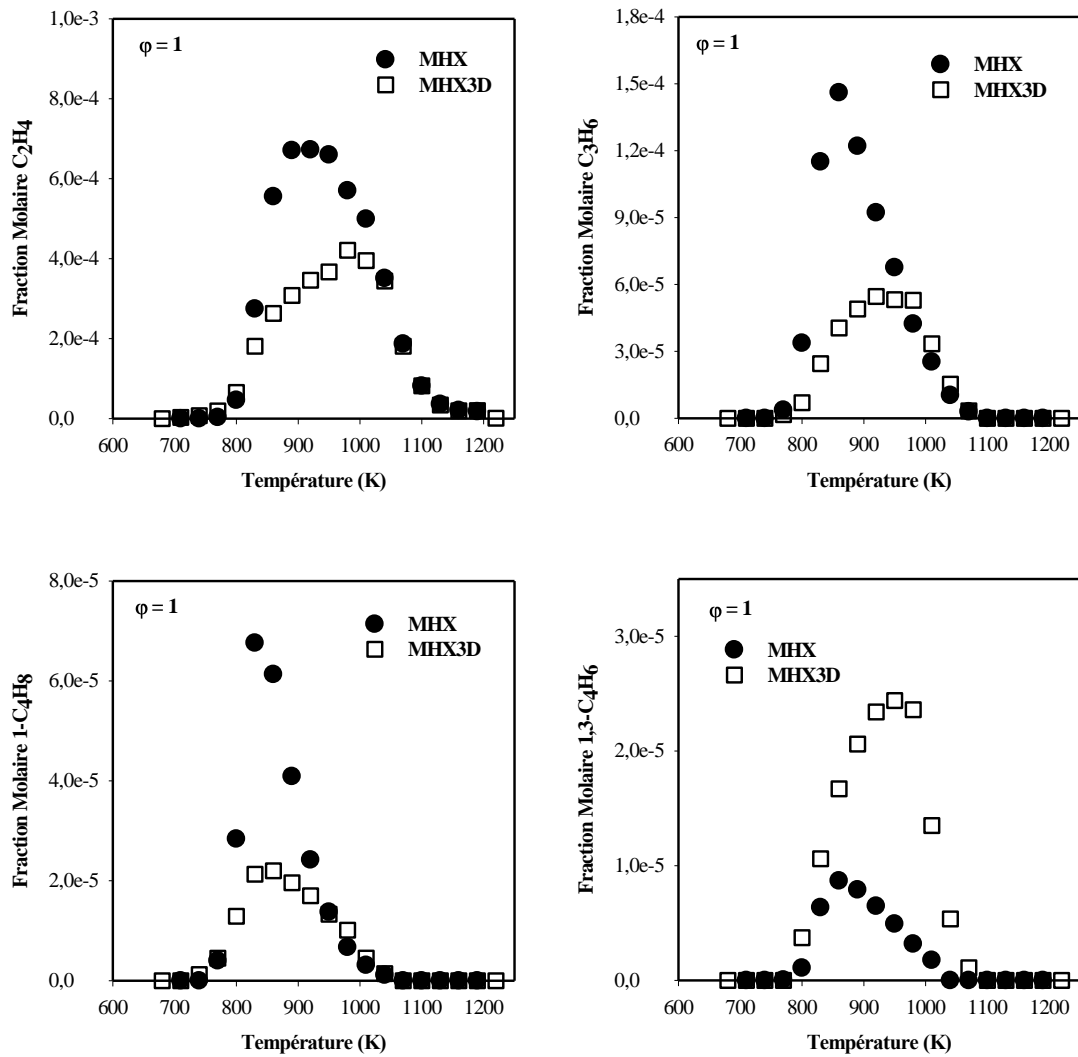


Figure V-70 : Comparaison des quantités de quelques espèces communes formées lors de l'oxydation de l'hexanoate de méthyle et de l'hex-3-énoate de méthyle à $\phi=1$



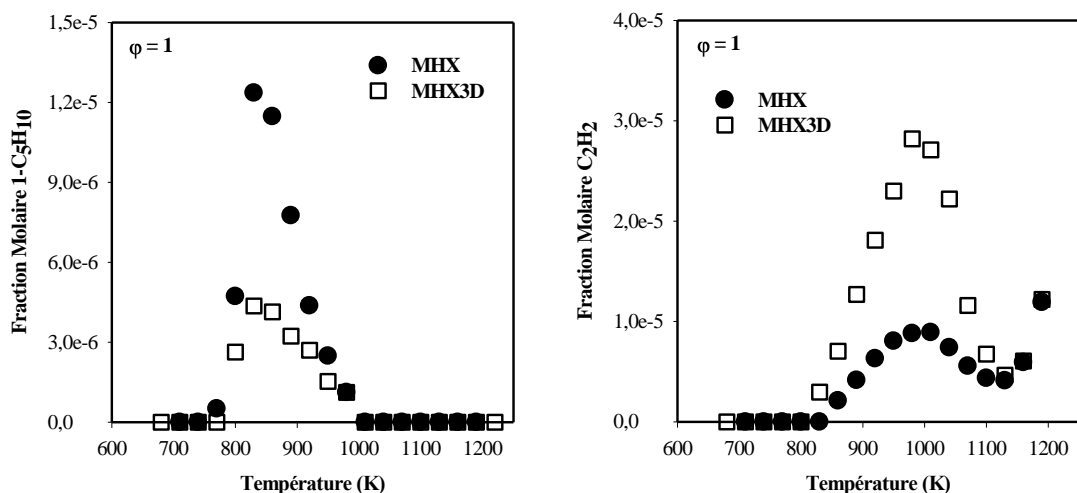


Figure V-70 : Comparaison des quantités de quelques espèces communes formées lors de l'oxydation de l'hexanoate de méthyle et de l'hex-3-énoate de méthyle à $\phi=1$

➤ Octanoate de méthyle et oct-2-énoate de méthyle

Nous avons comparé les quantités d'oxydes de carbone formées lors de l'oxydation de l'octanoate de méthyle et de l'oct-2-énoate de méthyle. Les résultats sont indiqués sur la figure V-71. Les quantités de CO sont très proches entre 750 et 950 K. En-deçà de 750 K, elles sont plus élevées pour l'octanoate de méthyle et au-delà de 950 K, les quantités de CO formées par l'oct-2-énoate de méthyle sont légèrement plus élevées. Le dioxyde de carbone, quant à lui, est formé en quantités égales par les deux composés.

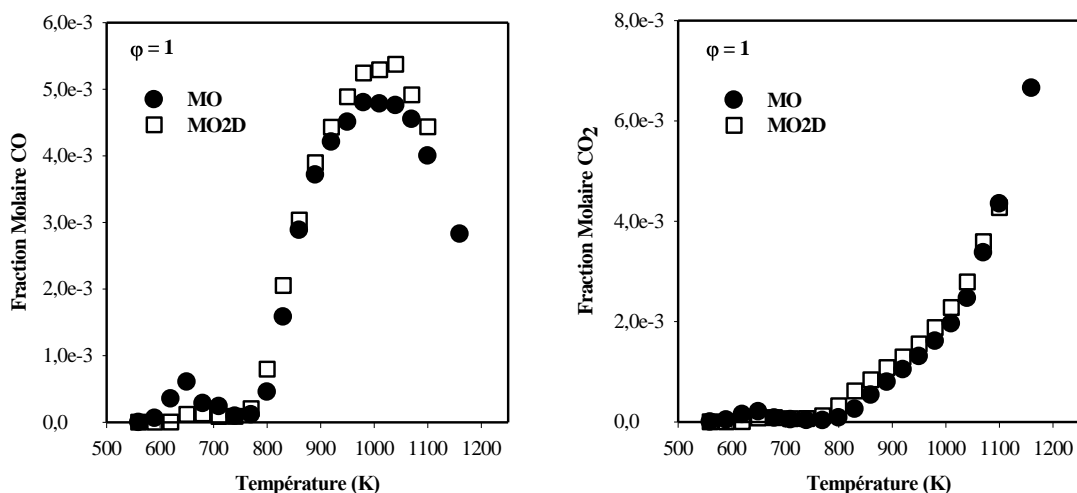
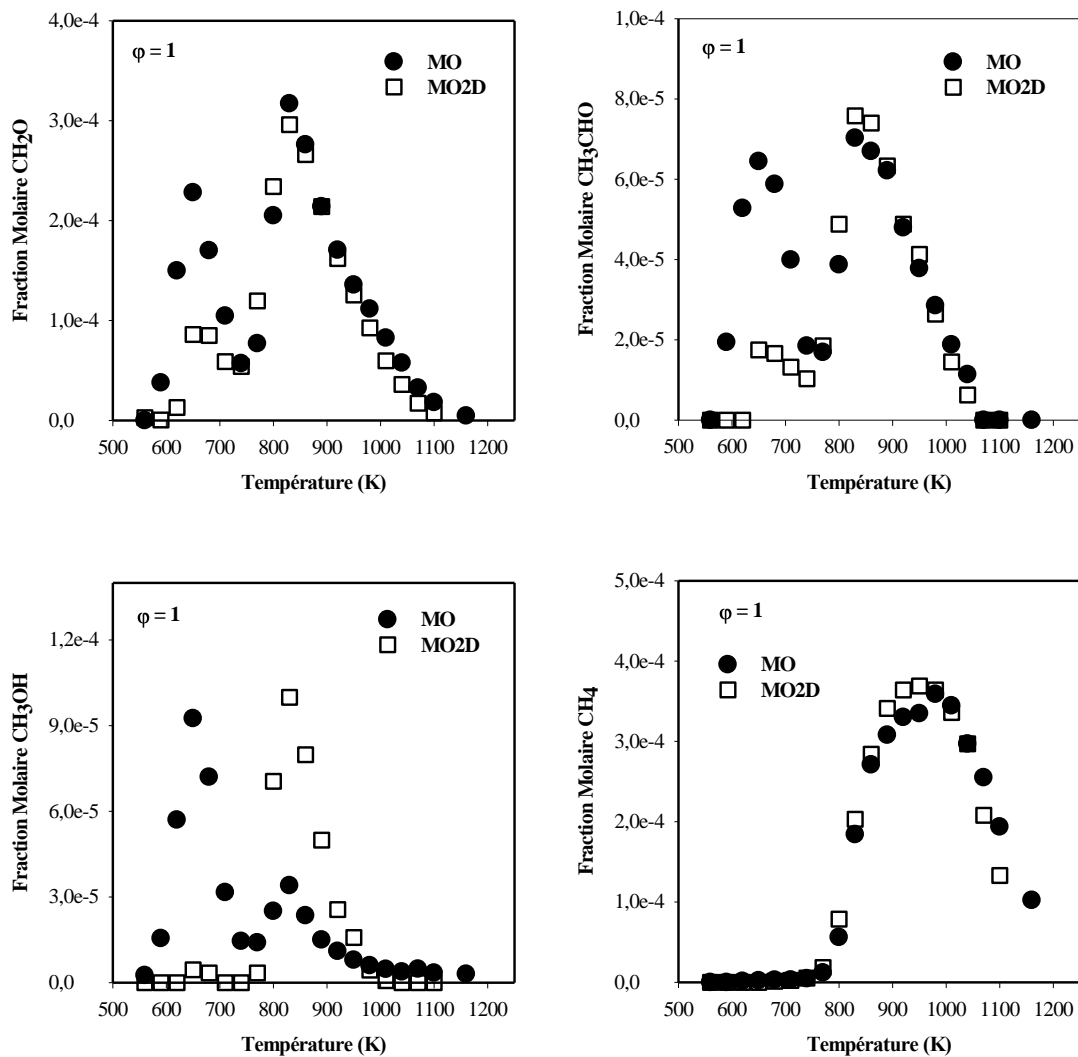


Figure V-71 : Comparaison des quantités d'oxydes de carbone formées lors de l'oxydation de l'octanoate de méthyle et de l'oct-2-énoate de méthyle

Sur la figure V-72 est comparée des quantités de quelques espèces communes à l'oxydation de l'octanoate et de l'oct-2-énoate de méthyles pour la richesse 1. On constate que les quantités de CH_2O et CH_3CHO sont plus élevées pour l'octanoate de méthyle à basse température alors que les quantités sont très proches à haute température. La fraction molaire maximale de méthanol est atteinte dans la zone de basse température à 650 K pour l'octanoate de méthyle, tandis qu'elle est atteinte à haute température (ca. 850 K) pour l'oct-2-énoate de méthyle. Les quantités d'éthylène sont plus importantes pour l'octanoate de méthyle. On peut également noter une importante formation d'acétylène pour l'oct-2-énoate de méthyle par rapport à celle de l'octanoate de méthyle.



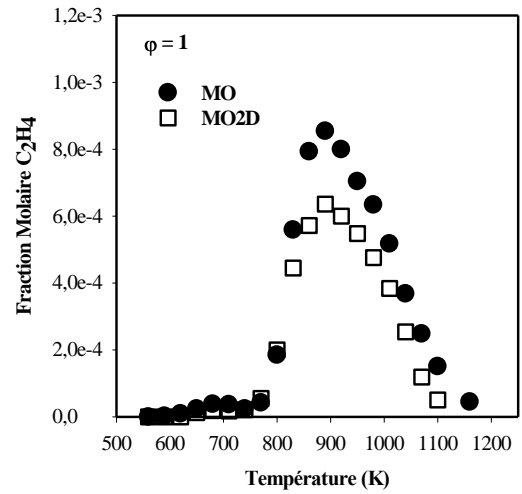
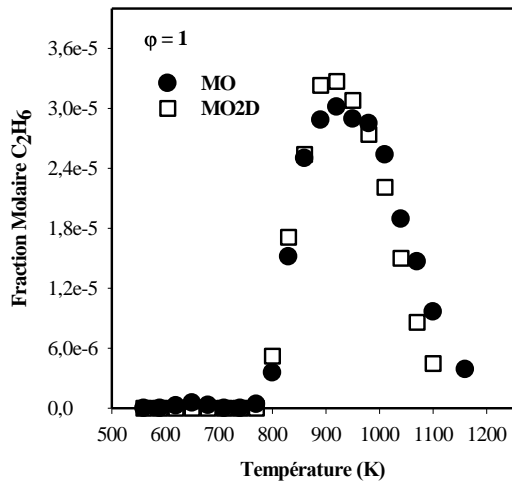
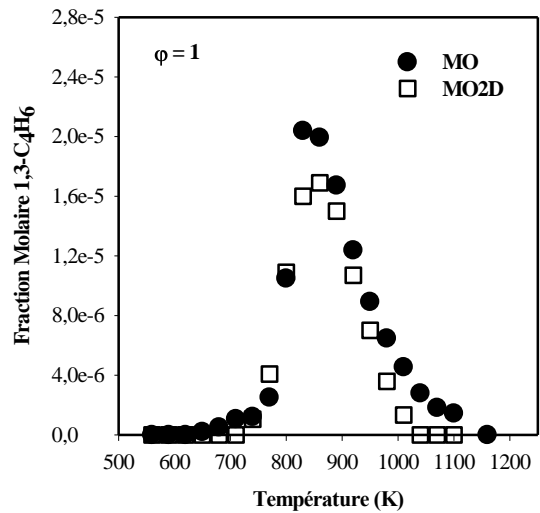
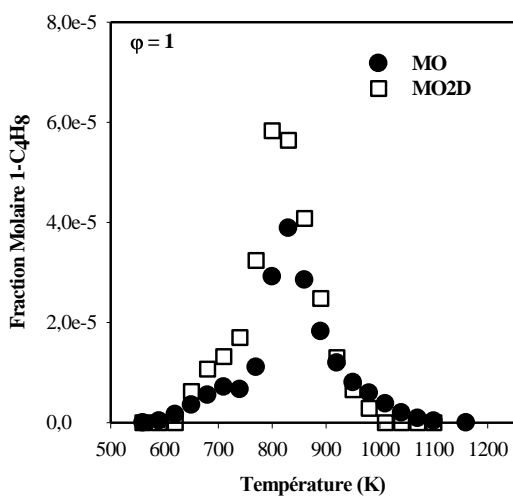
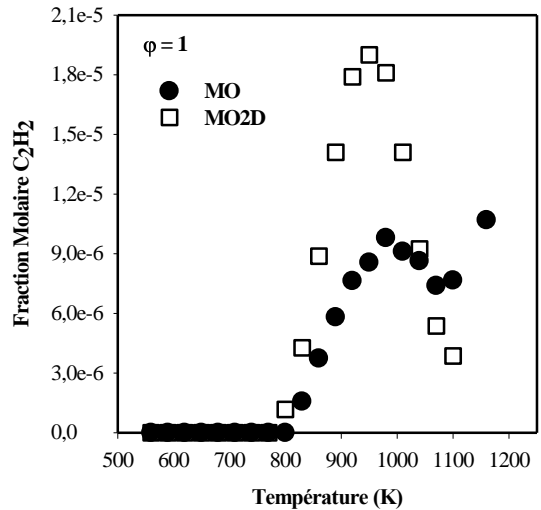
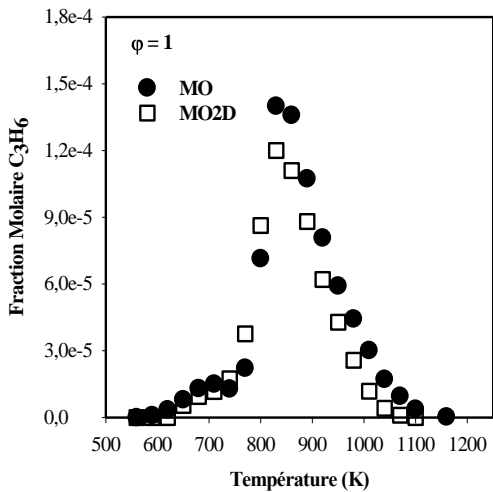


Figure V-72 : Comparaison des quantités de quelques espèces communes formées lors de l'oxydation de l'octanoate de méthyle et de l'oct-2-énoate de méthyle à $\phi=1$



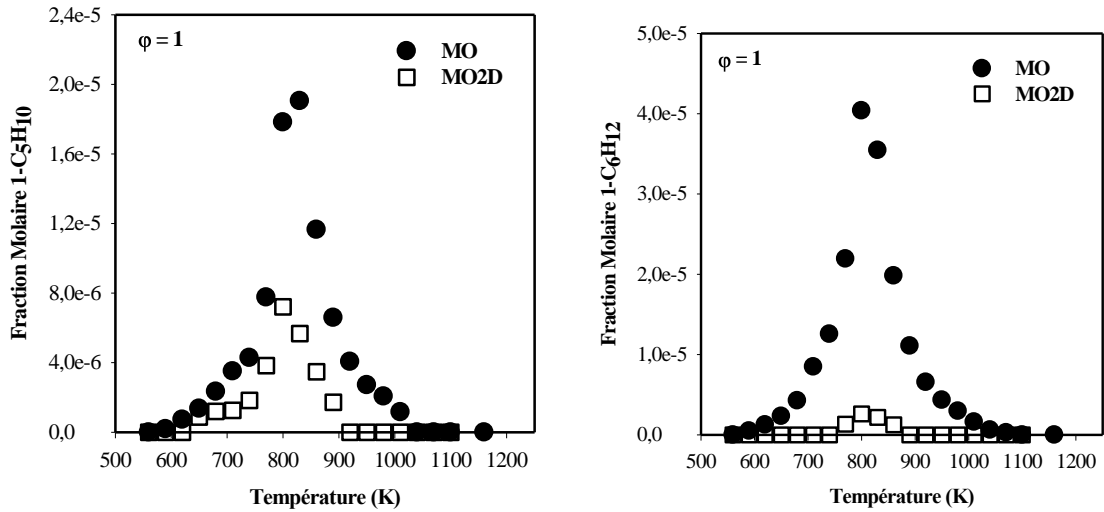


Figure V-73 : Comparaison des quantités de quelques espèces communes formées lors de l'oxydation de l'octanoate de méthyle et de l'oct-2-énoate de méthyle à $\phi=1$

➤ Nonanoate de méthyle, Non-2-énoate de méthyle et Non-3-énoate de méthyle

La figure V-74 présente la comparaison des quantités d'oxydes de carbone formés lors de l'oxydation du nonanoate, du non-2-énoate et du non-3-énoate de méthyle. Les fractions molaires des oxydes de carbone formés sont quasi-identiques, à l'exception de la zone de flamme froide (500-770 K). Dans ce domaine de température, les quantités de CO formées par oxydation du nonanoate de méthyle sont plus importantes que celles issues de l'oxydation des deux autres carburants.

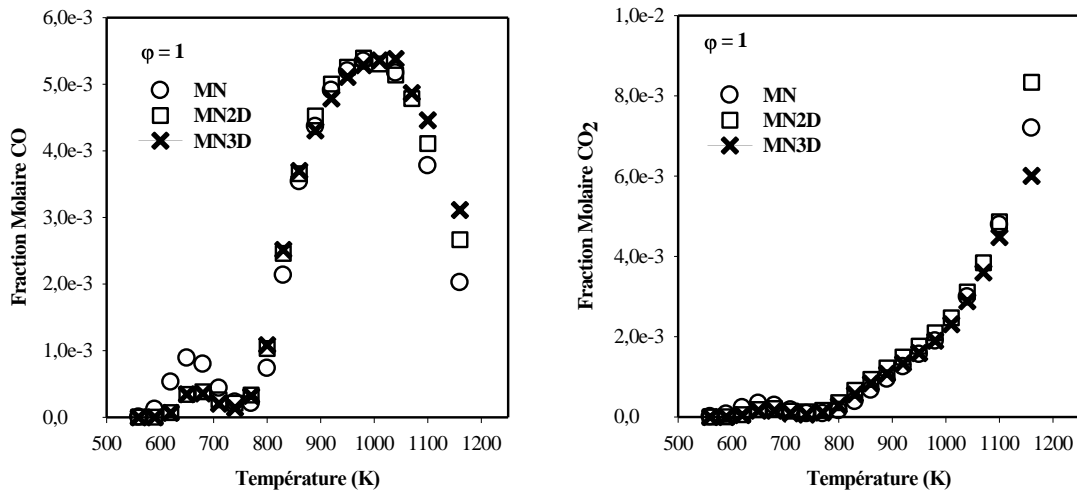
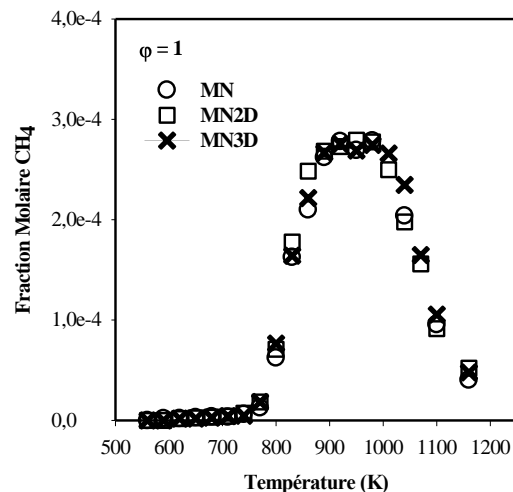
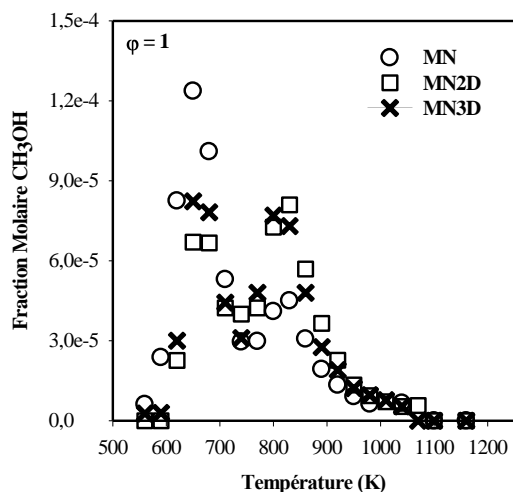
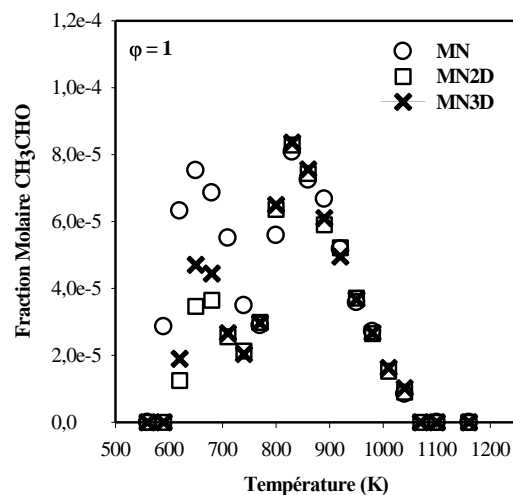
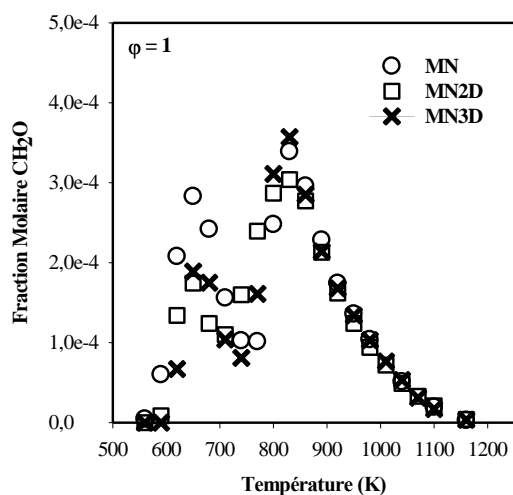


Figure V-74 : Comparaison des quantités d'oxydes de carbone formées lors de l'oxydation du nonanoate de méthyle, du non-2-énoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle

La figure V-75 présente une comparaison des quantités de quelques espèces communes aux

trois composés pour les richesses 1. On peut remarquer que les quantités du formaldéhyde sont très proches à haute température (>750 K), tandis qu'à basse température les valeurs diffèrent légèrement. Les quantités d'acétaldéhyde issu de l'oxydation du nonanoate de méthyle sont plus élevées à basse température que celles du non-3-énoate et du non-2-énoate de méthyles, mais les valeurs restent très proches à haute température. Le méthanol, quant à lui, est formé avec des quantités plus élevées pour le nonanoate de méthyle à basse température alors qu'à haute température il est formé en faible quantité par rapport à celles des non-2-énoate et non-3-énoate de méthyle. Les fractions molaires de l'éthylène et du propène sont plus élevées dans le cas de l'oxydation du nonanoate de méthyle ; elles sont, par contre plus faibles pour l'acétylène. Les quantités respectives de méthane et d'éthane restent proches quelle que soit la nature de l'ester pour chaque richesse.



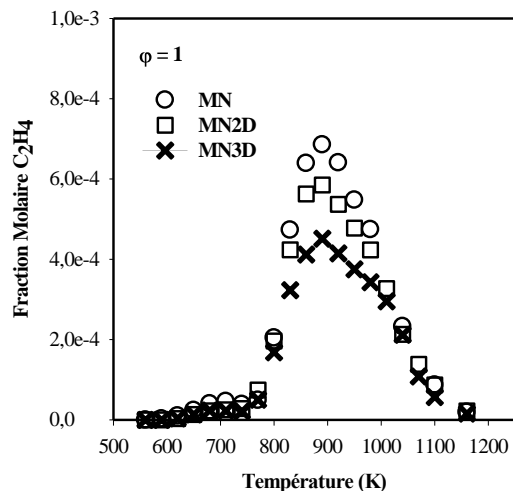
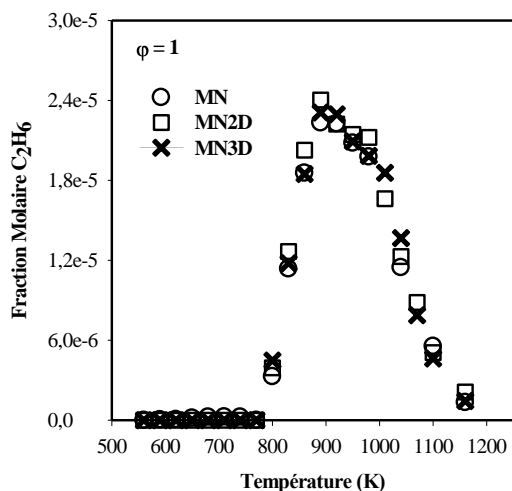
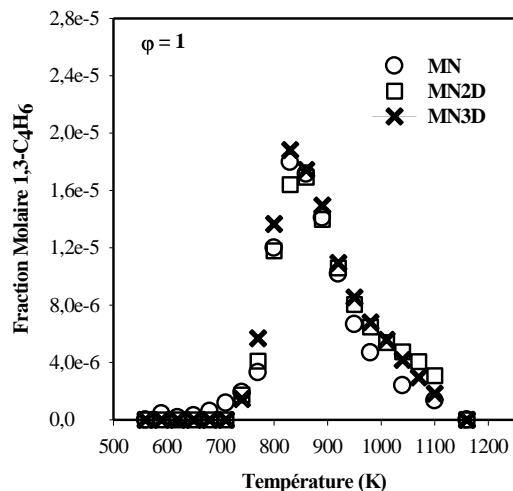
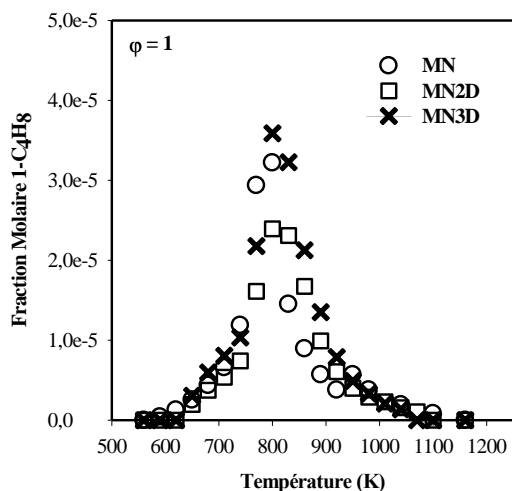
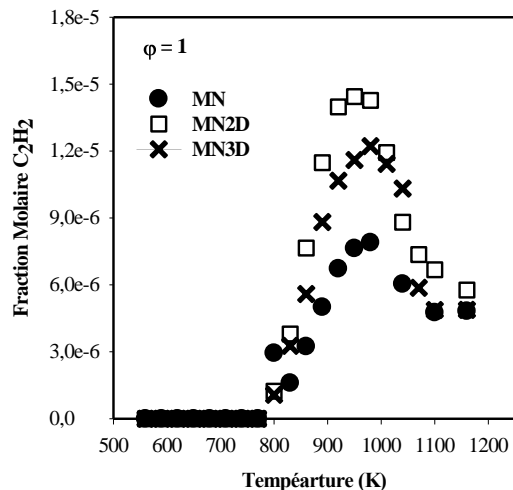
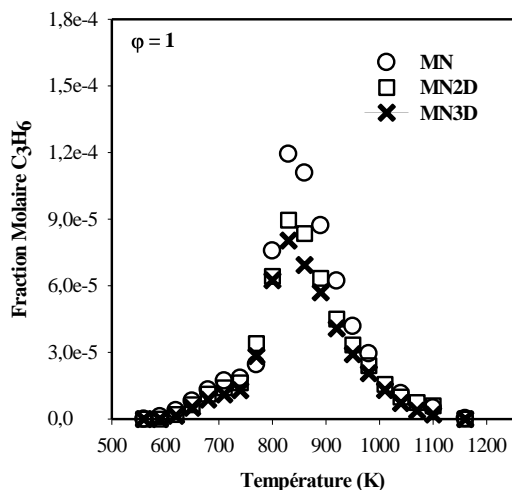


Figure V-75 : Comparaison des quantités de quelques espèces communes formées lors de l'oxydation du nonanoate de méthyle, du non-2-énoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle à $\phi=1$



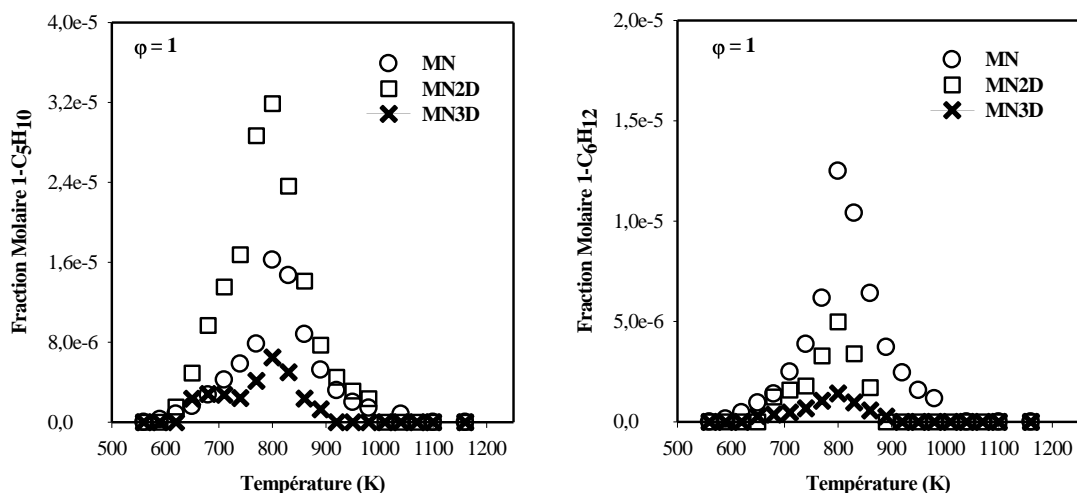


Figure V-75 : Comparaison des quantités de quelques espèces communes formées lors de l'oxydation du nonanoate de méthyle, du non-2-énoate de méthyle et du non-3-énoate de méthyle à $\phi=1$

4. Comparaison de l'oxydation des esters et des alcanes

La combustion des alcanes linéaires et des esters méthyliques à longue chaîne est considérée par plusieurs auteurs comme étant très proche aussi bien en terme de réactivité qu'au niveau des émissions ([8] [9] [10] [11]). A l'issue de cette étude sur l'oxydation des esters méthyliques, il nous a semblé intéressant de faire une étude comparative de l'oxydation des esters méthyliques et des n-alcanes correspondants. Nous avons ainsi comparé les fractions molaires normalisées, d'une part, de l'octanoate de méthyle et du n-octane et d'autre part du nonanoate de méthyle et du n-nonane. Cette comparaison est complétée par celle de quelques espèces communes à l'oxydation des deux familles de composés étudiés. Le choix de ces hydrocarbures a été basé sur le facteur stoechiométrique (nommé Z) qui renseigne sur la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation. En effet, l'octanoate de méthyle et le n-octane d'une part, le nonanoate de méthyle et le n-nonane d'autre part, présentent respectivement le même facteur stoechiométrique. Par ailleurs, nous ne présenterons que les résultats pour $\phi=1$; les tendances étant les mêmes pour toutes les richesses étudiées.

4.1 Comparaison de la réactivité

La figure 76 présente une comparaison des fractions molaires de l'octanoate de méthyle et du n-octane d'une part, et du nonanoate de méthyle et du n-nonane d'autre part pour la richesse égale à 1. Dans cette condition, il apparaît que l'octanoate de méthyle et le n-octane, le nonanoate de méthyle et le n-nonane, présentent respectivement des profils similaires : une rapide consommation des hydrocarbures entre 560 et 650 K qui ralentit ensuite jusqu'à 750 K avant de redémarrer définitivement.

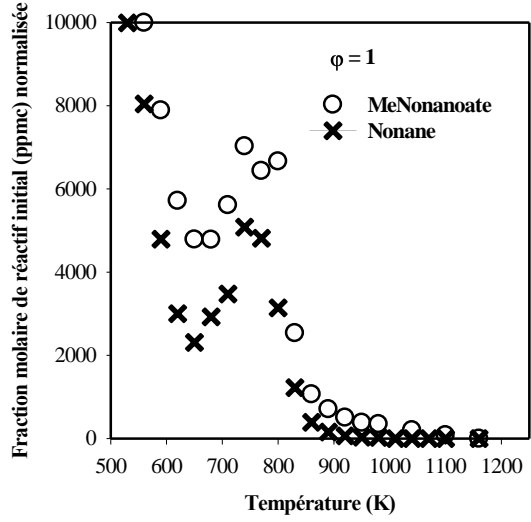
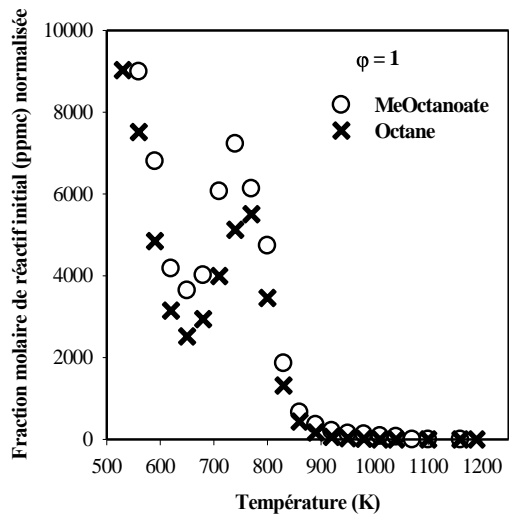


Figure V-76 : Comparaison des fractions molaires normalisées de l'octanoate de méthyle et du n-octane, du nonanoate de méthyle et du n-nonane en réacteur auto-agité

4.2 Comparaison des fractions molaires de quelques espèces formées

Les fractions molaires mesurées des produits d'oxydation de l'octanoate de méthyle et du n-octane d'une part (cf. figure V-77), du nonanoate de méthyle et du n-nonane d'autre part (cf. figure 78), sont comparées dans les figures qui suivent. Les produits communs sont les espèces oxygénées (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, formaldéhyde, acétaldéhyde) et les hydrocarbures (méthane, éthylène, propène, but-1-ène, buta-1,3-diène). Il apparaît que les fractions molaires, dans les deux cas, sont très similaires.

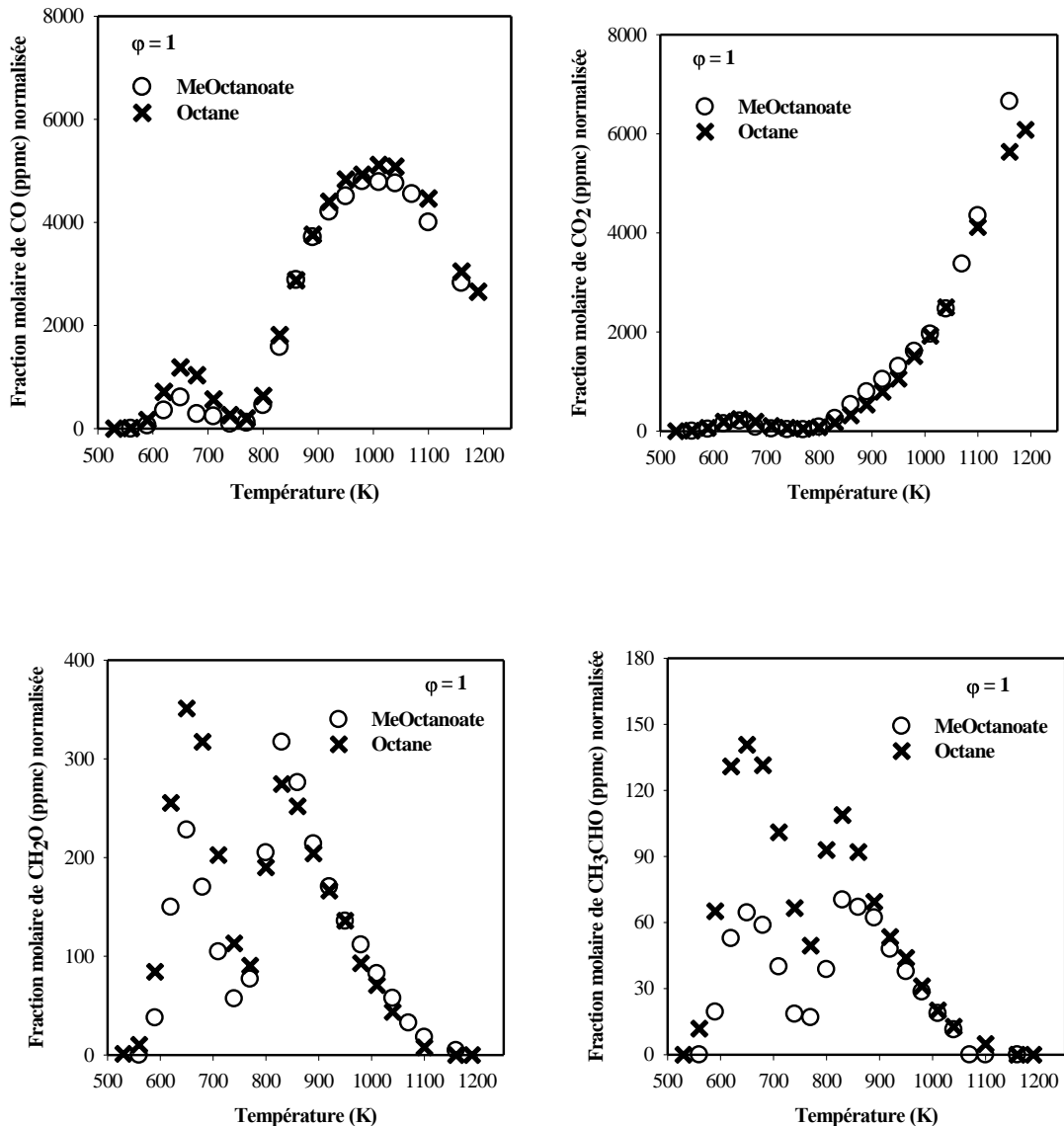


Figure V-77 : Comparaison des quantités de quelques espèces communes formées lors de l'oxydation de l'octanoate de méthyle et du n-octane $\phi=1$

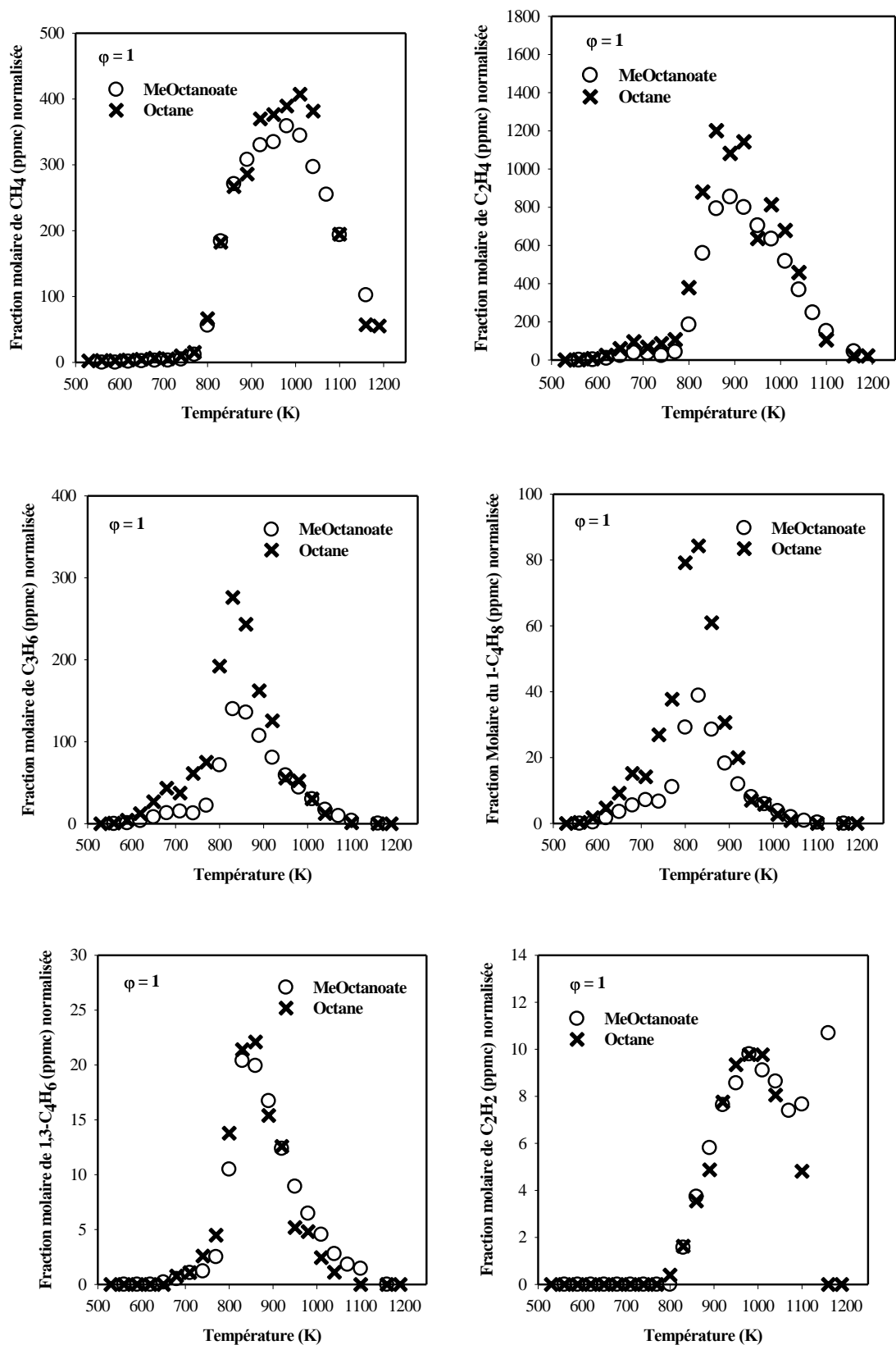


Figure V-77 : Comparaison des quantités de quelques espèces communes formées lors de l'oxydation de l'octanoate de méthyle et du n-octane $\phi=1$

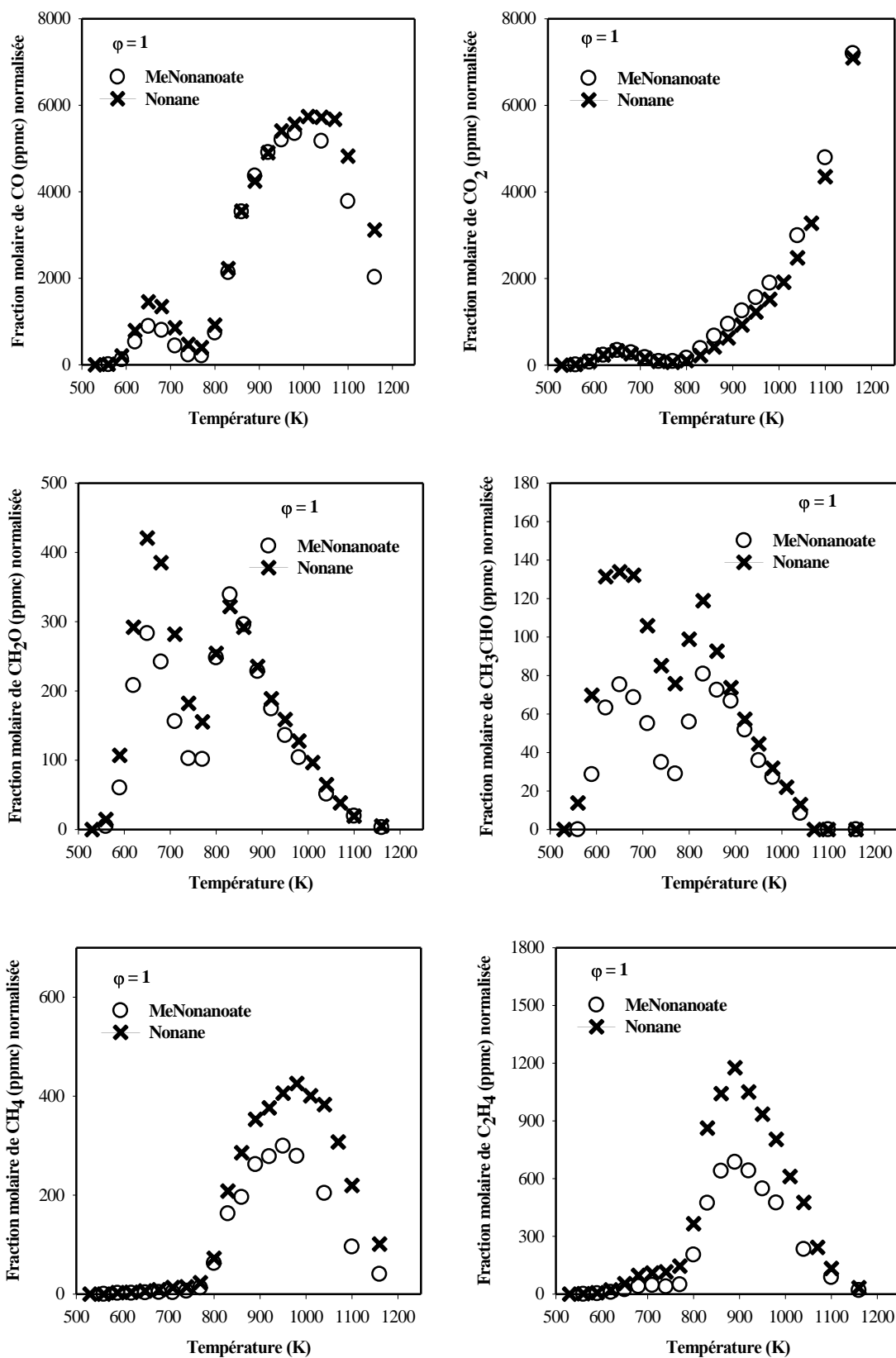


Figure V-78 : Comparaison des quantités de quelques espèces communes formées lors de l'oxydation du nonanoate de méthyle et du n-nonane $\phi=1$

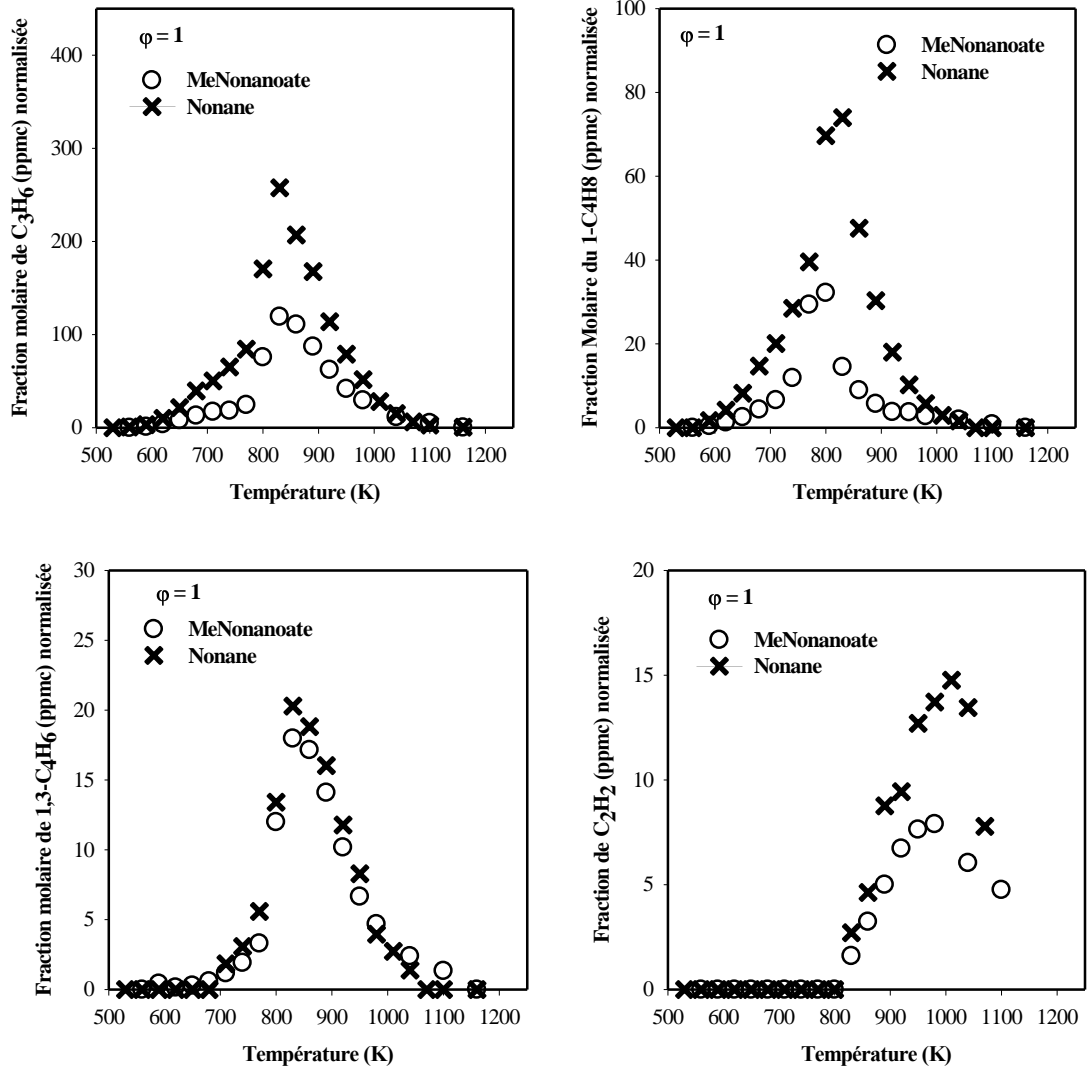


Figure V-78 : Comparaison des quantités de quelques espèces communes formées lors de l'oxydation du nonanoate de méthyle et du n-nonane $\phi=1$

Conclusion

L'étude de l'oxydation des esters méthyliques à chaîne alkyle saturée (du butanoate de méthyle au décanoate de méthyle) a permis d'obtenir de nouvelles données expérimentales qui ont servi à la validation du mécanisme cinétique proposé dans ce travail.

L'étude de l'oxydation des esters méthyliques mono-insaturés a permis également d'obtenir de nouvelles données expérimentales qui serviront à valider un modèle cinétique, qui malheureusement n'a pas pu être proposé dans cette étude par manque de temps. Cependant, ces données ont permis de comparer les réactivités des esters méthyliques à chaîne alkyle saturée à celles des esters méthyliques mono-insaturés. Cette comparaison a montré que la réactivité des esters méthyliques à chaîne alkyle saturée est supérieure à celle des esters méthyliques mono-insaturés à basse température ($T < 800$ K). En revanche, dans la zone de haute température ($T > 800$ K), les réactivités sont similaires. Par ailleurs, la comparaison des résultats a révélé que la réactivité des molécules dépend également de la position de l'insaturation sur la chaîne alkyle.

Enfin, une comparaison des résultats obtenus pour l'oxydation des esters méthyliques et pour celle des alcanes, avec la même quantité de carbone initiale, a montré que les alcanes et les esters ont une réactivité très similaire. En revanche, les quantités produites de formaldéhyde, d'acétaldéhyde, de méthane, d'éthylène, de propène et d'acétylène lors de l'oxydation des esters sont moins élevées que celles obtenues pour l'oxydation des alcanes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Gail, S., et al.,
A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): p. 305-311.
2. W. K. Metcalfe, C. Togbé, P. Dagaut, H. J. Curran and J. M. Simmie
A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate oxidation. Combustion and Flame, 2009. **156**(1): p. 250-260.
3. W. K. Metcalfe, S. Gail, S. A. Syed, M. J. Thomson and P. Dagaut
Experimental and modeling study of C₅H₁₀O₂ ethyl and methyl esters. Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111** (19): p. 4001-4014.
4. M. H. Hakka, H. Bennadji, J. Biet, B. Sirjean, V. Warth, L. Coniglio, O. Herbinet, P.-A. Glaude, F. Billaud and F. Battin-Leclerc
Oxidation of methyl and ethyl butanoates. International Journal of Chemical Kinetics. **42**(4): p. 226-252.
5. Y. Zhang, Y. Yang and A.L. Boehman,
Premixed ignition behavior of C₉ fatty acid esters: A motored engine study. Combustion and Flame, 2009. **156**(6): p. 1202-1213.
6. Y. Zhang and A.L. Boehman
Experimental study of the autoignition of C₈H₁₆O₂ ethyl and methyl esters in a motored engine. Combustion and Flame. **157**(3): p. 546-555.
7. G. Dayma, S. Gail and P. Dagaut
Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of methyl hexanoate. Energy & Fuels, 2008. **22**(3): p. 1469-1479.
8. H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, and C. K. Westbrook
A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. Combustion and Flame, 1998. **114**(1-2): p. 149-177.
9. E. M. Fisher, W. J. Pitz, H. J. Curran and C. K. Westbrook
Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels. Proceedings of the Combustion Institute, 2000. **28**: p. 1579-1586.

10. P. Dagaut, S. Gail and M. Sahasrabudhe

Rapeseed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure, temperature, and equivalence ratio: Experimental and modeling kinetic study. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31** (2): p. 2955-2961.

11. F. Battin-Leclerc

Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. Progress in Energy and Combustion Science, 2008. **34** (4): p. 440-498.

**Etude expérimentale et
validation de modèles
cinétiques d'oxydation des
alcools**

Sommaire

VI.	Etude expérimentale et validation de modèles cinétiques d'oxydation des alcools	213
1.	Etude de l'oxydation des alcools purs	213
1.1.	Oxydation du méthanol.....	213
1.2.	Oxydation de l'éthanol	216
1.3.	Oxydation du butan-1-ol	222
1.4.	Oxydation du pentan-1-ol	247
1.1.	Oxydation du hexan-1-ol.....	255
2.	Oxydation de quelques mélanges alcools-hydrocarbures	263
2.1.	Oxydation du mélange méthanol/essence	263
2.2.	Oxydation des mélanges éthanol/surrogate d'essence (E85).....	271
2.3.	Oxydation des mélanges éthanol/n-heptane.....	278
2.4.	Oxydation du mélange butan-1-ol/surrogate d'essence (B85).....	285
2.5.	Oxydation du mélange butan-1-ol/n-heptane	292

VI. Etude expérimentale et validation de modèles cinétiques d'oxydation des alcools

Dans ce chapitre, nous avons étudié en réacteur auto-agité l'oxydation des alcools du méthanol (C_1) à l'hexanol (C_6). Cette étude a été réalisée à haute pression (10 atm) dans un large domaine de température et de richesse. Le temps de passage des gaz dans le réacteur a été fixé à 0,7s. L'ensemble des résultats obtenus (profils de concentration en fonction de la température des réactifs, produits et principaux intermédiaires) a ensuite été utilisé pour développer et valider un modèle cinétique détaillé capable de reproduire le comportement des alcools étudiés.

En plus des alcools purs, nous avons étudié également l'oxydation de quelques mélanges alcools/hydrocarbures afin de mettre en évidence les interactions pouvant exister entre les mécanismes d'oxydation de ces combustibles.

1. Etude de l'oxydation des alcools purs

1.1. Oxydation du méthanol

a) Conditions expérimentales

Nous avons débuté l'étude expérimentale des alcools avec le méthanol (CH_3OH). Le méthanol est un intermédiaire important dans le processus d'oxydation des hydrocarbures. Il a été envisagé comme carburant alternatif pour les nombreux avantages (faible formation de CO, NOx, de suies) qui découleraient de son oxydation. Par ailleurs, avec ces indices d'octane élevés (indice d'octane recherche :123-126 et indice d'octane moteur :96-103) [1, 2], le méthanol représente une alternative très intéressante au pétrole [3-5]. Ainsi, l'oxydation du méthanol a été l'objet de nombreuses études [6-8].

L'expérience sur l'oxydation du méthanol en réacteur auto-agité a été réalisée pour une seule richesse ($\phi=1$) à 10 atm. Le tableau VI-1 récapitule les conditions d'étude de l'oxydation du méthanol en réacteur auto-agité.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	$X_{\text{méthanol}}$ initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$9,900 \cdot 10^{-1}$	1	770-1130

Tableau VI-1 : Oxydation du méthanol en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Ces expériences nous ont permis d'obtenir l'évolution en fonction de la température du réactif, des produits et principales espèces intermédiaires. Ces résultats sont représentés sur la figure VI-1.

Les espèces détectées lors de l'oxydation du méthanol sont le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le formaldéhyde et l'hydrogène.

c) Confrontation modèle-expérience

La figure VI-1 présente une confrontation entre la modélisation (lignes et petits symboles) et nos résultats expérimentaux (grands symboles) en réacteur auto-agité. Sur cette figure, les profils des espèces sont globalement en accord avec l'expérience, à l'exception des quantités de H₂O et de H₂ qui sont sous-estimées par le modèle.

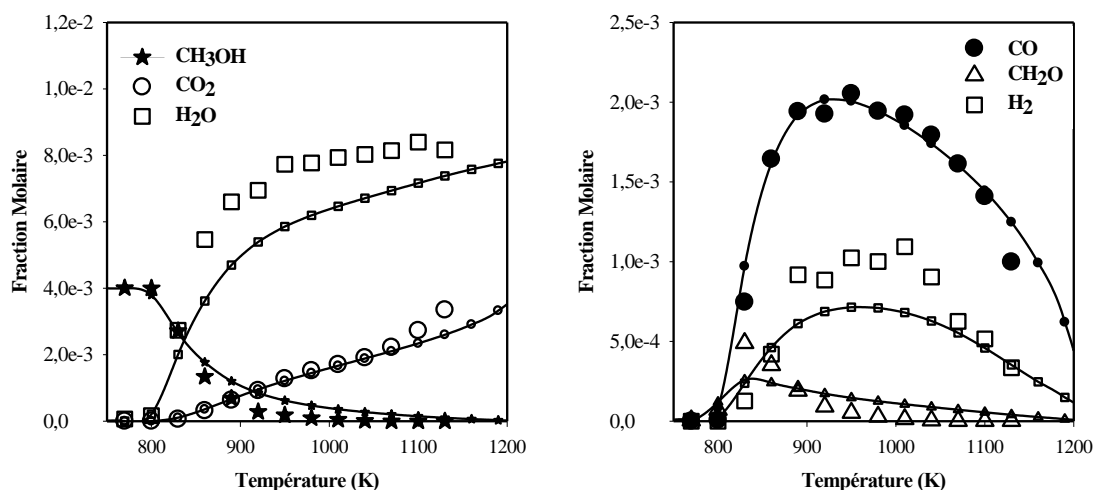
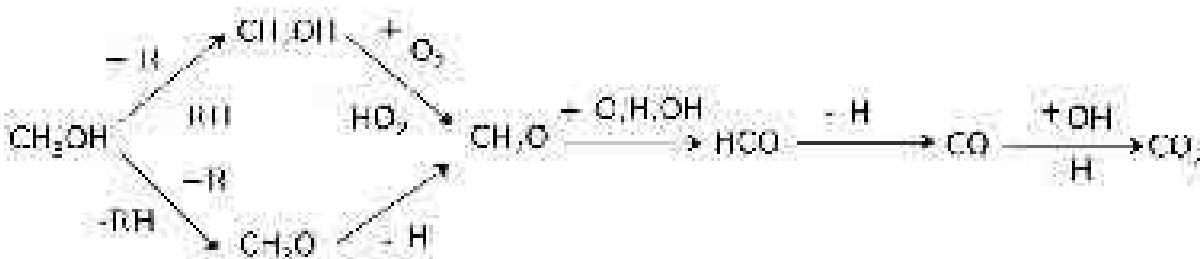


Figure VI-1 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du méthanol en réacteur auto-agité à 10 atm : 4000 ppm de CH₃OH ; φ=1 ; τ=0,7 s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Grâce au mécanisme, nous avons effectué une analyse de voies réactionnelles afin de déterminer les chemins préférentiels lors de l'oxydation du méthanol en réacteur auto-agité à richesse 1 et à haute pression (10 atm). Les résultats montrent que le méthanol réagit par réactions de métathèse avec les radicaux OH, HO₂ et H en formant deux radicaux distincts CH₂OH et CH₃O. Ces radicaux réagissent ensuite pour former successivement le formaldéhyde, HCO, CO et CO₂. L'oxydation du méthanol peut-être globalement résumée par le schéma suivant :



➤ Analyse de sensibilité

Grâce au modèle, nous avons effectué une analyse de sensibilité à φ=1 et à P=10 atm afin de

déterminer les réactions les plus importantes lors de l'oxydation du méthanol. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure VI-2. Comme on peut le constater, les réactions qui influencent l'oxydation du méthanol sont les réactions de métathèse avec les radicaux OH, HO₂ et H. Ces réactions favorisent la consommation du méthanol. L'influence de la réaction HO₂ + OH ⇌ H₂O + O₂ augmente continuellement avec la température et présente un coefficient de sensibilité positif. Cette réaction transforme deux radicaux dont un très réactif en deux molécules stables, ce qui entraîne une baisse globale de la réactivité. Les réactions H₂O₂ + OH ⇌ HO₂ + H₂O et CH₂O + OH ⇌ HCO + H₂O entraînent également une baisse de réactivité car elle consomme des radicaux OH très réactifs.

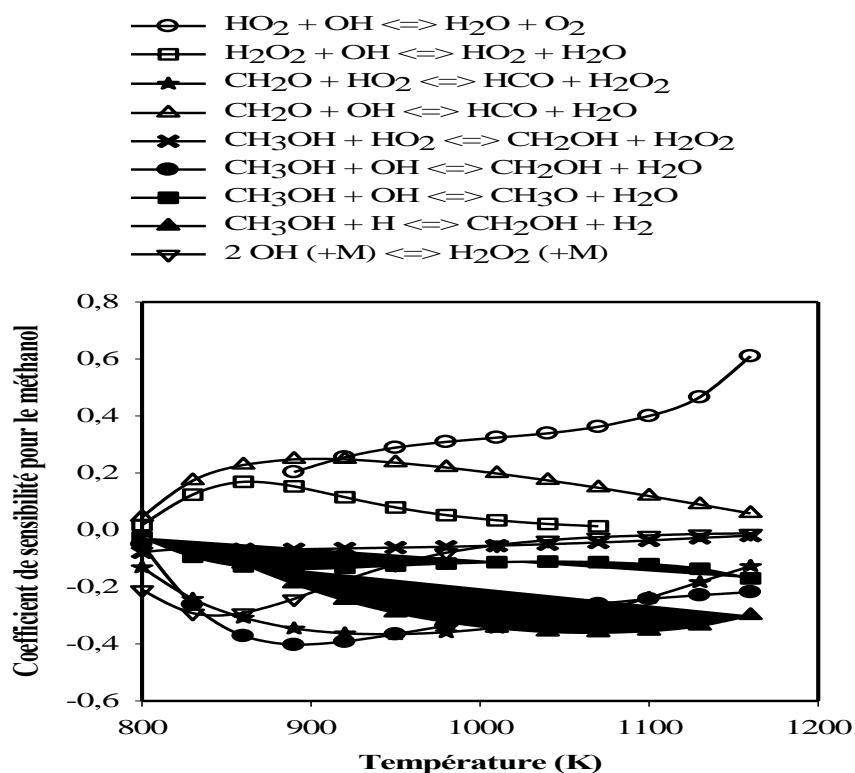


Figure VI-2 : Coefficient de sensibilité pour le méthanol lors de son oxydation en réacteur auto-agité, à 10 atm et φ=1

1.2. Oxydation de l'éthanol

a) Conditions expérimentales

Comme le méthanol, la cinétique d'oxydation de l'éthanol a été étudiée très largement et est considérée comme bien connue [9-11]. Dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'oxydation de l'éthanol en réacteur auto-agité à 10 atm. Le tableau VI-2 résume les conditions expérimentales.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X_{Ethanol} initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$20,00 \cdot 10^{-3}$	$9,780 \cdot 10^{-1}$	0,3	770-1130
10	0,7	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$10,00 \cdot 10^{-3}$	$9,880 \cdot 10^{-1}$	0,6	770-1130
10	0,7	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$9,920 \cdot 10^{-1}$	1	770-1130
10	0,7	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$9,963 \cdot 10^{-1}$	2	770-1220

Tableau VI-2 : Oxydation de l'éthanol en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Les expériences sur l'oxydation de l'éthanol ont été menées à quatre richesses, respectivement $\varphi=0,3$; 0,5 ; 1 et 2. Les espèces identifiées au cours de cette oxydation sont le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le méthane, l'éthane, l'éthylène et l'hydrogène.

c) Confrontation modèle-expérience

Les figures VI-3 à VI-6 présentent une comparaison entre les résultats simulés et expérimentaux pour l'oxydation de l'éthanol. Il apparaît que le modèle reproduit correctement le profil de concentration de l'éthanol pour toutes les richesses.

Les quantités de CO et CO₂ sont bien reproduites sur tout le domaine de température, mais le modèle sous-estime légèrement celle de CO au-dessus de 950 K pour les richesses 1 et 2. Les quantités du méthane, de l'éthylène et de l'hydrogène sont assez bien reproduites. Le modèle prédit convenablement la quantité maximale d'acétaldéhyde, mais surestime sa production. Le modèle reproduit d'une manière correcte la formation du formaldéhyde. En milieu riche, la quantité d'eau est sous estimée au-delà de 900 K.

L'accord entre les résultats expérimentaux et simulés est globalement satisfaisant.

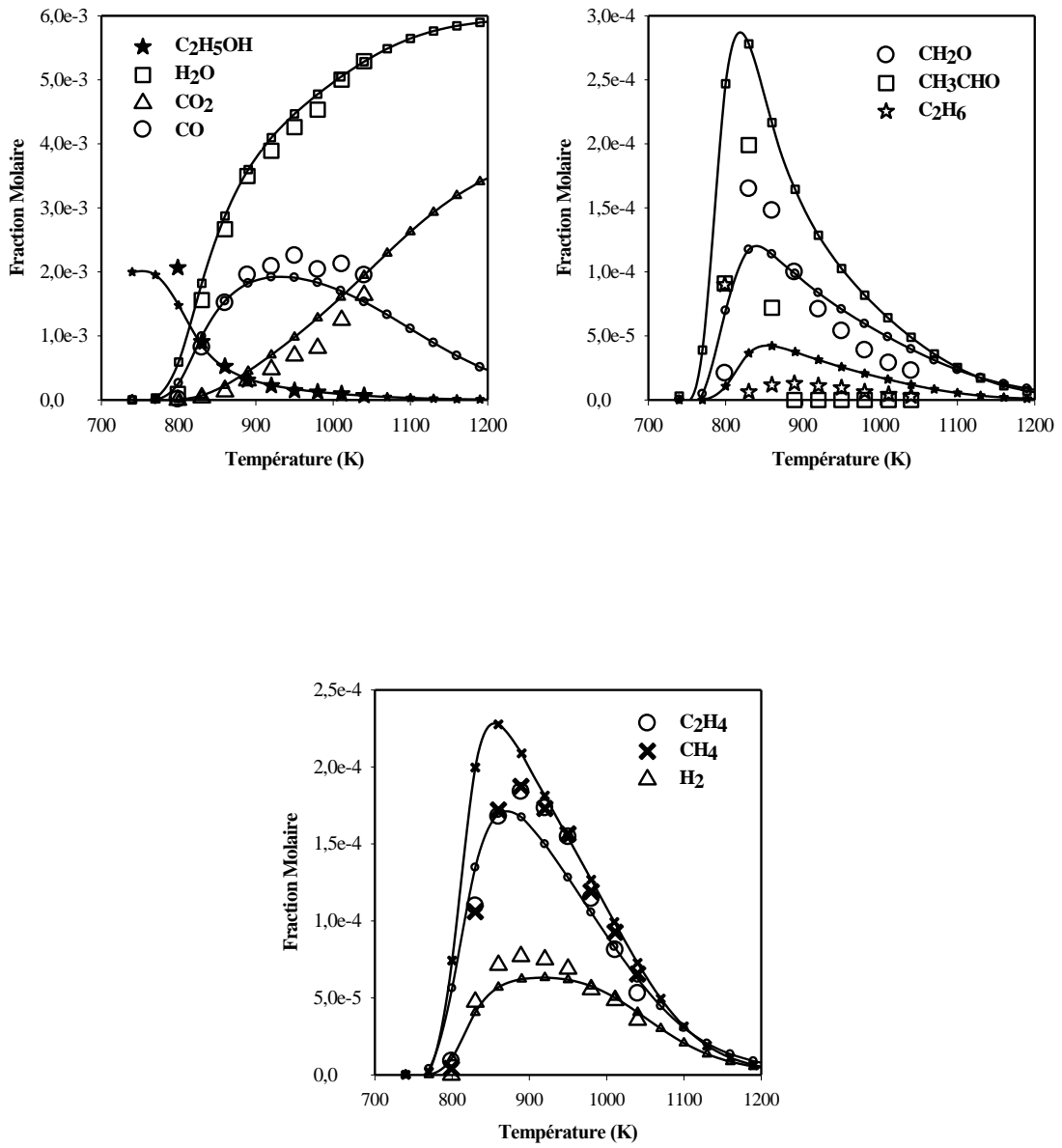


Figure VI-3 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'éthanol en réacteur auto-agité à 10 atm : 2000 ppm de C_2H_5OH , $\phi=0,3$, $\tau=0,7$ s

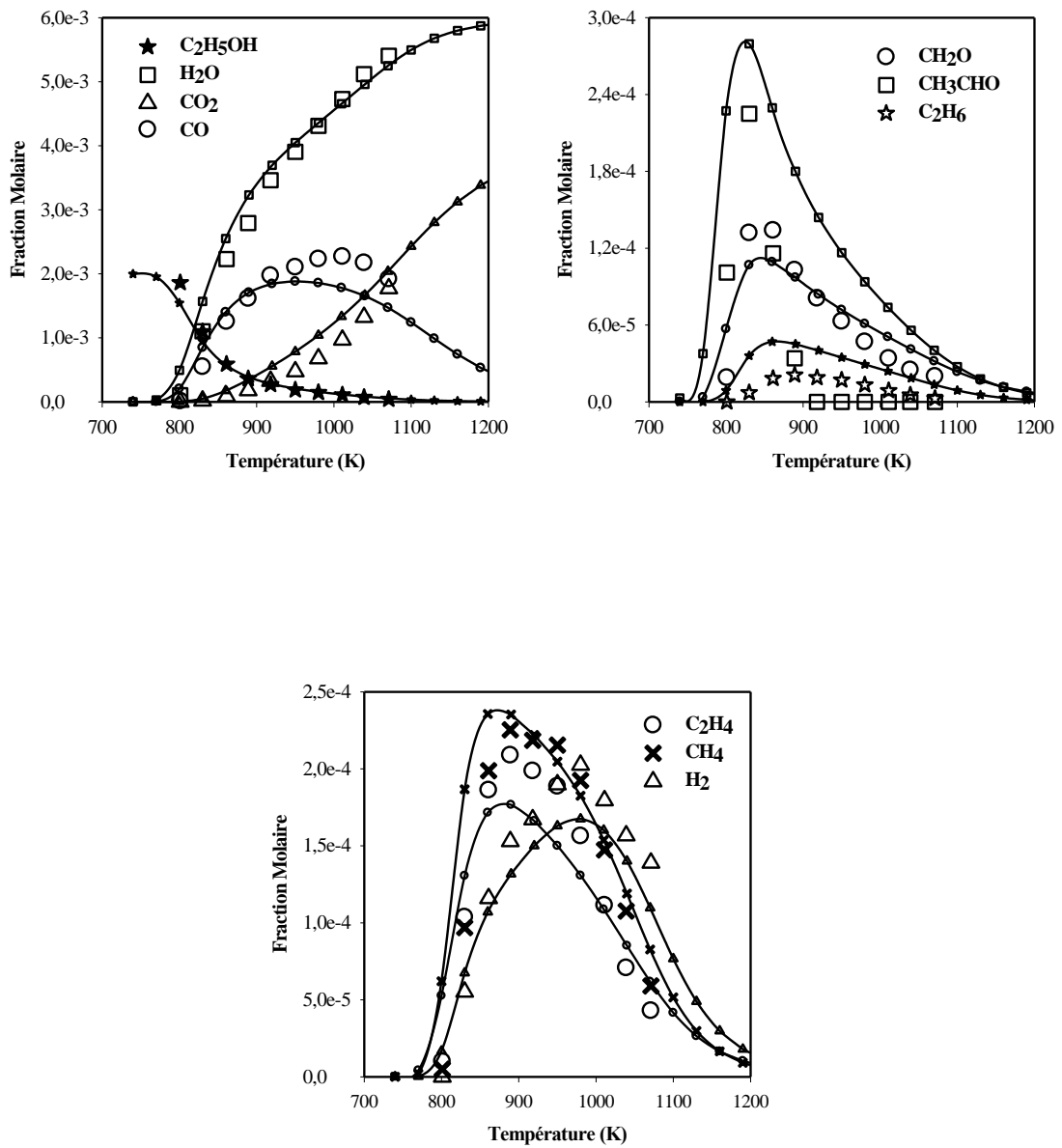


Figure VI-4 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'éthanol en réacteur auto-agité à 10 atm : 2000 ppm de C_2H_5OH , $\phi=0,6$, $\tau=0,7$ s

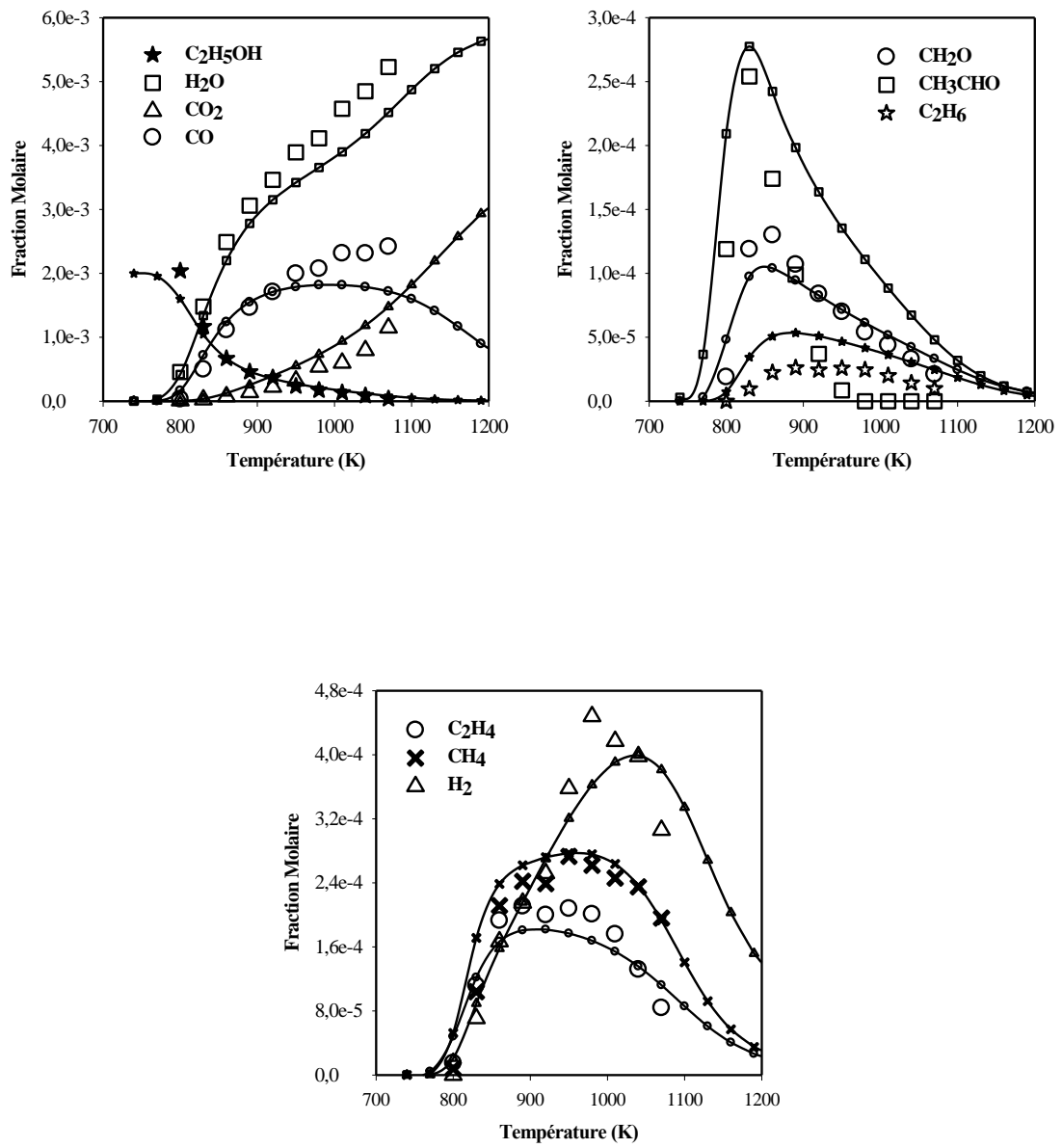


Figure VI-5 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'éthanol en réacteur auto-agité à 10 atm : 2000 ppm de C_2H_5OH , $\phi=1$, $\tau=0,7$ s

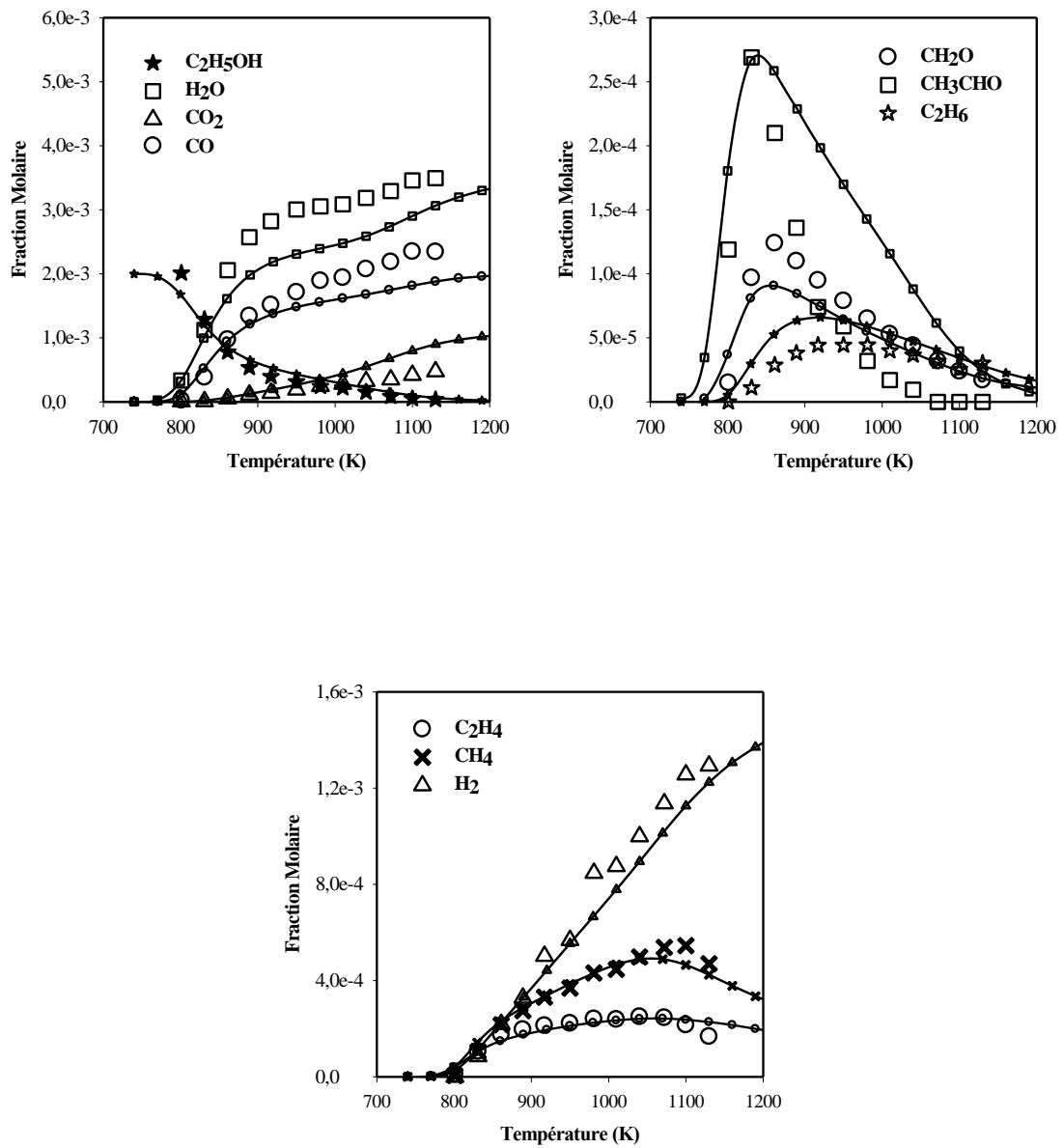


Figure VI-6 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'éthanol en réacteur auto-agité à 10 atm : 2000 ppm de C_2H_5OH , $\phi=2$, $\tau=0,7$ s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Nous avons effectué une analyse de vitesse à la stœchiométrie et à haute pression pour déterminer les principales voies de dégradation de l'éthanol pour deux températures : 800 et 950 K.

A 800 K, l'éthanol réagit essentiellement par réaction de métathèse avec le radical OH (83%) pour former deux radicaux CH_3CHOH (radical majoritaire) et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Le radical CH_3CHOH réagit ensuite quasi-totalement avec O_2 pour former de l'acétaldéhyde qui est à son tour oxydé en CH_3CO . Le radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ quant à lui, se décompose en C_2H_4 et OH.

A 950 K, l'éthanol réagit toujours en grande partie par des réactions de métathèse avec le radical OH (67,1%), mais également avec H (11,8%) pour former le radical CH_3CHOH qui subit à son tour les mêmes étapes de dégradations qu'à $T=800$ K.

➤ Analyse de sensibilité

Nous avons réalisé une analyse de sensibilité pour l'éthanol à $\phi=1$ afin de connaître les réactions les plus influentes sur la consommation du composé. Les résultats sont présentés sur la figure VI-7.

Sur cette figure, on s'aperçoit que l'oxydation de l'éthanol est particulièrement sensible aux réactions de métathèse avec les radicaux OH ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$) et l'atome H dans une moindre mesure ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2$). L'oxydation de l'éthanol est également sensible aux réactions des toutes petites espèces et principalement : $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ (réaction de ramification) et $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ (réaction de propagation). Elles jouent un rôle important car elles produisent des radicaux de OH, ce qui favorise ainsi la consommation de l'hydrocarbure initial. Aux plus hautes températures (>1000 K), l'oxydation de l'éthanol apparaît également sensible aux réactions de décomposition unimoléculaire : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} (+\text{M})$.

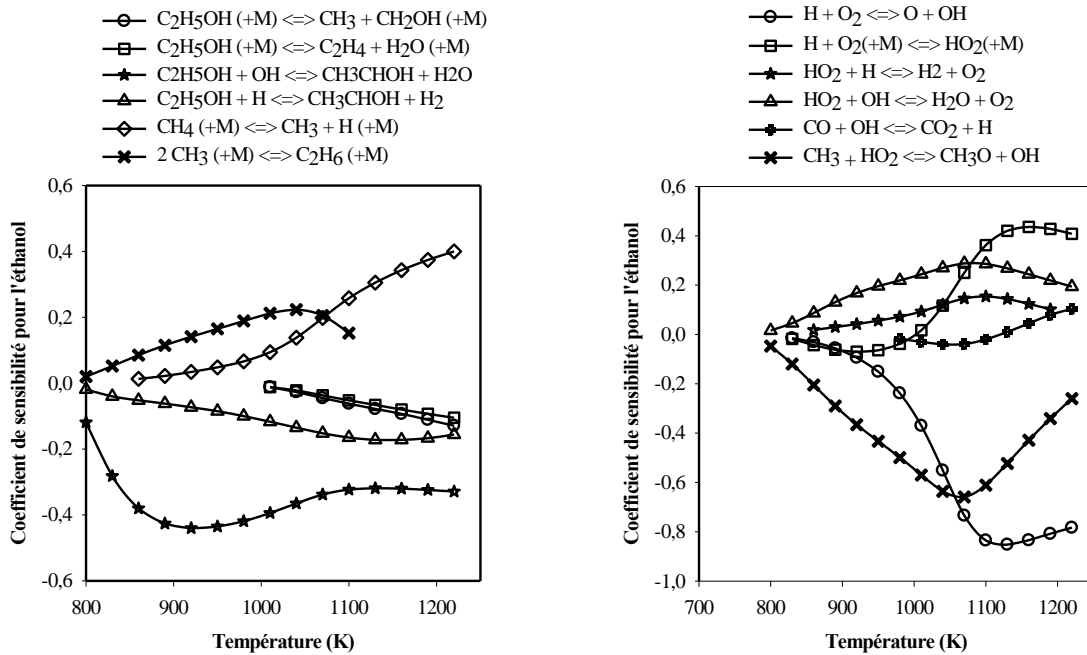


Figure VI-7 : Coefficient de sensibilité pour l'éthanol lors de son oxydation en réacteur auto-agité, à 10 atm et $\varphi=1$

1.3. Oxydation du butan-1-ol

a) Conditions expérimentales

Le butan-1-ol a été oxydé en réacteur auto-agité à 10 atm dans différentes conditions expérimentales qui sont résumées dans le tableau VI-4.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	$X_{\text{Butan-1-ol}}$ initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$12,00 \cdot 10^{-3}$	$9,870 \cdot 10^{-1}$	0,5	770-1100
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$9,930 \cdot 10^{-1}$	1	770-1190
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$9,960 \cdot 10^{-1}$	2	770-1190
10	0,7	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$9,963 \cdot 10^{-1}$	4	770-1190

Tableau VI-4 : Oxydation du butan-1-ol en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Les résultats obtenus pour l'oxydation du butan-1-ol (grands symboles), sont représentés sur les figures VI-7 à VI-10. Les espèces majoritairement formées sont : H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_2O , C_2H_4 et CH_4 . Les espèces minoritaires sont : C_3H_6 , 1- C_4H_8 , l'acétaldéhyde et l'acétylène.

c) Confrontation modèle-expérience

Les figures VI-7 à VI-10 présentent les comparaisons entre la simulation (lignes et petits symboles) et les profils de fractions molaires obtenus expérimentalement (grands symboles).

En milieu pauvre ($\varphi=0,5$), le modèle reproduit assez convenablement le profil des espèces à l'exception de l'acétaldéhyde et l'hydrogène qui sont surestimés par le modèle. La consommation de l'hydrocarbure initial, à savoir le butan-1-ol, est bien reproduite.

En milieu stœchiométrique ($\varphi=1$), le modèle reproduit également assez bien les profils des différentes espèces intermédiaires ; le profil de l'hydrogène est mieux reproduit qu'en milieu pauvre, mais l'acétaldéhyde reste surestimée par le modèle.

En milieu riche ($\varphi=2$ et 4), le modèle simule correctement la consommation de l'hydrocarbure et la plupart des espèces formées. Le profil de H_2O est légèrement sous-estimé par le modèle.

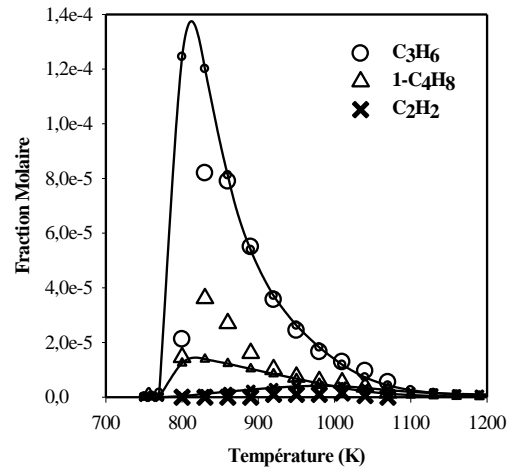
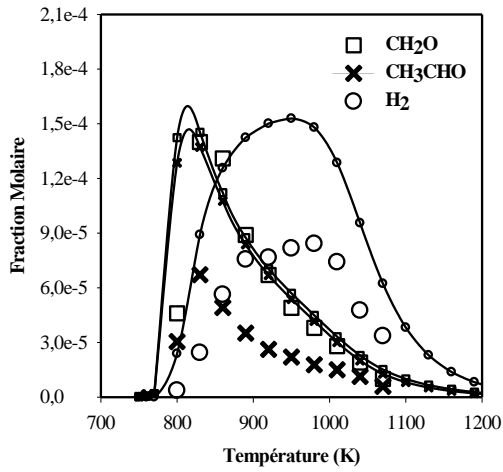
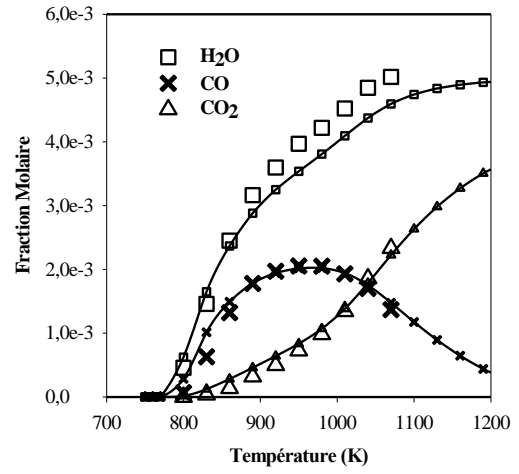
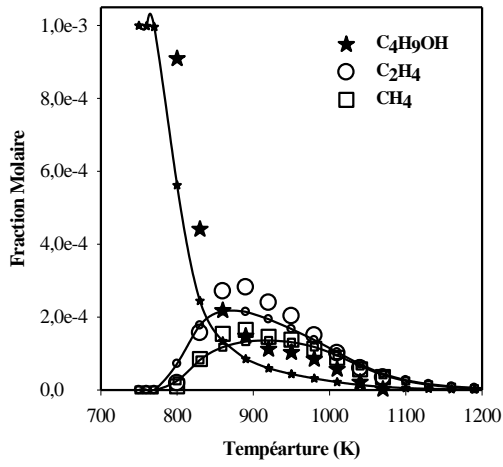


Figure VI-7 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du butan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de C₄H₉OH, φ=0,5, τ=0,7 s

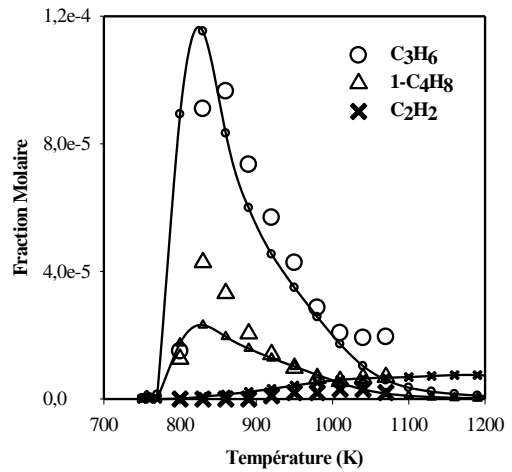
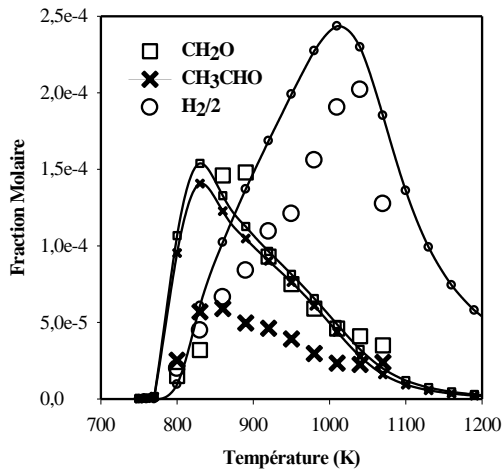
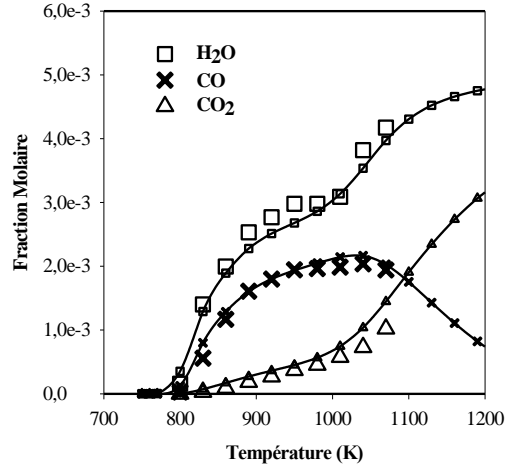
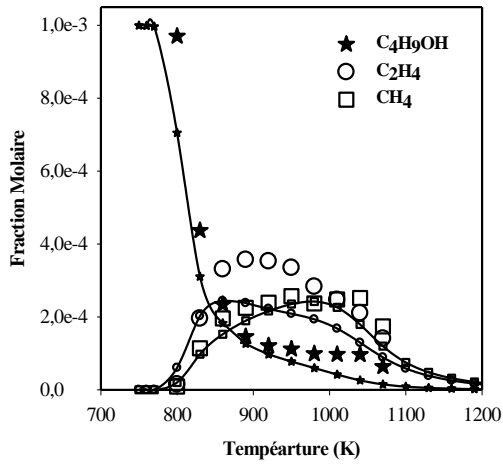


Figure VI-8 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du butan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de C_4H_9OH , $\phi=1$, $\tau=0,7$ s

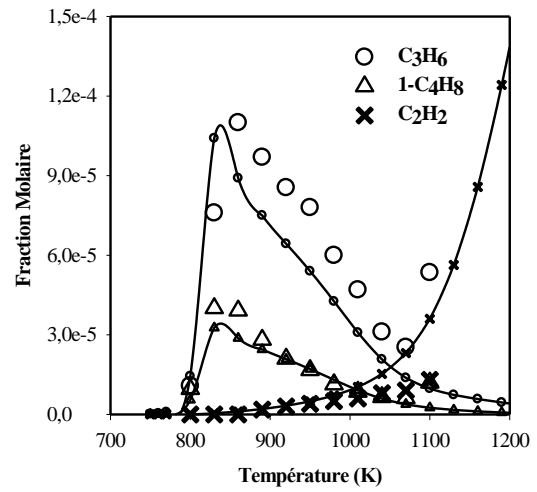
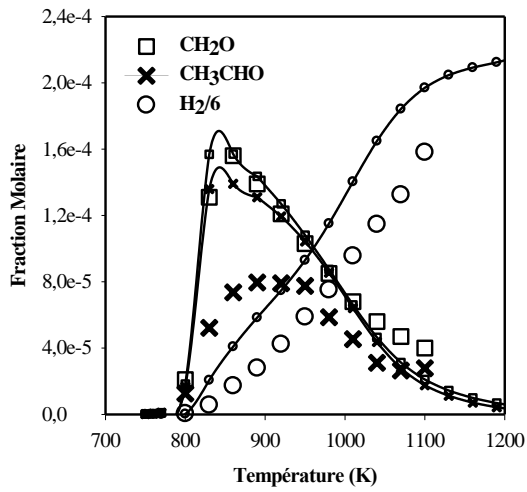
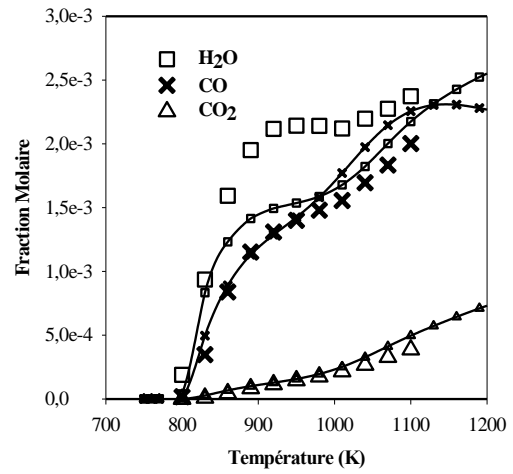
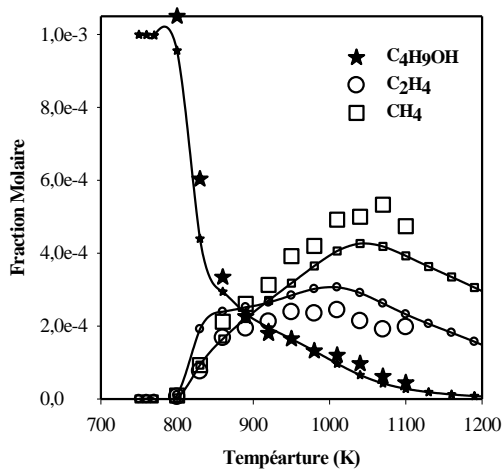


Figure VI-9 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du butan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de C₄H₉OH, $\phi=2$, $\tau=0,7$ s

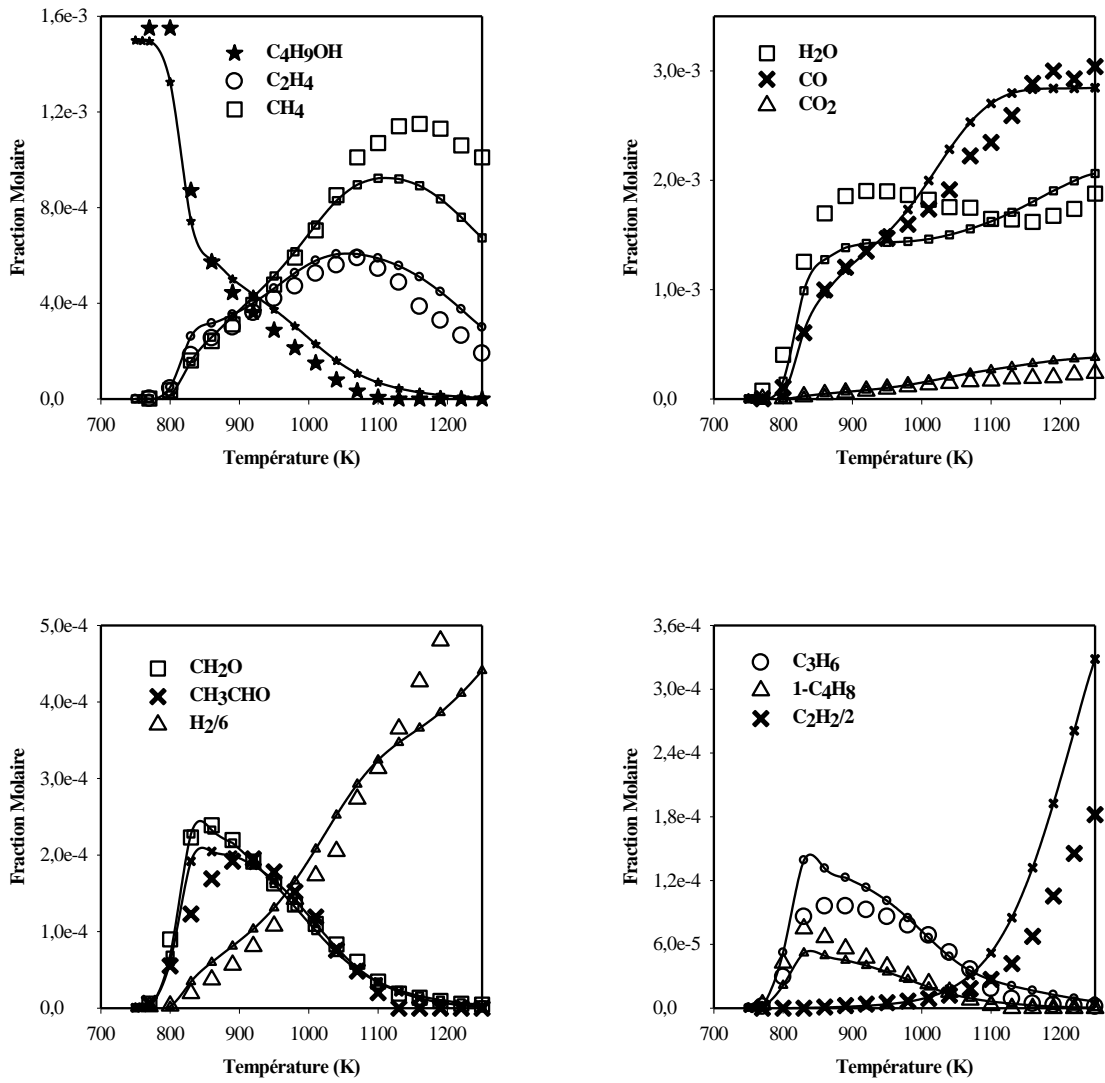


Figure VI-10 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du butan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1500 ppm de C_4H_9OH , $\phi=4$, $\tau=0,7$ s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Nous avons effectué une analyse de vitesse à la stœchiométrie ($\phi=1$), à haute pression (10 atm) et à $T=980$ K afin de déterminer les chemins réactionnels majoritaires lors de l'oxydation du butan-1-ol. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure VI-11.

A 980 K, le butan-1-ol est consommé par des réactions de métathèse avec les radicaux H (13,7%) et OH (79,6%) pour former cinq différents radicaux. Ces radicaux peuvent ensuite réagir, soit par des réactions d'isomérisation afin de redistribuer les isomères, soit par des réactions de décomposition (rupture par β -scission).

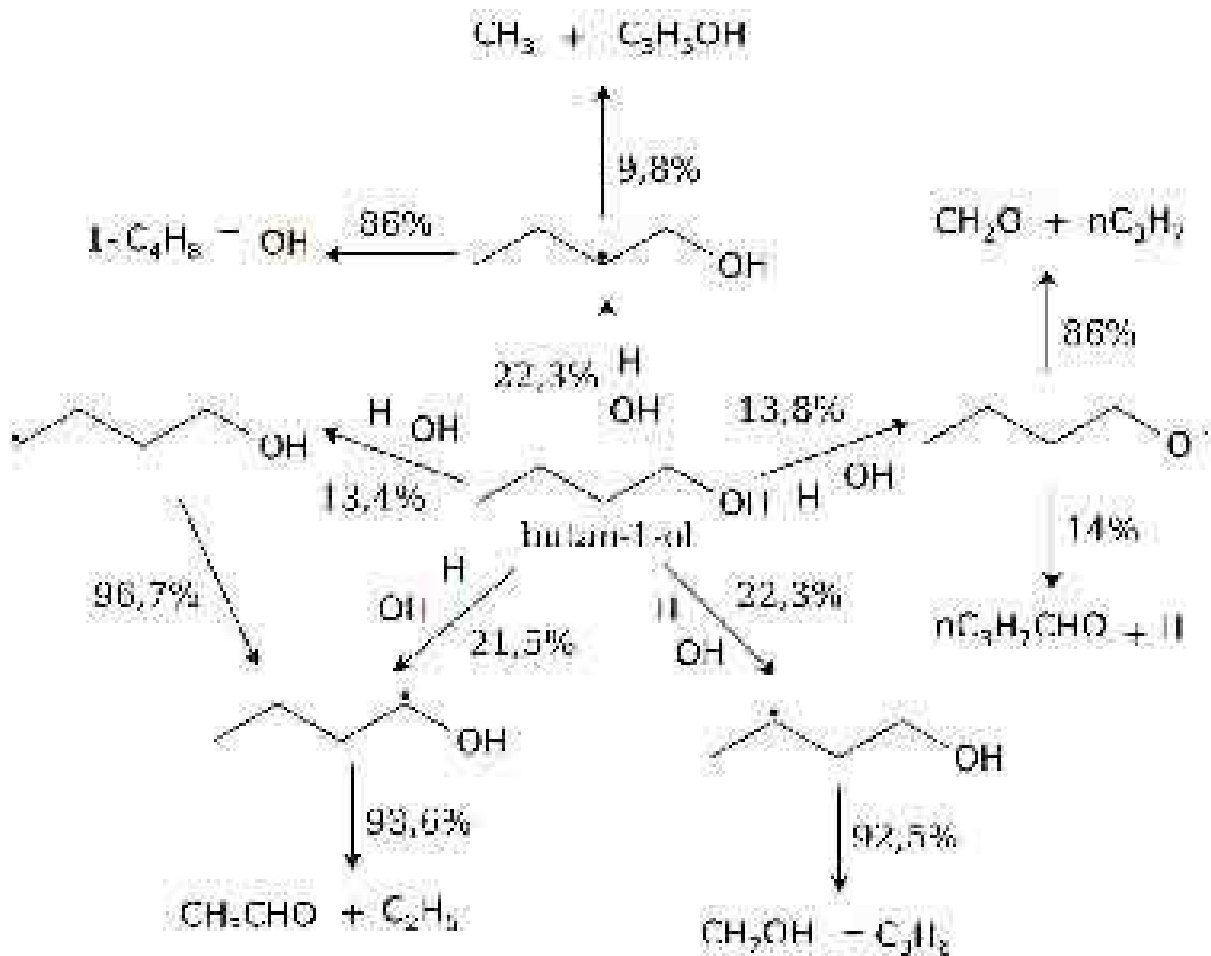


Figure VI-11- : Voies de dégradation principales de l'oxydation du butan-1-ol à $T=980$ K en réacteur-agité

➤ Analyse de sensibilité

Nous avons effectué une analyse de sensibilité à $\phi=1$ et à $T=980$ K afin de déterminer les réactions les plus influentes sur la consommation du butan-1-ol en réacteur auto-agité. La figure VI-12 indique les résultats de cette analyse pour $T = 980$ K.

A cette température, les réactions les plus influentes sont les réactions de métathèse avec le radical OH : elles favorisent la consommation du butan-1-ol. Les réactions $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ ($S= -0,481$) et $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ ($S= -0,259$) présentent des coefficients de sensibilité négatif : elles produisent toutes deux un radical hydroxyle OH très réactif favorisant ainsi la consommation du butan-1-ol. Par contre la réaction $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{O}_2$ ($S=0,378$) tend à ralentir cette consommation : elle transforme deux radicaux en 2 molécules stables. Parallèlement, les réactions $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ ($S= 0,178$), $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($S=0,178$) et $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ($S= 0,099$), en consommant des radicaux OH, ralentissent également la consommation du butan-1-ol.

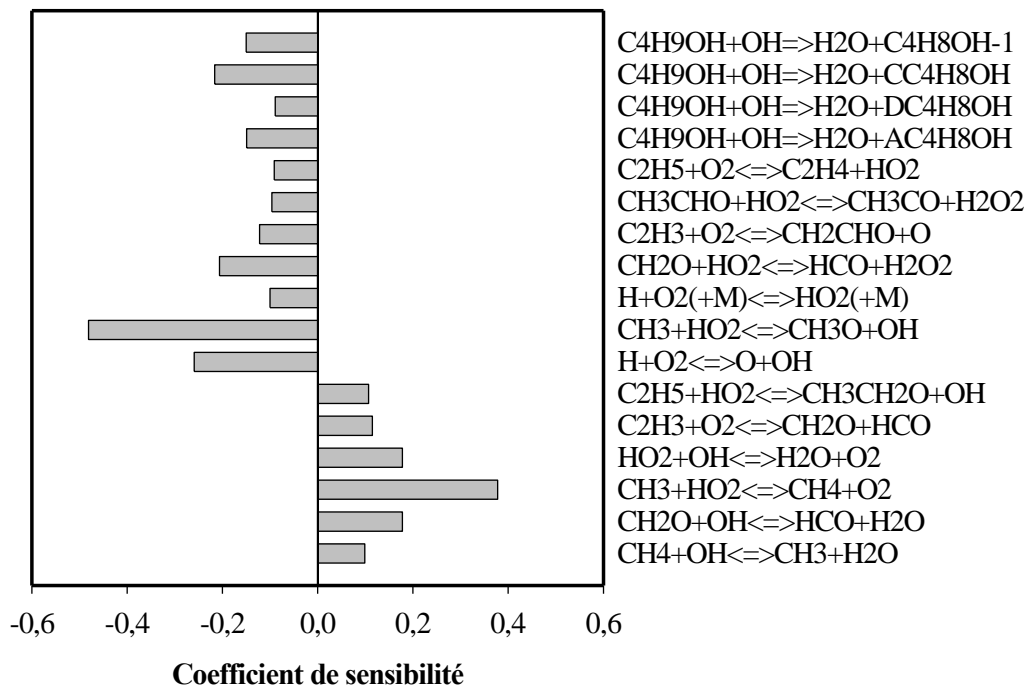


Figure VI-12 : Coefficient de sensibilité pour le butan-1-ol lors de son oxydation en réacteur-agité à $T=980$ K, à 10 atm et $\phi=1$

d) Etude comparative de l'oxydation du butan-1-ol, du butan-2-ol et de l'isobutanol

Pour comparer la réactivité du butan-1-ol à celle de ses isomères, nous avons également étudié en réacteur auto-agité le butan-2-ol et l'isobutanol (le tertbutanol n'a pas pu être étudié pour des raisons techniques : il est solide à température ambiante).

Le butan-2-ol et l'isobutanol ont donc été oxydés en réacteur auto-agité à haute pression (10 atm) dans les mêmes conditions expérimentales que le butan-1-ol. Ces conditions expérimentales sont rappelées dans le tableau VI-5.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	$X_{(\text{iso et 2})\text{-butanol}}$ initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$12,00 \cdot 10^{-3}$	$9,870 \cdot 10^{-1}$	0,5	770-1130
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$9,930 \cdot 10^{-1}$	1	770-1190
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$9,960 \cdot 10^{-1}$	2	770-1220
10	0,7	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$9,963 \cdot 10^{-1}$	4	770-1250

Tableau VI-5 : Oxydations du butan-2-ol et de l'isobutanol en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

Les figures VI-13 à VI-16 présentent une comparaison des profils de fractions molaires des 3 isomères et des principales espèces communes à leur oxydation obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux.

Les profils du butan-1-ol, du butan-2-ol et de l'isobutanol sont proches. Néanmoins, l'isobutanol est légèrement plus réactif que les autres molécules, excepté pour $\phi=4$ où les profils sont très similaires. Cette légère différence de réactivité observée se traduit également par une quantité plus élevée de CO produite lors de l'oxydation de l'isobutanol. En revanche, les fractions molaires de méthane et d'éthylène issues de l'oxydation du 1-butanol et du butan-2-ol sont plus élevées que celle formée par l'isobutanol, excepté en milieu riche où les profils de fractions molaires de méthane sont similaires. Les quantités de formaldéhyde formées par le butan-1-ol sont plus élevées, tandis que la quantité maximale d'acétaldéhyde est obtenue à l'oxydation du butan-2-ol.

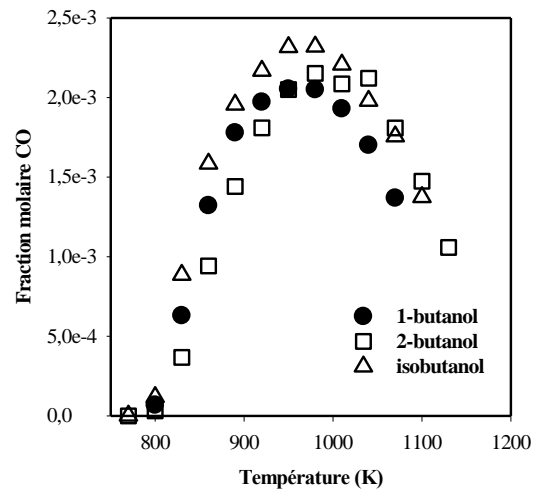
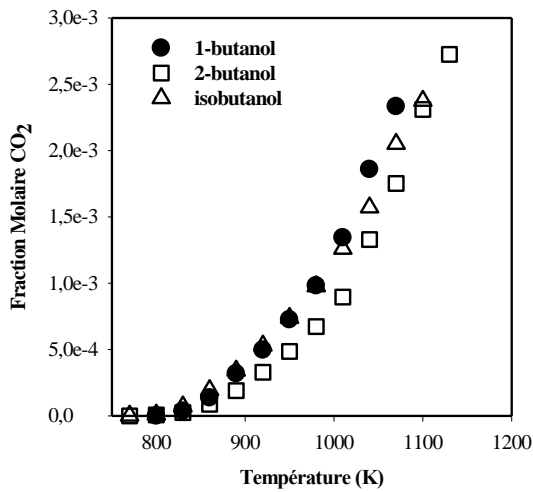
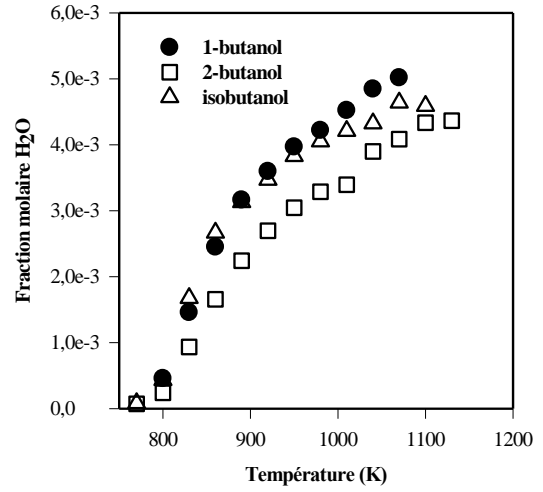
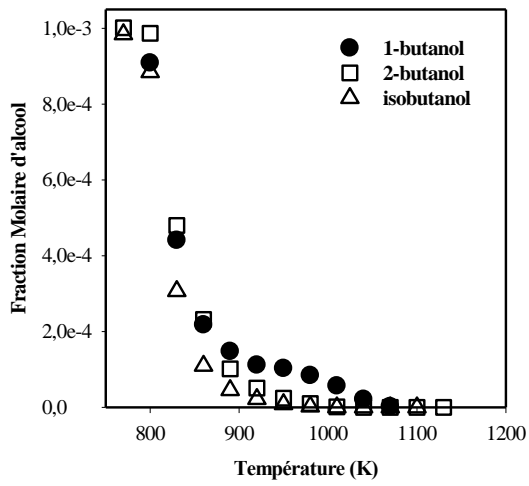


Figure VI-13 : Evolution en fonction de la température de la formation des principales espèces lors des oxydations du butan-1-ol, du butan-2-ol et de l'isobutanol en réacteur auto-agité : $P=10$ atm ; $\varphi=0,5$; $\tau=0.7$ s ; $X_{HC}=0,1\%$

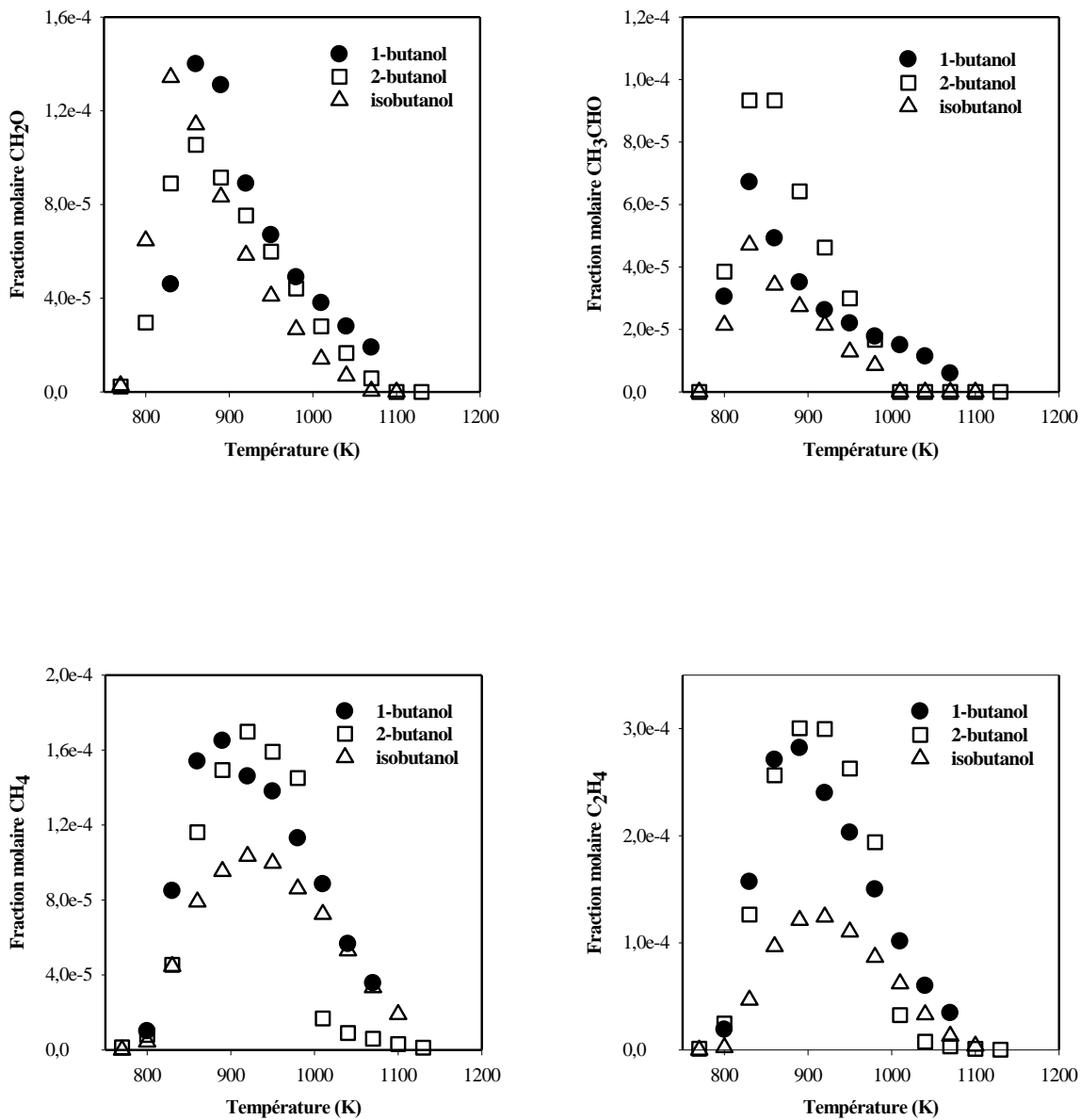


Figure VI-13 : Evolution en fonction de la température de la formation des principales espèces lors des oxydations du butan-1-ol, du butan-2-ol et de l'isobutanol en réacteur auto-agité : $P=10 \text{ atm}$; $\varphi=0,5$; $\tau=0,7\text{s}$; $X_{\text{HC}}=0,1\%$

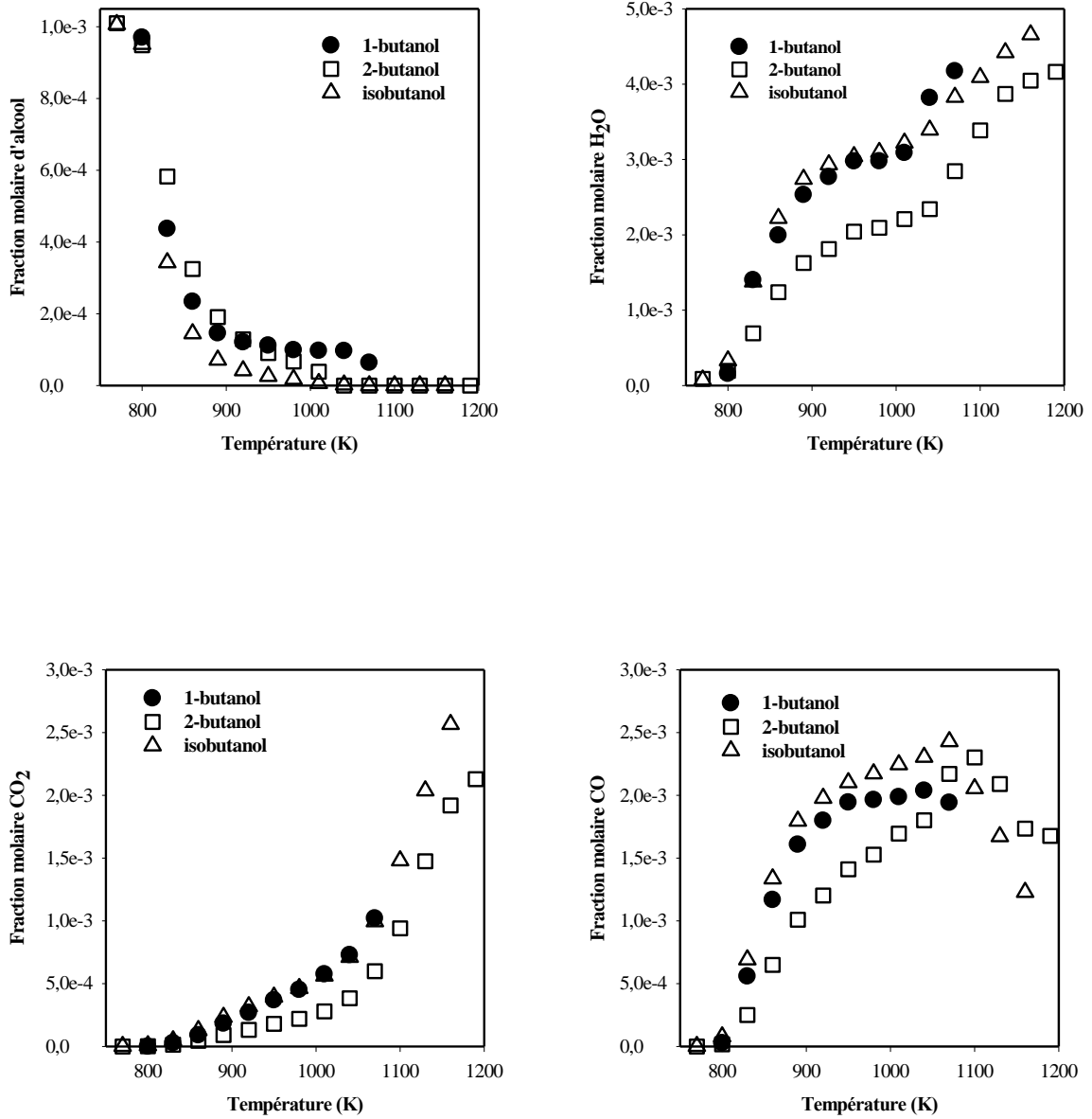


Figure VI-14 : Evolution en fonction de la température de la formation des principales espèces lors des oxydations du butan-1-ol, du butan-2-ol et de l'isobutanol en réacteur auto-agité : $P=10$ atm ; $\varphi=1$; $\tau=0.7$ s ; $X_{HC}=0,1\%$

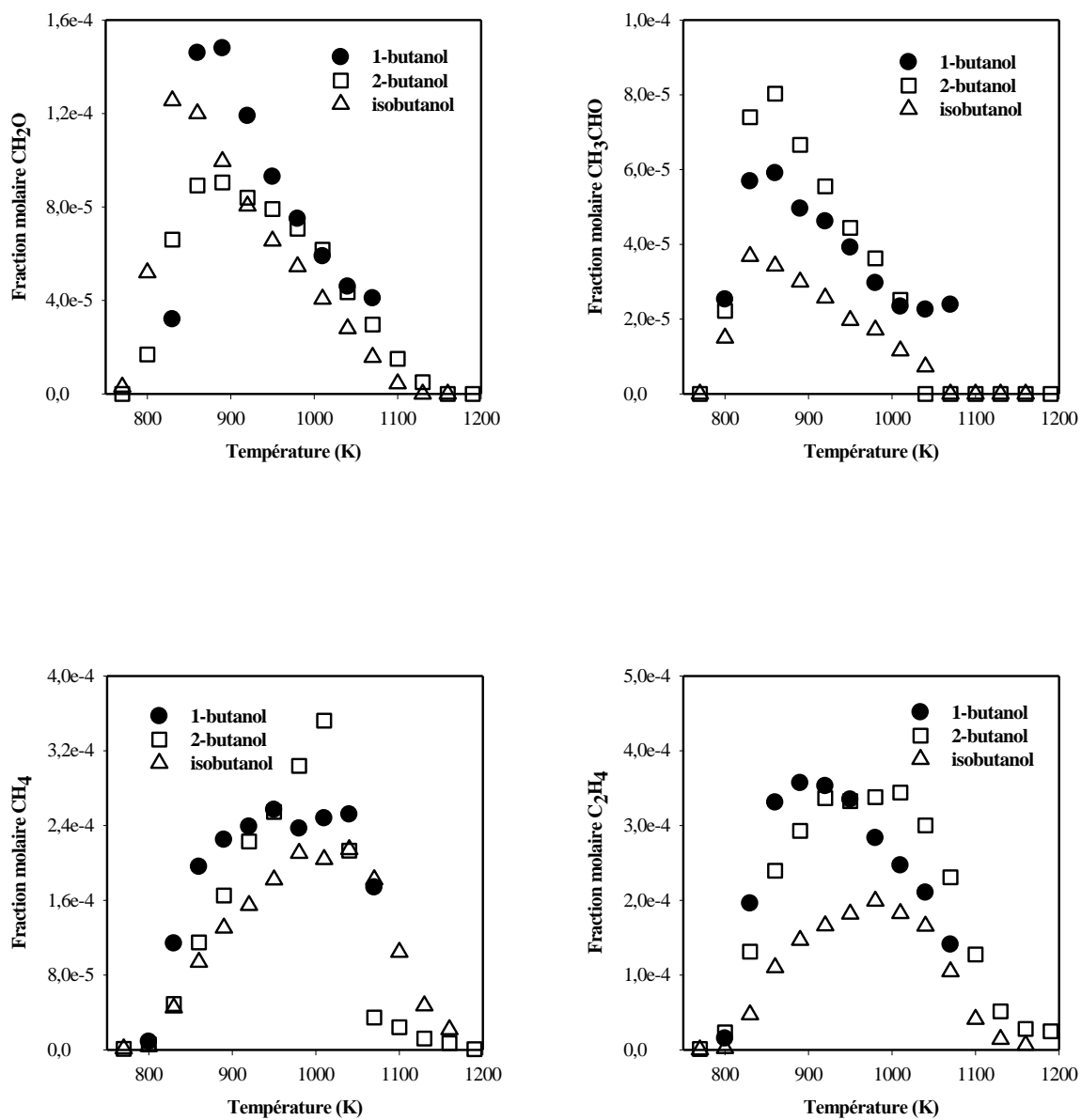


Figure VI-14 : Evolution en fonction de la température de la formation des principales espèces lors des oxydations du butan-1-ol, du butan-2-ol et de l'isobutanol en réacteur auto-agité : $P=10 \text{ atm}$; $\varphi=1$; $\tau=0.7 \text{ s}$; $X_{\text{HC}}=0,1\%$

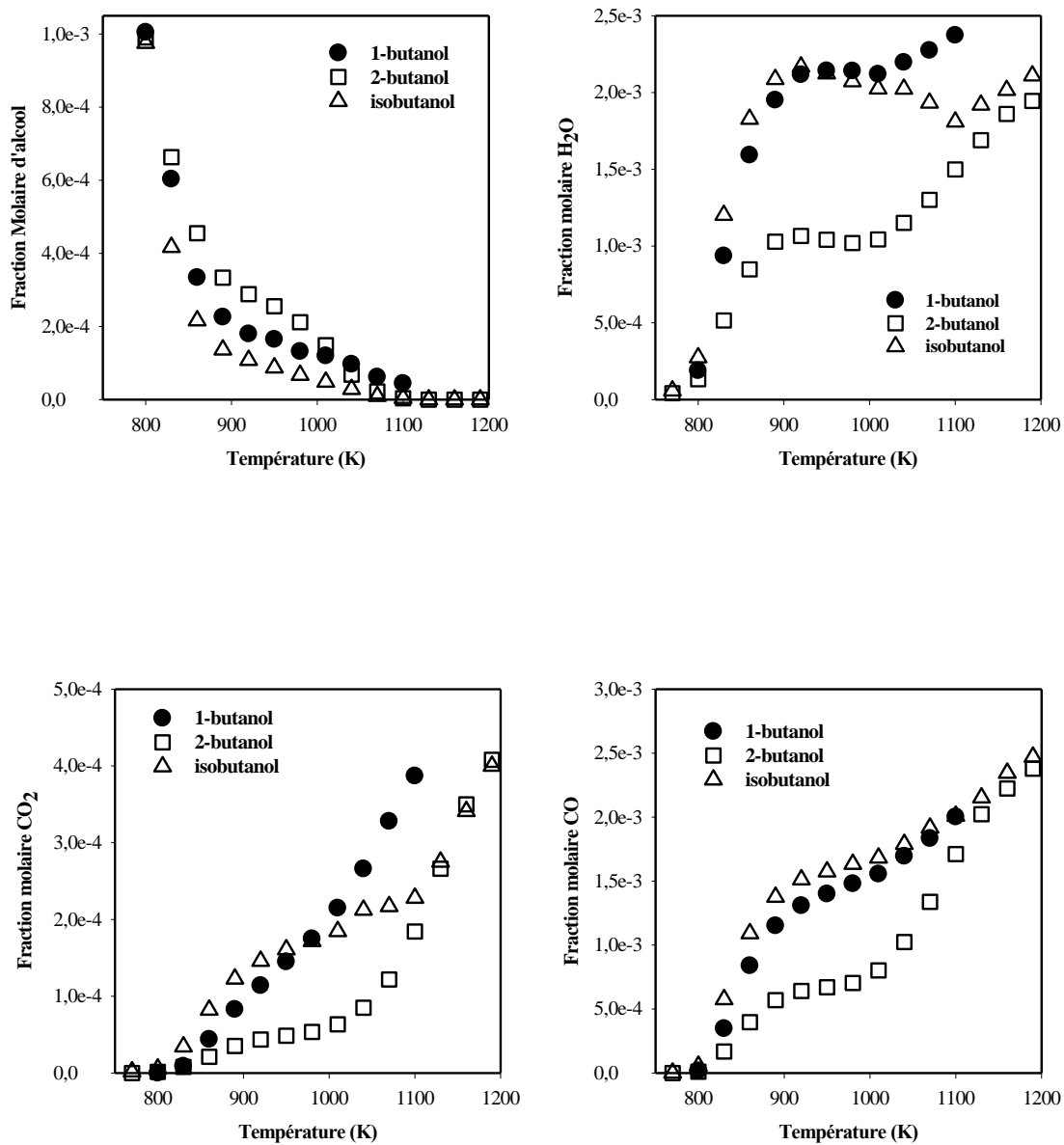


Figure VI-15 : Evolution en fonction de la température de la formation des principales espèces lors des oxydations du butan-1-ol, du butan-2-ol et de l'isobutanol en réacteur auto-agité : $P=10$ atm ; $\varphi=2$; $\tau=0.7$ s ; $X_{HC}=0,1\%$

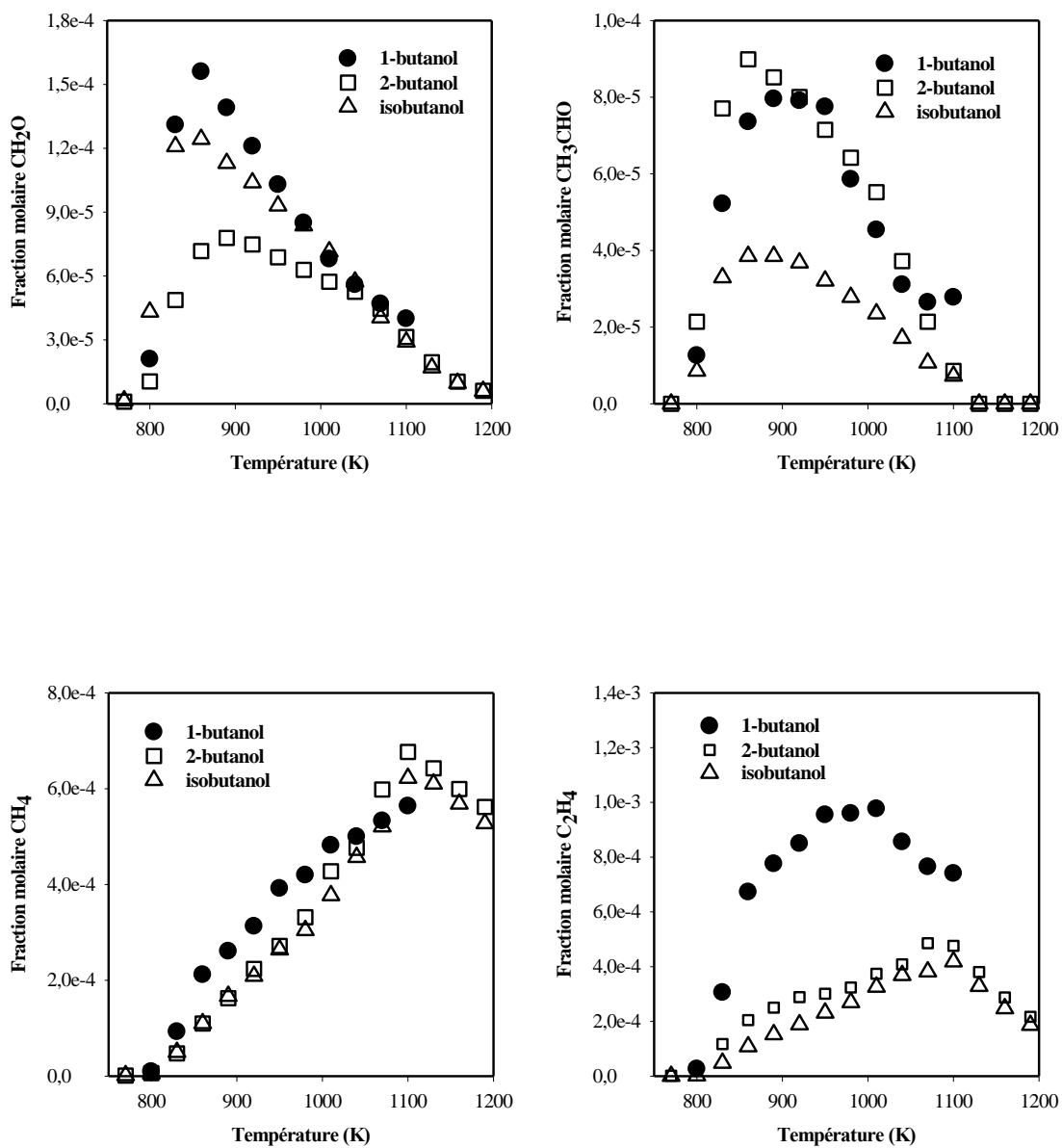


Figure VI-15 : Evolution en fonction de la température de la formation des principales espèces lors des oxydations du butan-1-ol, du butan-2-ol et de l'isobutanol en réacteur auto-agité : $P=10 \text{ atm}$; $\varphi=2$; $\tau=0.7\text{s}$; $X_{\text{HC}}=0,1\%$

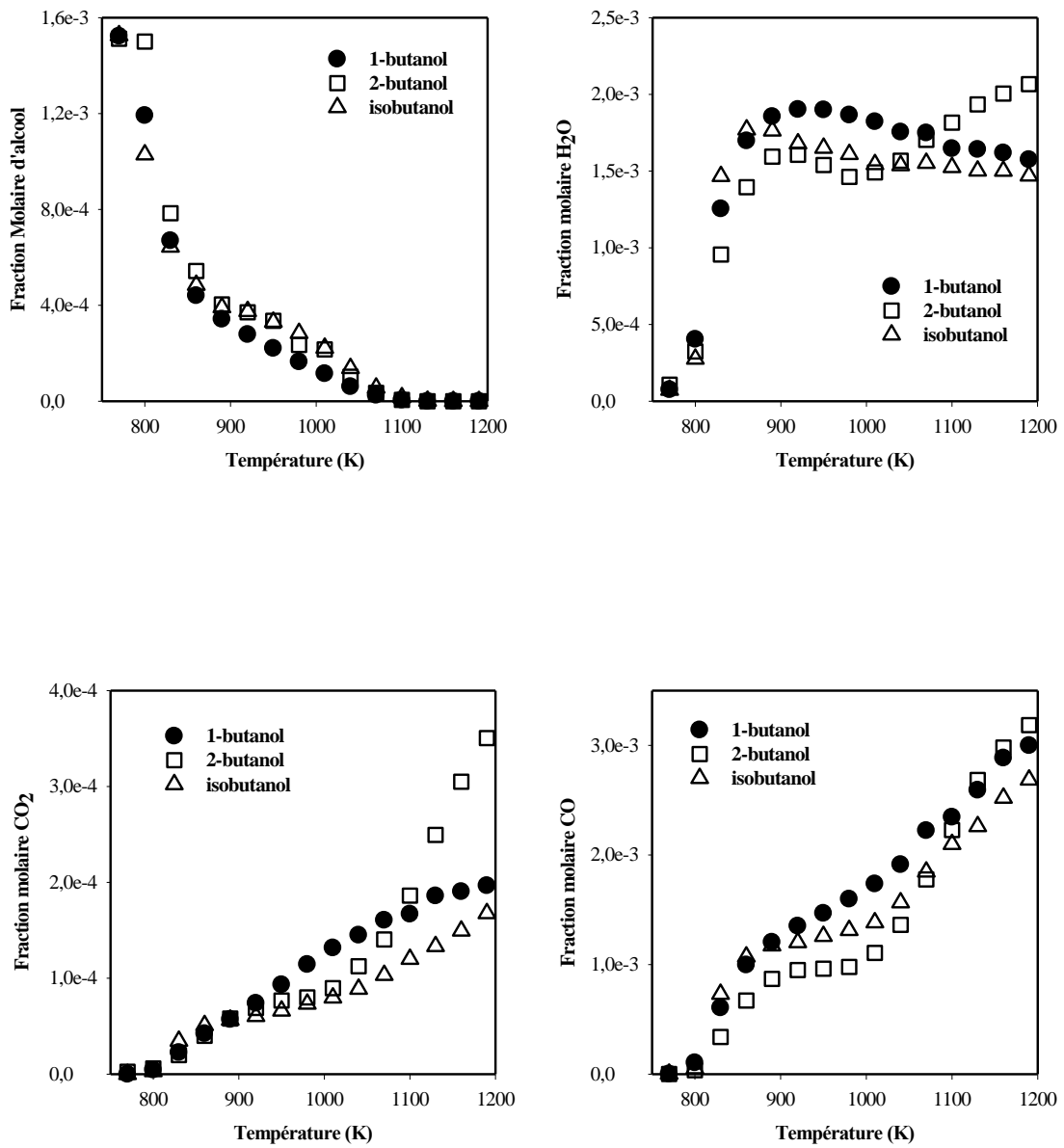


Figure VI-16 : Evolution en fonction de la température de la formation des principales espèces lors des oxydations du butan-1-ol, du butan-2-ol et de l'isobutanol en réacteur auto-agité : $P=10$ atm ; $\varphi=4$; $\tau=0.7$ s ; $X_{HC}=0,1\%$

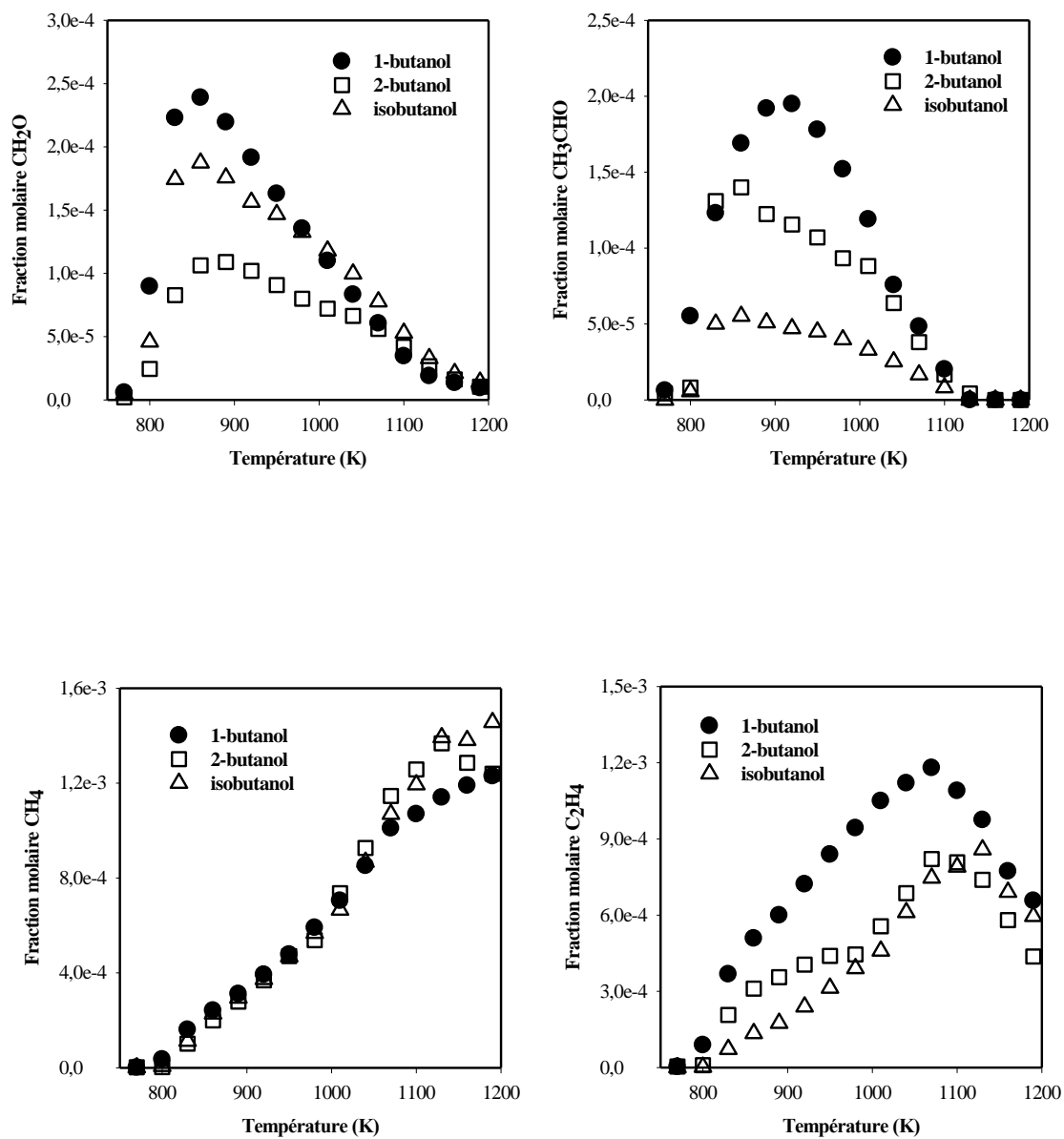


Figure VI-16 : Evolution en fonction de la température de la formation des principales espèces lors des oxydations du butan-1-ol, du butan-2-ol et de l'isobutanol en réacteur auto-agité : $P=10$ atm ; $\varphi=4$; $\tau=0.7$ s ; $X_{\text{HC}}=0,1\%$

e) Confrontation des résultats expérimentaux et simulés à partir d'un modèle de la littérature

Dans ce travail, un modèle d'oxydation du butan-2-ol et de l'iso-butanol n'ayant pas été proposé, nous avons donc comparé nos résultats expérimentaux à ceux obtenus en utilisant un modèle de la littérature développé pour modéliser des délais d'auto-inflammation en tube à choc. Ainsi sont comparées sur les figures VI-17 à VI-24 les prédictions du modèle de Moss *et al* [12] et les résultats expérimentaux dans nos conditions d'étude.

Dans le cas de l'oxydation du butan-2-ol (figures VI-17 à VI-20) on peut voir que le modèle se montre trop réactif, entraînant une surestimation de la plupart des espèces : hydrogène, éthylène, méthane, formaldéhyde, acétaldéhyde, dioxyde de carbone.

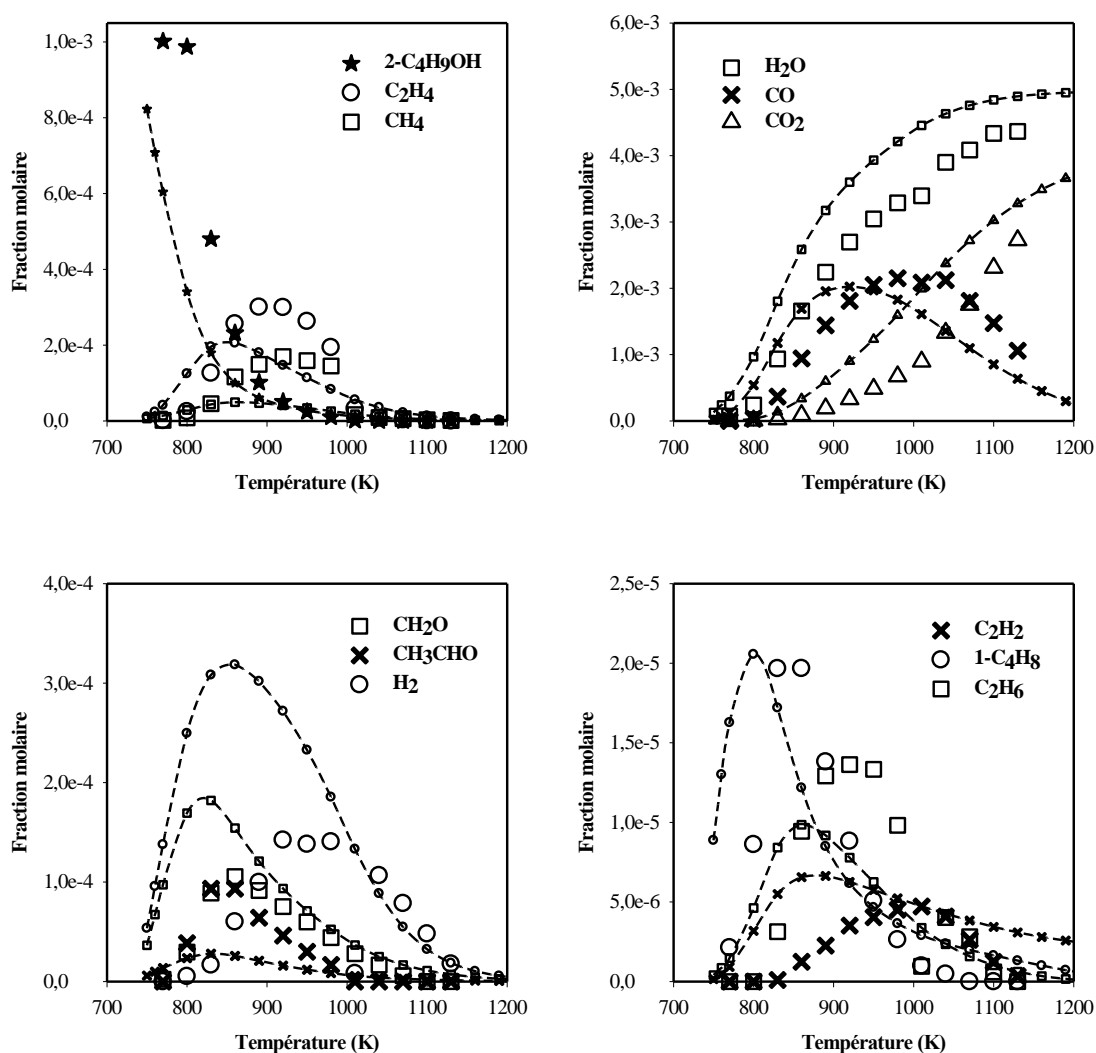


Figure VI-17 : Confrontation modèle (tirets et petits symboles : modèle de Moss *et al* [12])-expérience (grands symboles : cette étude) : oxydation du butan-2-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de 2-C₄H₉OH, $\phi=0,5$; $\tau=0,7$ s

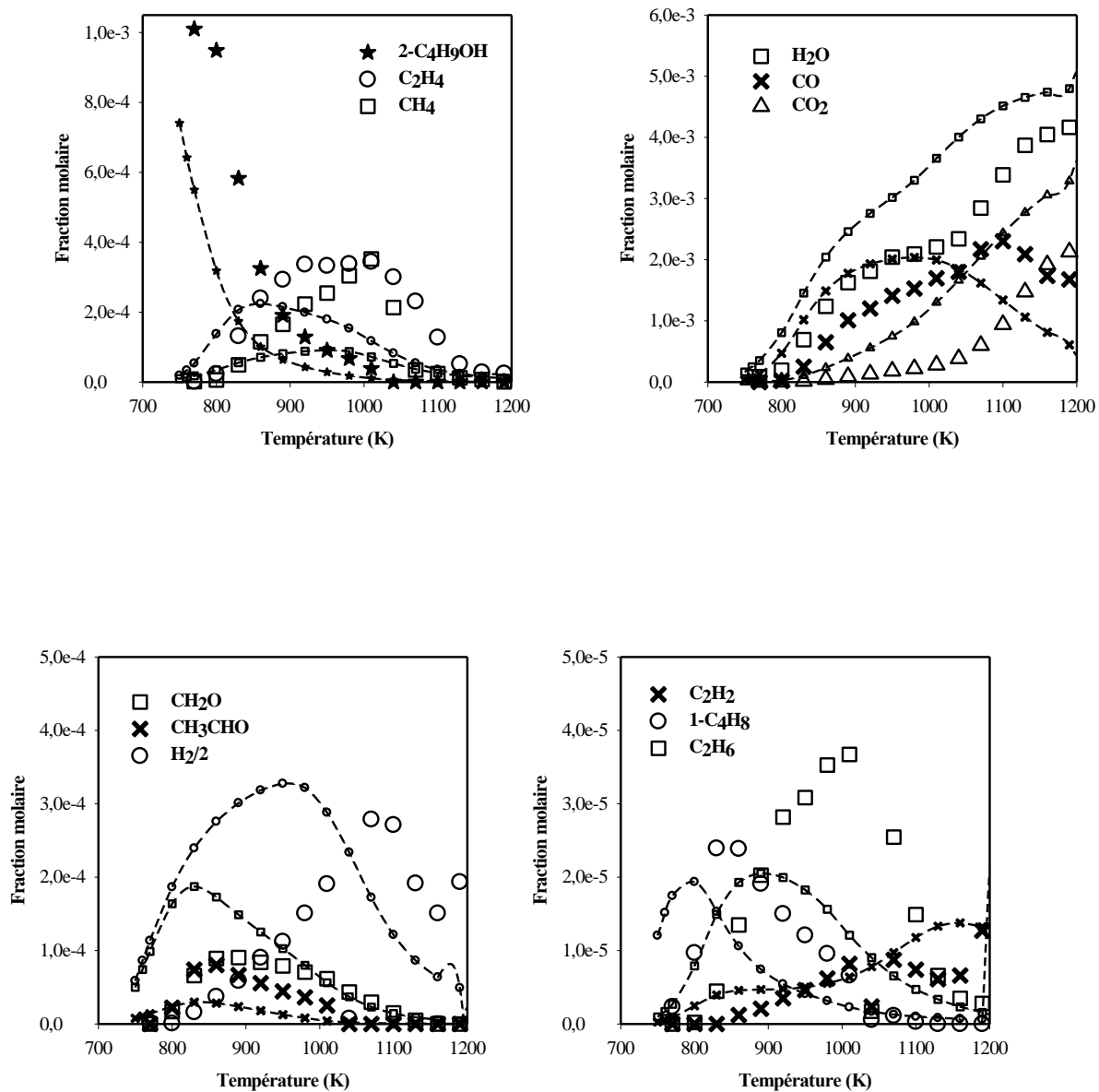


Figure VI-18 : Confrontation modèle (tirets et petits symboles : modèle de Moss et al [12])-
 expérience (grands symboles : cette étude) : oxydation du butan-2-ol en réacteur auto-agité à 10
 atm : 1000 ppm de $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

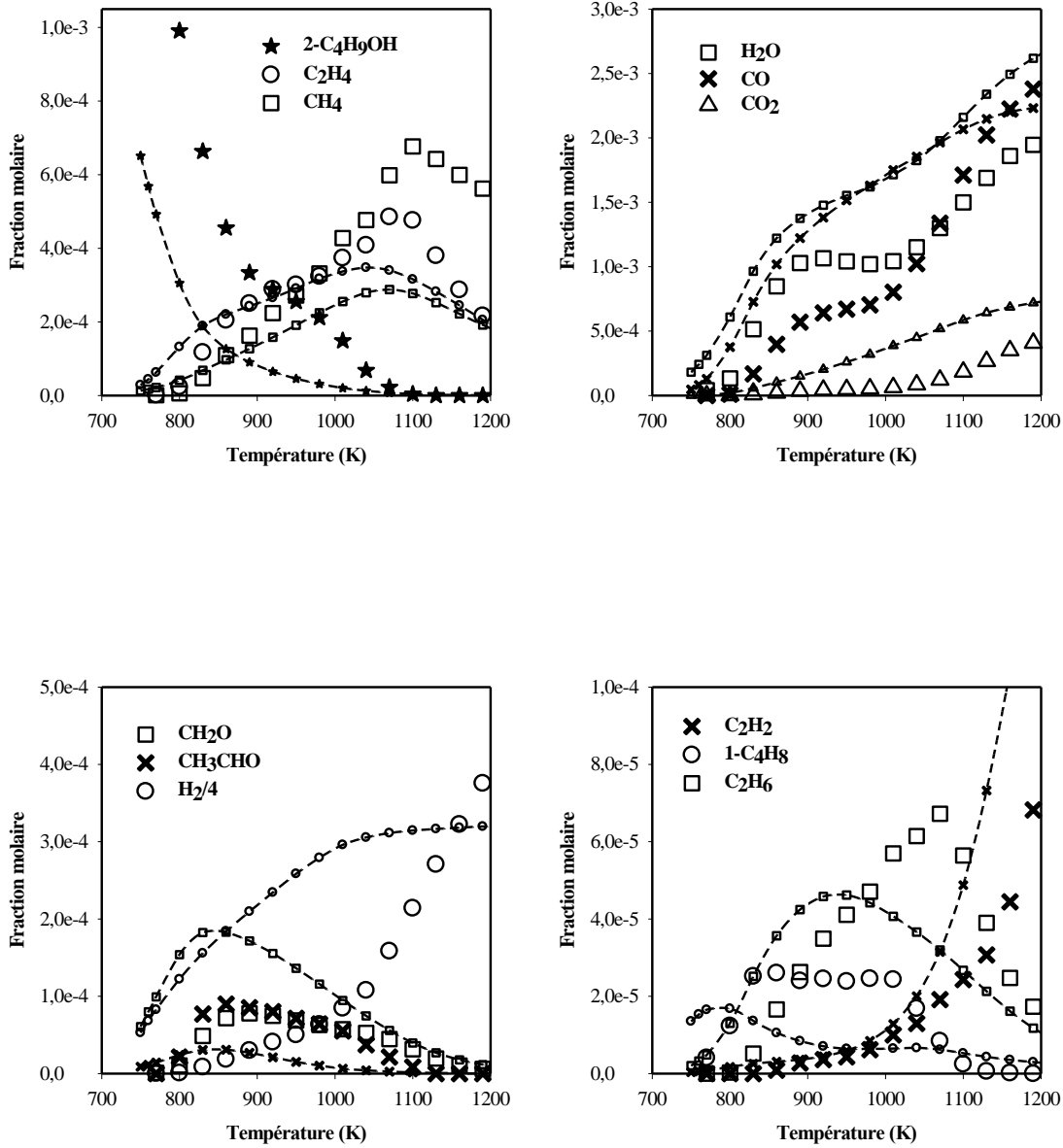


Figure VI-19 : Confrontation modèle (tirets et petits symboles : modèle de Moss et al [12])-
 expérience (grands symboles : cette étude) : oxydation du butan-2-ol en réacteur auto-agité à 10
 atm : 1000 ppm de 2-C₄H₉OH, $\phi=2$; $\tau=0,7$ s

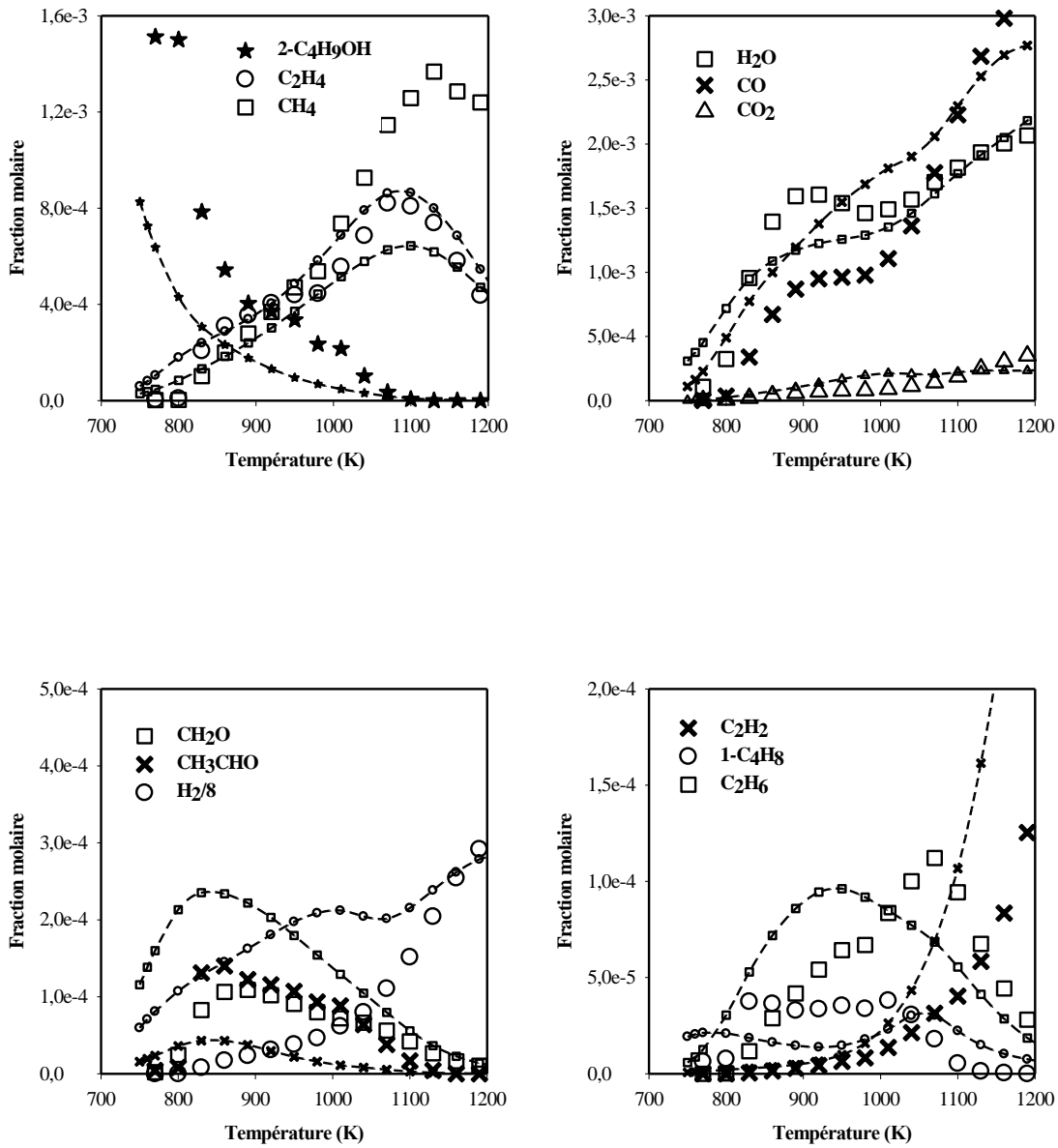


Figure VI-20 : Confrontation modèle (tirets et petits symboles : modèle de Moss et al [12])-
 expérience (grands symboles : cette étude) : oxydation du butan-2-ol en réacteur auto-agité à 10
 atm : 1000 ppm de 2-C₄H₉OH, $\phi=4$; $\tau=0,7$ s

Dans le cas de l'oxydation de l'iso-butanol (figure VI-21 à VI-24), on constate que l'accord entre le modèle de Moss et al. et nos expériences est acceptable même si certaines espèces (CH_2O , CH_3CHO , H_2) sont encore surestimées.

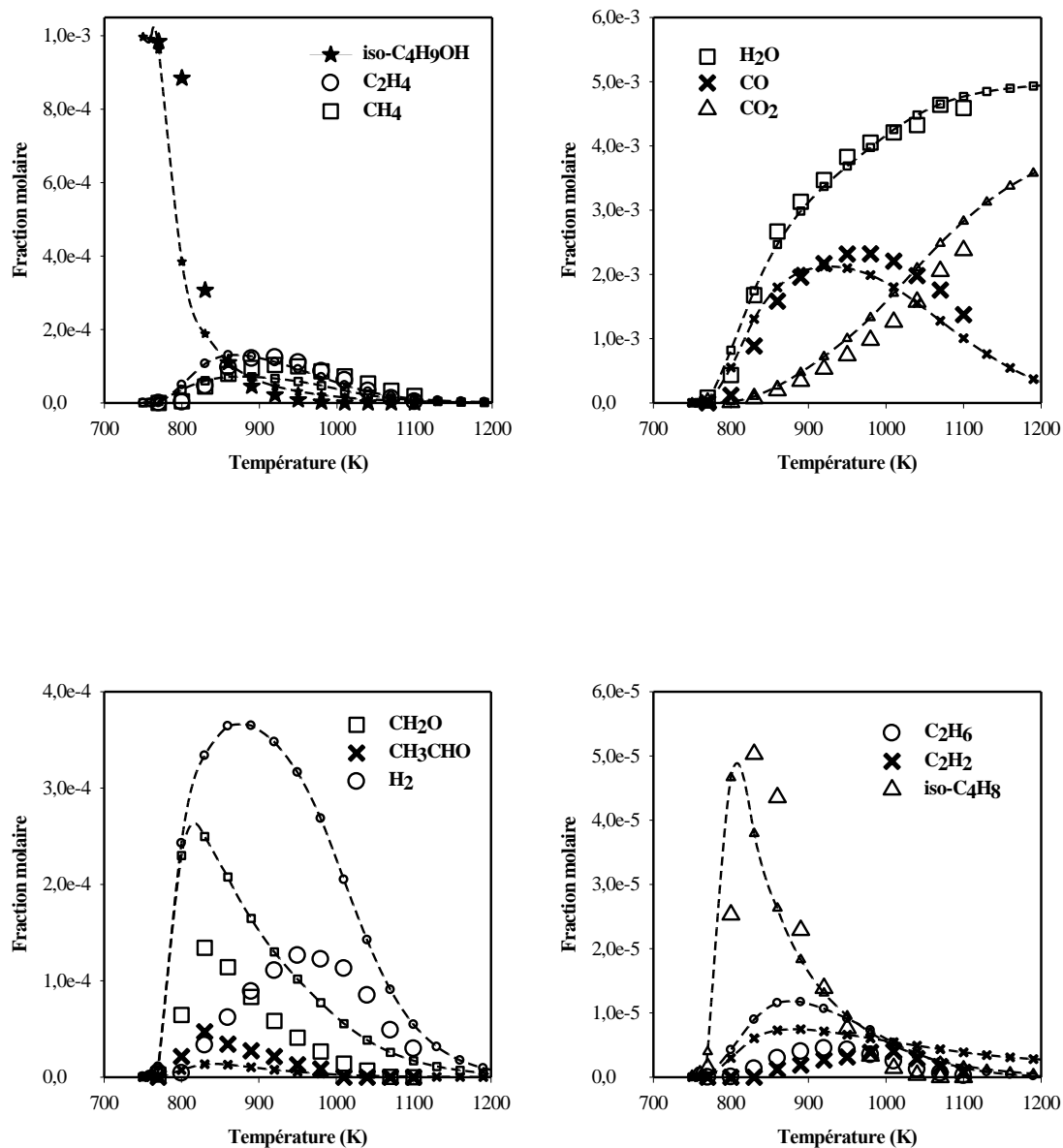


Figure VI-21 : Confrontation modèle (tirets et petits symboles : modèle de Moss et al [12])-
 expérience (grands symboles : cette étude) : oxydation de iso-butanol en réacteur auto-agité à 10
 atm : 1000 ppm de iso-C₄H₉OH, $\phi=0,5$; $\tau=0,7$ s

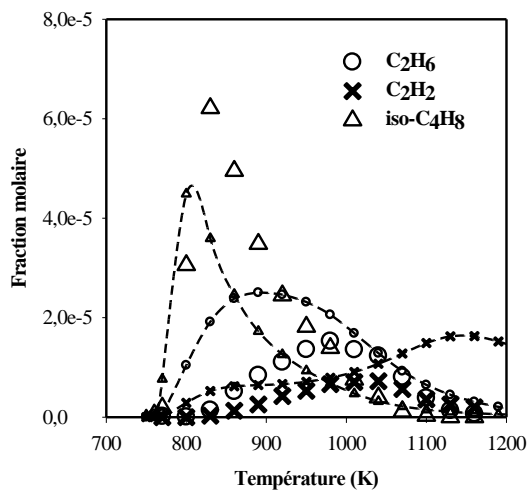
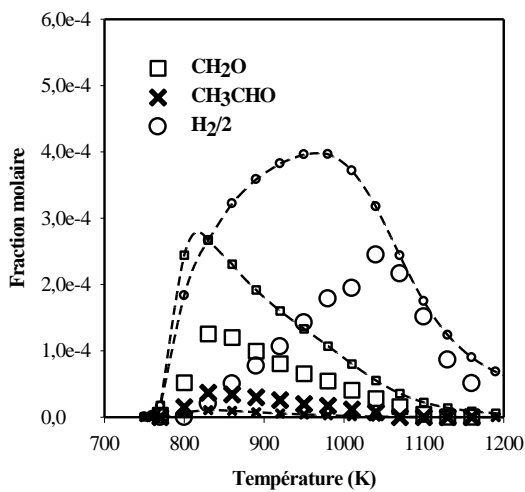
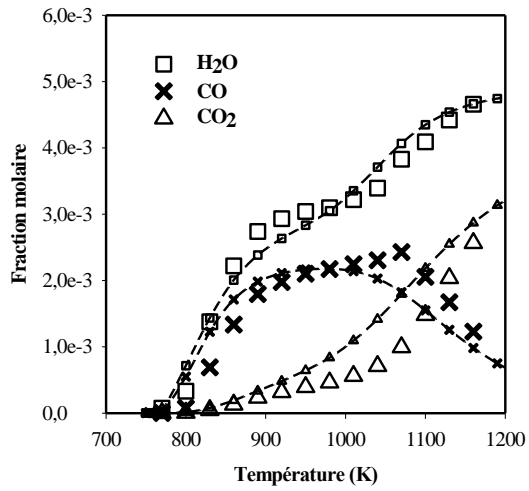
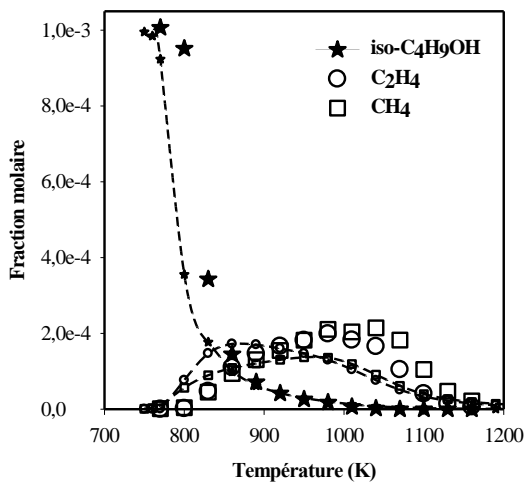


Figure VI-22 : Confrontation modèle (tirets et petits symboles : modèle de Moss et al [12])-
 expérience (grands symboles : cette étude) : oxydation de iso-butanol en réacteur auto-agité à 10
 atm : 1000 ppm de iso-C₄H₉OH, $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

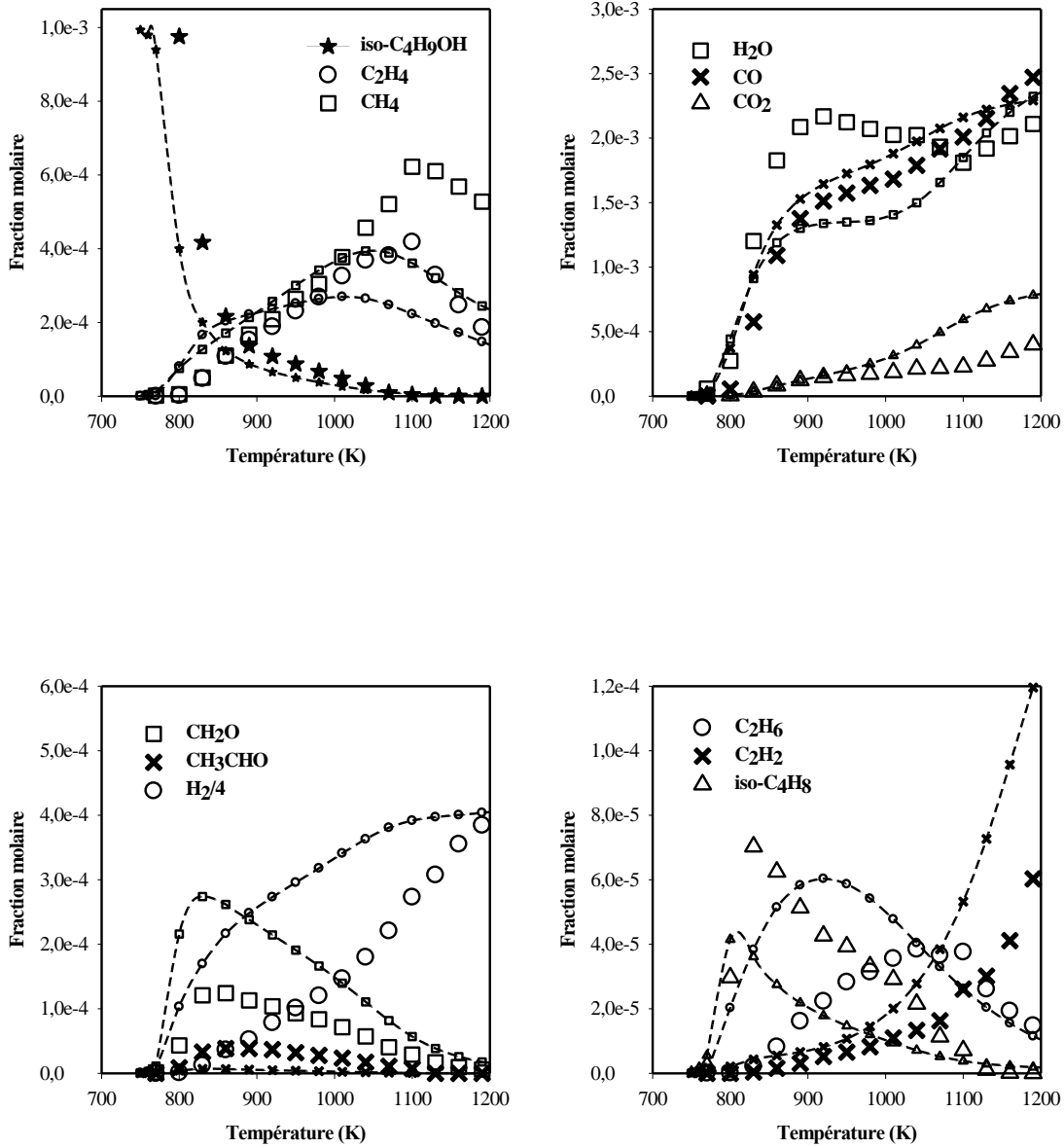


Figure VI-23 : Confrontation modèle (tirets et petits symboles : modèle de Moss et al [12])-
 expérience (grands symboles : cette étude) : oxydation de iso-butanol en réacteur auto-agité à 10
 atm : 1000 ppm de iso-C₄H₉OH, $\phi=2$; $\tau=0,7$ s

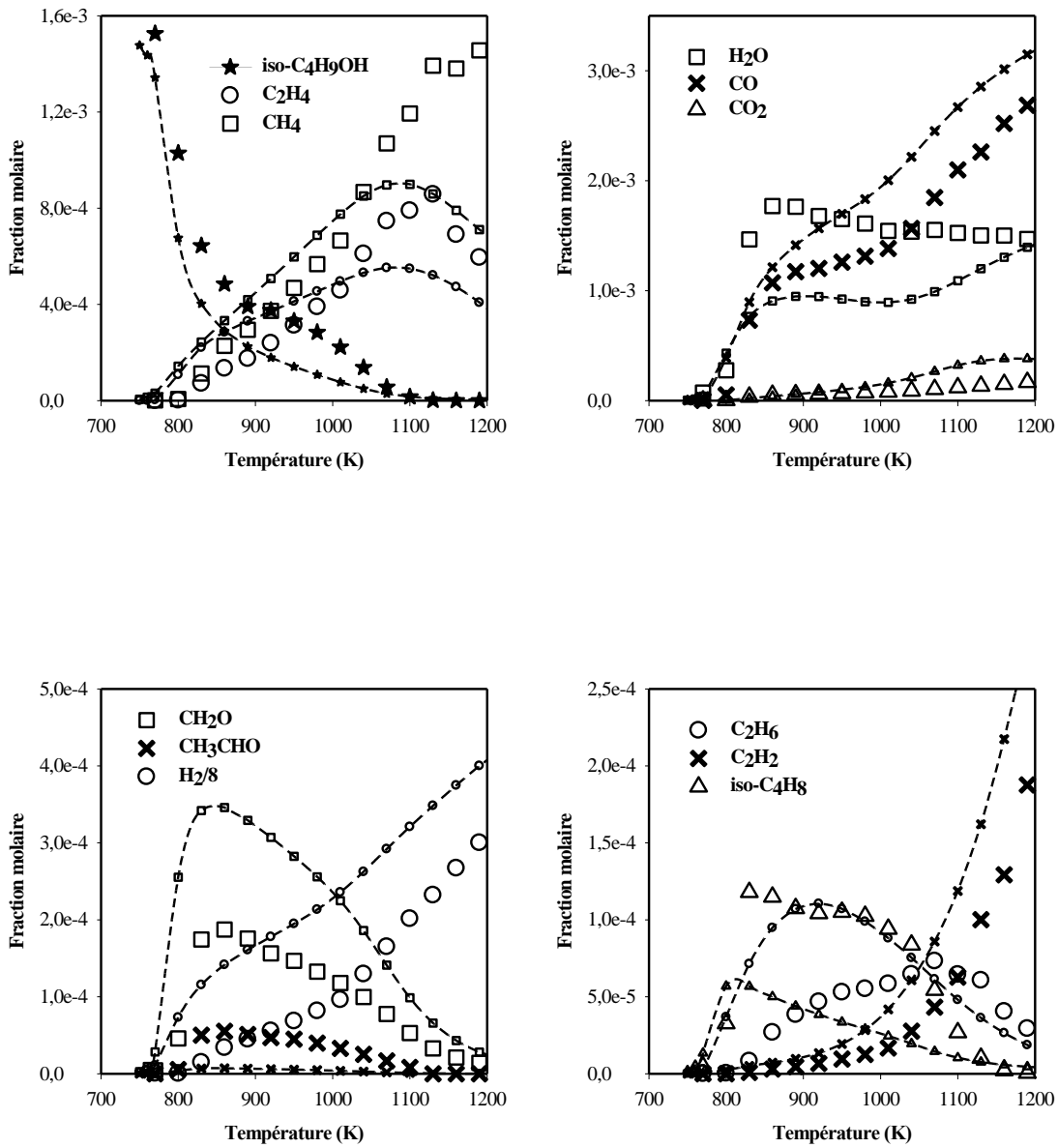


Figure VI-24 : Confrontation modèle (tirets et petits symboles : modèle de Moss et al [12])-
 expérience (grands symboles : cette étude) : oxydation de iso-butanol en réacteur auto-agité à 10
 atm : 1000 ppm de iso-C₄H₉OH, $\phi=4$; $\tau=0,7$ s

1.4. Oxydation du pentan-1-ol

a) Conditions expérimentales

L'oxydation du pentan-1-ol a été étudiée en réacteur auto-agité dans les conditions expérimentales résumées dans le tableau VI-6.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	$X_{\text{Pentan-1-ol}}$ initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$21,40 \cdot 10^{-3}$	$9,776 \cdot 10^{-1}$	0,35	770-1100
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$15,00 \cdot 10^{-3}$	$9,840 \cdot 10^{-1}$	0,5	770-1100
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$9,915 \cdot 10^{-1}$	1	770-1100
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$9,953 \cdot 10^{-1}$	2	770-1100
10	0,7	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$9,957 \cdot 10^{-1}$	4	770-1160

Tableau VI-6 : Oxydation du pentan-1-ol en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Les expériences réalisées en réacteur auto-agité concernant l'oxydation du pentan-1-ol ont permis d'obtenir des profils de fractions molaires en fonction de la température des réactifs, des produits et des espèces intermédiaires principales. Ces profils (grands symboles) sont représentés sur les figures VI-25 à VI-29.

Les composés identifiés principalement lors de l'oxydation du pentan-1-ol sont l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le formaldéhyde, le méthane, l'éthylène, l'éthane, l'acétylène, le propène, l'acétaldéhyde, le propanal, l'acroléine et le pentanal.

c) Confrontation modèle-expérience

Les simulations réalisées avec le mécanisme d'oxydation proposé ont été confrontées à nos résultats expérimentaux. Cette confrontation est présentée sur les figures VI-25 à VI-29 où les résultats des simulations sont signifiés par les lignes et les petits symboles et les résultats expérimentaux par les grands symboles. Il apparaît que le modèle reproduit bien le profil du pentan-1-ol, mais sous-estime légèrement la réactivité en milieux riches.

Les quantités de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone, de méthane et d'éthylène sont bien reproduites en milieu pauvre ($\varphi=0,35$ et $0,5$). Par contre, à la stœchiométrie et en milieu riche, le modèle sous-estime les quantités d'éthylène et de propène. Cette sous-estimation de l'éthylène et du propène est de plus en plus importante avec l'augmentation de la richesse.

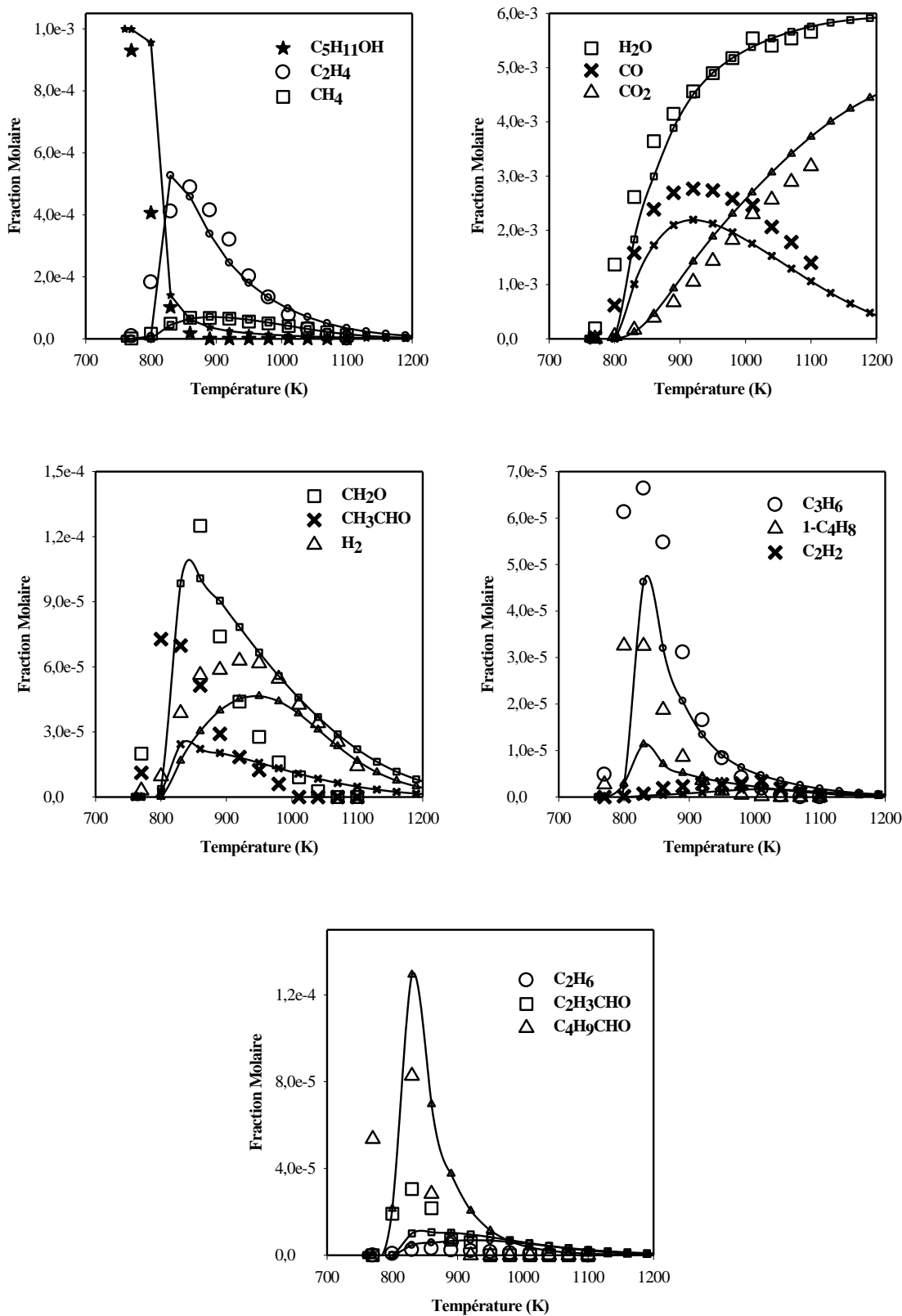


Figure VI-25 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du pentan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de $C_5H_{11}OH$, $\phi=0,35$, $\tau=0,7$ s

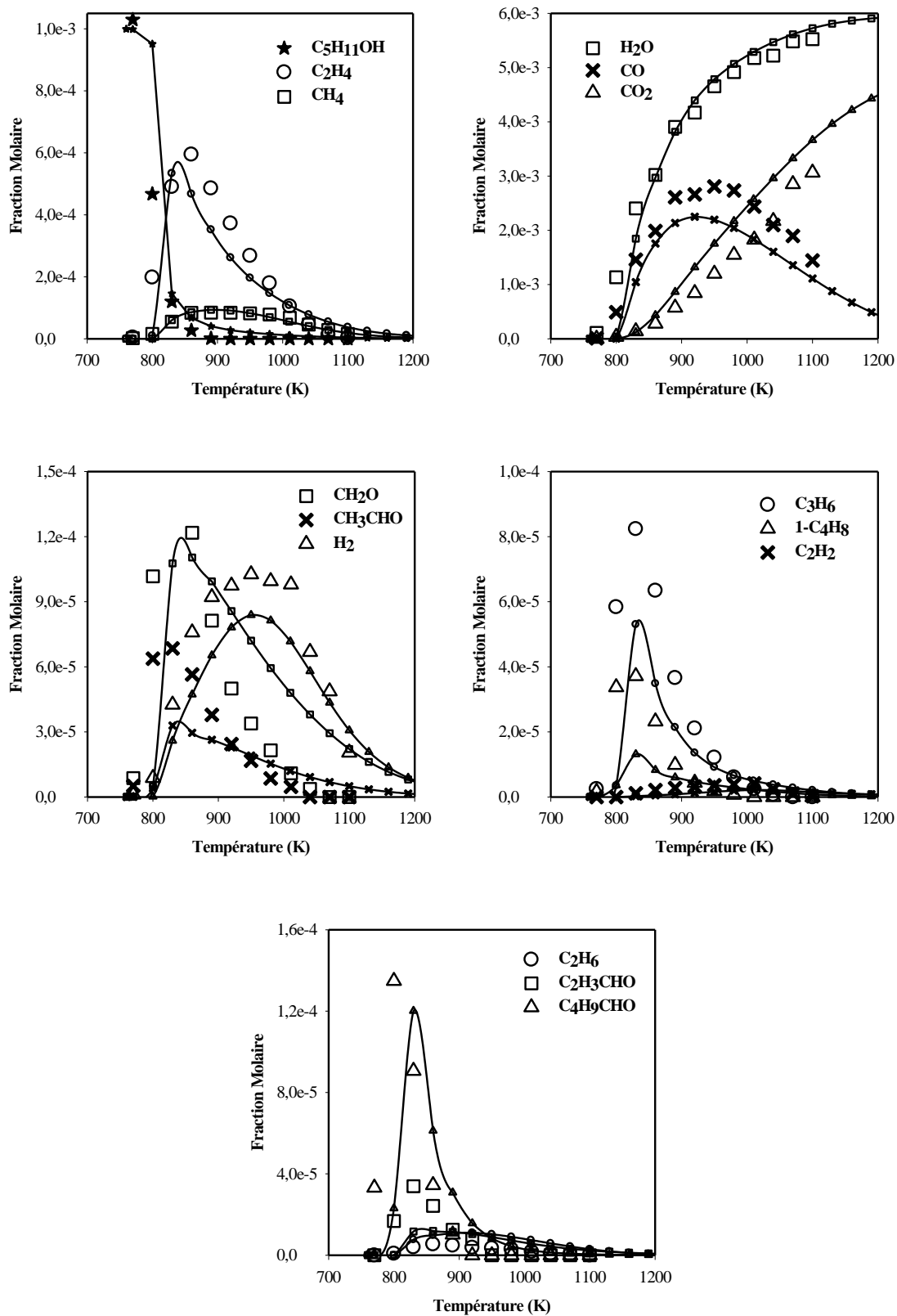


Figure VI-26 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du pentan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de $C_5H_{11}OH$, $\phi=0,5$, $\tau=0,7$ s

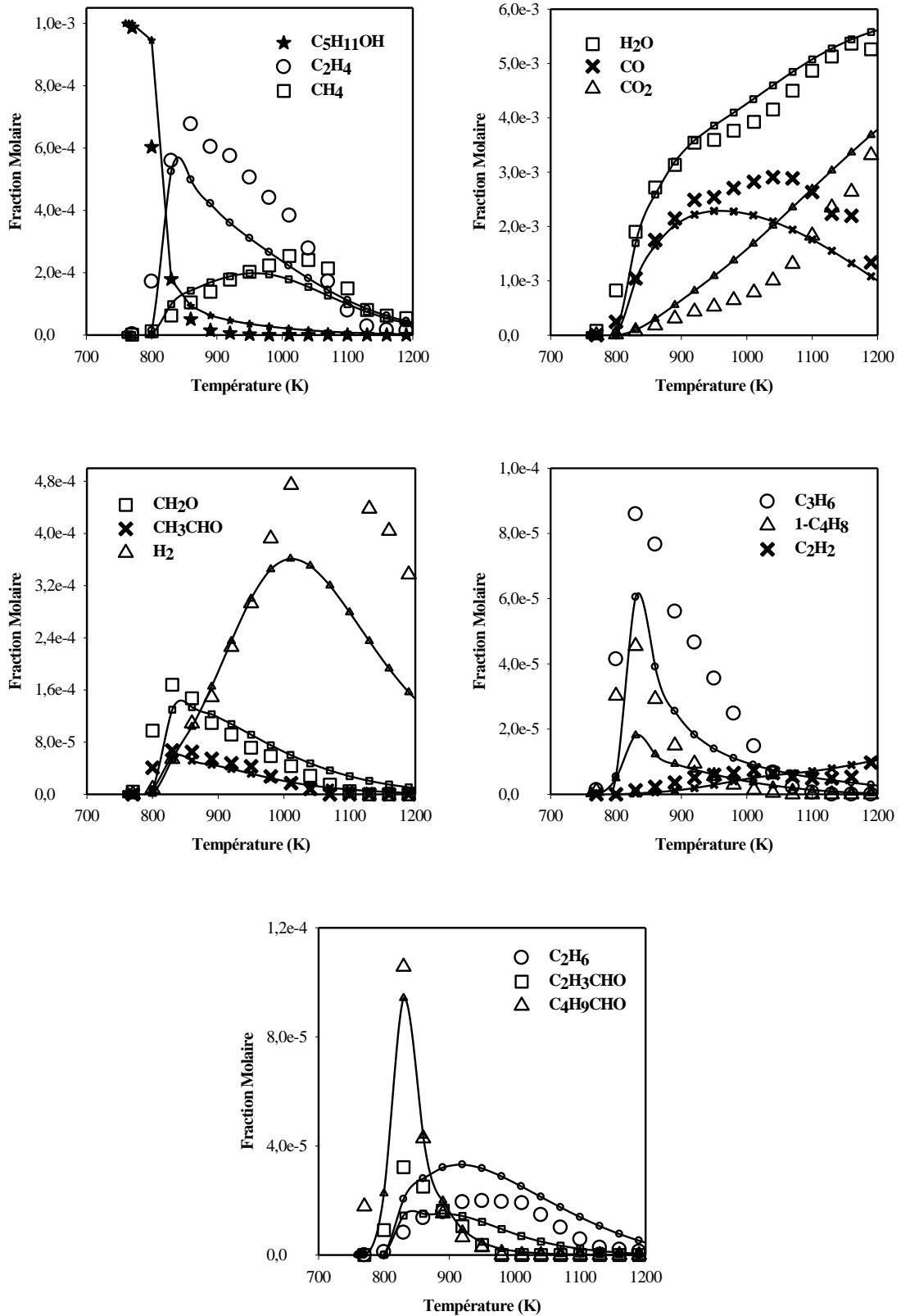


Figure VI-27 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du pentan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de $C_5H_{11}OH$, $\phi=1$, $\tau=0,7$ s

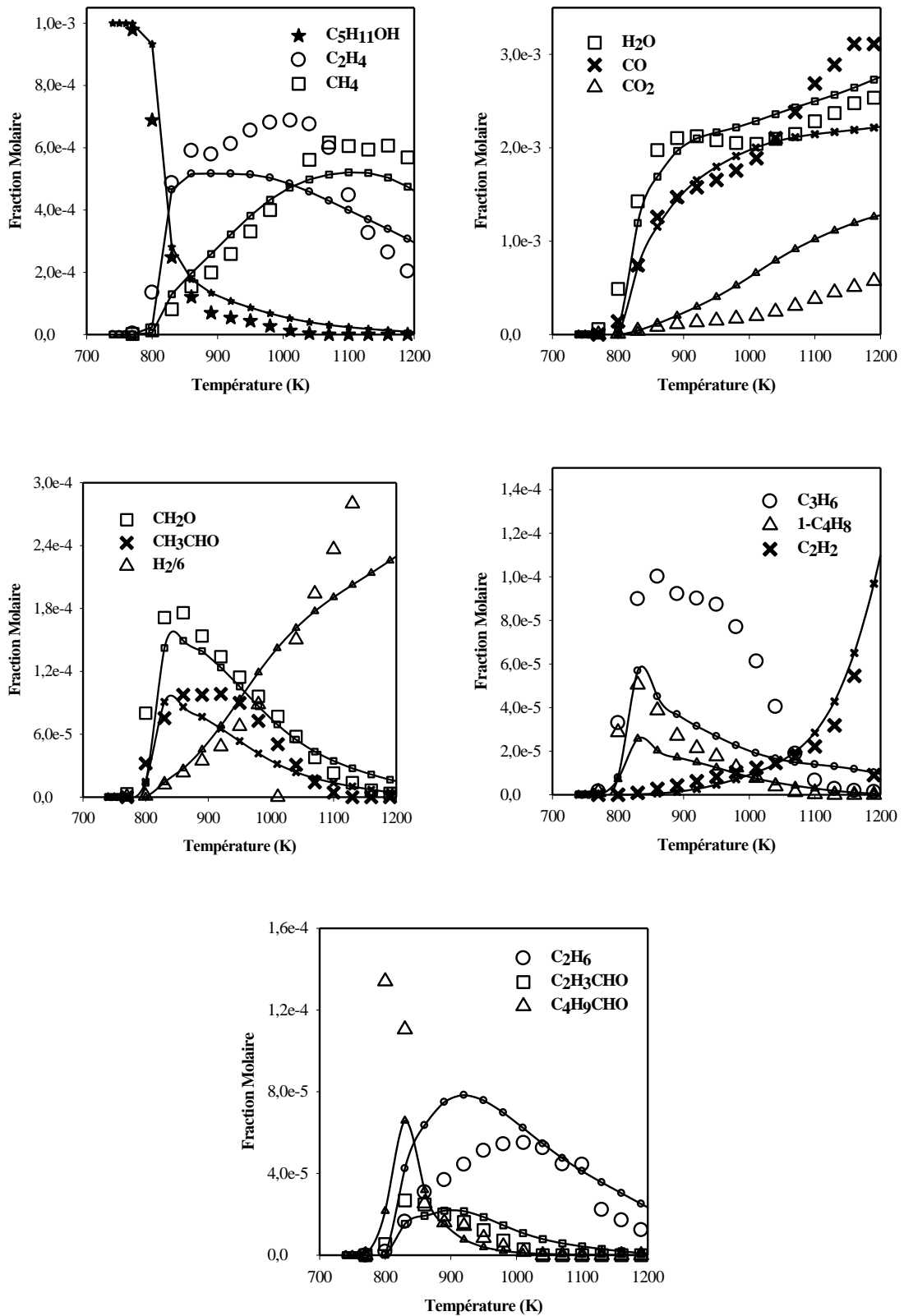


Figure VI-28 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du pentan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de $C_5H_{11}OH$, $\varphi=2$, $\tau=0,7$ s

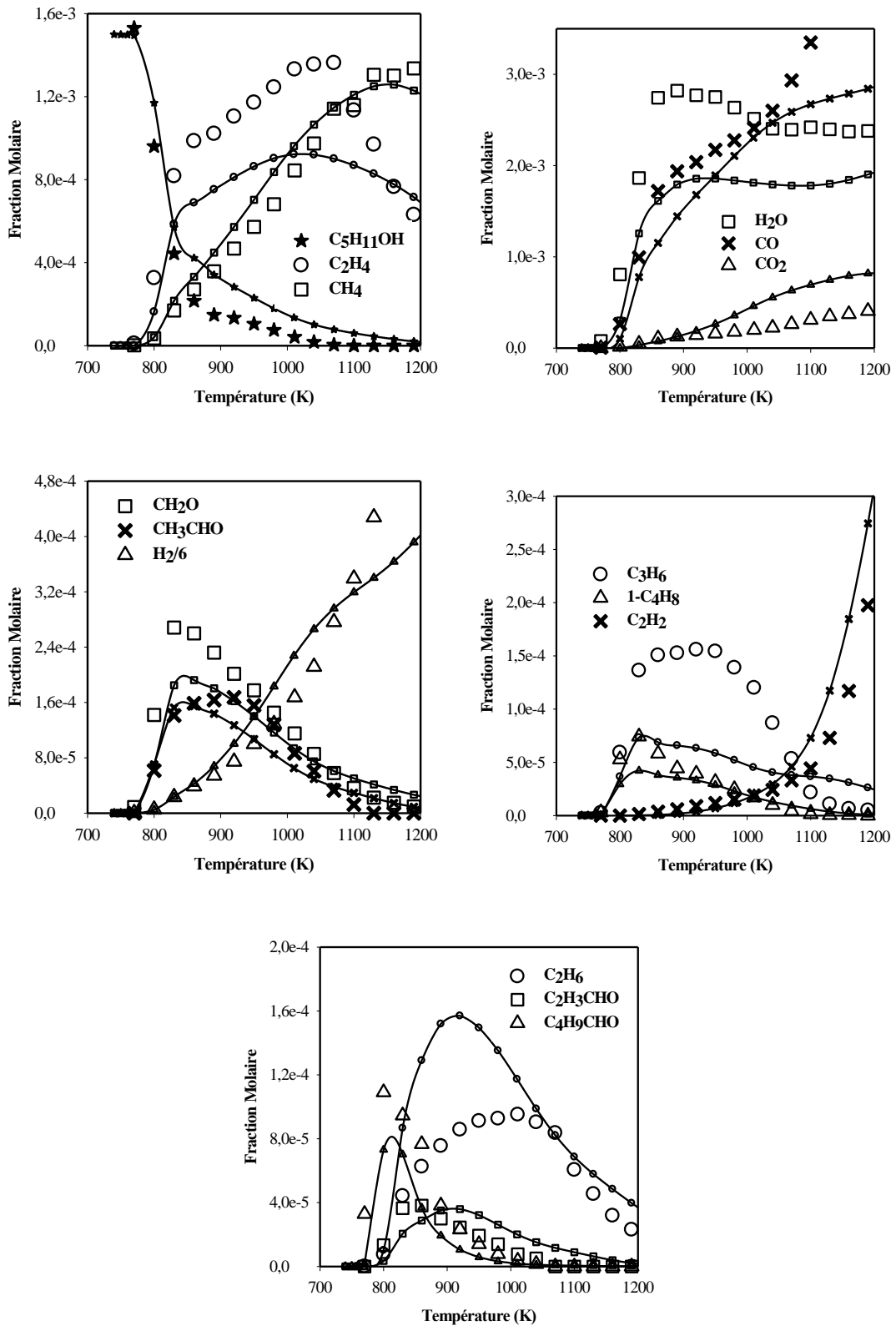


Figure VI-29 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du pentan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1500 ppm de $C_5H_{11}OH$, $\phi=4$, $\tau=0,7$ s

➤ Analyse de voies réactionnelles

La figure VI-30 présente un schéma illustrant les voies de consommation du pentan-1-ol déduite de l'analyse de vitesse réalisée à la stœchiométrie ($\phi=1$), à haute pression (10 atm) et une température de 890 K.

A cette température, la principale voie de consommation du pentan-1-ol passe par la formation des radicaux pentanoyle par réaction de métathèse avec le radical OH. Ces radicaux pentanoyle se décomposent ensuite pour former des alcènes et d'autres radicaux. Par ailleurs, ils peuvent s'isomériser également : ces réactions d'isomérisations redistribuent les produits (radicaux pentanoyle) entre les différents isomères radicalaires, qui se décomposent ensuite.

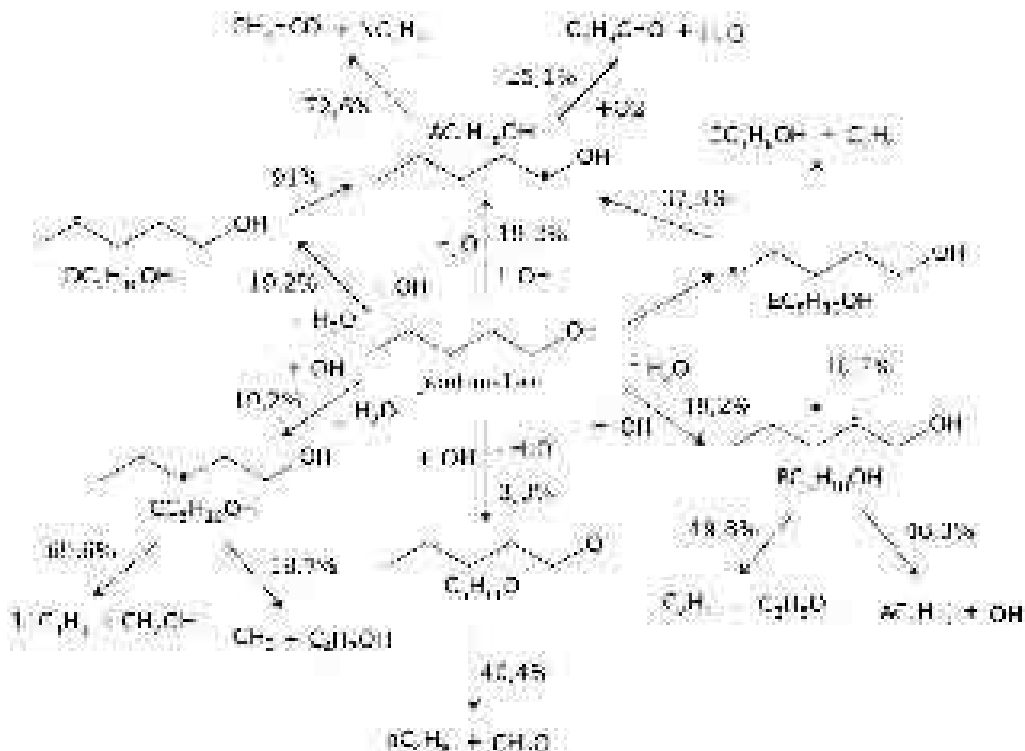


Figure VI-30 : Voies de dégradation principales lors de l'oxydation du pentan-1-ol en réacteur-agité à $T=890\text{ K}$

➤ Analyse de sensibilité

Nous avons effectué une analyse de sensibilité afin de déterminer les réactions les plus influentes sur la consommation du pentan-1-ol. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure VI-31.

Les réactions de métathèses avec le radical OH ont un effet important sur la consommation du pentan-1-ol. Ces réactions de métathèses donnent les principaux radicaux cités dans la partie précédente. Les réactions des espèces de petites tailles ($H + O \rightleftharpoons OH + O$, $H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$, $HO_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + O_2$, $CH_3 + HO_2 \rightleftharpoons CH_3O + OH$, $CH_2O + HO_2 \rightleftharpoons HCO + H_2O_2$) sont également importantes car elle produisent des radicaux qui favorisent cette consommation de l'hydrocarbure

initial, à savoir le pentan-1-ol. Parmi les réactions présentant un coefficient de sensibilité positif, il y a les réactions $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, $\text{AC}_5\text{H}_{10}\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HCO} + \text{NC}_3\text{H}_7$ et $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$: leur effet permet une baisse globale de la réactivité. En effet, la première transforme 2 radicaux, dont un très réactif, en 2 molécules stables. La deuxième réaction produit des radicaux CH_3HCO et NC_3H_7 qui vont réagir en consommant les radicaux OH et HO_2 . Enfin la troisième réaction ($\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$) consomme également des radicaux OH très réactifs.

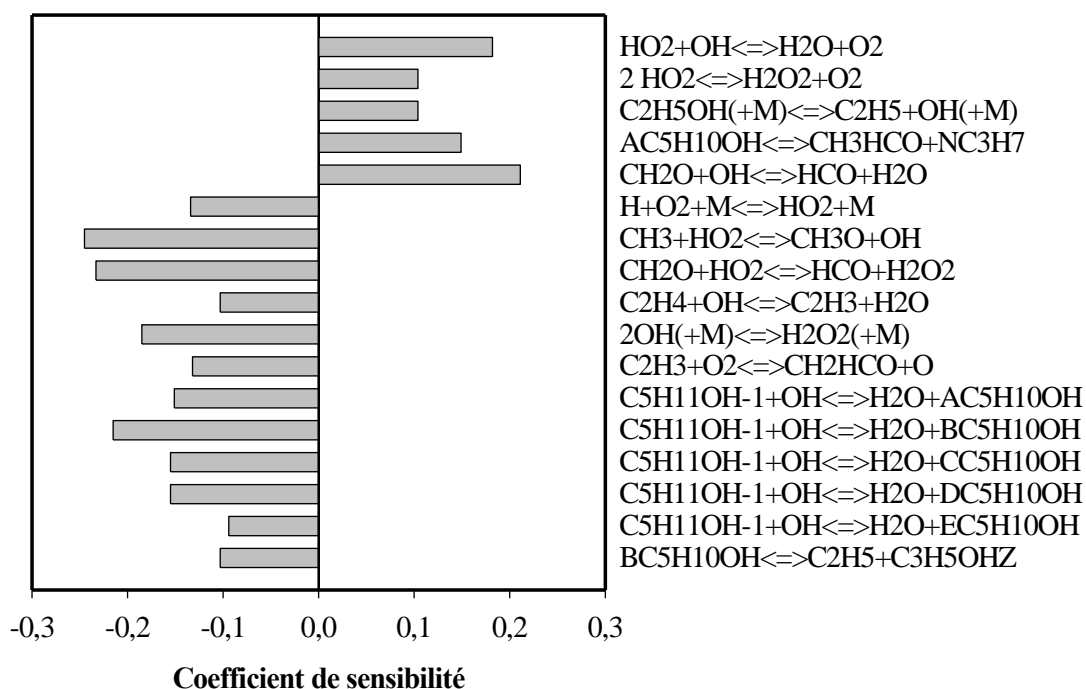


Figure VI-31 : Coefficient de sensibilité pour le pentan-1-ol lors de son oxydation en réacteur-agité à $T=950 \text{ K}$, à 10 atm et $\phi=1$

1.1. Oxydation du hexan-1-ol

a) Conditions expérimentales

L'oxydation du hexan-1-ol a été étudiée à 10 atm dans un large domaine de température et de richesse. Les conditions d'étude sont résumées dans le tableau VI-7.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	$X_{\text{hexan-1-ol}}$ initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$18,00 \cdot 10^{-3}$	$9,810 \cdot 10^{-1}$	0,5	560-1100
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$9,945 \cdot 10^{-1}$	1	560-1100
10	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$9,956 \cdot 10^{-1}$	2	560-1190
10	0,7	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$9,951 \cdot 10^{-1}$	4	560-1190

Tableau VI-7 : Oxydation du hexan-1-ol en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Description des résultats expérimentaux

Nous avons obtenu pour des richesses allant de 0,5 à 4 les profils de concentration des réactifs, produits et principaux composés intermédiaires. Ces profils (grands symboles) sont représentés sur les figures VI-32 à VI-35.

Les espèces intermédiaires principales sont le monoxyde de carbone, l'éthylène, le méthane, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'hydrogène, le propène, le but-1-ène, le pent-1-ène,

On constate que le hexan-1-ol réagit à basse température entre 590 et 700 K pour $\varphi=0,5$. Cette réactivité à basse température est beaucoup moins visible pour les autres richesses.

c) Confrontation modèle-expérience

Sur les figures VI-32 à VI-35, sont également tracés les profils simulés des espèces détectées lors de l'oxydation du hexan-1-ol. Le modèle reproduit convenablement l'oxydation du hexan-1-ol dans les conditions d'études sauf en milieux riches ($\varphi=2$ et $\varphi=4$) où il a tendance à sous-estimer légèrement la réactivité après 900 K.

En milieu pauvre ($\varphi=0,5$), le modèle reproduit assez bien les profils des espèces, mais il surestime la concentration du formaldéhyde la flamme froide. D'autre part, la concentration d'acétaldéhyde est sous-estimée par le modèle entre 800 et 900 K.

A la stœchiométrie, on observe globalement un accord satisfaisant entre les profils simulés et expérimentaux même si, la concentration maximale de l'hydrogène prévue par le modèle est légèrement plus élevée que ce nous donne l'expérience.

En milieu riche, les résultats de la simulation pour l'hydrogène sont plus satisfaisants. Par contre, le modèle sous-estime les concentrations de H₂O et du propène (surtout à $\phi=4$) dans la zone de haute température.

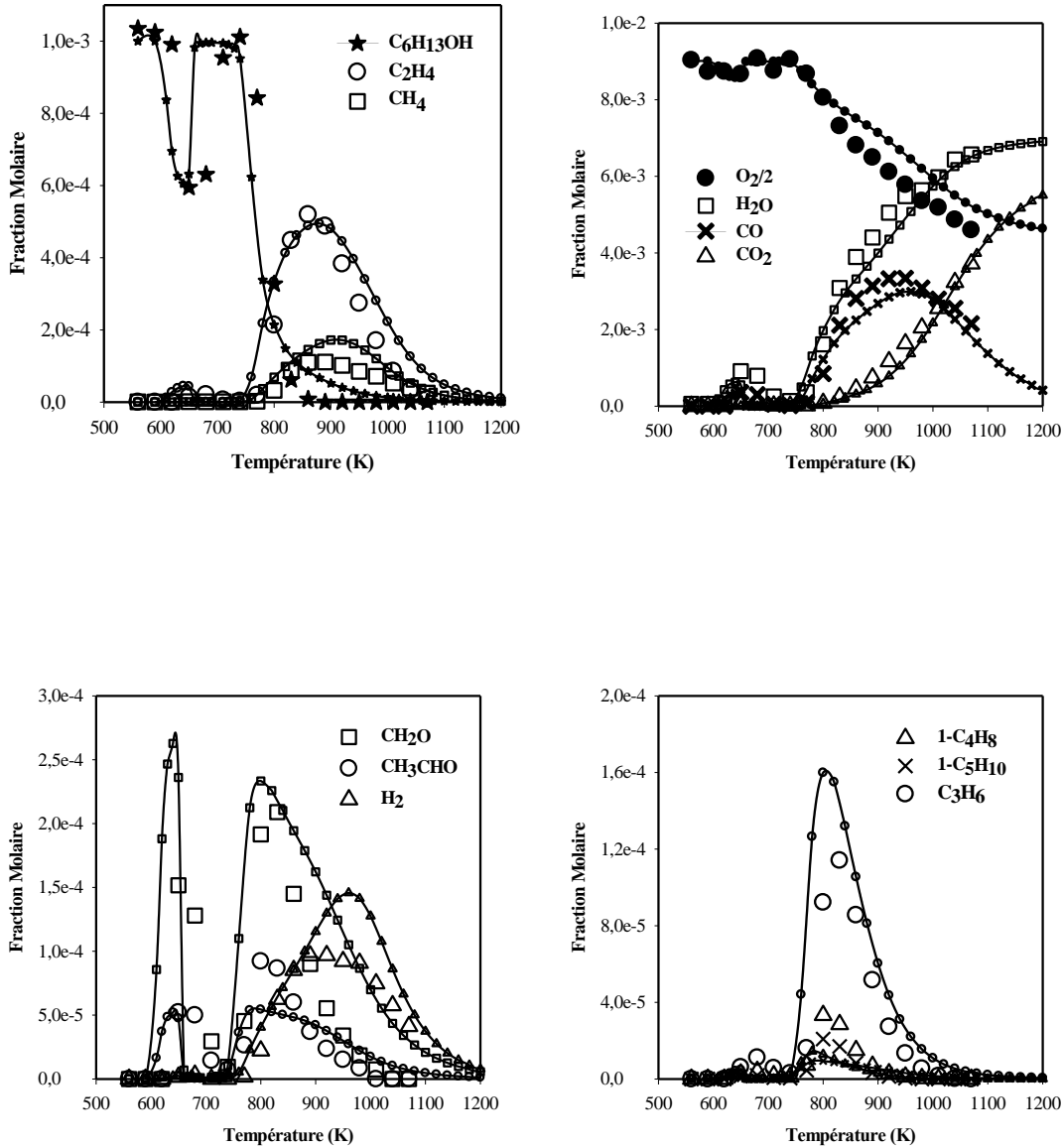


Figure VI-32 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'hexan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de C₆H₁₃OH, $\phi=0,5$ et $\tau=0,7$ s

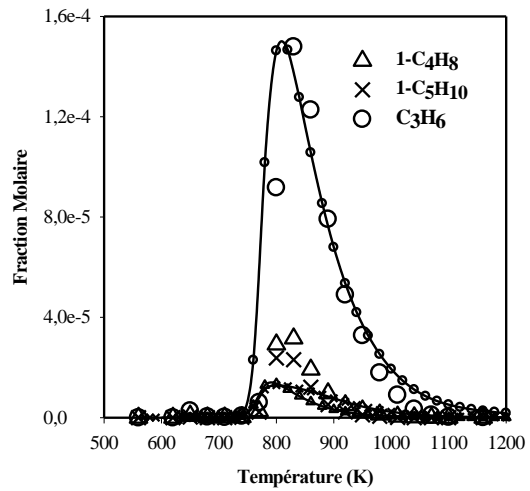
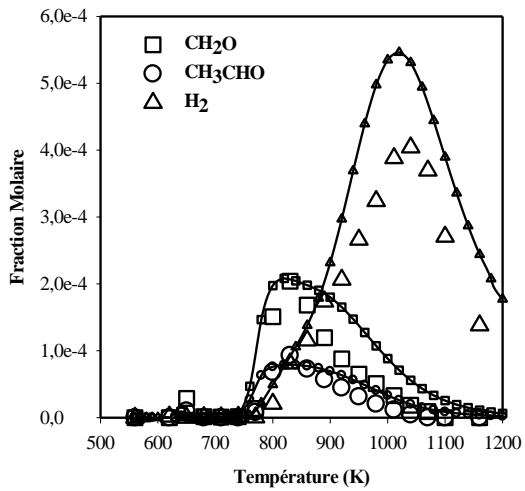
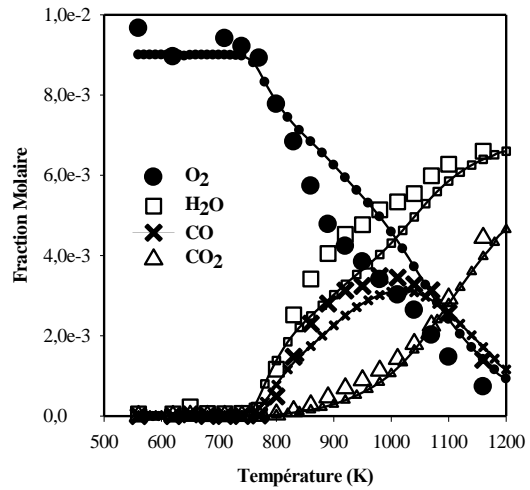
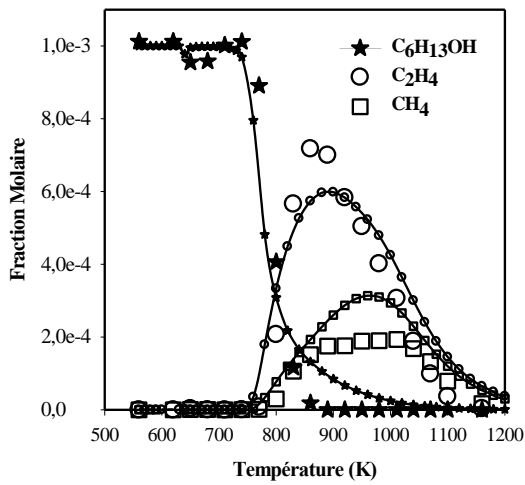


Figure VI-33 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'hexan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de C₆H₁₃OH, $\phi=1,0$, $\tau=0,7$ s

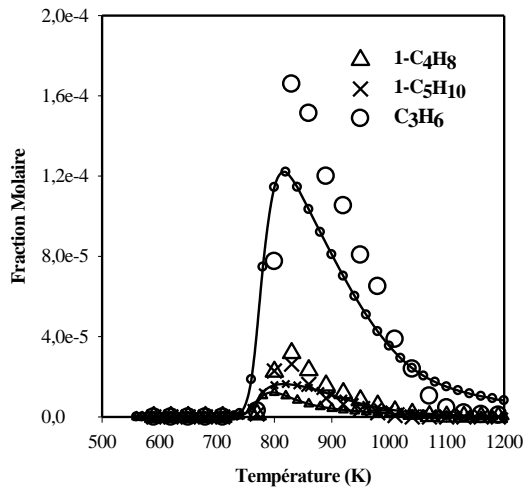
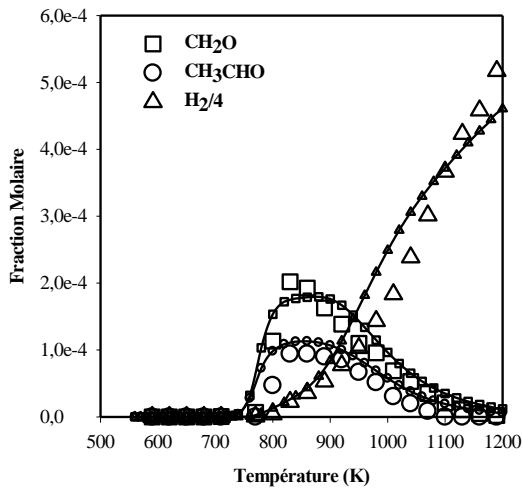
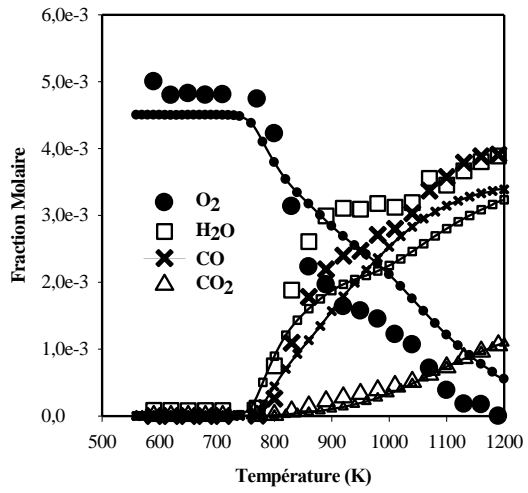
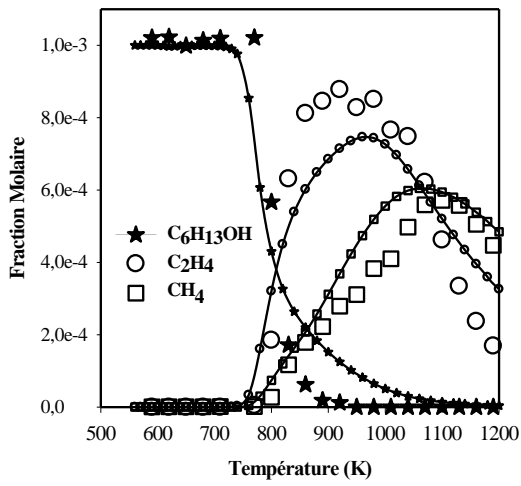


Figure VI-34 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'hexan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm de C₆H₁₃OH, $\phi=2$ et $\tau=0,7$ s

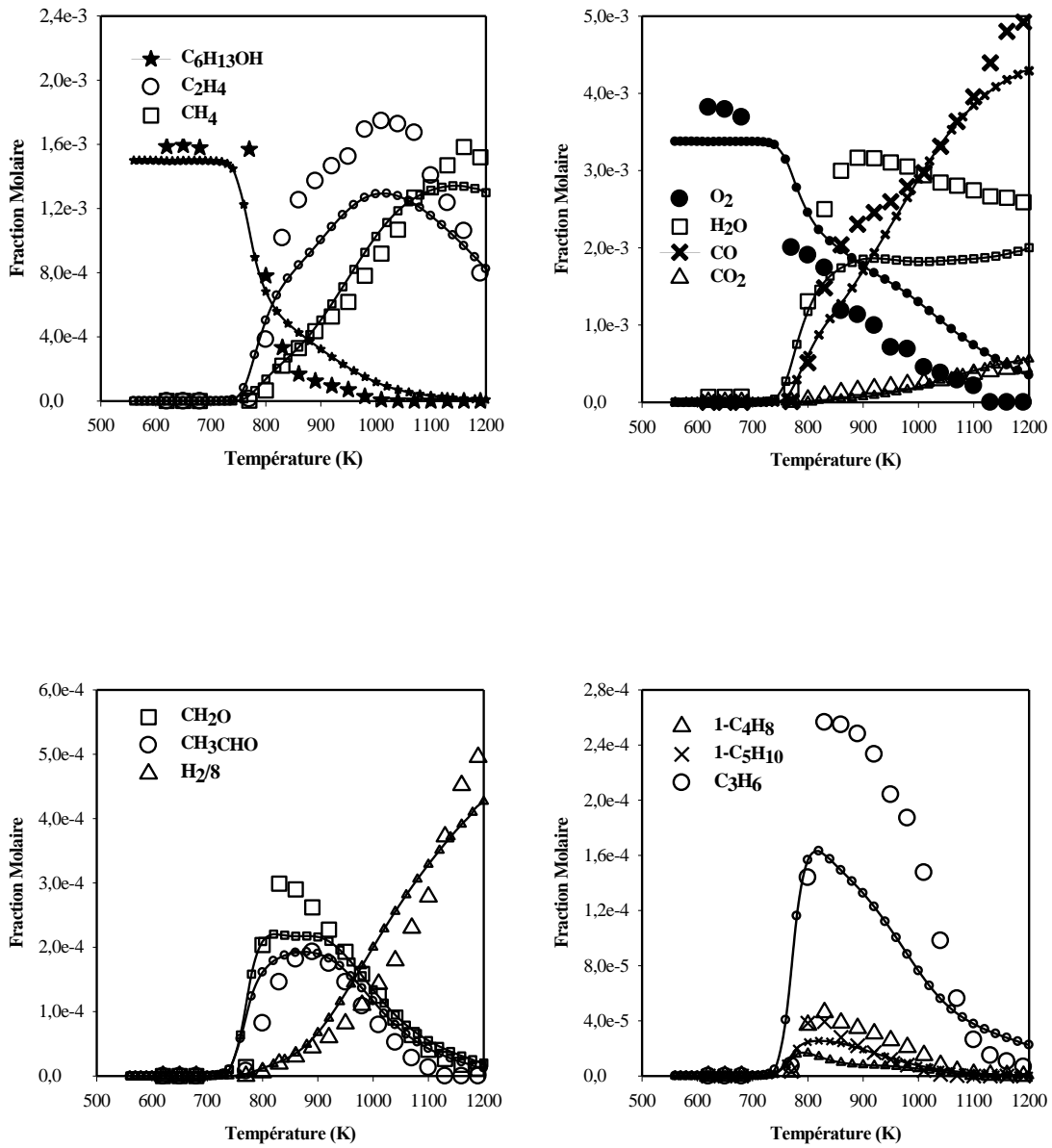


Figure VI-35 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation de l'hexan-1-ol en réacteur auto-agité à 10 atm : 1500 ppm de $C_6H_{13}OH$, $\varphi=4$ et $\tau=0,7$ s

➤ Analyse de voies réactionnelles

Maintenant que nous avons vu que le modèle reproduit de manière convenable l'oxydation du hexan-1-ol en réacteur auto-agité, nous avons effectué une analyse de voies réactionnelles. Les figures VI-36 et VI-37 présentent des voies de décomposition du hexan-1-ol à richesse 0,5 respectivement à 650 K et 950 K.

Sur la figure VI-36 ($\phi=0,5$ et $T=650$ K), on peut voir que l'hexan-1-ol réagit exclusivement par des réactions de métathèse avec le radical OH pour former les radicaux hexanoyles. Par la suite, ces radicaux peuvent réagir selon 3 voies différentes. Ils peuvent additionner l'oxygène pour former des radicaux peroxy. L'importance de cette voie est variable mais peut représenter jusqu'à 86 % de la consommation du radical (cf. figure VI-36). La deuxième voie est celle aboutissant à la formation des espèces insaturées (15 %), qui a lieu par une réaction d'oxydation. Enfin, les réactions d'isomérisation redistribuent les différents radicaux hexanoyles entre eux. Cependant une faible proportion des radicaux réagissent par cette voie.

Les radicaux peroxy vont à leur s'isomériser pour former des radicaux hydroperoxy qui connaîtront de nouvelles réactions d'isomérisation, ce qui permet de redistribuer les produits entre les différents isomères radicalaires. Ces radicaux hydroperoxy se décomposent ensuite pour former des éthers cycliques qui réagissent à leur tour par métathèse avec le radical OH pour donner des composés carbonylés et des radicaux alkyles.

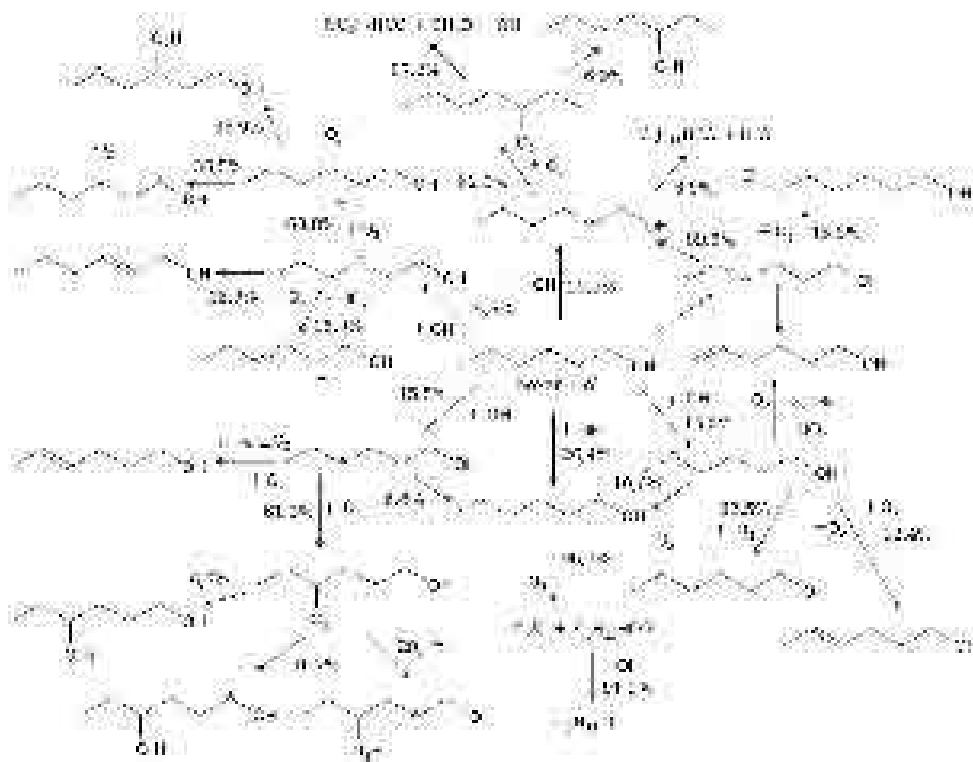


Figure VI-36 : Voies de dégradation principales lors de l'oxydation de l'hexan-1-ol en réacteur-agité à $T= 650$ K

La figure VI-37 présente le schéma de dégradation du hexan-1-ol à 960 K et 10 atm. On peut voir que l'hexan-1-ol est toujours consommé par des réactions de métathèse avec le radical OH. A cette température, la voie de dégradation des radicaux a lieu exclusivement par une réaction de rupture de liaison C-C et C-O pour former des alcènes et des alcools insaturés. Avant cette réaction de décomposition, ces radicaux formés peuvent s'isomériser, ce qui permet la redistribution des différents isomères radicalaires.

Les alcènes vont à leur tour, réagir essentiellement par métathèse avec le radical OH pour former des radicaux allyliques qui vont également se décomposer par β -scission.

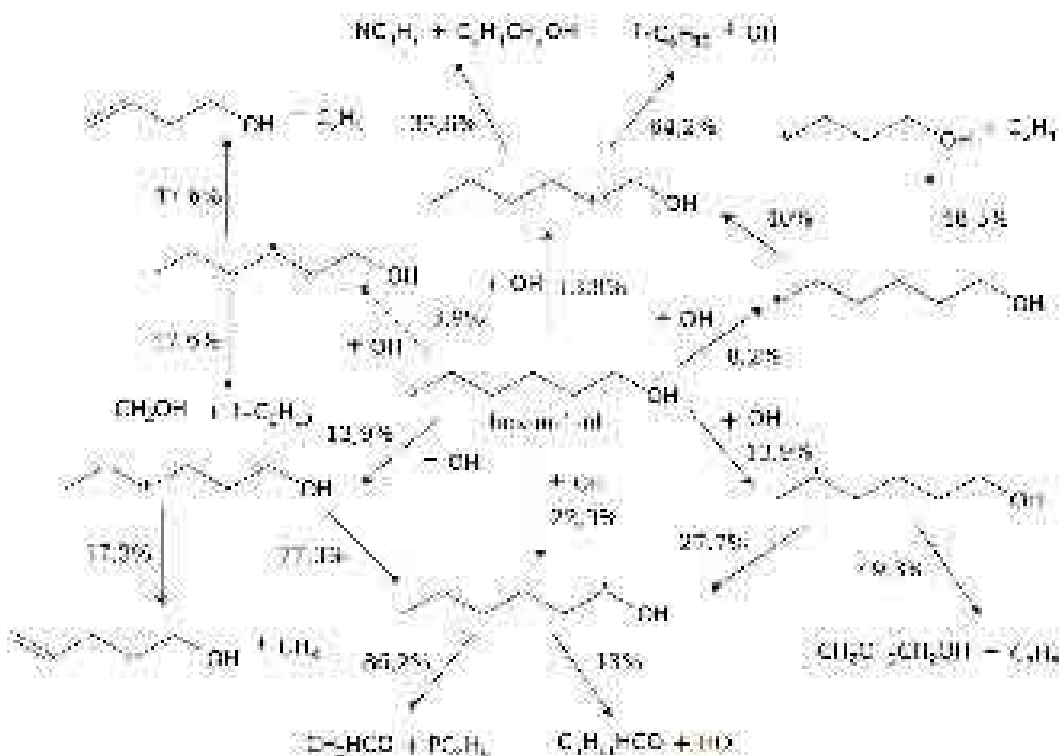


Figure VI-37 : Voies de dégradation principales lors de l'oxydation de l'hexan-1-ol en réacteur-agité à T= 960 K

➤ Analyse de sensibilité

Grâce au modèle, nous avons effectué deux analyses de sensibilité à faible richesse et haute pression. Nous avons ainsi déterminé les réactions auxquelles le profil de l'hexan-1-ol est le plus sensible. Les résultats de ces analyses sont présentés sur les figures VI-38 et VI-39 respectivement pour les températures 650 et 960 K.

Les réactions les plus influentes à T=650 K sont les réactions de métathèse du hexan-1-ol avec le radical OH. Ces réactions favorisent la consommation de l'hydrocarbure initial, à savoir le hexan-1-ol alors que les réactions d'oxydation tendent à ralentir cette consommation. Parallèlement l'effet

inhibiteur de la réaction $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ plus marqué tend également à ralentir la consommation du hexan-1-ol car elle consomme des radicaux OH.

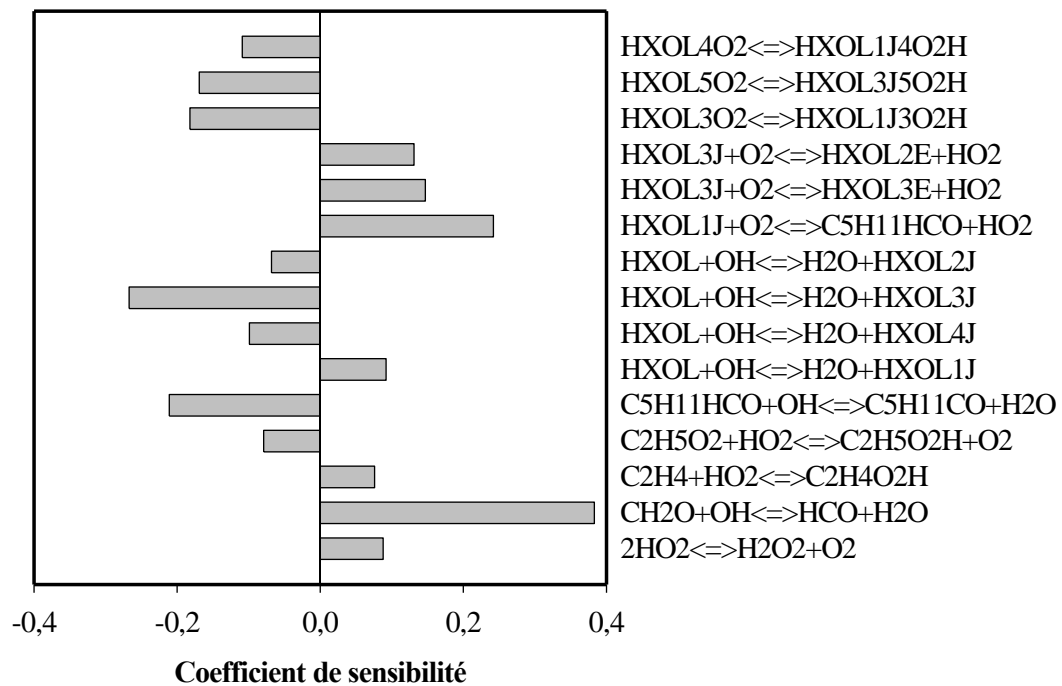


Figure VI-38 : Coefficient de sensibilité pour l'hexan-1-ol lors de son oxydation en réacteur-agité à $T=650\text{ K}$, à 10 atm et $\phi=1$

A $T=960\text{ K}$, les réactions de métathèse avec le radical OH restent influentes et favorisent toujours la consommation de l'hexan-1-ol. Les réactions $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ et $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$ produisent des radicaux OH très réactifs, ce qui favorise une augmentation de la réactivité du système. Par contre les réactions $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, présentant un coefficient de sensibilité positif sont consommatrice des radicaux OH, ce qui entraîne une baisse de réactivité.

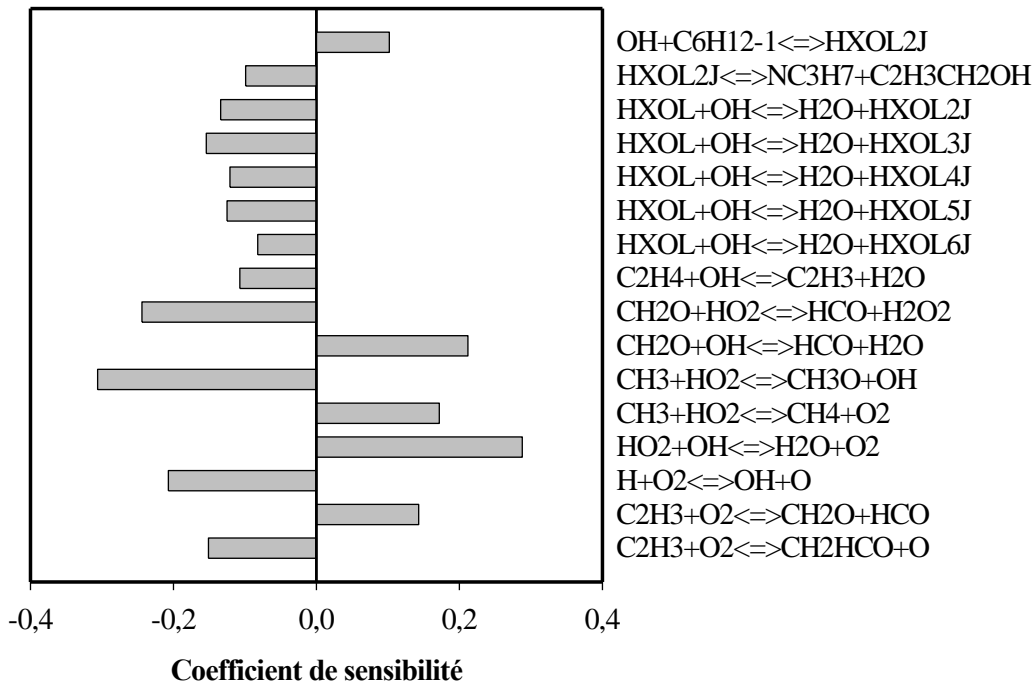


Figure VI-39 : Coefficient de sensibilité pour l'hexan-1-ol lors de son oxydation en réacteur-agité à T=960 K, à 10 atm et $\phi=1$

2. Oxydation de quelques mélanges alcools-hydrocarbures

L'oxydation des hydrocarbures et composés oxygénés purs a fait objet de nombreuses études, tel que présenté dans une récente revue [13], alors que très peu d'études concernent des mélanges d'hydrocarbures ou des mélanges d'hydrocarbures oxygénés [14-17]. Par conséquent, l'obtention de données expérimentales est nécessaire pour proposer et valider des modèles cinétiques détaillés. A l'issu des travaux menés sur l'oxydation des composés purs, il nous a été semblé intéressant d'étudier l'oxydation de l'éthanol et du butan-1-ol en présence d'autres hydrocarbures non oxygénés. Les carburants commerciaux sont en effet constitués de plusieurs centaines de molécules regroupées en plusieurs familles chimiques (n-alcanes, iso-alcanes, aromatiques, cyclo-alcanes). Des carburants modèles ou surrogates [15, 18-22] ont été étudiés au laboratoire. Nous avons considéré des hydrocarbures représentatifs des carburants de type essence et avons ainsi étudié des mélanges alcools/hydrocarbures et alcools/essence. L'essence est représentée par un mélange isooctane/toluène/hex-1-ène, inspiré des travaux de Yahyaoui *et al.* [15].

2.1. Oxydation du mélange méthanol/essence

a) conditions expérimentales

Le mélange étudié (M85) est un mélange composé de 85 % en volume de méthanol et 15 % en volume d'essence. Nous avons choisi les mêmes molécules représentatives de l'essence telles que décrites dans les travaux de Yahyaoui [15]. Le tableau VI-8 présente les conditions de l'oxydation du mélange en réacteur auto-agité.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X_{M85} initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$22,301 \cdot 10^{-3}$	$9,737 \cdot 10^{-1}$	0,35	770-1200
10	0,7	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$13,013 \cdot 10^{-3}$	$9,829 \cdot 10^{-1}$	0,6	770-1200
10	0,7	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$7,808 \cdot 10^{-3}$	$9,882 \cdot 10^{-1}$	1	770-1200
10	0,7	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,904 \cdot 10^{-3}$	$9,9210 \cdot 10^{-1}$	2	770-1200

Tableau VI-8 : Oxydation du mélange M85 en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Confrontation modèle-expérience

Les figures VI-40 à VI-43 présentent les résultats des simulations du mélange M85 pour les quatre richesses étudiées : 0,35 ; 0,6 ; 1 ; 2. Il apparaît que le modèle proposé, reproduit bien les profils des réactifs (CH_3OH , $1-C_6H_{12}$, C_7H_8 et $i-C_8H_{18}$) et des principales espèces formées (H_2O , CO , CO_2 , CH_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , $i-C_4H_8$, H_2).

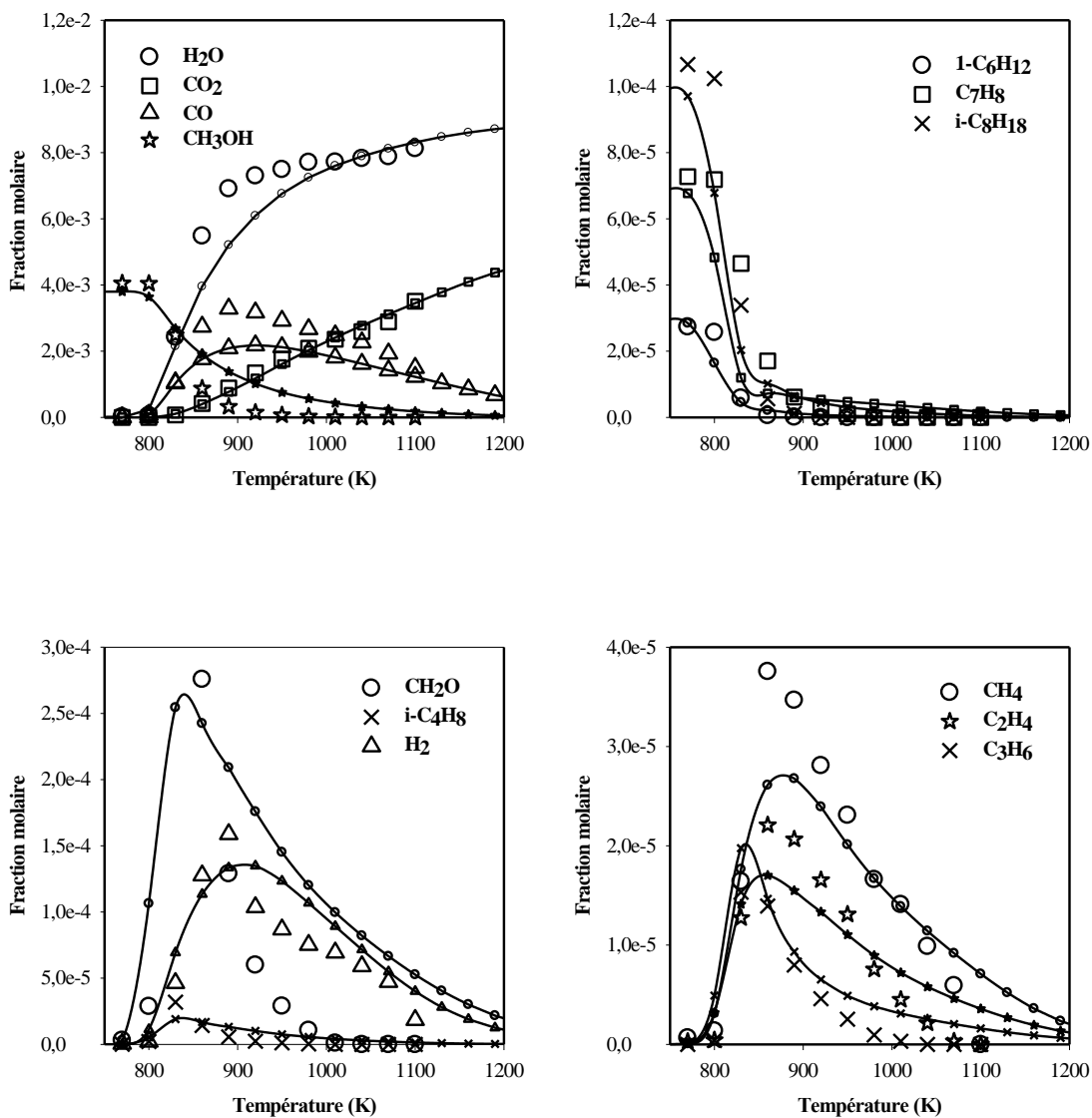


Figure VI-40 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange M85 en réacteur auto-agité à 10 atm : 4000 ppm de M85, $\phi=0,35$ et $\tau=0,7$ s

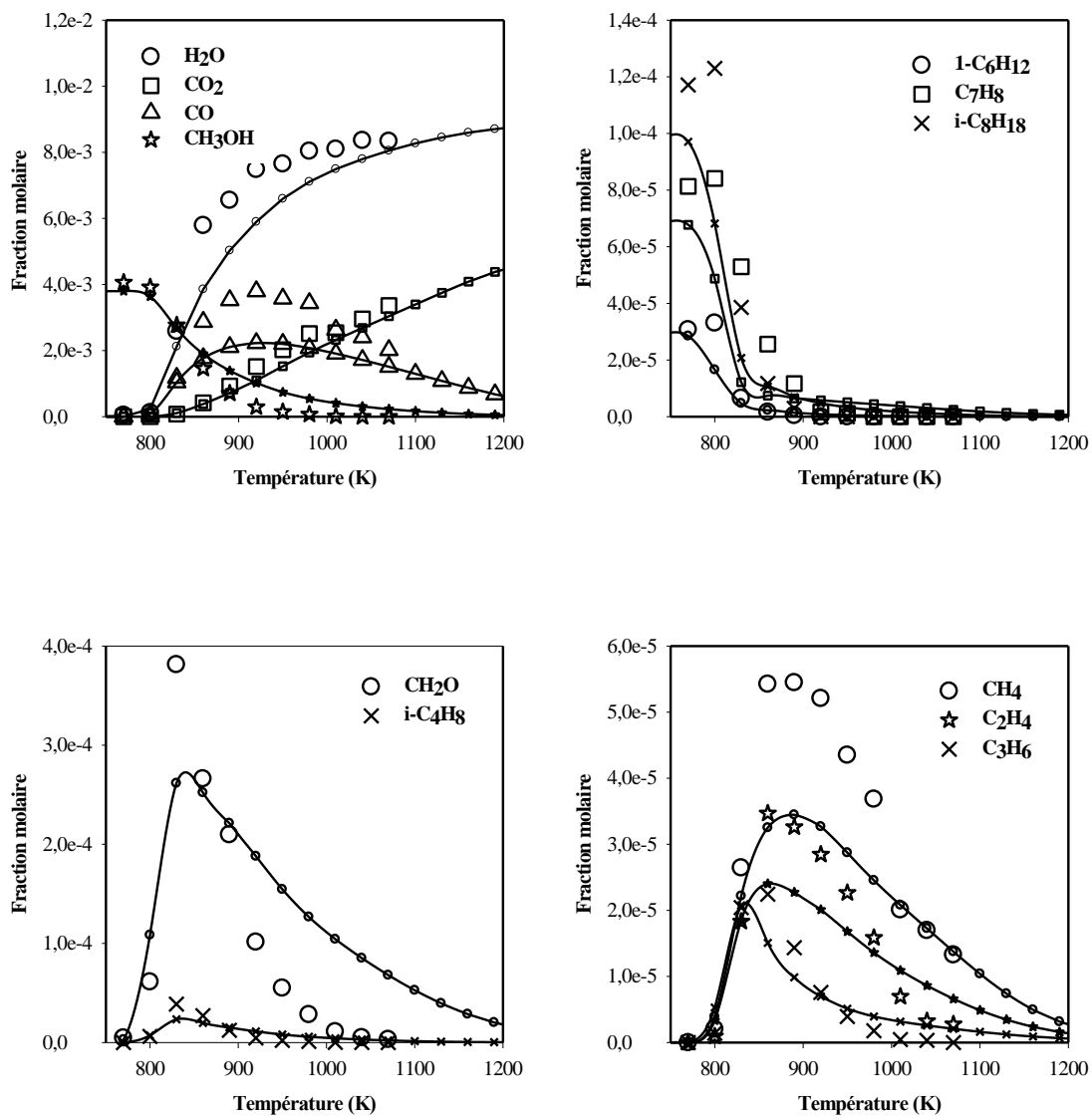


Figure VI-41 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange M85 en réacteur auto-agité à 10 atm : 4000 ppm de M85, $\phi=0,6$ et $\tau=0,7$ s

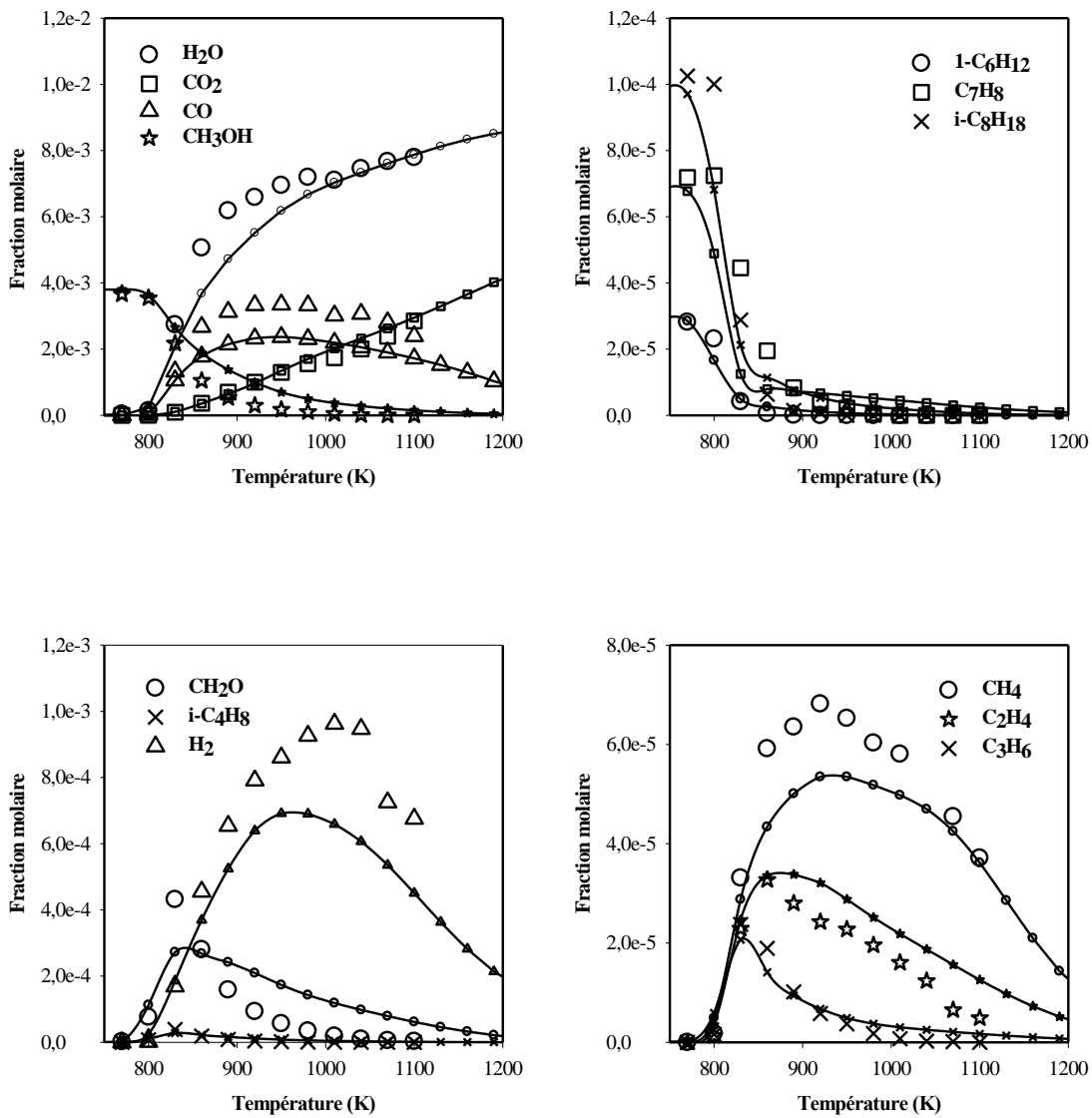


Figure VI-42 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange M85 en réacteur auto-agité à 10 atm : 4000 ppm de M85, $\phi=1$ et $\tau=0,7$ s

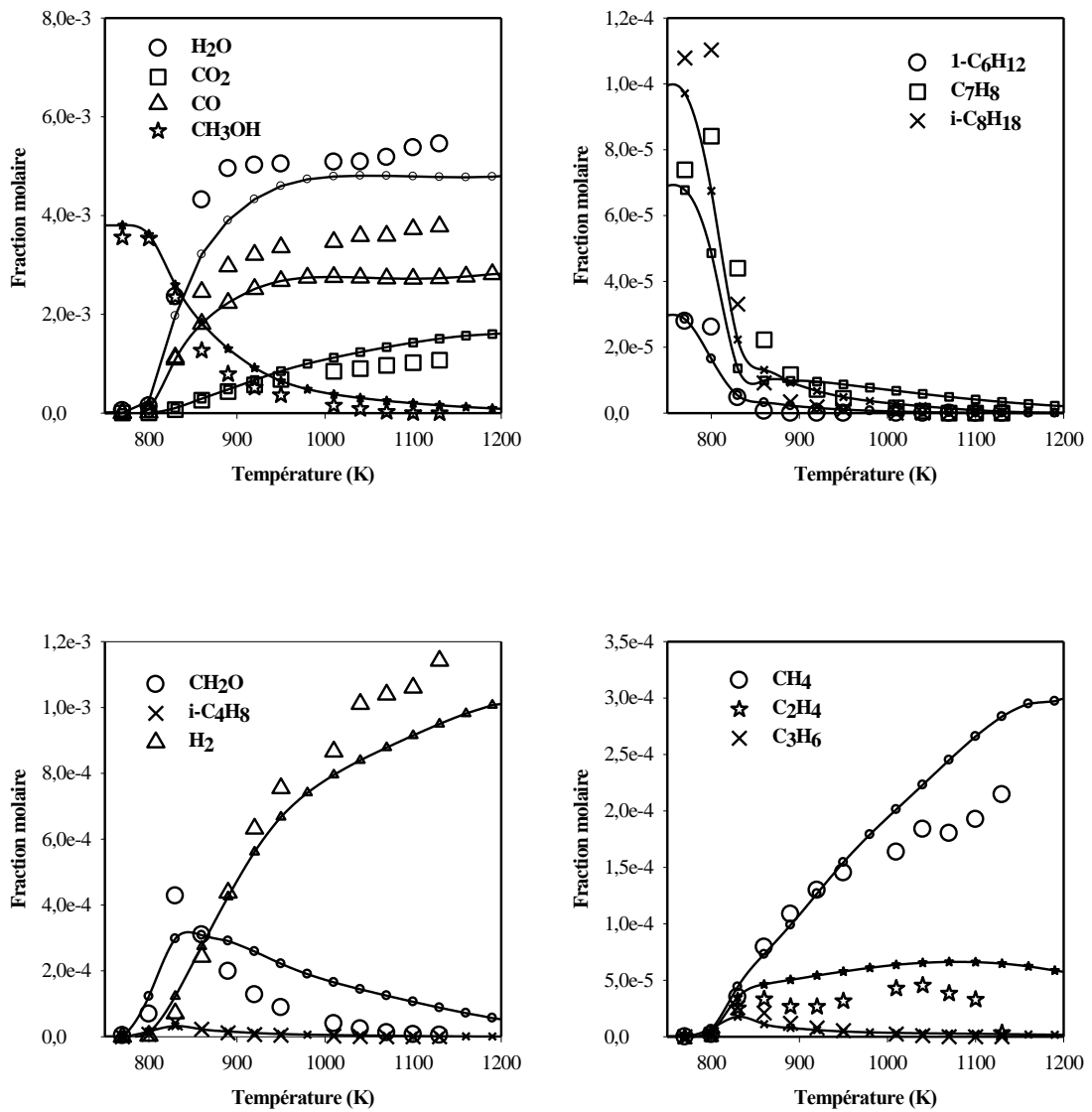


Figure VI-43 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange M85 en réacteur auto-agité à 10 atm : 4000 ppm de M85, $\phi=2$ et $\tau=0,7$ s

c) Comparaison de l'oxydation du méthanol pur et du mélange méthanol/surrogate d'essence (M85)

Sur la figure VI-44, sont présentées les vitesses de consommation du méthanol lorsqu'il est étudié seul et dans le mélange méthanol/essence (M85). L'oxydation du méthanol n'a été étudiée qu'à une seule richesse de 1. La comparaison des vitesses d'oxydation ne peut donc être faite que dans ces conditions, et on s'aperçoit que la vitesse de consommation du méthanol dans le mélange M85 est très proche de celle déterminée lorsque le méthanol est seul. La substitution d'une partie du méthanol par l'essence (hex-1-ène, toluène et isooctane) n'a visiblement pas d'effet sur la réactivité du méthanol.

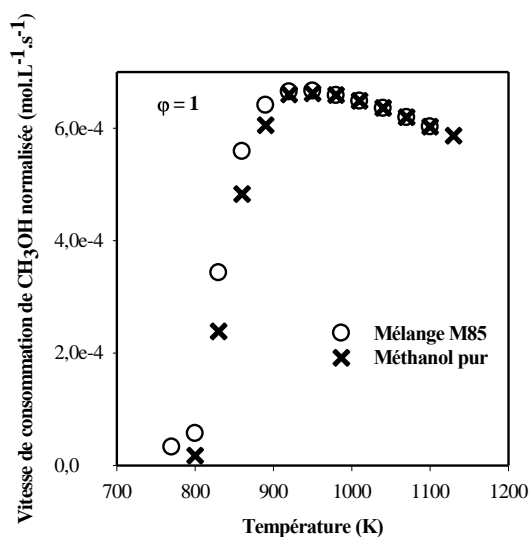


Figure VI-44 : Evolution en fonction de la température des vitesses de consommation normalisée du méthanol lors de l'oxydation du méthanol pur et du mélange M85 en réacteur auto-agité ($P=10 \text{ atm}$; $\tau=0,7 \text{ s}$)

La figure VI-45 présente une comparaison des résultats expérimentaux d'espèces intermédiaires (H_2O , CO , CO_2 , CH_2O et H_2) formées en réacteur auto-agité lors de l'oxydation du méthanol pur et du mélange M85. Sur cette figure, on peut observer que les quantités de ces espèces sont très proches. Les espèces intermédiaires majoritaires (CO_2 , CO , H_2 , CH_2O) sont les mêmes que celles mesurées pour le méthanol étudié seul.

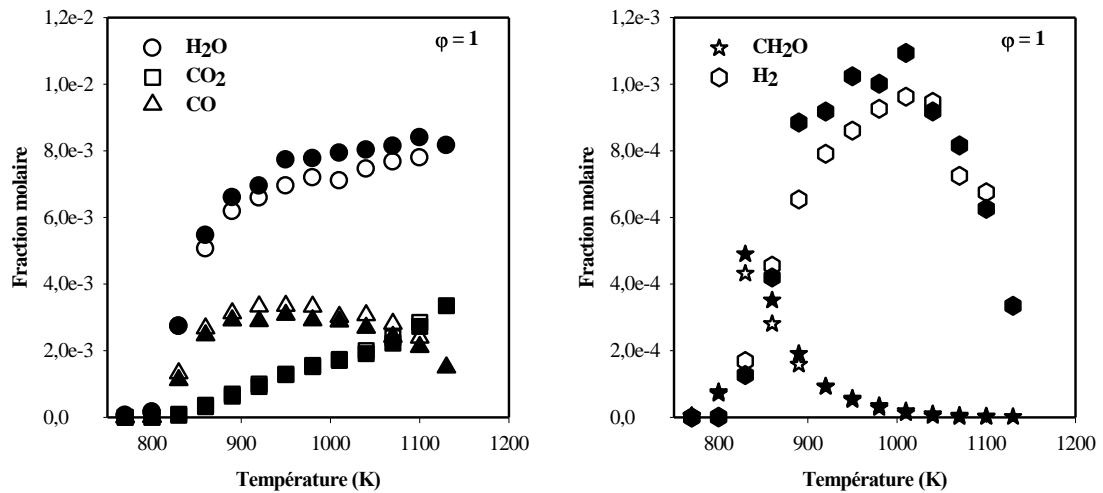


Figure VI-45 : Comparaison des fractions molaires d'espèces communes à l'oxydation de 4000 ppm du mélange M85 (symboles pleins) et de 4000 ppm de méthanol (symboles creux) pour $\phi=1$

2.2. Oxydation des mélanges éthanol/surrogate d'essence (E85)

a) conditions expérimentales

Le mélange étudié (E85) est un mélange volumique composé de 85 % d'éthanol et 15 % d'essence. Le tableau VI-9 présente les conditions dans lesquelles l'oxydation de l'E85 a été étudiée en réacteur auto-agité.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X_{E85} initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$23,560 \cdot 10^{-3}$	$9,7444 \cdot 10^{-1}$	0,3	770-1220
10	0,7	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$11,780 \cdot 10^{-3}$	$9,8622 \cdot 10^{-1}$	0,6	770-1220
10	0,7	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,070 \cdot 10^{-3}$	$9,9093 \cdot 10^{-1}$	1	770-1220
10	0,7	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,534 \cdot 10^{-3}$	$9,9446 \cdot 10^{-1}$	2	770-1220

Tableau VI-9 : Oxydation du mélange E85 en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Confrontation modèle-expérience

Les figures VI-46 à VI-49 présentent une comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés.

Globalement, le modèle représente convenablement les résultats expérimentaux. Cependant, le modèle sous-estime les quantités de CO, CH₄ et C₂H₄ formées. La consommation des différents réactifs hydrocarbonés (éthanol, isooctane, toluène et hex-1-ène) sont correctement reproduite par le modèle.

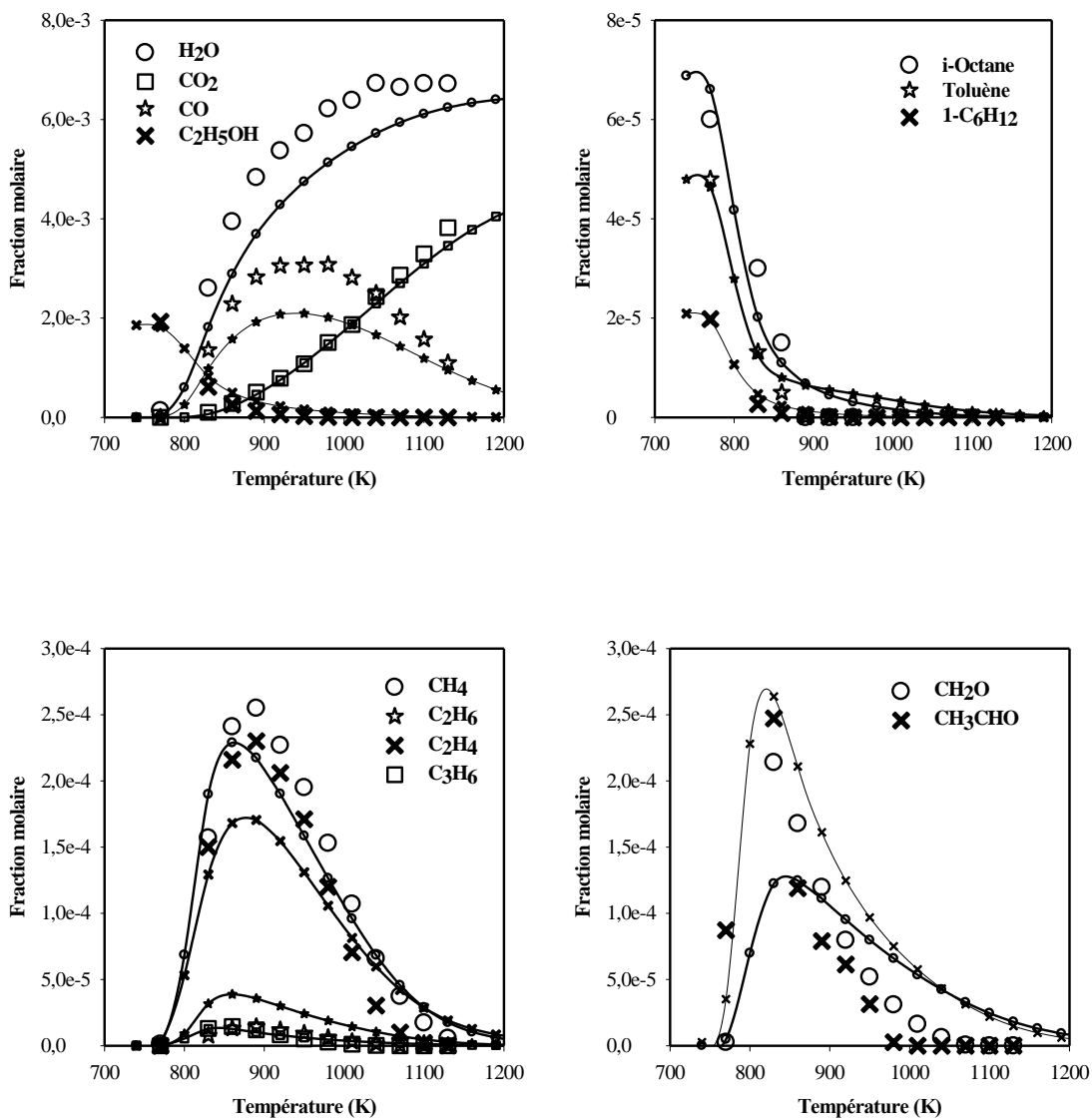


Figure VI- 46: Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange éthanol/essence (E85) molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 2000 ppm du mélange, $\phi=0,3$ et $\tau=0,7$ s

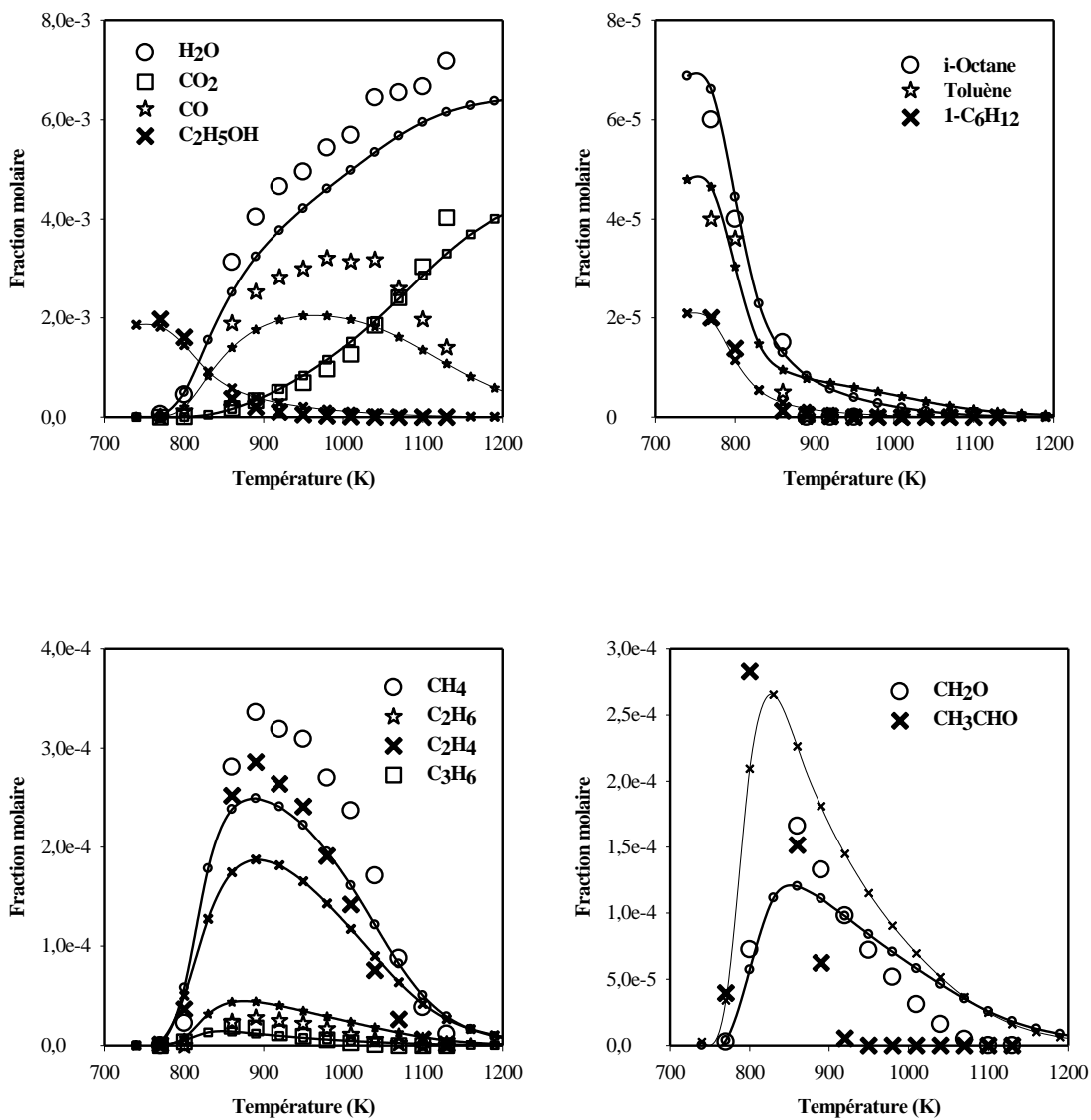


Figure VI- 47: Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange éthanol/essence (E85) molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 2000 ppm du mélange, $\phi=0,6$ et $\tau=0,7$ s

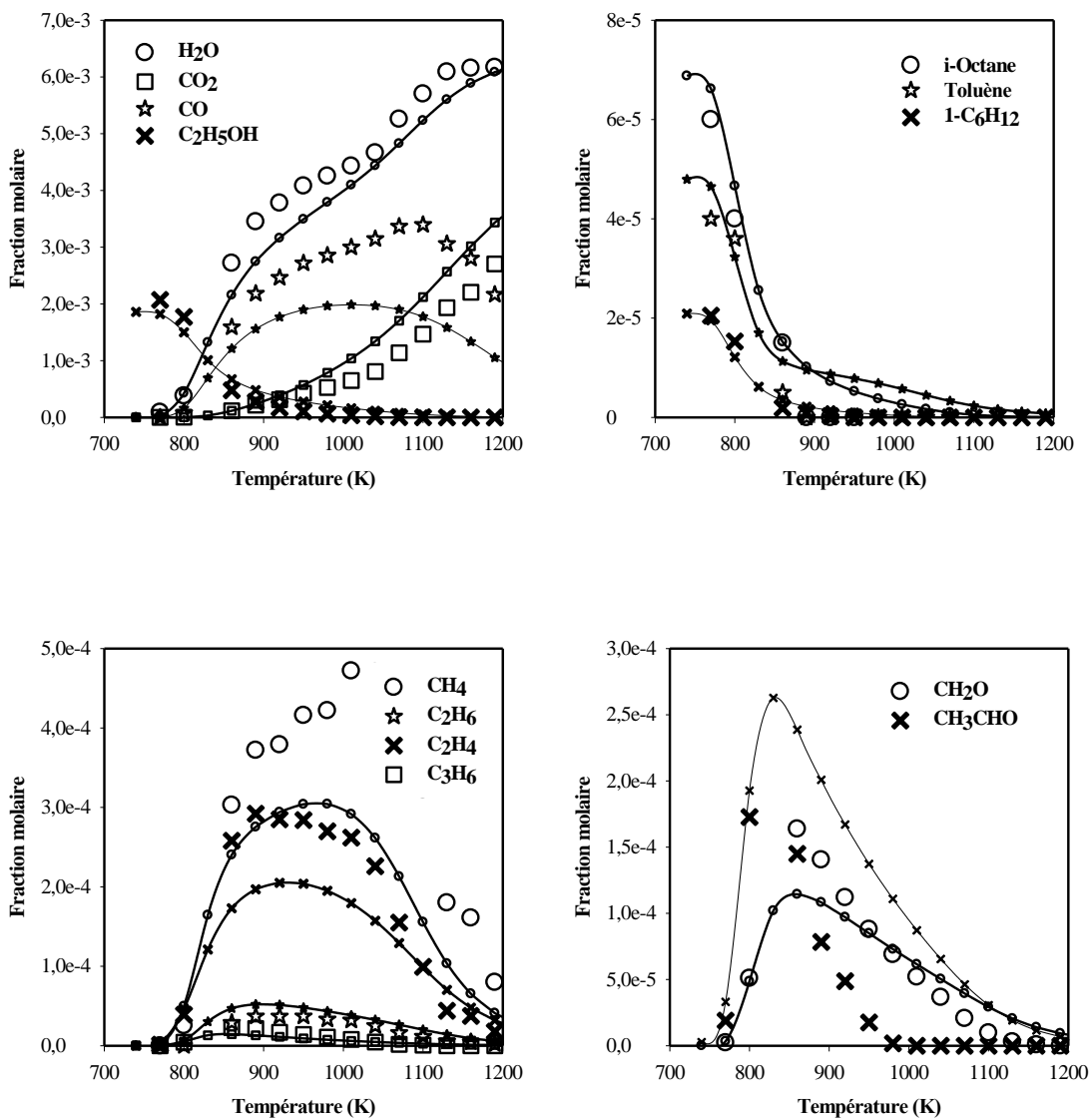


Figure VI- 48: Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange éthanol/essence (E85) molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 2000 ppm du mélange, $\phi=1$ et $\tau=0,7$ s

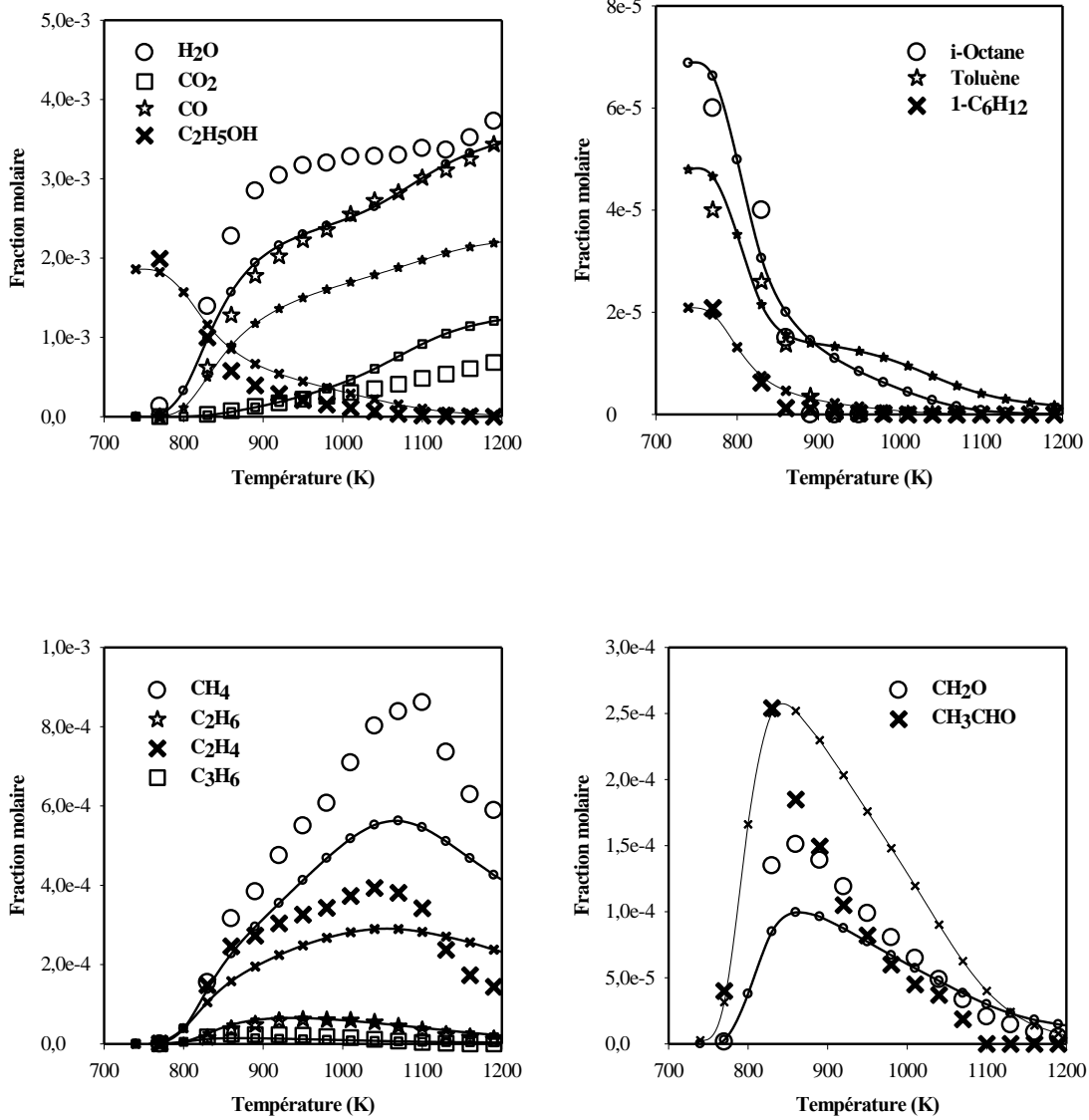


Figure VI- 49: Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange éthanol/essence (E85) molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 2000 ppm du mélange, $\phi=2$ et $\tau=0,7$ s

c) Comparaison de l'oxydation de l'éthanol pur et du mélange éthanol/surrogate d'essence (E85)

La figure VI-50 présente une comparaison des vitesses de consommation normalisées de l'éthanol lorsqu'il est oxydé seul ou en mélange (E85) en fonction de la température. On note que la vitesse de consommation de l'éthanol lorsqu'il est étudié seul est sensiblement identique à celle déterminée dans le mélange E85. Néanmoins, l'éthanol dans le mélange E85 est légèrement plus réactif que l'éthanol pur entre 900 et 1000 K. Cette différence peut-être due à la formation supplémentaire d'un "pool" de petits radicaux (OH, HO₂) issus de l'oxydation de l'isooctane, du toluène et du hex-1-ène pris comme modèles d'hydrocarbures représentant l'essence.

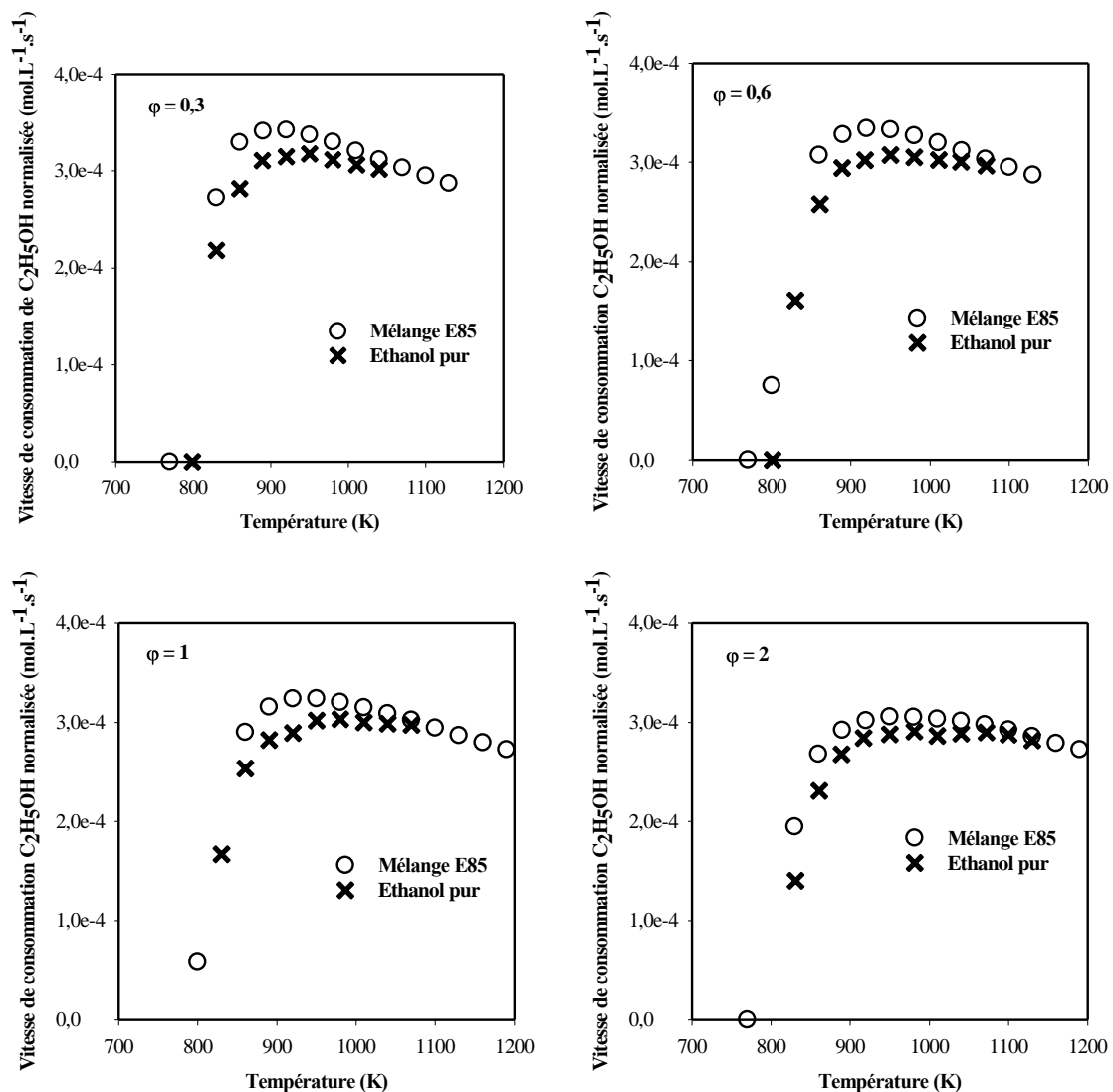


Figure VI-50 : Evolution en fonction de la température de la vitesse de consommation normalisée de l'éthanol utilisé pur et dans le mélange E85 en réacteur auto-agité (P=10 atm ; τ=0,7 s)

Sur la figure VI-51, sont comparées les quantités en fonction de la température des espèces quantifiées à la fois lors de l'oxydation de l'éthanol pur et du mélange E85 pour les 4 richesses étudiées : 0,3 ; 0,6 ; 1,0 et 2,0. On peut constater que les fractions molaires des espèces issues de

l'oxydation du mélange E85 sont légèrement plus élevées que celles mesurées lors de l'oxydation de l'éthanol pur. La substitution d'une partie de l'éthanol par de l'essence pourrait expliquer cette augmentation.

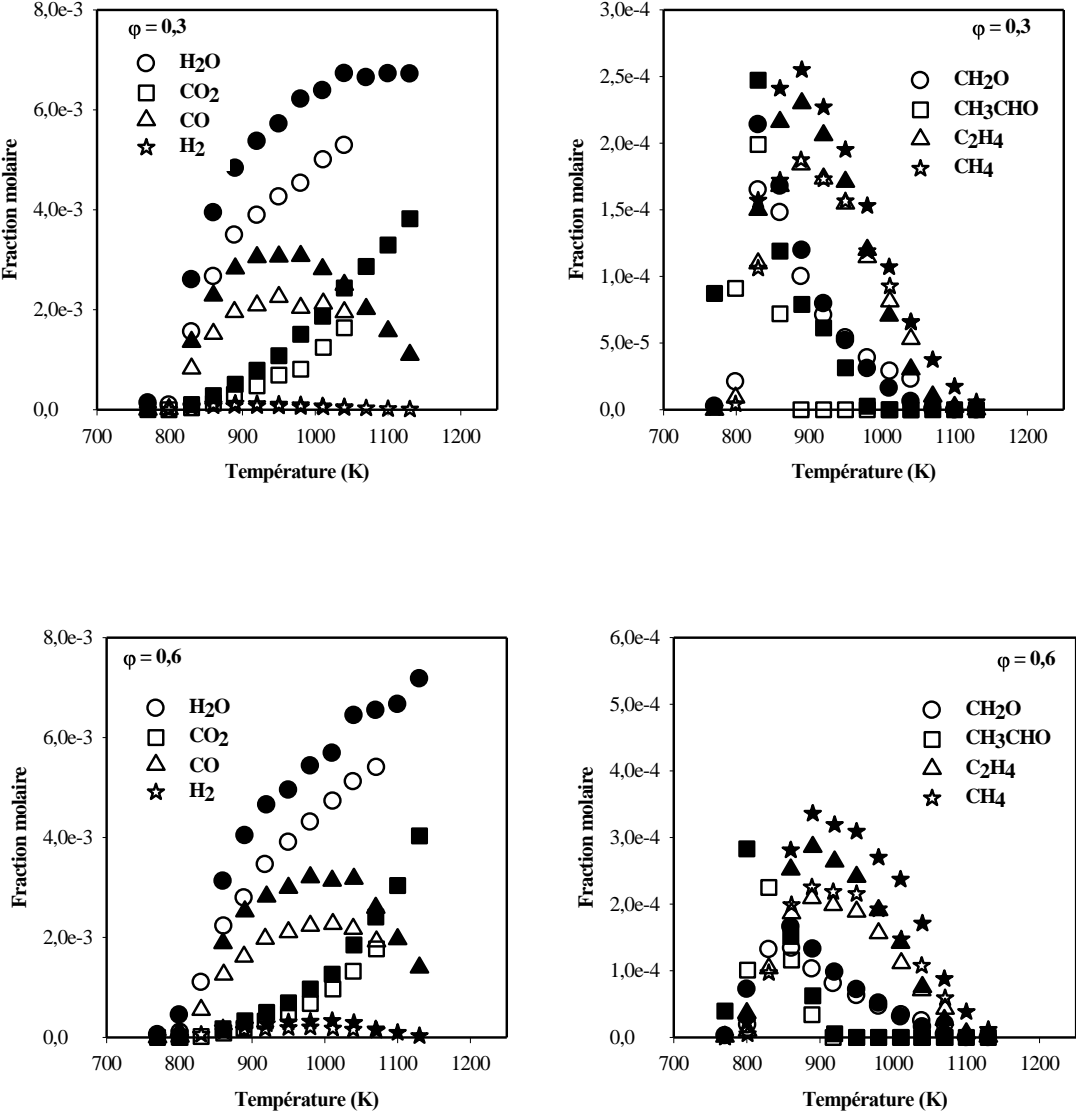


Figure VI-51 : Comparaison des principales espèces communes identifiées lors de l'oxydation de l'éthanol pur (symbole creux) et du mélange E85 (symboles pleins)

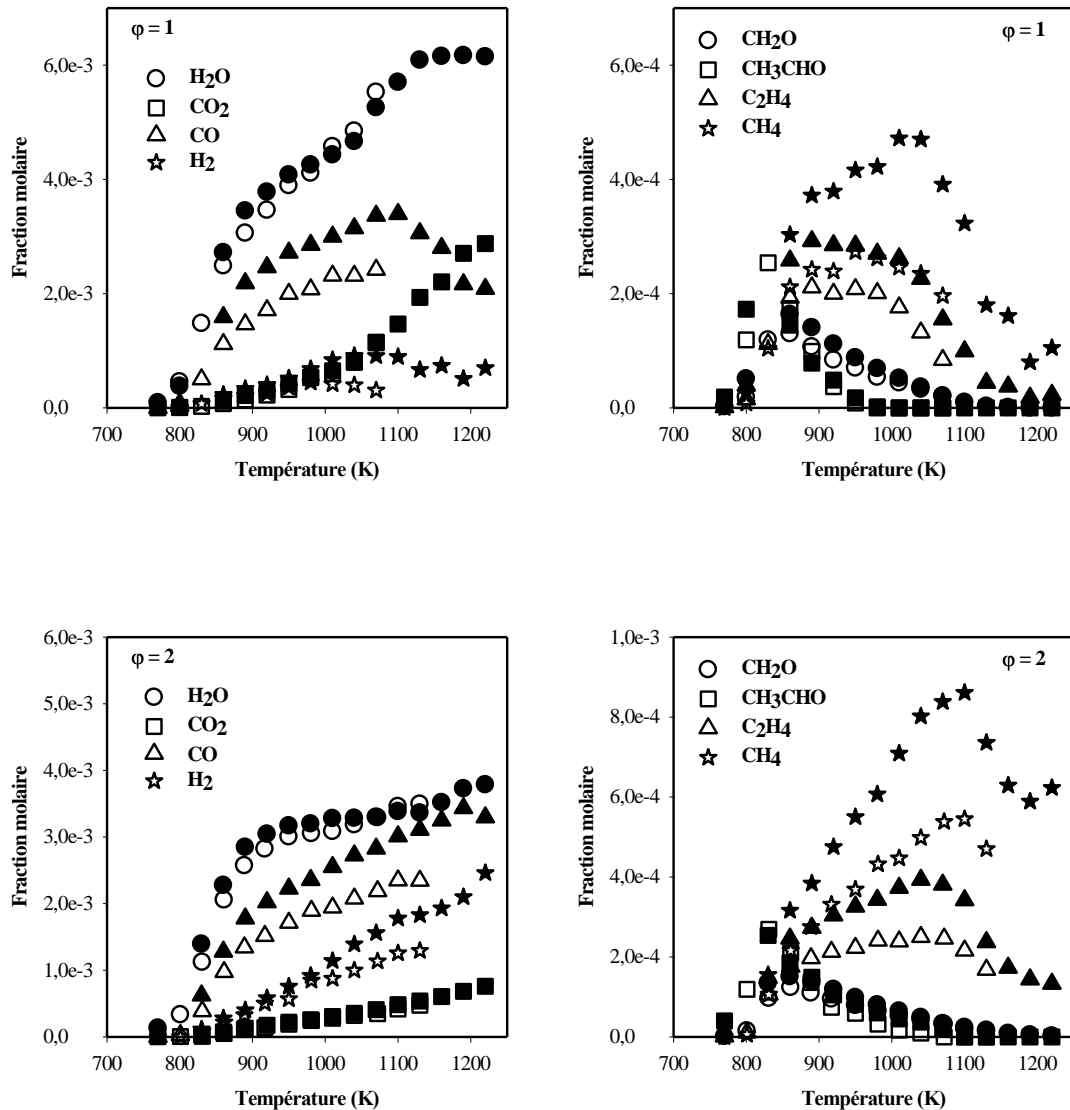


Figure VI-51 : Comparaison des principales espèces communes identifiées lors de l'oxydation de l'éthanol pur (symbole creux) et du mélange E85 (symboles pleins)

2.3. Oxydation des mélanges éthanol/n-heptane

a) Conditions expérimentales

Concernant les mélanges éthanol/n-heptane, nous avons étudié deux mélanges d'éthanol/n-heptane dans les proportions 20/80 (mole/mole) et 50/50 (mole/mole). Dans le tableau VI-10, sont résumées les conditions expérimentales d'étude pour ces deux mélanges.

Ethanol/n-Heptane (%mole)	Pression (atm)	Temps de passage (s)	X _{Mélange} initiale	X _{O₂} initiale	X _{N₂} initiale	Richesse	Température (K)
50/50	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$10,50 \cdot 10^{-3}$	$9,8875 \cdot 10^{-1}$	0,5	530-1100
50/50	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$	$9,9400 \cdot 10^{-1}$	1,0	530-1100
20/80	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$14,10 \cdot 10^{-3}$	$9,8515 \cdot 10^{-1}$	0,5	530-1100
20/80	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$7,05 \cdot 10^{-3}$	$9,9220 \cdot 10^{-1}$	1	530-1100

Tableau VI-10 : Oxydation du mélange éthanol/n-heptane en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Confrontation modèle-expérience

Les figures VI-52 à VI-55 présentent une comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés. D'une manière générale, le modèle prédit correctement la consommation de l'éthanol et du n-heptane. On observe une consommation à basse température de l'éthanol entre 530 et 770 K, ce que prévoit également le modèle. Les profils des espèces détectées (CO, CO₂, CH₂O, CH₃CHO, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ et H₂) sont bien reproduits. Cependant, des désaccords existent, en particulier sur le profil de l'acétaldéhyde où le modèle surestime sa quantité au-delà de 800 K.

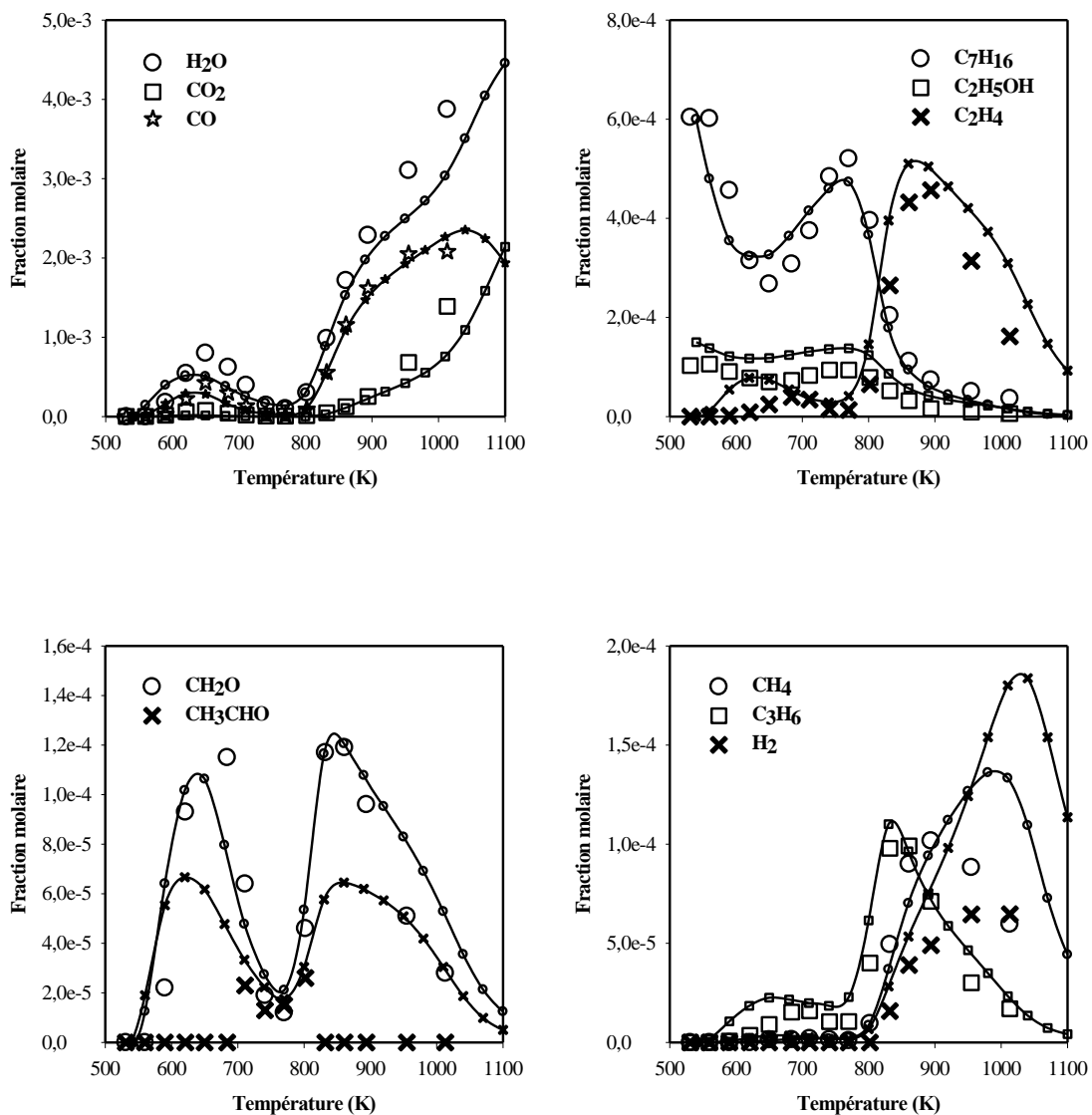


Figure VI-52 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange éthanol/n-heptane 20-80 % molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$ et $\tau=0,7$ s

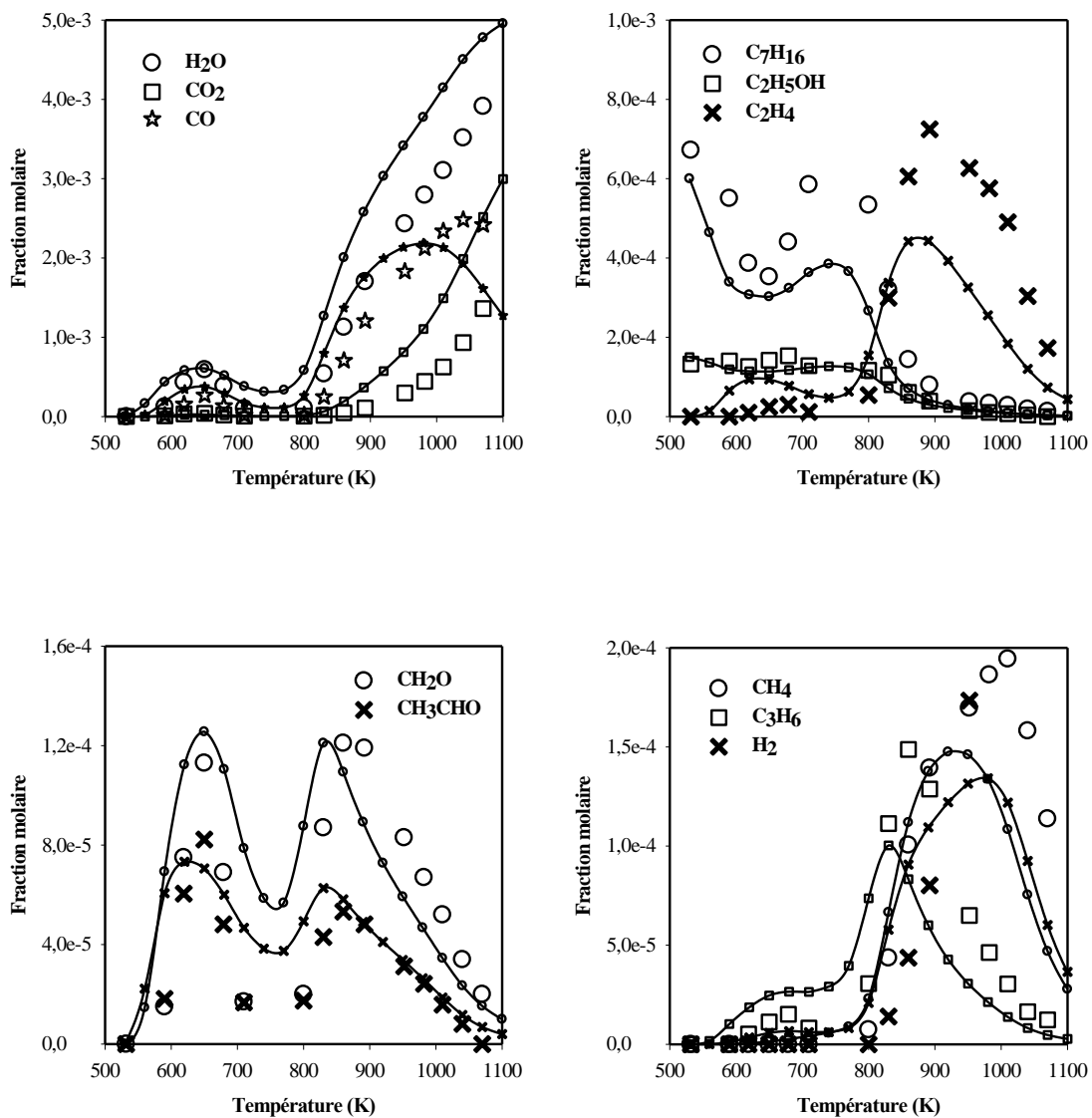


Figure VI-53 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange éthanol/n-heptane 20-80 % molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$ et $\tau=0,7$ s

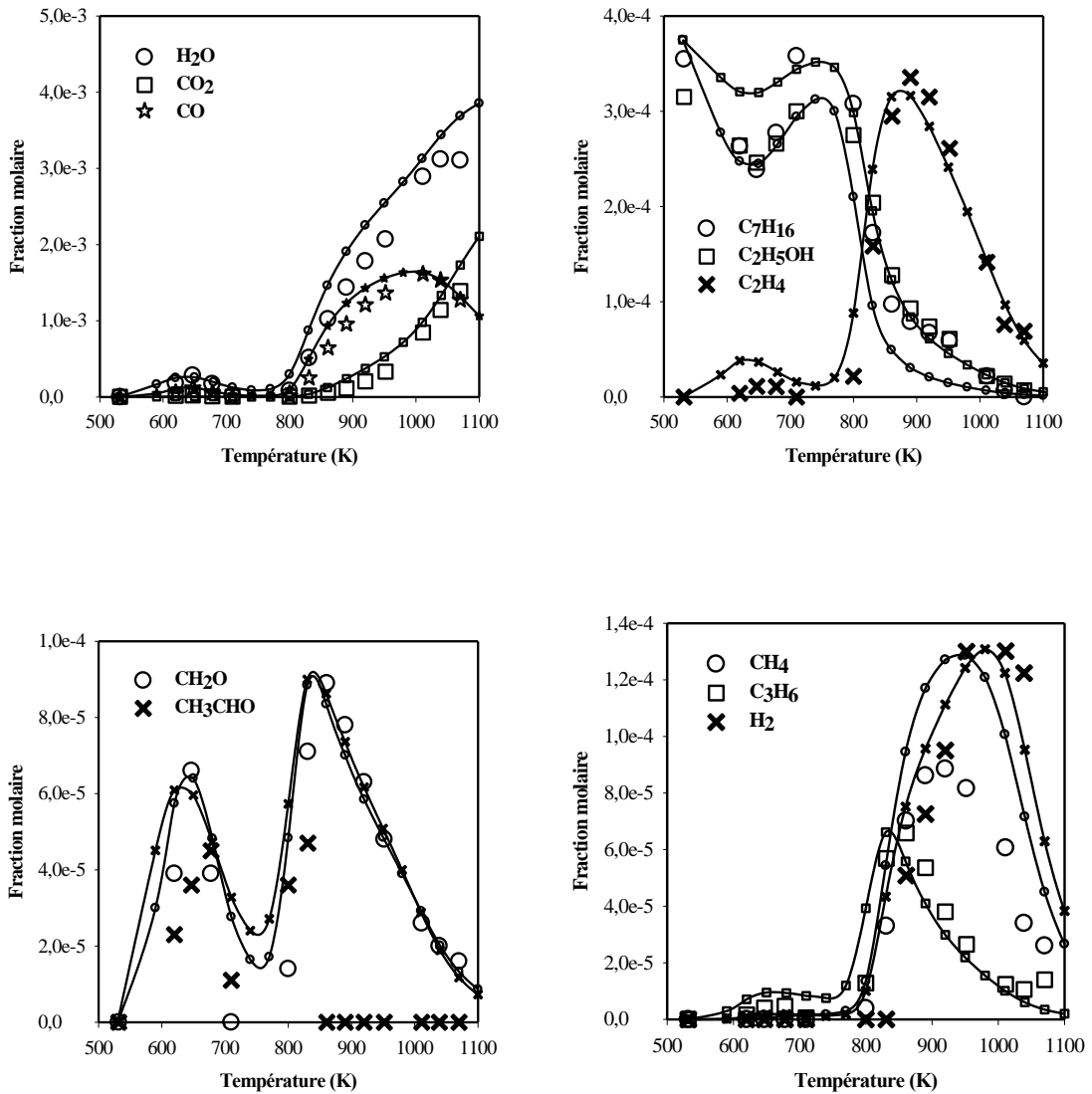


Figure VI-54 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange éthanol/n-heptane 50-50 % molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$ et $\tau=0,7$ s

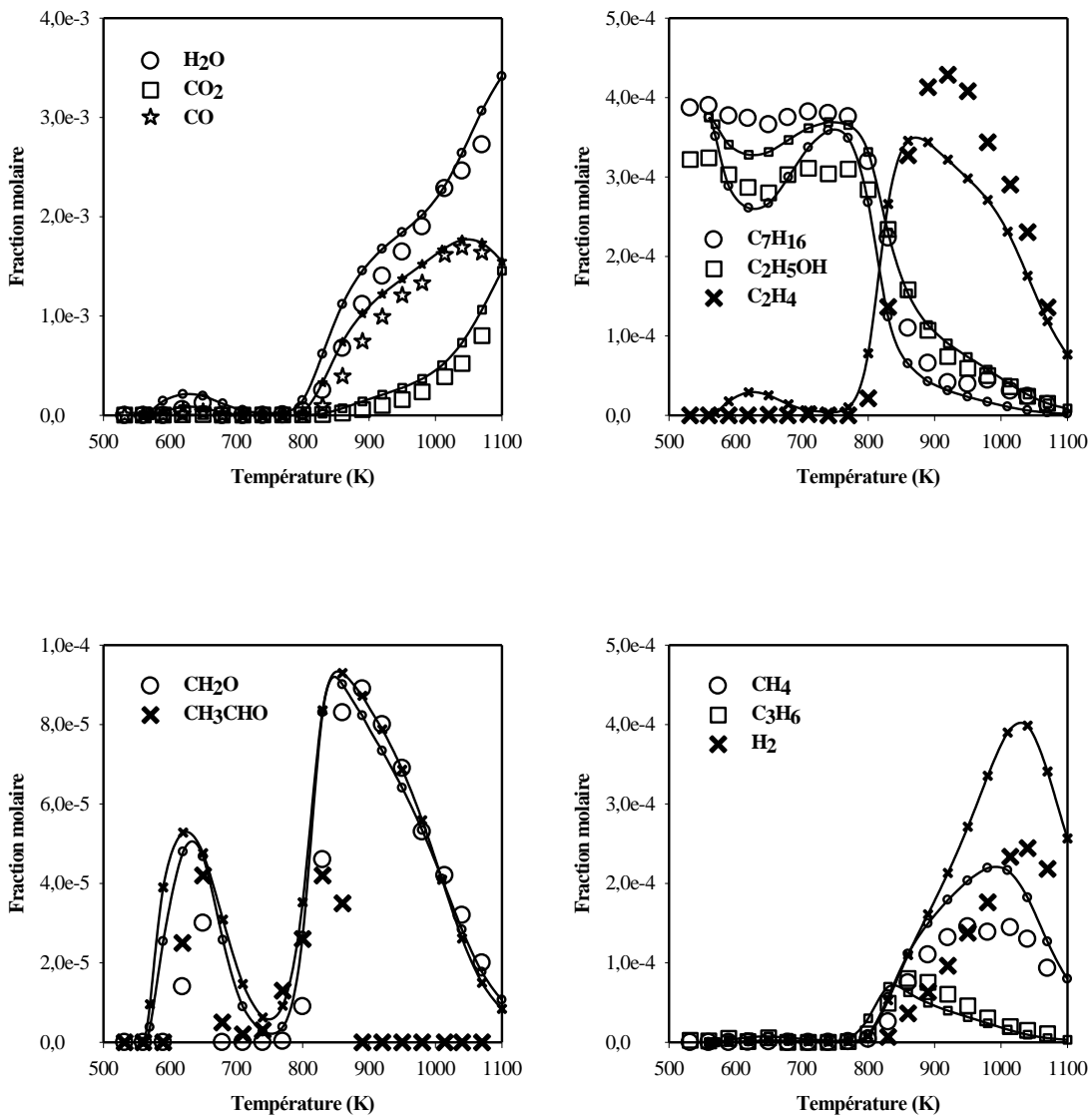


Figure VI-55 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange Ethanol/n-heptane 50-50 % molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$ et $\tau=0,7$ s

c) Comparaison de la vitesse d'oxydation de l'éthanol et du n-heptane dans le mélange éthanol/n-heptane

Sur la figure VI-56, sont représentées les vitesses de consommation de l'éthanol et du n-heptane dans les deux mélanges étudiés. On peut observer que les deux vitesses de consommation des deux hydrocarbures sont très similaires dans le cas du mélange équimolaire. Concernant le mélange éthanol/n-heptane 20/80 (mole/mole), la vitesse de consommation du n-heptane est largement supérieure à celle de l'éthanol. Pour tous ces mélanges, le n-heptane a un effet promoteur sur l'oxydation de l'éthanol, notamment à basse température où l'éthanol, lorsqu'il est étudié seul, ne présentait aucune réactivité.

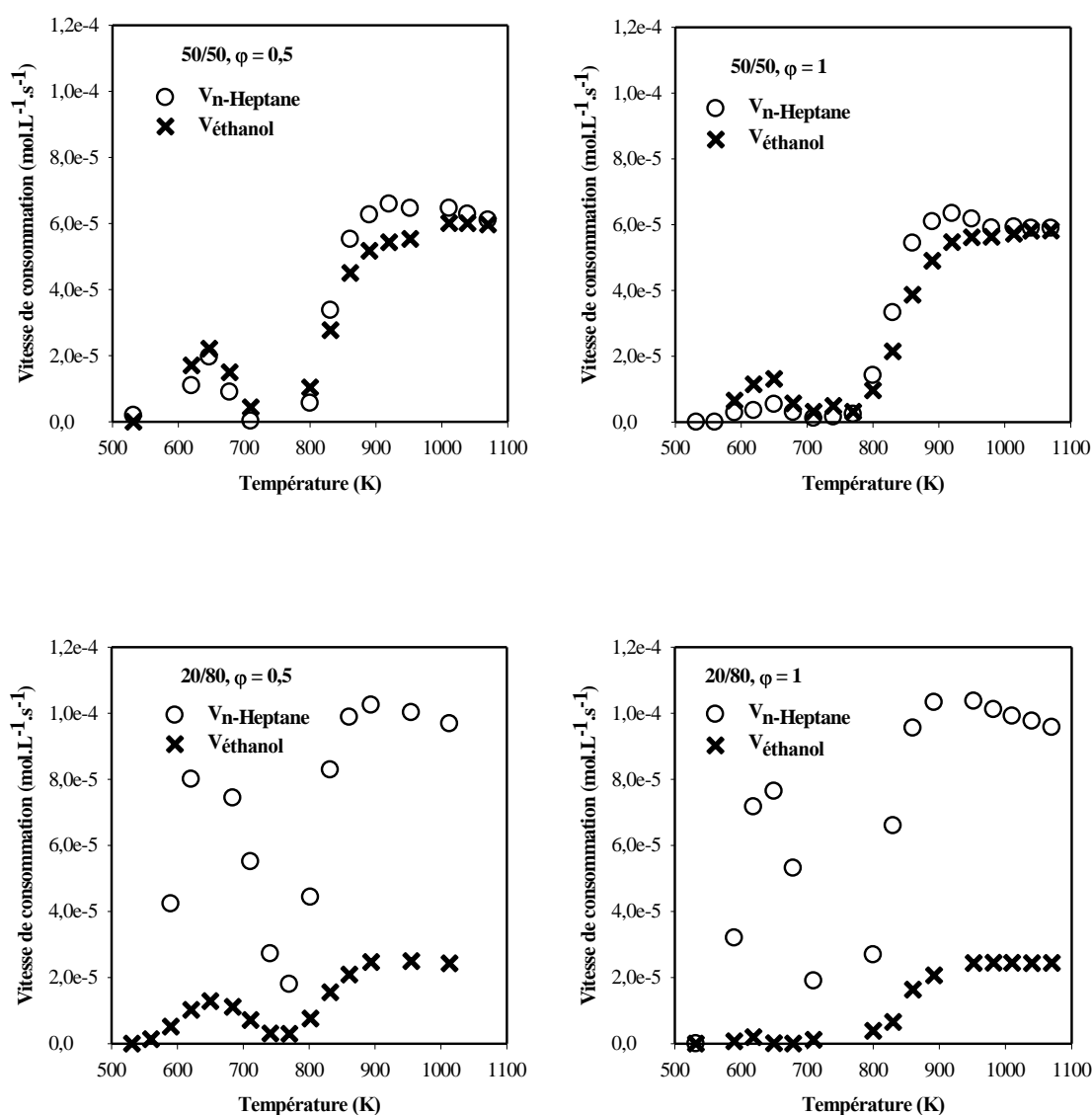


Figure VI-56 : Evolution en fonction de la température des vitesses de consommation de l'éthanol et du n-heptane dans les mélanges étudiés en réacteur auto-agité (P=10 atm ; τ=0,7s)

2.4. Oxydation du mélange butan-1-ol/surrogate d'essence (B85)

a) conditions expérimentales

Le carburant B85 est un mélange composé de 85 % de butan-1-ol et 15 % de surrogate d'essence en volume. Le tableau VI-11 présente les conditions d'étude de l'oxydation du mélange en réacteur auto-agité.

Pression (atm)	Temps de passage (s)	X _{B85} initiale	X _{O2} initiale	X _{N2} initiale	Richesse	Température (K)
10	0,7	1,0.10 ⁻³	21,648.10 ⁻³	9,7735.10 ⁻¹	0,3	770-1220
10	0,7	1,0.10 ⁻³	10,824.10 ⁻³	9,8817.10 ⁻¹	0,6	770-1220
10	0,7	1,0.10 ⁻³	6,494.10 ⁻³	9,9251.10 ⁻¹	1,0	770-1220
10	0,7	1,0.10 ⁻³	3,247.10 ⁻³	9,9575.10 ⁻¹	2,0	770-1220

Tableau VI-11 : Oxydation du mélange butan-1-ol/surrogate d'essence en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Confrontation modèle-expérience

Les figures VI-57 à VI-60 montrent la confrontation entre les profils des fractions molaires expérimentaux et simulés des réactifs et produits issus de l'oxydation du mélange B85. Il apparaît que le modèle reproduit correctement les profils des réactifs (butan-1-ol, hex-1-ène, toluène et isooctane) ainsi que le maximum de formaldéhyde. Cependant, l'acétaldéhyde et le butanal sont eux sous-estimés. Le modèle reproduit également convenablement les quantités de méthane et d'éthylène.

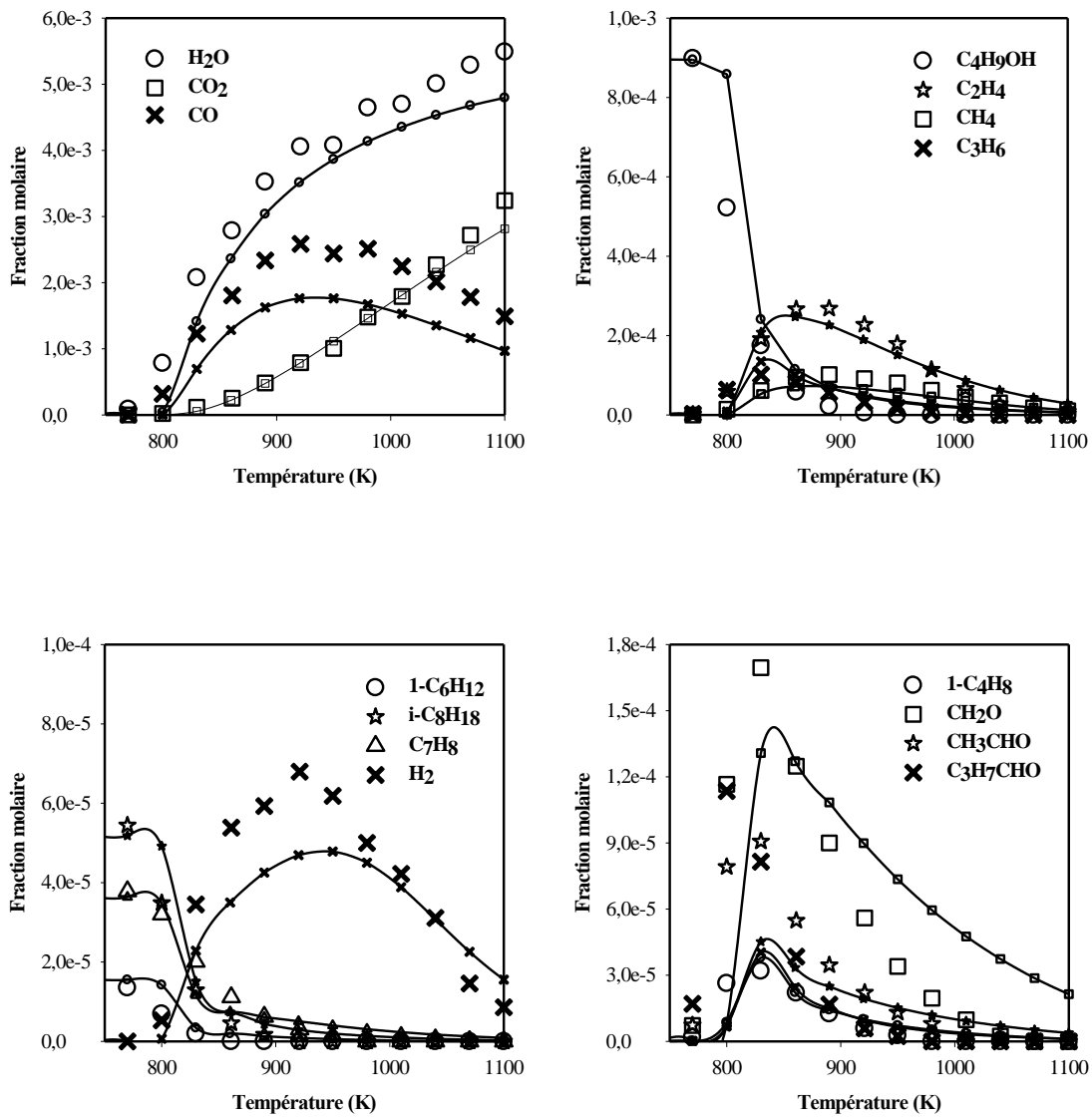


Figure VI-57: Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange butan-1-ol/surrogate d'essence (B85) molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm du mélange, $\phi=0,3$ et $\tau=0,7$ s

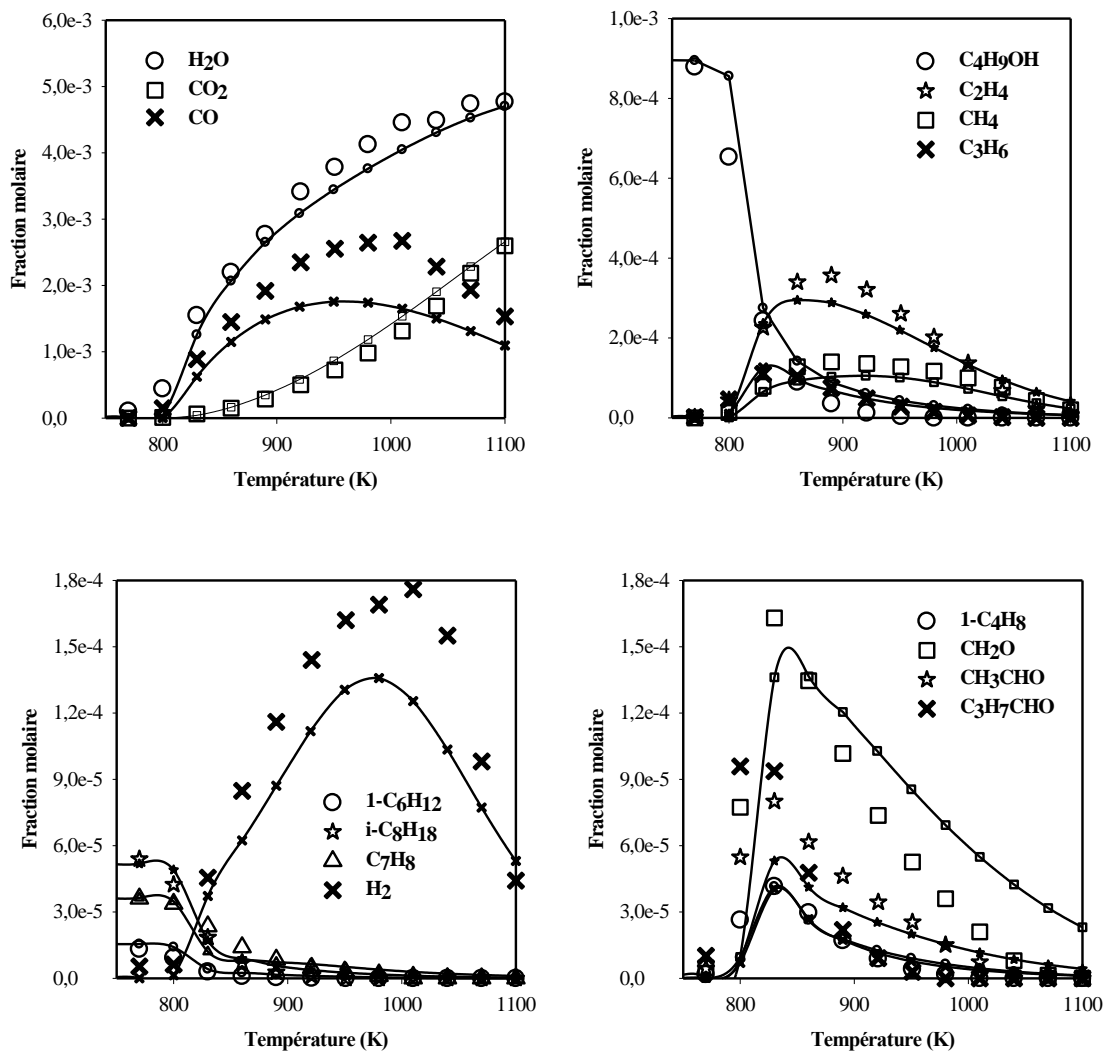


Figure VI-58: Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange butan-1-ol/surrogate d'essence (B85) molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm du mélange, $\phi=0,6$ et $\tau=0,7$ s

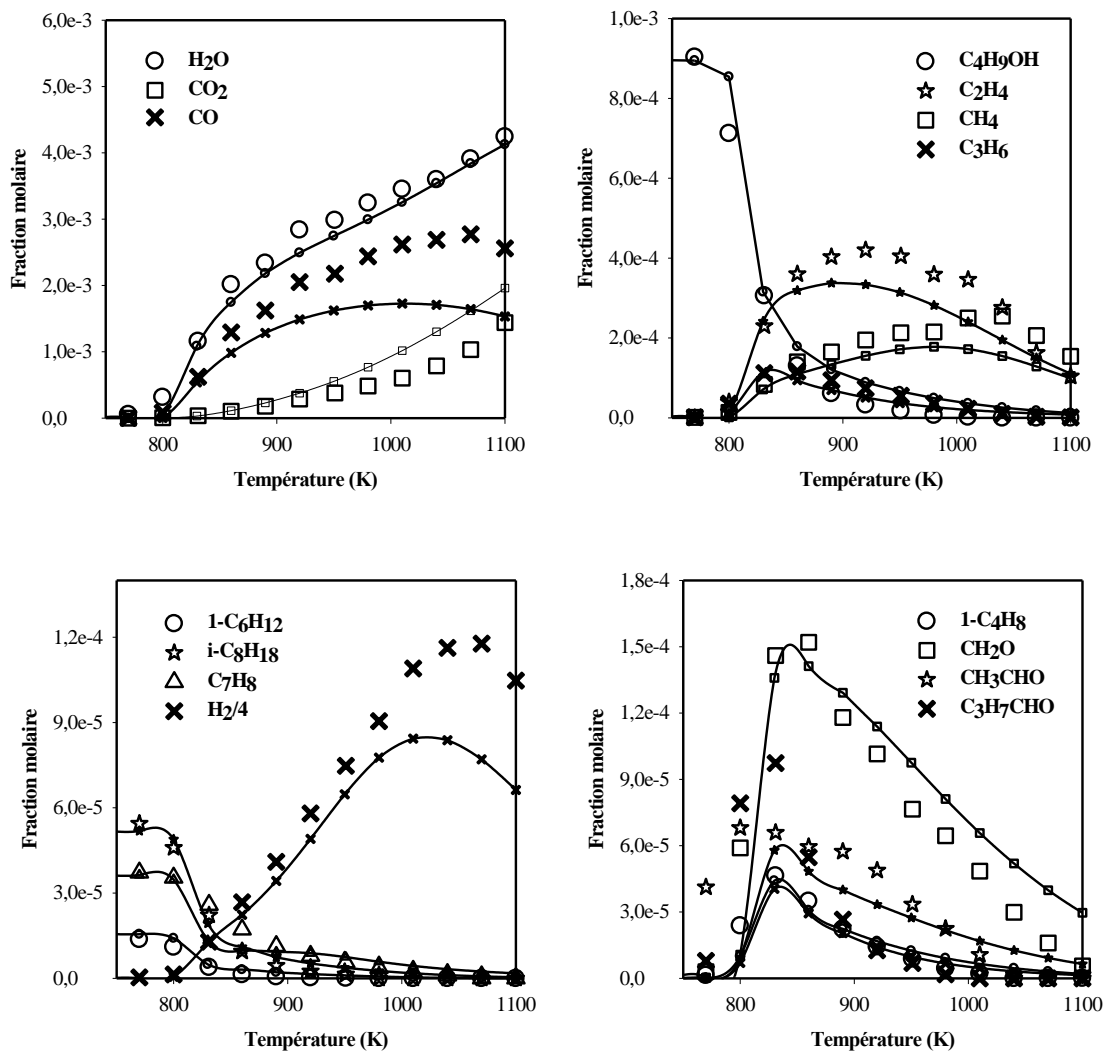


Figure VI-59: Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange butan-1-ol/surrogate d'essence (B85) molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm du mélange, $\varphi=1$ et $\tau=0,7$ s

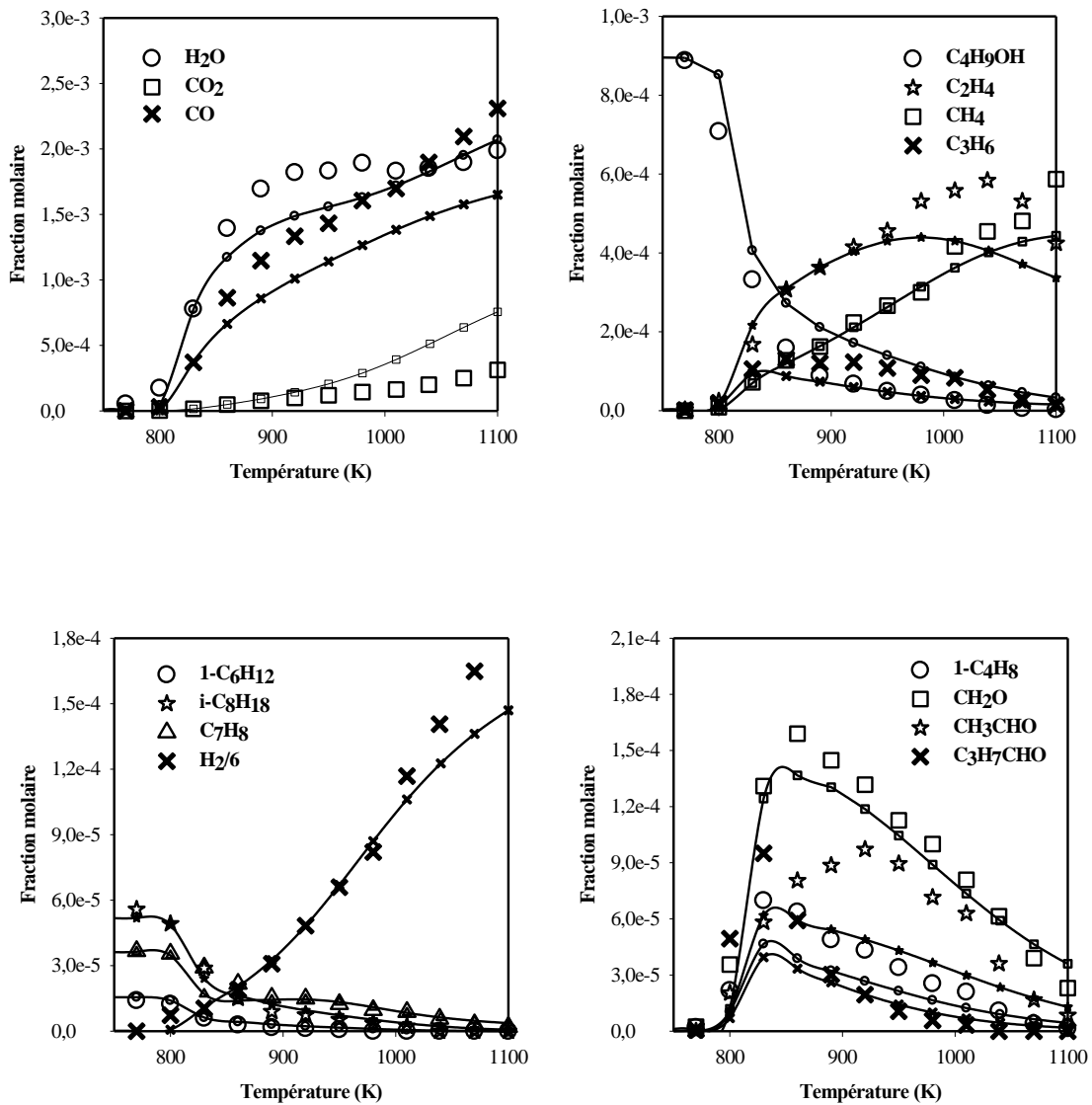


Figure VI-60: Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange butan-1-ol/surrogate d'essence (B85) molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 1000 ppm du mélange, $\varphi=2$ et $\tau=0,7$ s

c) Comparaison de l'oxydation du butan-1-ol pur et du mélange butan-1-ol/essence (B85)

L'oxydation du butan-1-ol pur a été étudiée aux richesses de 0,5 ; 1 ; 2 et 4 et celle du mélange butan-1-ol/essence (B85) a été faite pour les richesses 0,3 ; 0,6 ; 1 et 2. Ainsi, une comparaison de la vitesse de consommation normalisée du butan-1-ol a pu être faite pour les richesses 1 et 2. La figure VI-61 présente ces comparaisons. Il apparaît que le butan-1-ol dans le mélange B85 est très légèrement plus réactif que le butan-1-ol sans additif. La substitution d'une partie du butan-1-ol par de l'essence favorise donc l'oxydation du butan-1-ol.

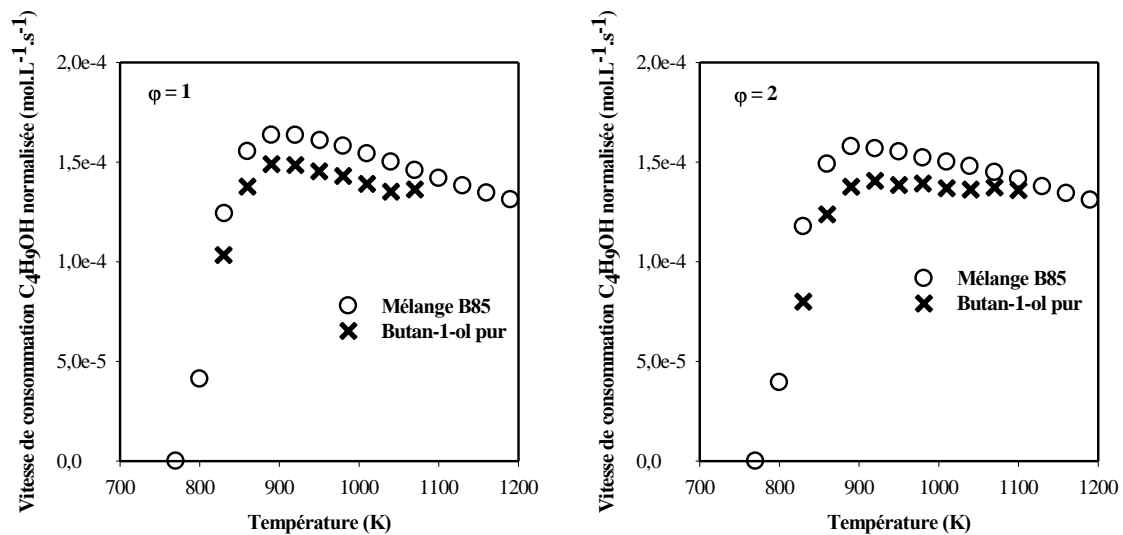


Figure VI-61 : Evolution en fonction de la température de la vitesse de consommation du 1-butanol lors de l'oxydation du butan-1-ol pur et du mélange butan-1-ol/surrogate d'essence en réacteur auto-agité ($P=10$ atm ; $\tau=0,7$ s)

Sur la figure VI-62, sont comparées les fractions molaires des principales espèces communes à l'oxydation du butan-1-ol et du mélange B85 pour $\phi=1$, les résultats étant les mêmes quelque soit la richesse. On peut constater que l'oxydation du butan-1-ol pur forme sensiblement les mêmes quantités d'espèces majoritaires que l'oxydation du mélange butan-1-ol/essence.

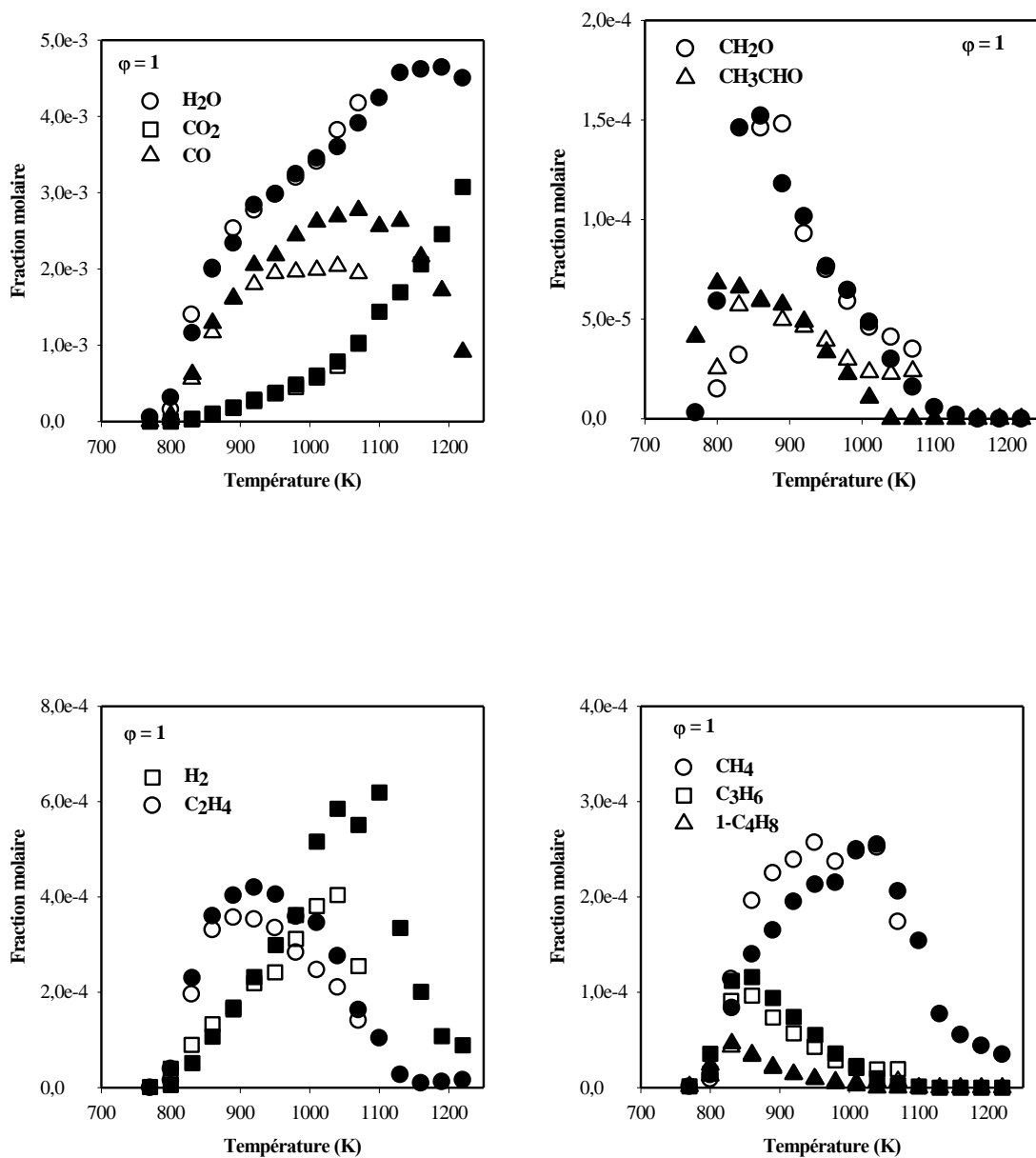


Figure VI-62 : Comparaison des principales espèces issues de l'oxydation du butan-1-ol pur (symboles vides) et du mélange butan-1-ol/essence (symboles pleins)

2.5. Oxydation du mélange butan-1-ol/n-heptane

a) conditions expérimentales

Nous avons étudié également l'oxydation de deux mélanges butan-1-ol/n-heptane. Le premier mélange est constitué, en fraction molaire, de 20% de butan-1-ol et de 80% de n-heptane. Le second est un mélange équimolaire butan-1-ol/n-heptane. Dans le tableau VI-12, sont résumées les conditions expérimentales d'étude pour ces deux mélanges.

1- butanol/n -Heptane (% mole)	Pression (atm)	Temps de passage (s)	$X_{\text{Mélange}}$ initiale	X_{O_2} initiale	X_{N_2} initiale	Richesse	Température (K)
50/50	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$12,75 \cdot 10^{-3}$	$9,865 \cdot 10^{-1}$	0,5	530-1220
50/50	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$6,38 \cdot 10^{-3}$	$9,928 \cdot 10^{-1}$	1	530-1220
20/80	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$15,00 \cdot 10^{-3}$	$9,843 \cdot 10^{-1}$	0,5	530-1220
20/80	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$9,918 \cdot 10^{-1}$	1	530-1220

Tableau VI-12 : Oxydation du mélange butan-1-ol/n-heptane en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

b) Confrontation modèle-expérience

Les figures VI-63 à VI-66 comparent les résultats des simulations et ceux obtenus expérimentalement.

Globalement, on peut constater que le modèle représente convenablement les résultats expérimentaux. Le modèle reproduit bien les profils des réactifs (butan-1-ol et n-heptane) et de la plupart des espèces détectées (H_2O , CO , CO_2 , CH_2O , CH_4 , C_2H_4 et H_2). Les quantités de but-1-ène et de butanal sont sous-estimées par le modèle.

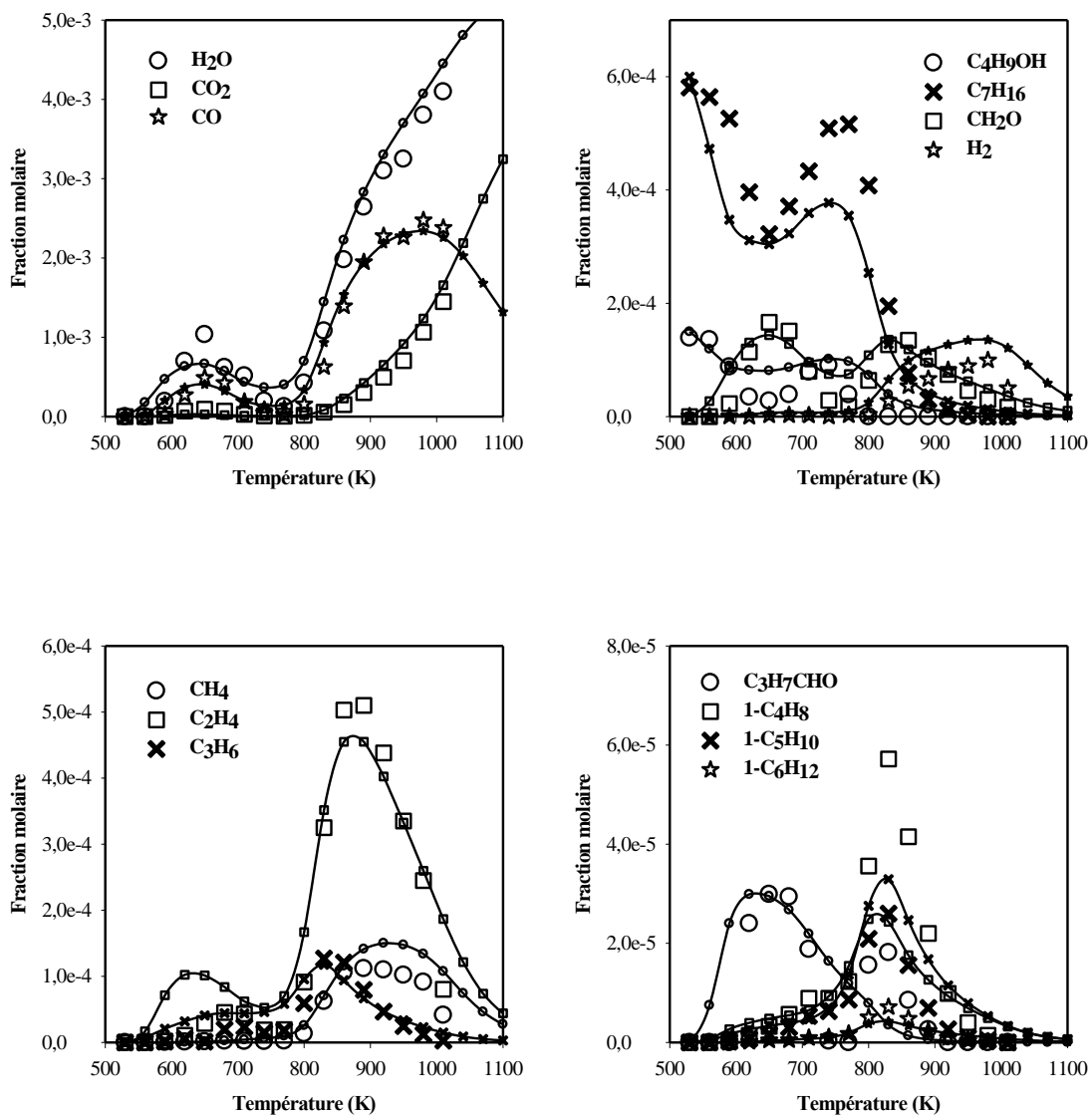


Figure VI-63 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange butan-1-ol/n-heptane 20-80 % molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$ et $\tau=0,7$ s

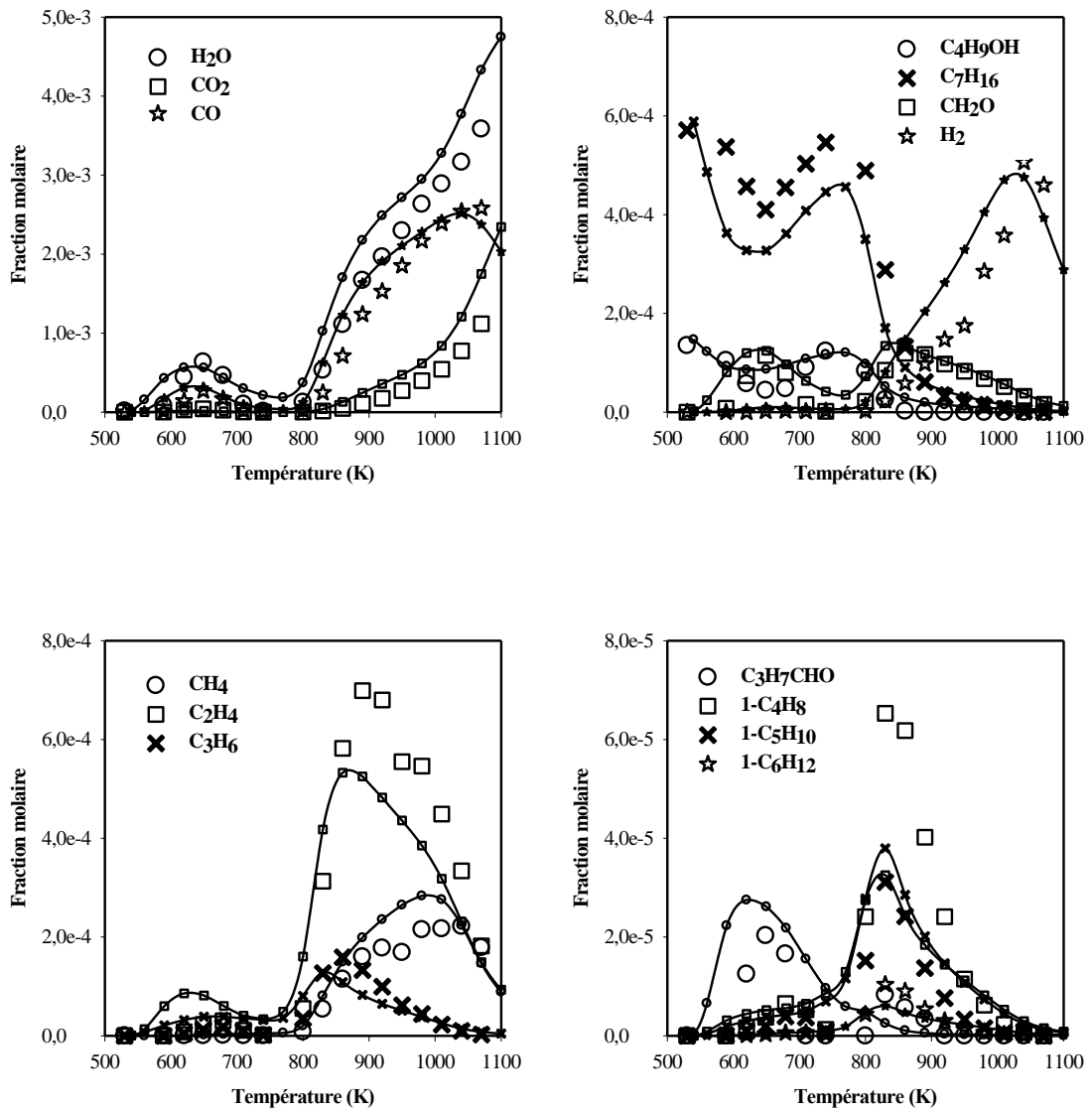


Figure VI-64 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange butan-1-ol/n-heptane 20-80 % molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$ et $\tau=0,7$ s

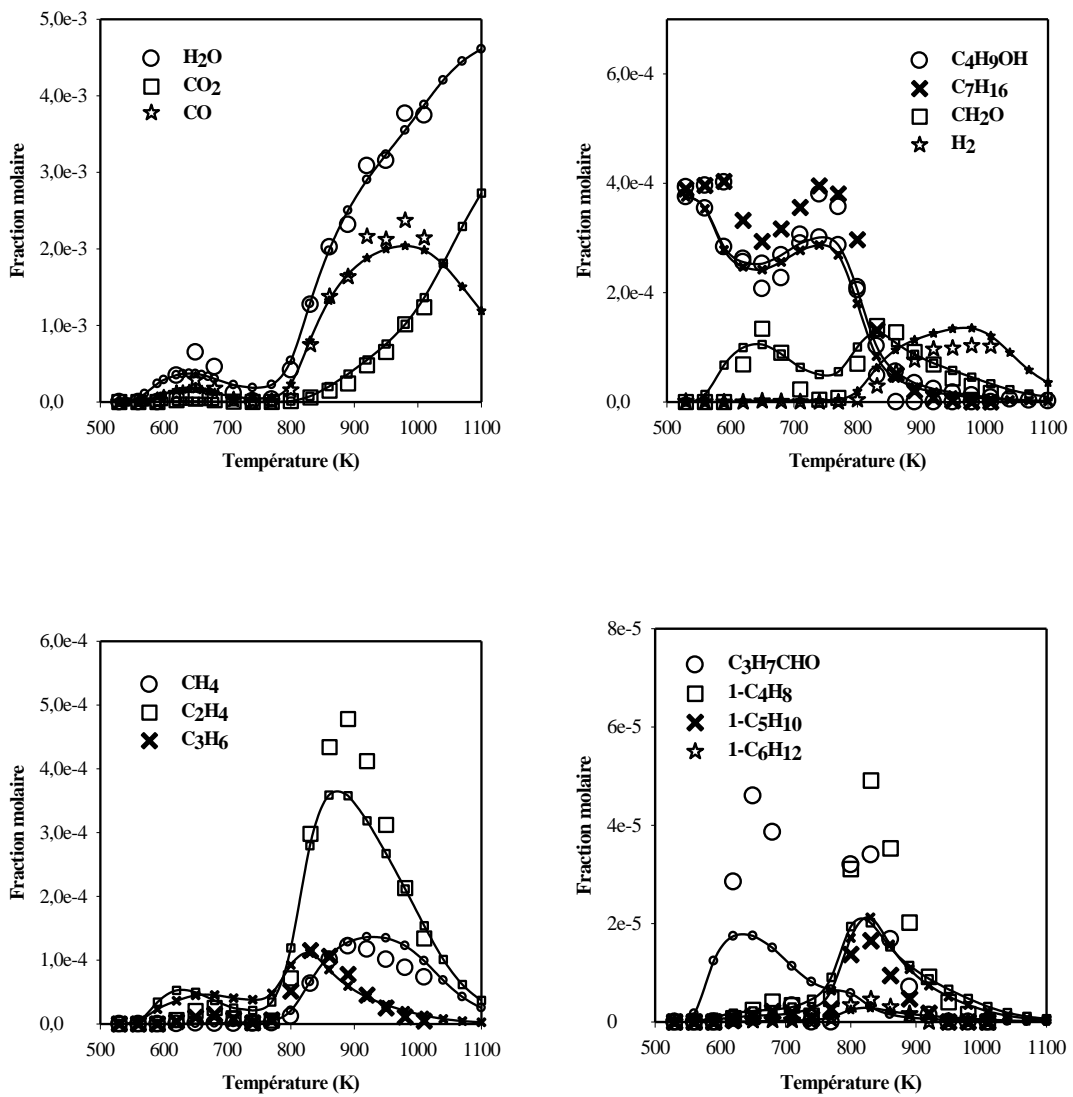


Figure VI-65 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange butan-1-ol/n-heptane 50-50 % molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$ et $\tau=0,7$ s

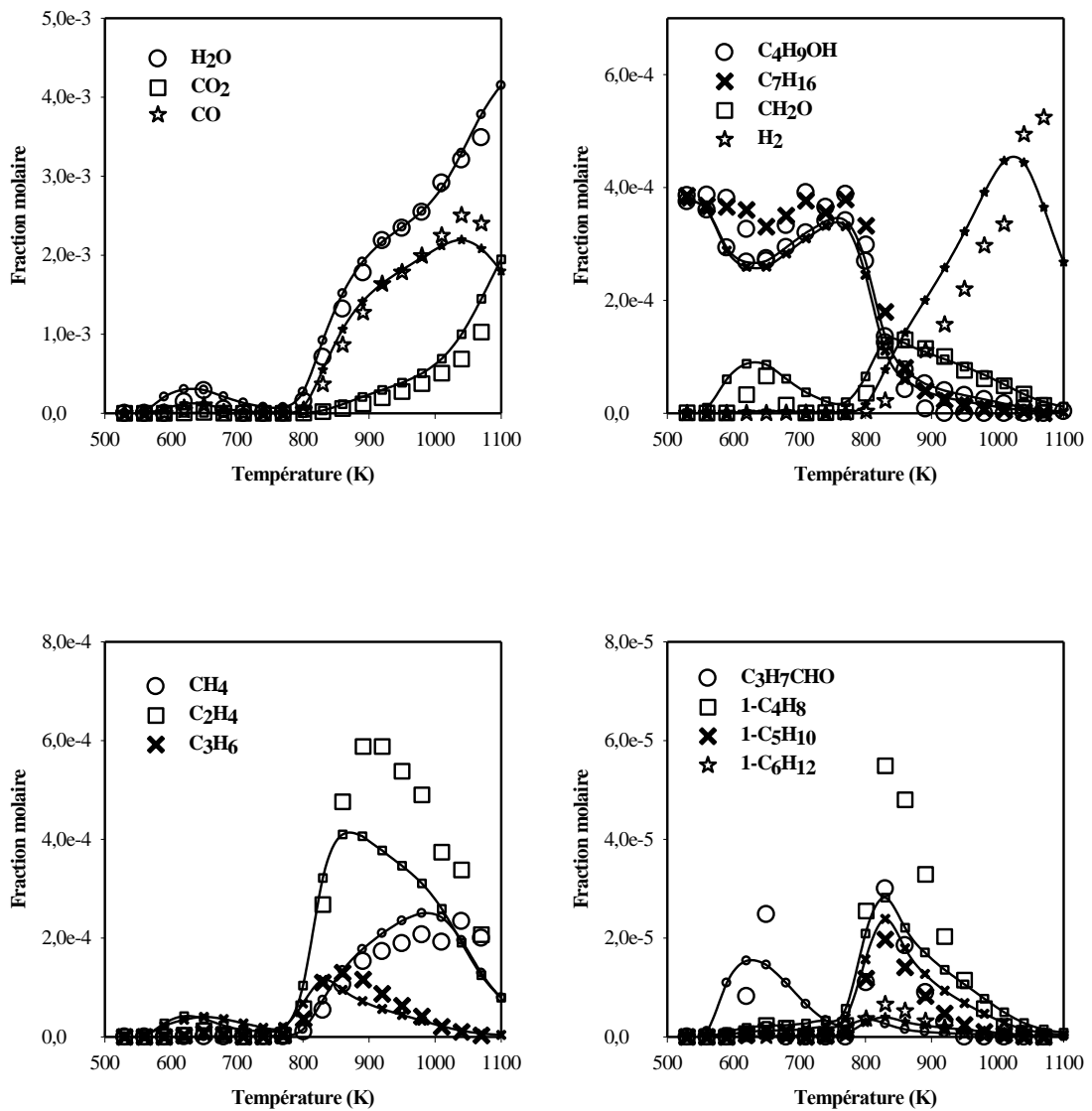


Figure VI-66 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange butan-1-ol/n-heptane 50-50 % molaire en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$ et $\tau=0,7$ s

c) Comparaison de la vitesse d'oxydation du butan-1-ol et du n-heptane dans le mélange butan-1-ol/n-heptane

Sur la figure VI-67, sont représentées les vitesses de consommation du butan-1-ol et du n-heptane dans les mélanges étudiés. On peut observer que les deux vitesses de consommation sont très similaires dans le cas du mélange molaire composé à 50% de butan-1-ol et 50% de n-heptane. Concernant le mélange molaire composé à 20% de butan-1-ol et 80% de n-heptane, la vitesse de consommation du n-heptane est largement supérieure à celle du butan-1-ol. Dans ces deux mélanges, le n-heptane a un effet promoteur sur l'oxydation du butan-1-ol, en particulier à basse température, où le butan-1-ol ne réagit pas lorsqu'il est étudié seul.

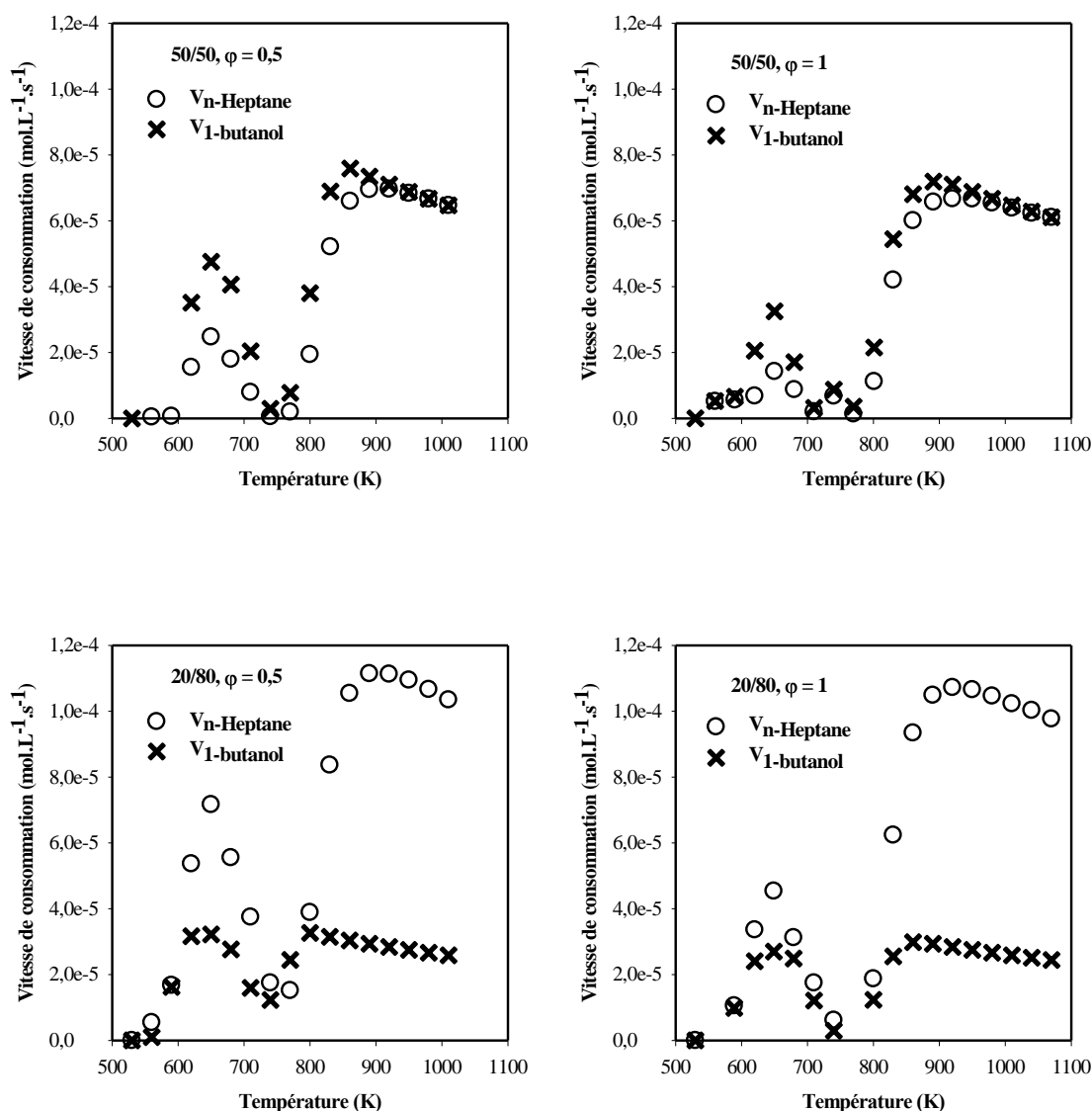


Figure VI-67 : Evolution en fonction de la température des vitesses de consommation du butan-1-ol et du n-heptane dans les mélanges en réacteur auto-agité (P=10 atm ; τ=0,7s)

d) Comparaison de la vitesse d'oxydation de l'éthanol et du butan-1-ol dans les

mélanges alcools/n-heptane

La figure VI-68 présente une comparaison des vitesses de consommation de l'éthanol et du butan-1-ol en fonction de la température dans les mélanges éthanol/n-heptane et butan-1-ol/n-heptane. Il apparaît que le butan-1-ol est plus réactif que l'éthanol dans les mélanges. Cela peut s'expliquer par la formation de radicaux qui vont facilement réagir. Par ailleurs, la longue chaîne carbonée du butan-1-ol peut également justifier sa consommation rapide.

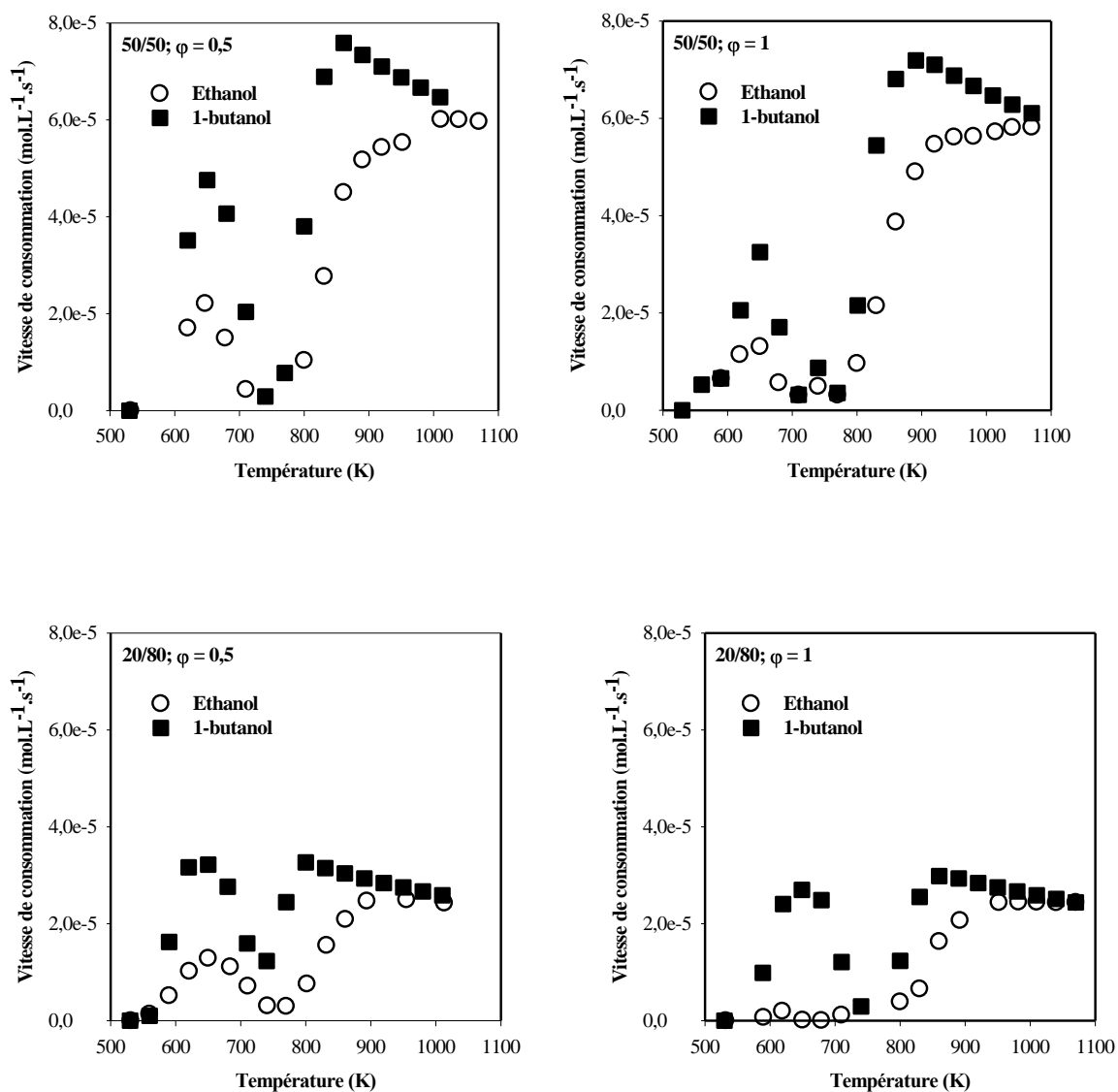


Figure VI-68 : Evolution en fonction de la température des vitesses de consommation de l'éthanol et du butan-1-ol dans les mélanges alcools/n-heptane en réacteur auto-agité (P=10 atm ; τ=0,7s)

Conclusion

Nous avons étudié en réacteur auto-agité l'oxydation de plusieurs alcools : méthanol, éthanol, butan-1-ol, pentan-1-ol et hexan-1-ol. Les expériences ont été réalisées à haute pression (10 atm) et dans un large domaine de température (530-1220 K). Les profils des fractions molaires des réactifs, produits et principaux intermédiaires stables ont été déterminés. A l'issue de l'étude de l'oxydation des alcools purs, nous avons également étudié l'oxydation de divers mélanges n-heptane/alcool et alcool/essence (l'essence utilisée est un mélange ternaire iso-octane/hex-1-ène/toluène).

L'ensemble de ces résultats nous a permis de tester et de valider les modèles cinétiques d'oxydation développés au laboratoire de ces alcools et des mélanges alcools/ « surrogates » essence proposé par Yahyaoui et al [15]. Les profils simulés se sont ainsi révélés prédire correctement les résultats expérimentaux, même si les sous-mécanismes du pentan-1-ol et du hexan-1-ol nécessitent des améliorations.

Pour les composés purs, les analyses de vitesse ont permis de mettre en évidence les principales voies de formation des espèces stables identifiées. Les alcools réagissent tous par des réactions de métathèse pour former différents radicaux (dont principalement celui dont le site radicalaire est porté par l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène) qui sont ensuite dégradés par diverses voies : oxydation, isomérisation, rupture de liaisons C-C et C-H.

Enfin des analyses de sensibilité ont permis de déterminer les réactions les plus influentes. Pour ces composés, la vitesse de consommation des alcools est très sensible aux réactions de métathèse avec les radicaux OH et HO₂ et aux réactions de la base C₀-C₂, en particulier celles impliquant ces mêmes radicaux. Les mêmes résultats ont été obtenus lors de l'oxydation des mélanges.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. K. Owen and T. Coley
Automotive Fuels Reference Book - Second Edition. 1995, Warrendale, PA (USA): Society of Automotive Engineers (SAE International). 976.
2. J. C. Guibet
Fuels and Engines. Technology - Energy - Environment, ed. E. Technip. 1999, Paris: Editions Technip.
3. K. A. Vogt, D. J. Vogt, T. Patel-Weynand, R. Upadhye, D. Edlund, R. L. Edmonds, J. C. Gordon, A. S. Suntana, R. Sigurdardottir, M. Miller, P. A. Roads and G. M. Andreu
Bio-methanol: How energy choices in the western United States can help mitigate global climate change. Renewable Energy, 2009. **34**(1): p. 233-241.
4. G. A. Olah
Beyond oil and gas: The methanol economy. Angewandte Chemie-International Edition, 2005. **44**(18): p. 2636-2639.
5. R. J. Nichols
The methanol story: A sustainable fuel for the future. Journal of Scientific & Industrial Research, 2003. **62** (1-2): p. 97-105.
6. T. J. Wallington, P. Dagaut and M.J. Kurylo
Correlation between Gas-Phase and Solution-Phase Reactivities of Hydroxyl Radicals toward Saturated Organic-Compounds. Journal of Physical Chemistry, 1988. **92** (17): p. 5024-5028.
7. G. Dayma, K. Hadj Ali and P. Dagaut
Experimental and detailed kinetic modeling study of the high pressure oxidation of methanol sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31** (1): p. 411-418.
8. F. N. Egolfopoulos, D.X. Du and C.K. Law
A Comprehensive Study of Methanol Kinetics in Freely-Propagating and Burner-Stabilized Flames, Flow and Static Reactors, and Shock-Tubes. Combustion Science and Technology, 1992. **83** (1-3): p. 33-75.
9. N. Leplat, A. Seydi and J. Vandooren
An Experimental Study of the Structure of a Stoichiometric Ethanol/Oxygen/Argon Flame. Combustion Science and Technology, 2008. **180** (3): p. 519-532.

10. P. Saxena and F.A. Williams
Numerical and experimental studies of ethanol flames. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): p. 1149-1156.
11. F. M. Haas, M. Chaos and F.L. Dryer
Low and intermediate temperature oxidation of ethanol and ethanol-PRF blends: An experimental and modeling study. Combustion and Flame, 2009. **156**(12): p. 2346-2350.
12. J. T. Moss, A. M. Berkowitz, M. A. Oehlschlaeger, J. Biet, V. Warth, P.-A. Glaude and F. Battin-Leclerc
An Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of the Four Isomers of Butanol. Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112** (43): p. 10843-10855.
13. J. M. Simmie
Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels. Progress in Energy and Combustion Science, 2003. **29** (6): p. 599-634.
14. P. Dagaut, R. Koch and M. Cathonnet
The oxidation of n-heptane in the presence of oxygenated octane improvers: MTBE and ETBE. Combustion Science and Technology, 1997. **122**(1-6): p. 345-361.
15. M. Yahyaoui, N. Djebaili-Chaumeix, P. Dagaut, C. E. Paillard and S. Gail
Experimental and modelling study of gasoline surrogate mixtures oxidation in jet stirred reactor and shock tube. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): p. 385-391.
16. P. Dagaut, M. Reuillon and M. Cathonnet
High-Pressure Oxidation of Liquid Fuels from Low to High-Temperature .2. Mixtures of N-Heptane and Isooctane. Combustion Science and Technology, 1994. **103**(1-6): p. 315-336.
17. Y. Tan, P. Dagaut, M. Cathonnet and J. C. Boettner
Oxidation and Ignition of Methane-Propane and Methane-Ethane-Propane Mixtures - Experiments and Modeling. Combustion Science and Technology, 1994. **103**(1-6): p. 133-151.
18. K. Mati, A. Ristori, S. Gail, G. Pengloan, P. Dagaut
The oxidation of a diesel fuel at 1-10 atm: Experimental study in a JSR and detailed chemical kinetic modeling. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31** (2): p. 2939-2946.

19. P. Diévert

Oxydation et combustion en milieu ultra-pauvre de carburants types gazoles. Etude expérimentale en réacteur agité et modélisation, Thèse, Université de Lille 1, 2008

20. P. Dagaut and M. Cathonnet

The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling. Progress in Energy and Combustion Science, 2006. 32(1): p. 48-92.

21. P. Dagaut A. El Bakali and A. Ristori

The combustion of kerosene: Experimental results and kinetic modelling using 1- to 3-component surrogate model fuels. Fuel, 2006. 85(7-8): p. 944-956.

22. P. Dagaut and S. Gail

Chemical kinetic study of the effect of a biofuel additive on Jet-A1 combustion. Journal of Physical Chemistry A, 2007. 111 (19): p. 3992-4000.

Conclusions et perspectives


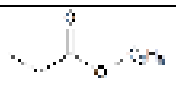




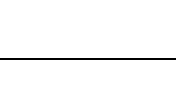
Sommaire

VII.	Conclusion générale et perspectives.....	307
------	--	-----

VII. Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de ce travail de thèse étaient (i) d'étudier la cinétique d'oxydation de basse et haute température d'esters méthyliques saturés et insaturés (du butanoate de méthyle au décanoate de méthyle), ceci afin de disposer d'une base importante de données et également de faciliter la compréhension de l'influence de la fonction ester et de l'insaturation sur l'oxydation de ces composés ; (ii) d'étudier la cinétique d'oxydation d'alcools utilisables comme constituant de carburants ; (iii) de construire et valider un modèle cinétique détaillé pour l'oxydation de ces composés organiques.

La première étape de ce travail a donc été l'étude expérimentale de l'oxydation de constituants de biocarburants et de composés modèles purs, et de mélanges. Les études ont été réalisées au moyen d'un réacteur auto-agité par jets gazeux à pression et temps de passage constants. Ces expériences sont rappelées dans le tableau VII-1 pour les composés purs et dans le tableau VII-2 pour les mélanges.

Composé	Structure	Pression (atm)	Richesse	Temps de passage (s)	% initial d'esters	Température (K)
Butanoate de méthyle		10	0,3-0,6-1,0-2,0	0,7	0,1	770-1100
Propanoate d'éthyle		10	0,3-0,6-1,0-2,0	0,7	0,1	770-1100
Pentanoate de méthyle		10	0,6-1,0-2,0	0,7	0,1	560-1160
Hexanoate de méthyle		10	0,6-1,0-2,0	0,7	0,1	560-1160
Hex-3-énoate de méthyle		10	0,6-1,0-2,0	0,7	0,1	560-1160
Heptanoate de méthyle		10	0,6-1,0-2,0	0,7	0,1	560-1160
Octanoate de méthyle		10	0,6-1,0-2,0	0,7	0,1	560-1200






Oct-2-énoate de méthyle		10	0,6-1,0-2,0	0,7	0,1	560-1200
Nonanoate de méthyle		10	0,6-1,0-2,0	0,7	0,1	560-1200
Non-2-énoate de méthyle		10	0,6-1,0-2,0	0,7	0,1	560-1200
Non-3-énoate de méthyle		10	0,6-1,0-2,0	0,7	0,1	560-1200
Decanoate de méthyle		10	0,5-1,0-2,0	0,7	0,1	560-1200

Tableau VII-1a : Récapitulatif des expériences réalisées en réacteur auto-agité pour l'oxydation des esters purs







Composé	Structure	Pression (atm)	Richesse	Temps de passage (s)	X _{HC} initial	Température (K)
méthanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	10	1,00	0,7	$4 \cdot 10^{-3}$	770-1160
éthanol		10	0,25-4,00	0,7	$2 \cdot 10^{-3}$	770-1250
Butan-1-ol		10	0,25-4,0	0,7	$1 \cdot 10^{-3}$	770-1250
Butan-2-ol		10	0,275-4,000	0,7	$1 \cdot 10^{-3}$	770-1250
Iso-butanol		10	0,275-4,000	0,7	$1 \cdot 10^{-3}$	770-1250
Pentan-1-ol		10	0,35-4,00	0,7	$1 \cdot 10^{-3}$; $1,5 \cdot 10^{-3}$	770-1250
Hexan-1-ol		10	0,50-4,00	0,7	$1 \cdot 10^{-3}$; $1,5 \cdot 10^{-3}$	560-1250

Tableau VII-1b : Récapitulatif des expériences réalisées en réacteur auto-agité pour l'oxydation des alcools purs

Mélange	Pression (atm)	Richesse	Temps de passage (s)	X _{HC} initial	Température (K)
méthanol/essence*	10	0,35-2,00	0,7	4.10 ⁻³	770-1200
éthanol/essence* 85/15 (volume/volume)	10	0,30-2,00	0,7	2.10 ⁻³	770-1220
éthanol/n-heptane 20/80 et 50/50 (mole/mole)	10	0,50-1,00	0,7	7,5.10 ⁻⁴	530-1100
butan-1-ol/essence* 85/15 (volume/volume)	10	0,30-2,00	0,7	1.10 ⁻³	770-1220
butan-1-ol/n-heptane 20/80 et 50/50 (mole/mole)	10	0,50-1,00	0,7	7,5.10 ⁻⁴	530-1220

* : l'essence est représentée par un mélange ternaire isoctane/hex-1-ène/toluène.

Tableau VII-2 : Récapitulatif des expériences réalisées en réacteur auto-agité pour l'oxydation de mélanges de carburants

L'analyse des différents gaz de combustion par spectrométrie infrarouge (IRTF) et par chromatographie en phase gazeuse (CPG-TCD-MS) a permis d'identifier les produits de réaction et d'obtenir les profils de concentration en fonction de la température pour les réactifs, les produits et les principaux intermédiaires stables.

L'oxydation des esters méthyliques saturés a révélé une absence de réactivité à basse température dans nos conditions expérimentales pour les composés à chaîne alkylique courte, à savoir le butanoate de méthyle et le pentanoate de méthyle. Mais pour les esters méthyliques à chaîne alkylique longue (nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 6), une réactivité a été observée à basse température. Une flamme froide, localisée entre 560 et 770 K, se développe ; elle diminue d'intensité dans la zone du coefficient négatif de température (650-770 K). L'amplitude de la flamme froide augmente avec la longueur de la chaîne alkylique. Au-delà de 770 K, la réactivité des mélanges étudiés augmente de nouveau. Cette zone qualifiée de zone de haute température, se caractérise par une production importante de CO, CO₂, CH₂O, CH₄, C₂H₄ et C₃H₆.

L'oxydation des esters méthyliques insaturés présente le même comportement que celui observé lors de l'oxydation des esters méthyliques saturés. Néanmoins, l'oxydation de ces esters insaturés se caractérise par une faible amplitude de la flamme froide, ce qui se traduit par une réactivité entre 530 et 770 K plus faible que pour les esters saturés correspondants. L'effet « inhibiteur » de la double liaison sur l'oxydation de l'ester a été ainsi mis en évidence. Cet effet est beaucoup plus

important à basse température qu'à haute température.

Nous avons également pu comparer l'oxydation des esters méthyliques à celle des alcanes. Nous avons alors observé une similitude entre les réactivités à basse et haute température de ces deux familles de composés, principalement ceux à chaîne alkylique longue. La comparaison des fractions molaires des espèces formées a montré que les quantités d'hydrocarbures (CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , 1-alcènes, 1,3- C_4H_6 et C_2H_2) mesurées lors de l'oxydation des alcanes sont légèrement plus élevées que celle obtenues avec les esters méthyliques. Les quantités de formaldéhyde et d'acétaldéhyde sont très proches, même si à basse température les alcanes en forment un peu plus.

L'oxydation des alcools étudiés (méthanol, éthanol, butan-1-ol, pentan-1-ol et hexan-1-ol) a montré également une absence de réactivité à basse température (500-770 K), à l'exception de l'hexan-1-ol qui se singularise par l'apparition d'une faible flamme froide. Les principales espèces détectées sont CO , CO_2 , CH_2O , CH_4 , et C_2H_4 .

L'étude de l'oxydation des différents mélanges de carburants n'a pas révélé particulièrement la présence de nouvelles espèces intermédiaires, autres que celles produites par les composés purs. Cependant, l'oxydation de ces mélanges (éthanol/n-heptane, butan-1-ol/n-heptane) a montré que l'éthanol et le butan-1-ol peuvent être oxydés à basse température, contrairement à ce qui a été observé lorsqu'ils sont oxydés seuls. La présence de n-heptane agit comme un promoteur d'oxydation par production de petits radicaux (OH , HO_2 , etc.) initiant l'oxydation de l'éthanol et du butan-1-ol à basse température. Les mêmes résultats et les mêmes conclusions sont obtenus en étudiant l'oxydation des mélanges éthanol/octanoate de méthyle et butan-1-ol/octanoate de méthyle dont les graphes sont présentés en Annexe 2.

Dans la deuxième partie de ce travail, les résultats expérimentaux obtenus pour l'oxydation de chaque composé pur et des mélanges ont été modélisés au moyen de mécanismes cinétiques détaillés et des données thermodynamiques des espèces chimiques mises en jeu. Chaque modèle a été validé à 10 atmosphères par confrontation des fractions molaires mesurées expérimentalement avec nos simulations.

Le modèle cinétique d'oxydation des esters méthyliques à chaîne alkylique saturée trouve ses origines dans le mécanisme cinétique proposé par Dayma et al. sur l'oxydation de l'hexanoate de méthyle [1]. La base réactionnelle $\text{C}_0\text{-C}_4$ initiale a été remplacée par celle issue des travaux de Le Cong [2] et de Dagaut et al.[3], les paramètres cinétiques de certaines de ces réactions ayant été réévalués. Nous avons ensuite greffé à cette base les différents sous-mécanismes d'oxydation des esters méthyliques en partant du butanoate de méthyle jusqu'au décanoate de méthyle. Le mécanisme cinétique obtenu est constitué de 1839 espèces et 7783 réactions, majoritairement réversibles. Il a été testé par simulation de nos expériences menées en réacteur auto-agité. Le modèle simule convenablement la plupart des fractions molaires mesurées. Néanmoins, des désaccords existent, et les plus importants sont observés dans les cas du nonanoate de méthyle et du décanoate de méthyle, notamment en milieu riche. Pour le moment, ces désaccords entre les simulations et les résultats expérimentaux n'ont pu être résolus.

Les sous-mécanismes d'oxydation du méthanol [2, 4] et de l'éthanol [2, 5] ont déjà été développés précédemment au laboratoire. Ainsi, nous avons amélioré ces sous-mécanismes en réajustant les constantes de vitesse notamment celles impliquant l'éthanol. Les nouvelles constantes utilisées sont issues des travaux de Park et al.[6], de Xu et Lin [7], de Xu et al. [8] et de Wu et al.

[9] pour les réactions de métathèse de l'éthanol avec respectivement les radicaux H, OH, CH₃ et O. L'accord entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux, est globalement satisfaisant.

Le modèle cinétique d'oxydation du butan-1-ol est basé sur les travaux de Dagaut et al. [10]. Le modèle simule correctement la plupart des fractions molaires des espèces identifiées.

Les modèles cinétiques du pentan-1-ol et de l'hexan-1-ol ont été développés sur les mêmes bases que celui du butan-1-ol. Ces mécanismes reproduisent convenablement les résultats expérimentaux, malgré quelques désaccords sur certains composés (C₂H₄, C₃H₆, pentanal, et hexanal).

Les cinétiques d'oxydation du butan-2-ol et de l'iso-butanol ont été simulées en utilisant un mécanisme publié par Moss et al.[11] qui s'est montré peu prédictif. Nos simulations ont montré que la cinétique de réactions de H avec ces alcools devrait être reconsidérées.

Les mécanismes développés dans cette étude fournissent des résultats satisfaisants, mais nécessitent tout de même des améliorations. Ainsi, afin d'améliorer les prédictions du modèle, en particulier le modèle d'oxydation des esters méthyliques, il serait judicieux de le tester dans d'autres conditions expérimentales (tube à choc, machine à compression rapide, flamme). Les méthodes d'estimation des constantes de vitesse de certaines réactions (isomérisations, décompositions) devront être revues et améliorées. L'utilisation d'outils de chimie quantique devrait nous y aider.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. G. Dayma, S. Gail and P. Dagaut
Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of methyl hexanoate. Energy and Fuels, 2008. **22** (3): p. 1469-1479.
2. T. Le Cong
Etude expérimentale et modélisation de la cinétique de combustion de combustibles gazeux: méthane, gaz naturel et mélanges contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et de l'eau, Thèse, Université d'Orléans, 2007
3. P. Dagaut
On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4** (11): p. 2079-2094.
4. G. Dayma, K. Hadj Ali and P. Dagaut
Experimental and detailed kinetic modeling study of the high pressure oxidation of methanol sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31** (1): p. 411-418.
5. P. Dagaut, J.C. Boettner and M. Cathonnet
Kinetic Modeling of Ethanol Pyrolysis and Combustion. Journal de Chimie Physique et De Physico-Chimie Biologique, 1992. **89** (4): p. 867-884.
6. J. Park, Z.F. Xu and M.C. Lin
Thermal decomposition of ethanol. II. A computational study of the kinetics and mechanism for the $H + C_2H_5OH$ reaction. The Journal of Chemical Physics, 2003. **118** (22): p. 9990-9996.
7. S. Xu and M.C. Lin
Theoretical study on the kinetics for OH reactions with CH_3OH and C_2H_5OH . Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31** (1): p. 159-166.
8. Z. F. Xu, J. Park and M.C. Lin
Thermal decomposition of ethanol. III. A computational study of the kinetics and mechanism for the $CH_3 + C_2H_5OH$ reaction. The Journal of Chemical Physics, 2004. **120** (14): p. 6593-6599.

9. C. W. Wu, Y. P. Lee, S. C. Xu and M. C. Lin
Experimental and theoretical studies of rate coefficients for the reaction O(P-3) plus C₂H₅OH at high temperatures. Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(29): p. 6693-6703.
10. P. Dagaut, S. M. Sarathy, and M. J. Thomson
A Chemical Kinetic Study of n-Butanol Oxidation at Elevated Pressure in a Jet Stirred Reactor. Proceedings of the combustion Institute, 2009. **32**: p. 229-237.
11. J. T. Moss, A. M. Berkowitz, M. A. Oehlschlaeger, J. Biet, V. Warth, P.-A. Glaude and F. Battin-Leclerc
An Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of the Four Isomers of Butanol. Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112** (43): p. 10843-10855.

Annexes

Annexe A1 : Caractéristiques des analyseurs de gaz employés avec le réacteur auto-agité

Annexe A1-1 : Caractéristiques des différents chromatographes

Trois chromatographes ont été employés pour analyser les gaz de combustion en sortie du réacteur auto-agité et leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau A1-1.

<u>Chromatographe</u>	<u>Colonnes</u>	<u>Gaz vecteur</u>	<u>Programmation de température</u>	<u>Détecteur</u>	<u>Composés détectés</u>
Chromatographe n°1 : Varian 3400	CP-Al ₂ O ₃ /KCl L = 50 m D _{int} = 0,32 mm D _f = 5 μm	He 1,5 mL.mn ⁻¹	T _i =70°C t _i =0 mn v=10°C/mn T _f =200°C t _f =22 mn	FID	HC<C ₇
Chromatographe n°2 : Varian 3300	CP-Carboplot P7 L = 25 m D _{int} = 0,53 mm D _f = 50 μm	N ₂ 15 mL.mn ⁻¹	T = 50°C t = 5 mn isotherme	TCD	H ₂
Chromatographe n°3 : Varian CP 3800	DB 624 L = 30 m D _{int} = 0,32 mm D _f = 1,80 μm	He 0,7 mL.mn ⁻¹	T _i =70°C t _i =0 mn v ₁ =7°C/mn T ₁ =140°C t ₁ =12 mn v ₂ =2°C/mn T ₂ =200°C t _i =6 mn v ₃ =20°C/ mn T _f =250°C t _f =5 mn	FID + 1200MS	HC Oxygénés

Tableau A1-1 : Caractéristiques des différents chromatographes utilisés

Annexe A1-2 : Caractéristiques du spectroscope IRTF

Le spectroscope utilisé lors de ces expériences est un spectroscope IRTF de modèle Nexus thermo Nicolet. Les paramètres d'acquisition sont résumés dans le tableau A1-2.

	Valeur
Pression de prélèvement	200 mB
Température de la cellule	175-220 °C
Chemin optique	10 m
Balayages	32 scans
Résolution	0,5 cm ⁻¹
Vitesse du miroir	0,63 cm/s
Zero filling	0 niveau
Apodisation	Happ-Genzel
Temps d'acquisition	120 secondes

Tableau A1-2 : Paramètres d'acquisition des méthodes IRTF

Annexe A2 : Résultats de simulation complémentaires

Nous avons étudié les oxydations des mélanges éthanol/octanoate de méthyle et butan-1-ol/octanoate de méthyle en réacteur auto-agité à haute pression (10 atm), dans un large domaine de température (560-1200 K) et de richesse (0,5-2,0). Trois types de mélanges ont été constitués. Le premier mélange étudié est un mélange molaire composé de 10% d'alcool (éthanol ou butan-1-ol) et 90% d'ester (octanoate de méthyle). Le deuxième est constitué en fraction molaire de 20% d'éthanol ou du 1-butanol et de 80% d'octanoate de méthyle. Enfin le troisième mélange est composé en fraction molaire 50% d'éthanol ou du 1-butanol et 50% d'octanoate de méthyle.

Les résultats expérimentaux obtenus ont été simulés à l'aide de mécanismes d'oxydation obtenus en rassemblant les sous-mécanismes d'oxydation d'octanoate de méthyle, d'éthanol et de butan-1-ol.

- Confrontation modèle-expérience en réacteur-agité : mélange octanoate de méthyle/éthanol

Les conditions expérimentales pour le mélange octanoate de méthyle/éthanol sont regroupées dans le tableau A2-1 :

octanoate de méthyle/éthanol (%mole)	Pression (atm)	Temps de passage (s)	$X_{\text{Mélange}} \text{ initiale}$	$X_{\text{O}_2} \text{ initiale}$	$X_{\text{N}_2} \text{ initiale}$	Richesse	Température (K)
50/50	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$11,63 \cdot 10^{-3}$	$9,8762 \cdot 10^{-1}$	0,5	560-1200
50/50	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,81 \cdot 10^{-3}$	$9,9344 \cdot 10^{-1}$	1,0	560-1200
80/20	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$15,90 \cdot 10^{-3}$	$9,8335 \cdot 10^{-1}$	0,5	560-1200
80/20	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$7,95 \cdot 10^{-3}$	$9,9130 \cdot 10^{-1}$	1,0	560-1200
90/10	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$8,66 \cdot 10^{-3}$	$9,9059 \cdot 10^{-1}$	1,0	560-1200
90/10	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$4,33 \cdot 10^{-3}$	$9,9492 \cdot 10^{-1}$	2,0	560-1200

Tableau A2-1 : Oxydation du mélange éthanol/octanoate de méthyle en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

Sur les figures A2-1 à A2-6 sont présentées la confrontation entre les prévisions du modèle et

les résultats expérimentaux pour le mélange octanoate de méthyle/éthanol. L'accord observé entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux sont globalement satisfaisants, même si des améliorations restent encore à apporter au mécanisme.

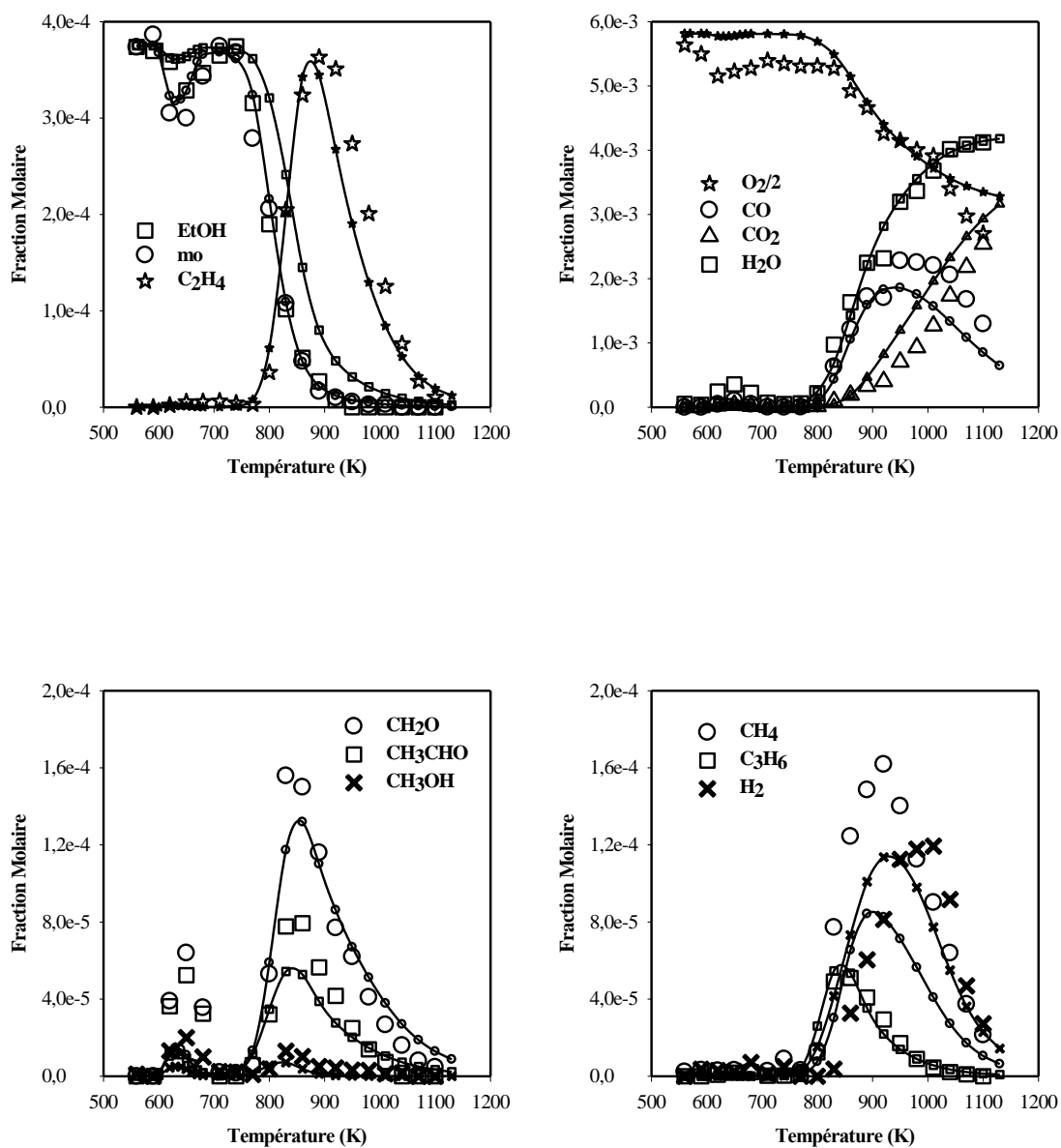


Figure A2-1 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 50/50 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$, $\tau=0,7$ s

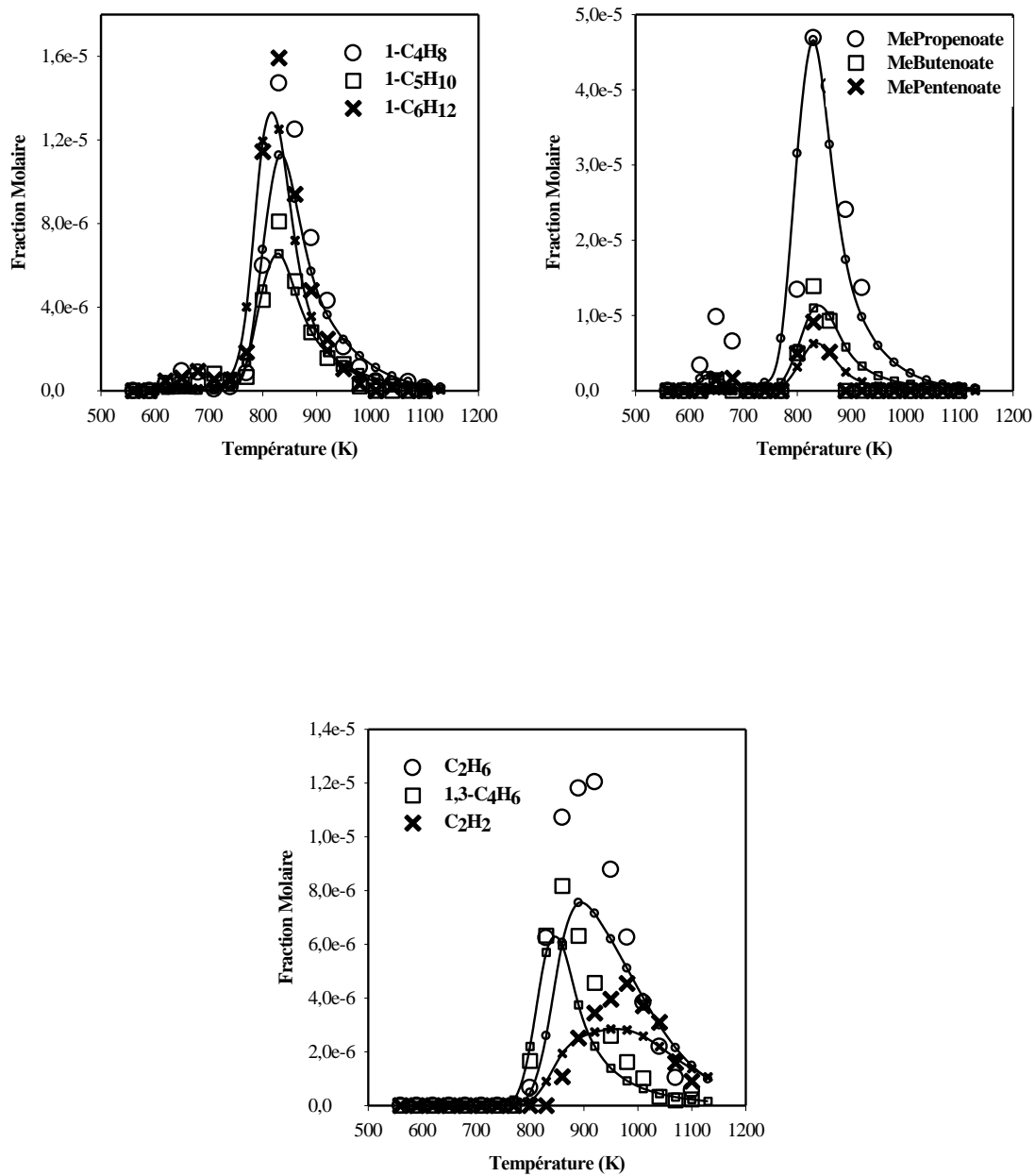


Figure A2-1 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 50/50 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$, $\tau=0,7$ s

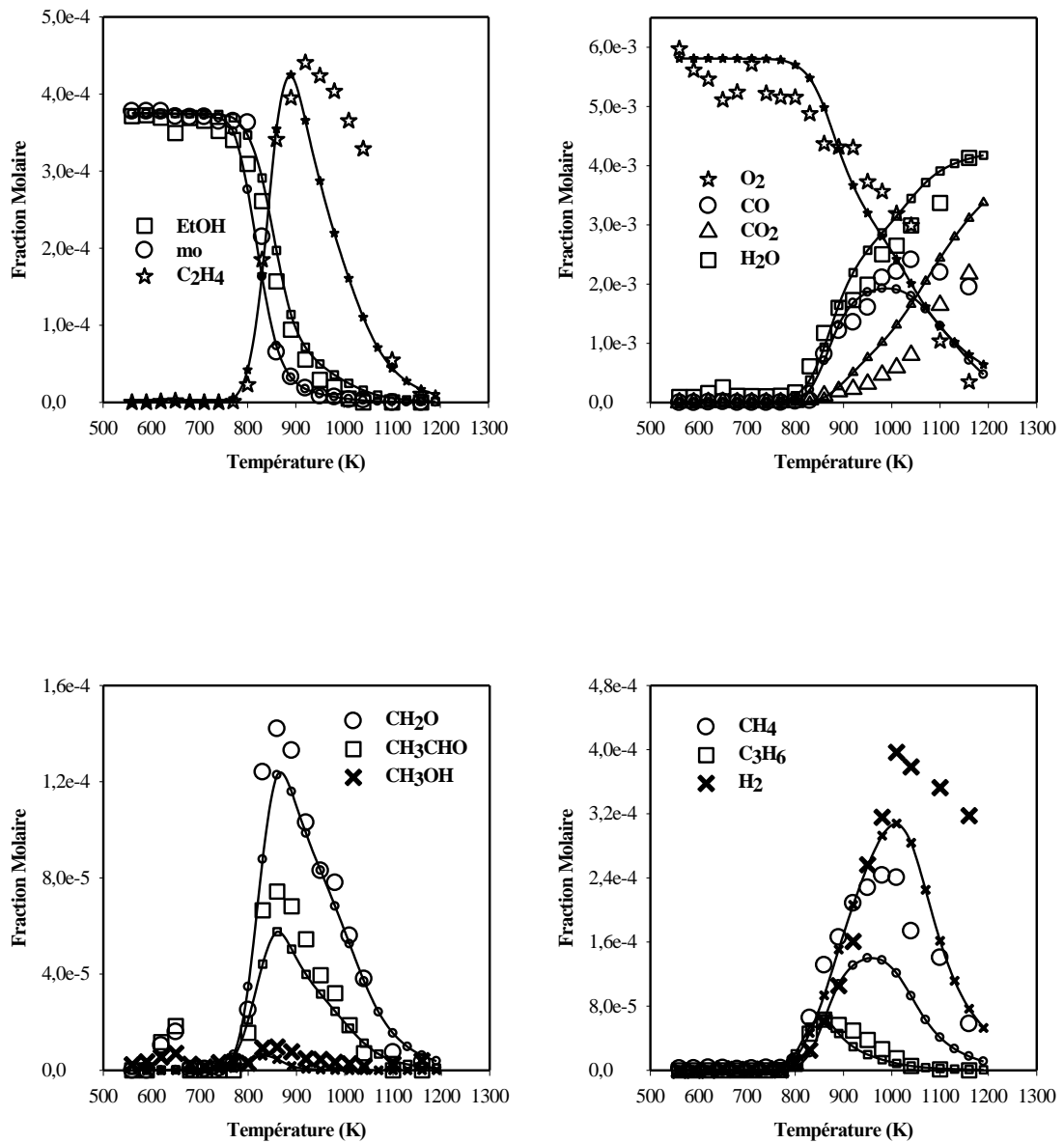


Figure A2-2 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 50/50 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

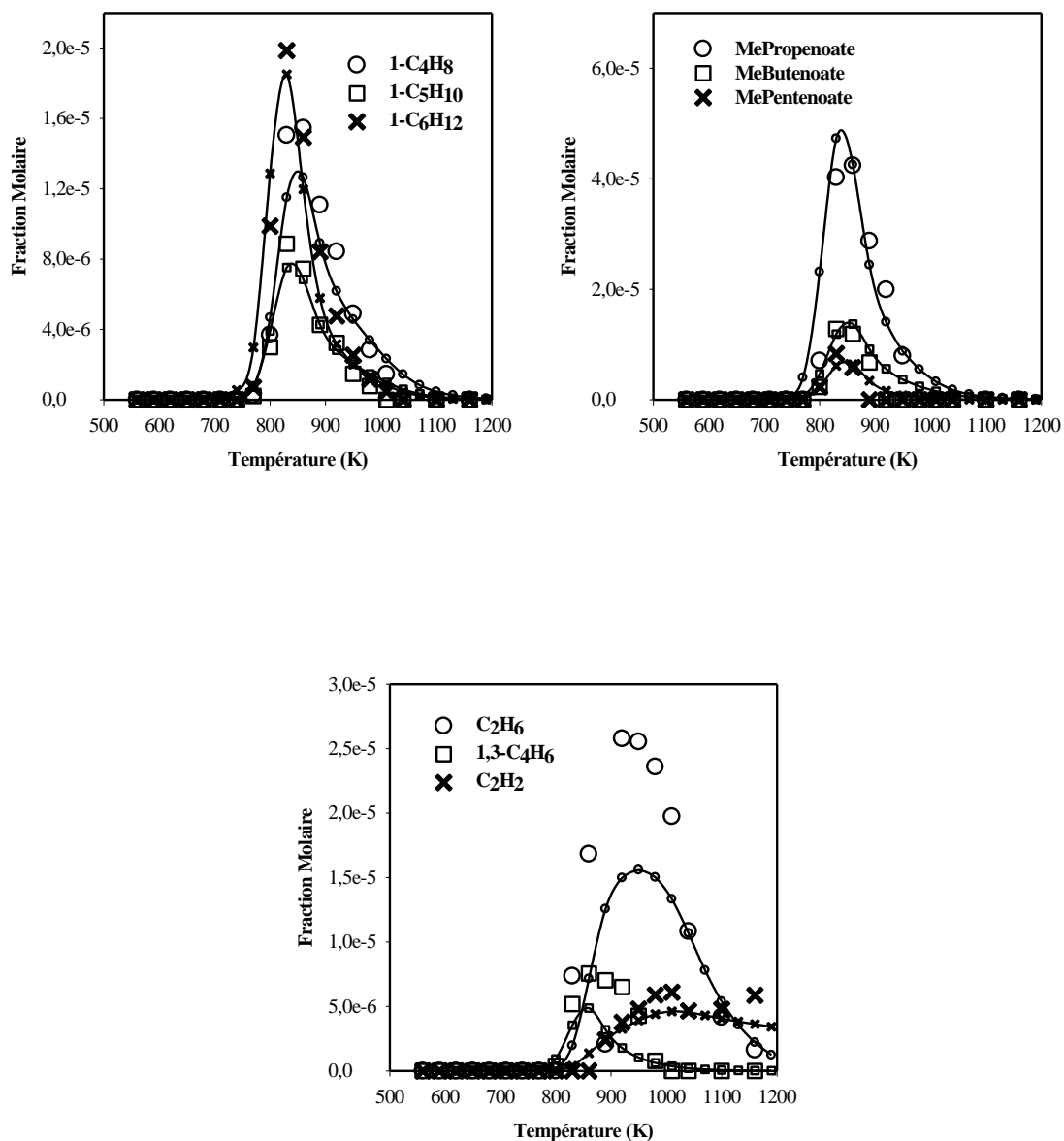


Figure A2-2 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 50/50 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\varphi=1$; $\tau=0,7$ s

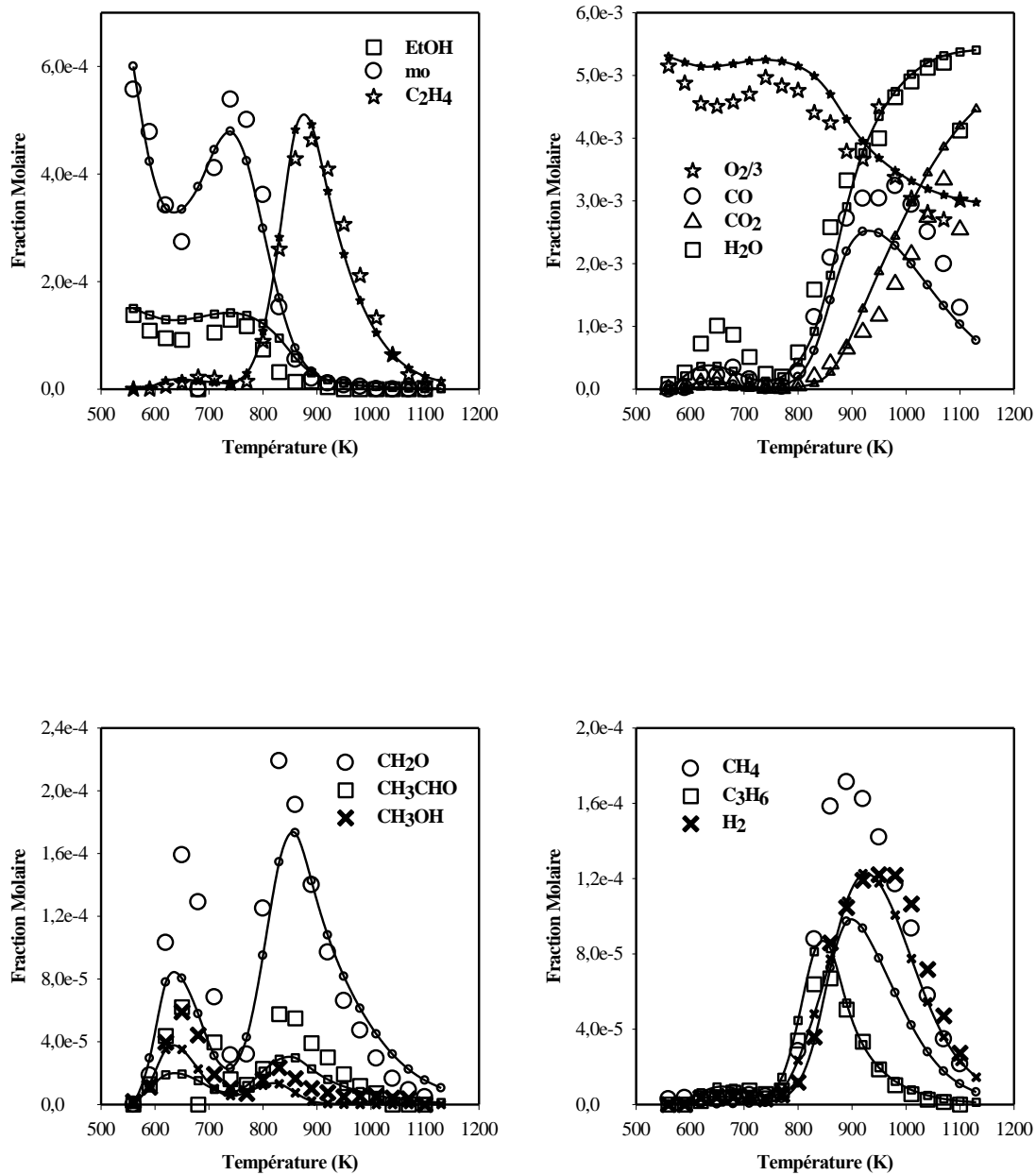


Figure A2-3 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 80/20 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$, $\tau=0,7$ s

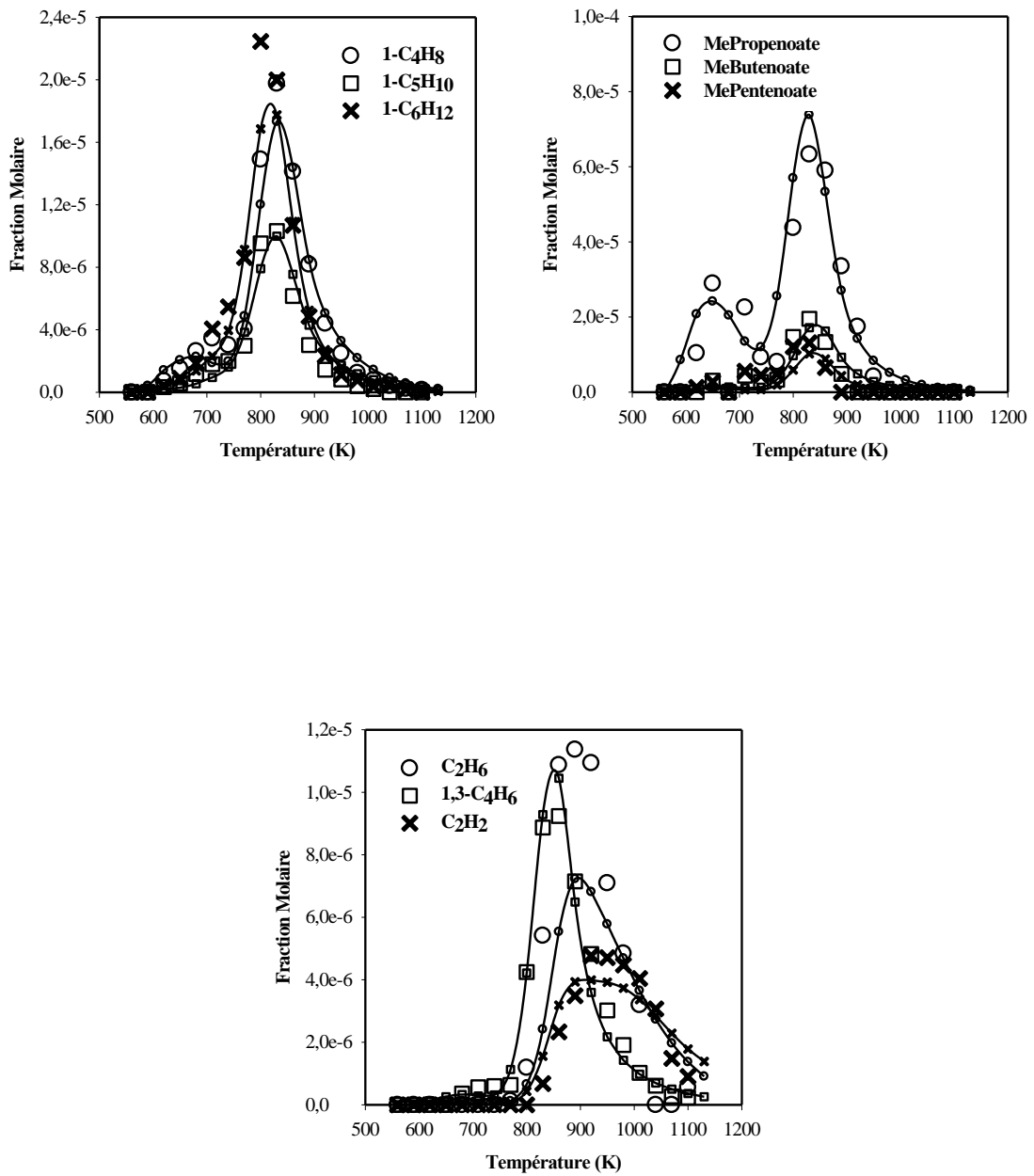


Figure A2-3 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 80/20 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$, $\tau=0,7$ s

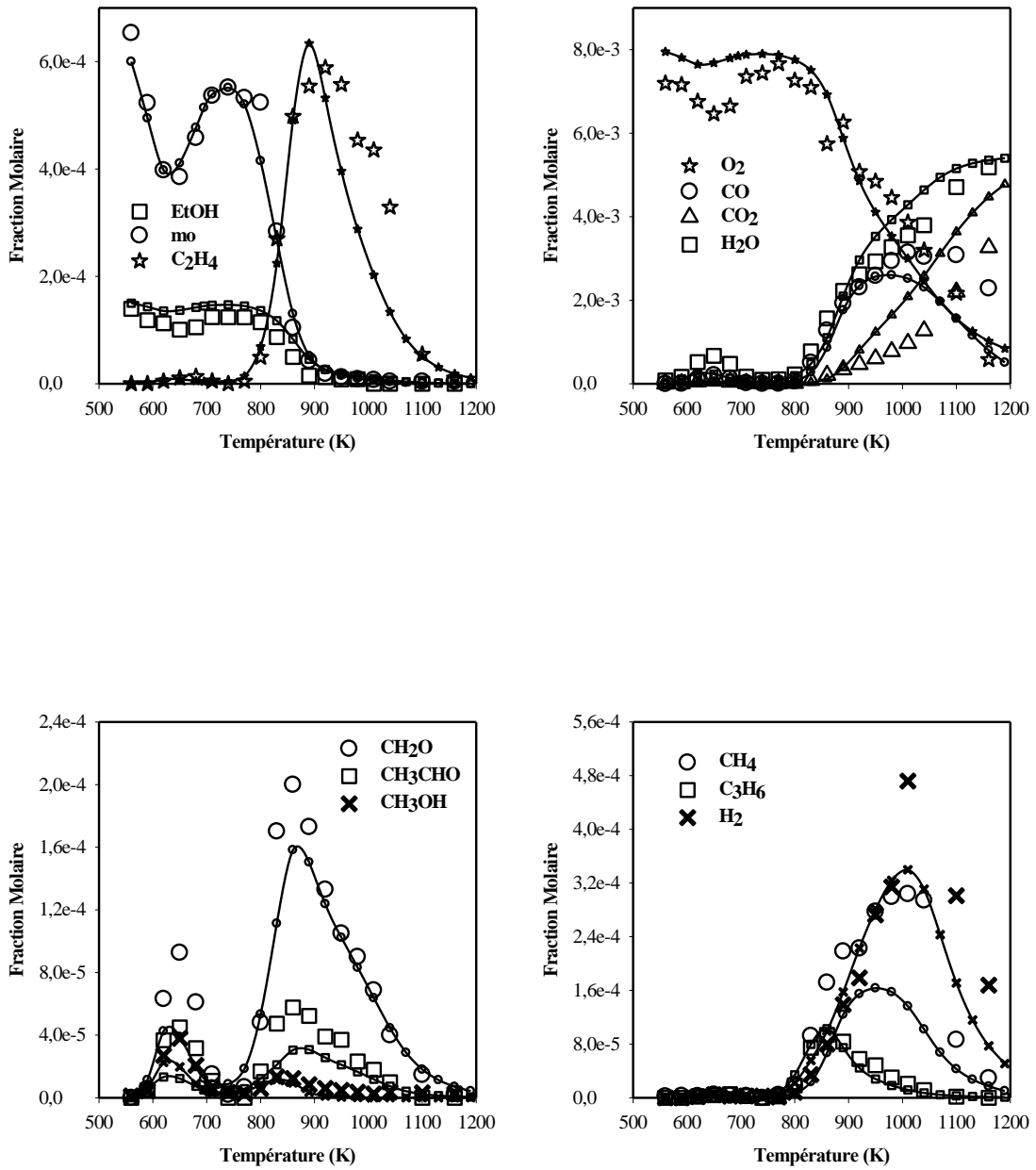


Figure A2-4 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 80/20 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

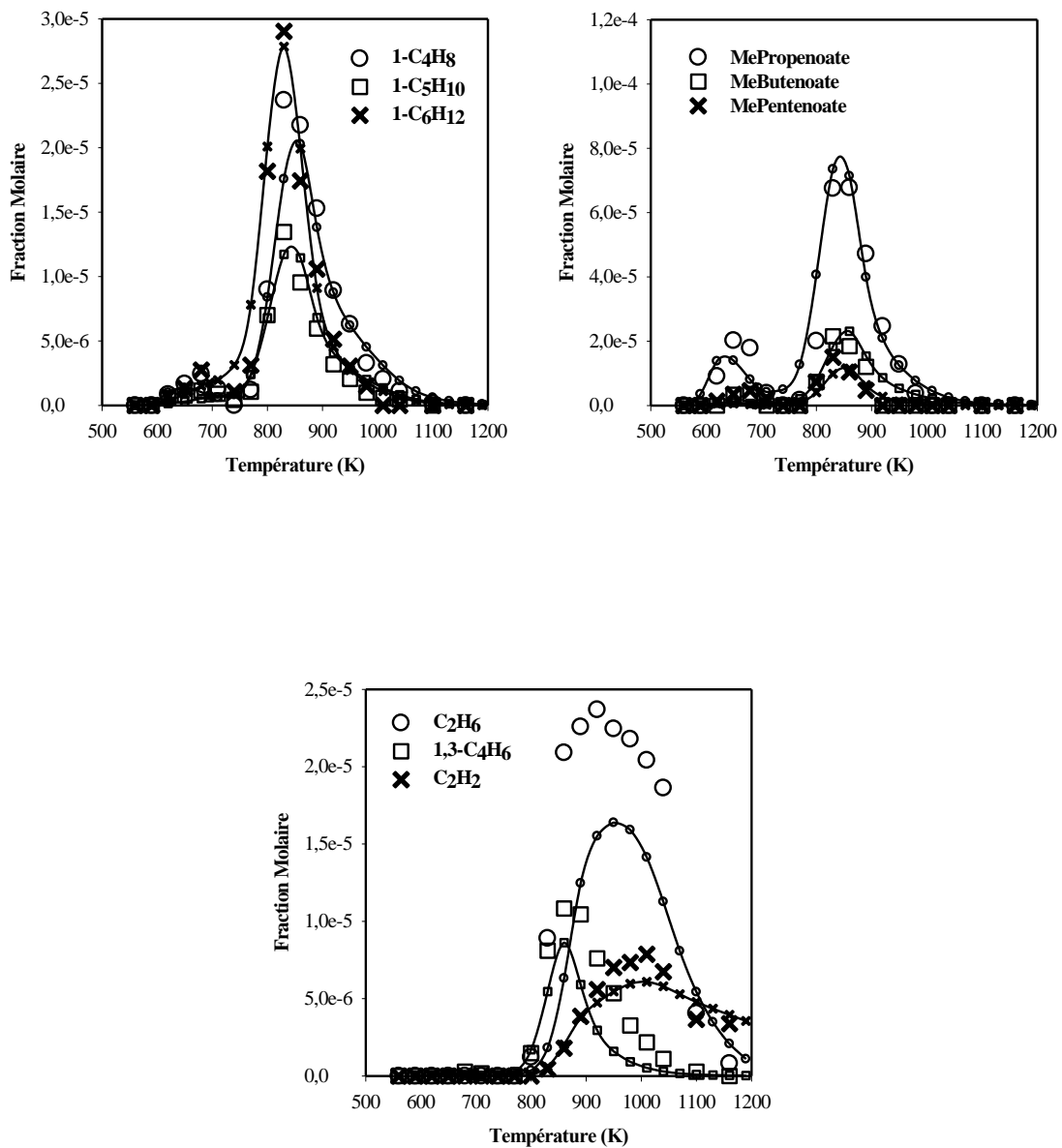


Figure A2-4 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 80/20 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\varphi=1$; $\tau=0,7$ s

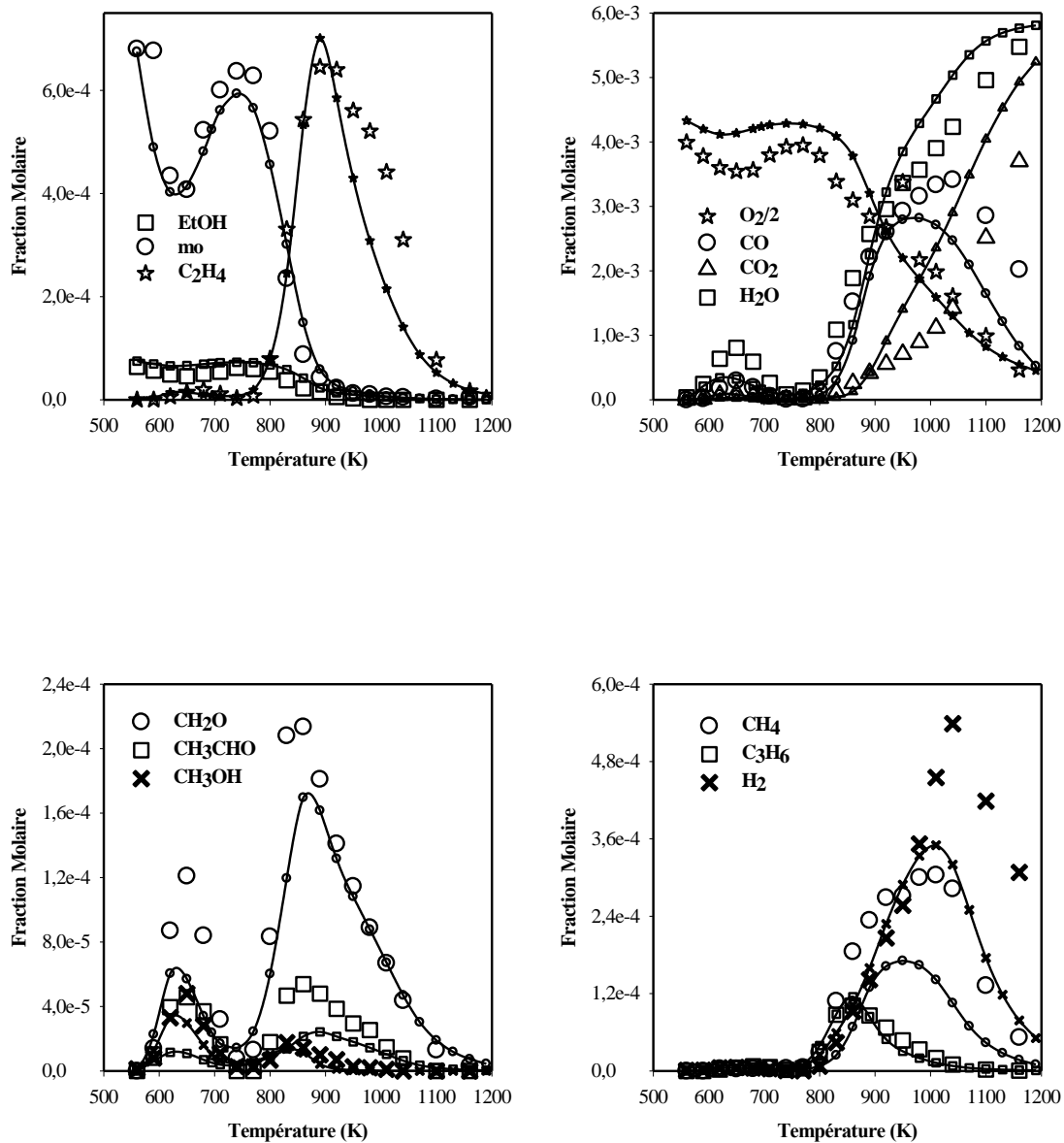


Figure A2-5 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 90/10 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

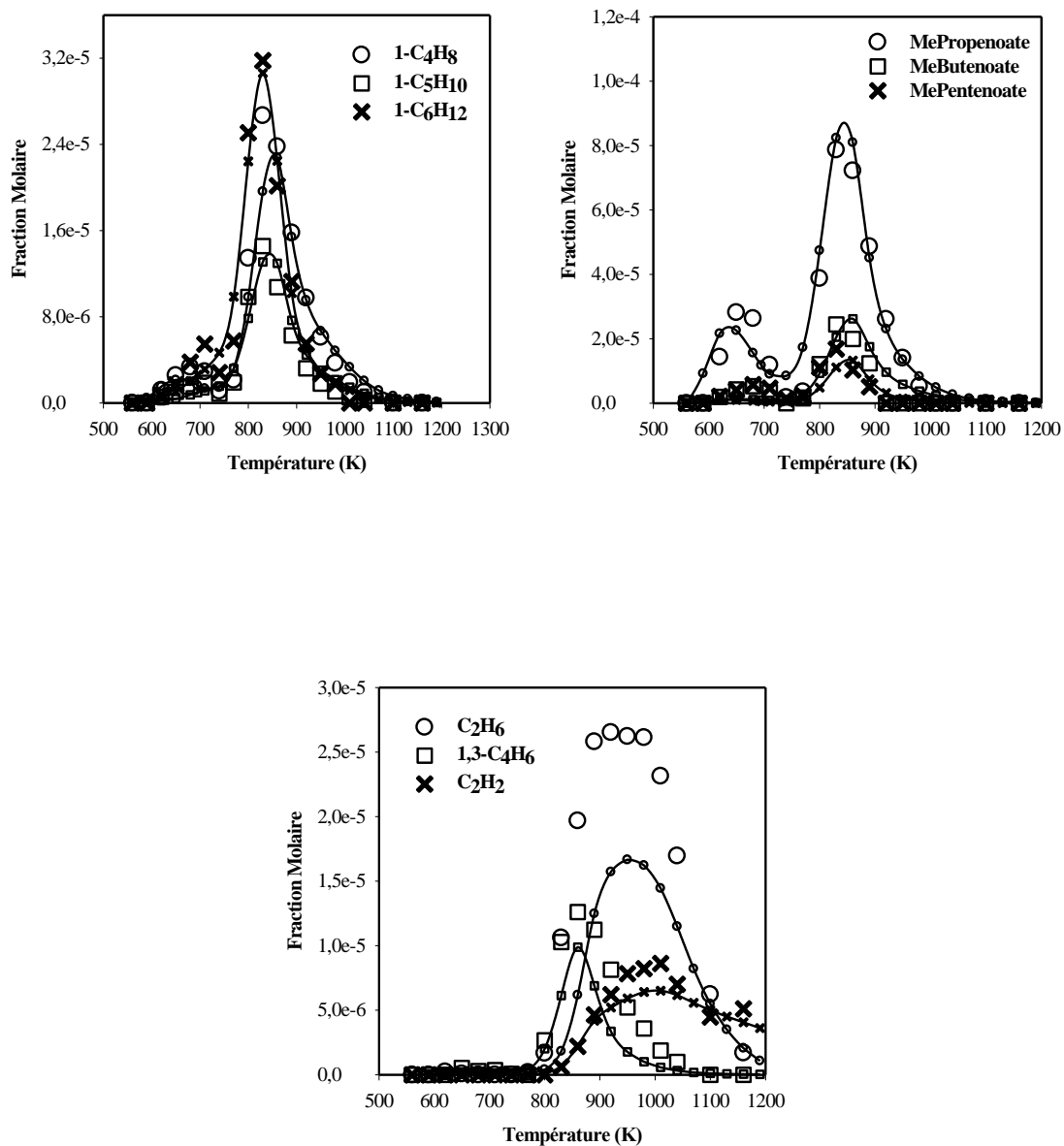


Figure A2-5 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 90/10 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

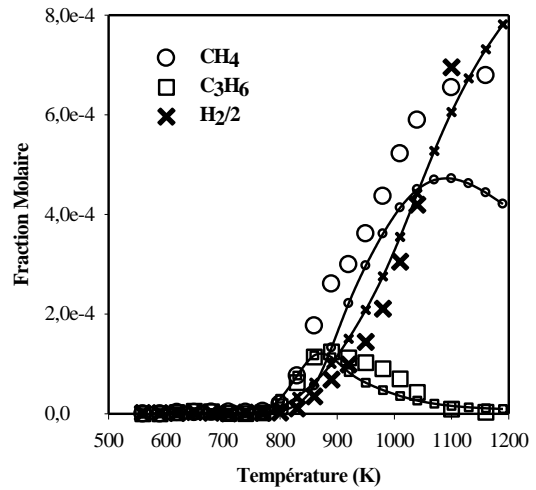
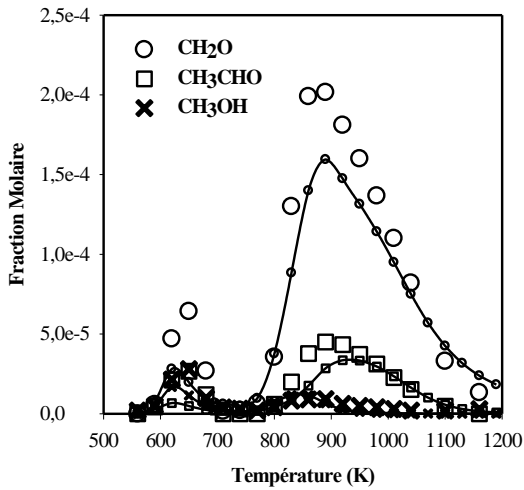
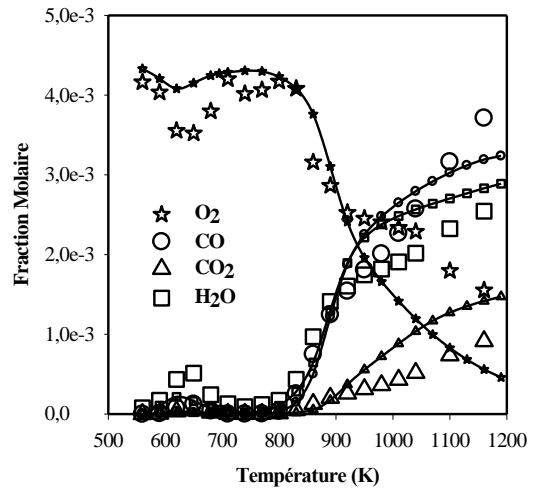
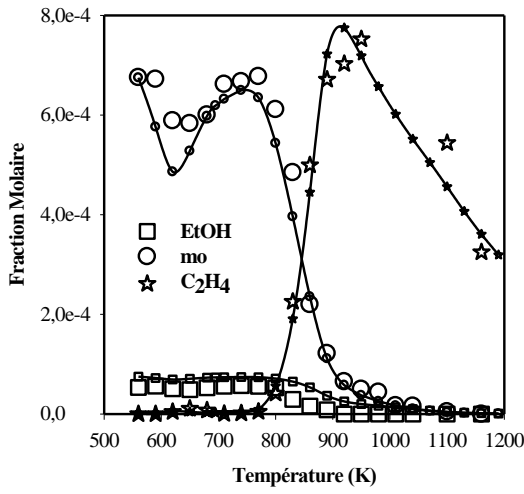


Figure A2-6 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 90/10 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=2$; $\tau=0,7$ s

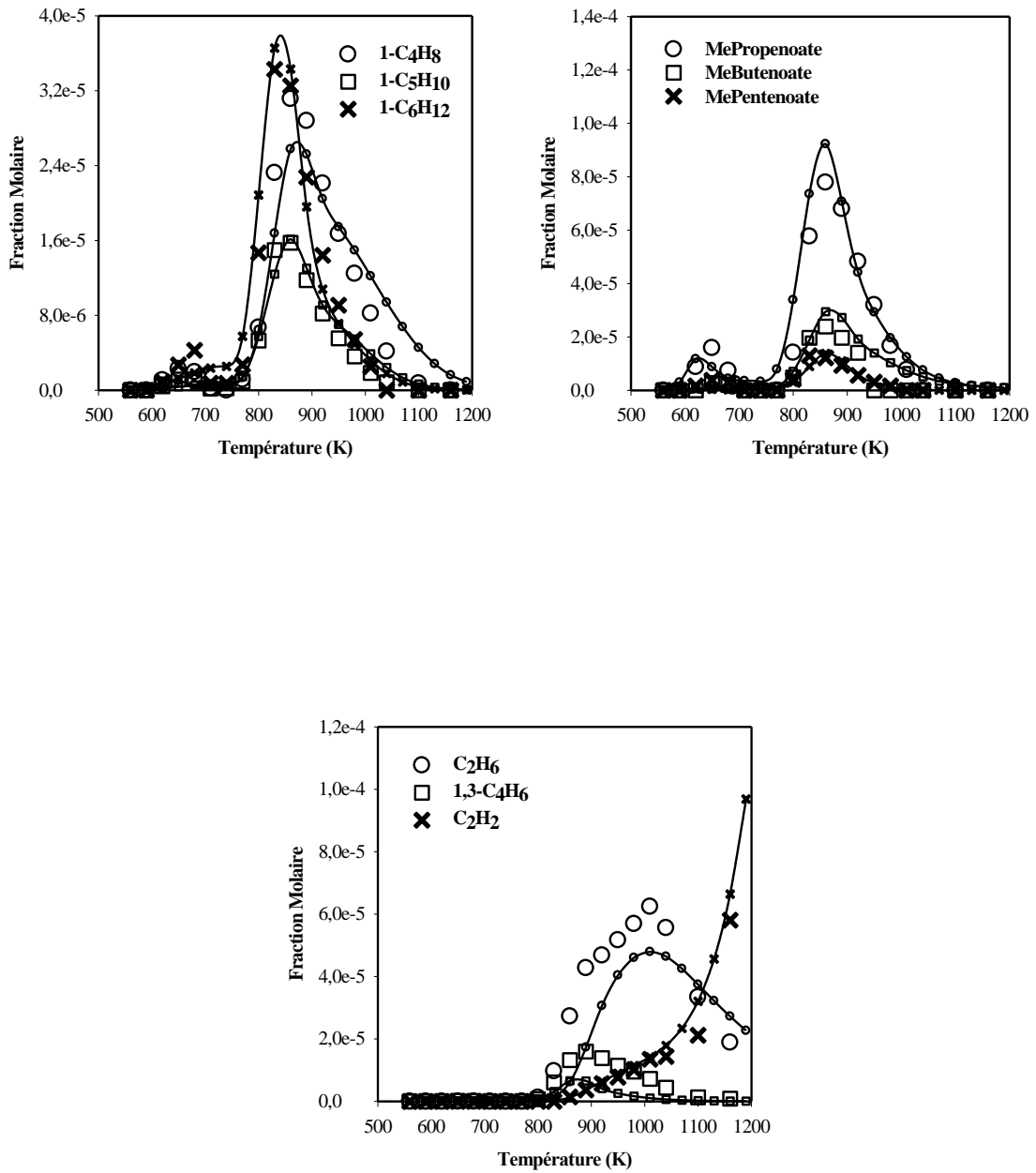


Figure A2-6 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/éthanol 90/10 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=2$; $\tau=0,7$ s

- Confrontation modèle-expérience en réacteur auto-agité : oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol

Le tableau A2-2 présente les conditions d'étude du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol.

octanoate de méthyle/butan-1-ol (%mole)	Pression (atm)	Temps de passage (s)	$X_{\text{Mélange}} \text{ initiale}$	$X_{\text{O}_2} \text{ initiale}$	$X_{\text{N}_2} \text{ initiale}$	Richesse	Température (K)
50/50	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$13,88 \cdot 10^{-3}$	$9,8538 \cdot 10^{-1}$	0,5	560-1160
50/50	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$6,94 \cdot 10^{-3}$	$9,9231 \cdot 10^{-1}$	1,0	560-1160
80/20	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$16,80 \cdot 10^{-3}$	$9,8245 \cdot 10^{-1}$	0,5	560-1160
80/20	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$8,40 \cdot 10^{-3}$	$9,9085 \cdot 10^{-1}$	1,0	560-1160
90/10	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$17,78 \cdot 10^{-3}$	$9,8148 \cdot 10^{-1}$	0,5	560-1160
90/10	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$8,89 \cdot 10^{-3}$	$9,9036 \cdot 10^{-1}$	1,0	560-1160
90/10	10	0,7	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$4,44 \cdot 10^{-3}$	$9,9481 \cdot 10^{-1}$	2,0	560-1160

Tableau A2-2 : Oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol en réacteur auto-agité : conditions expérimentales

Les comparaisons entre les profils expérimentaux et simulés des réactifs et produits d'oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol sont présentées sur les figures A2-7 à A2-13. D'une manière globale, l'accord observé entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux est satisfaisant. Cependant des améliorations sont encore nécessaires.

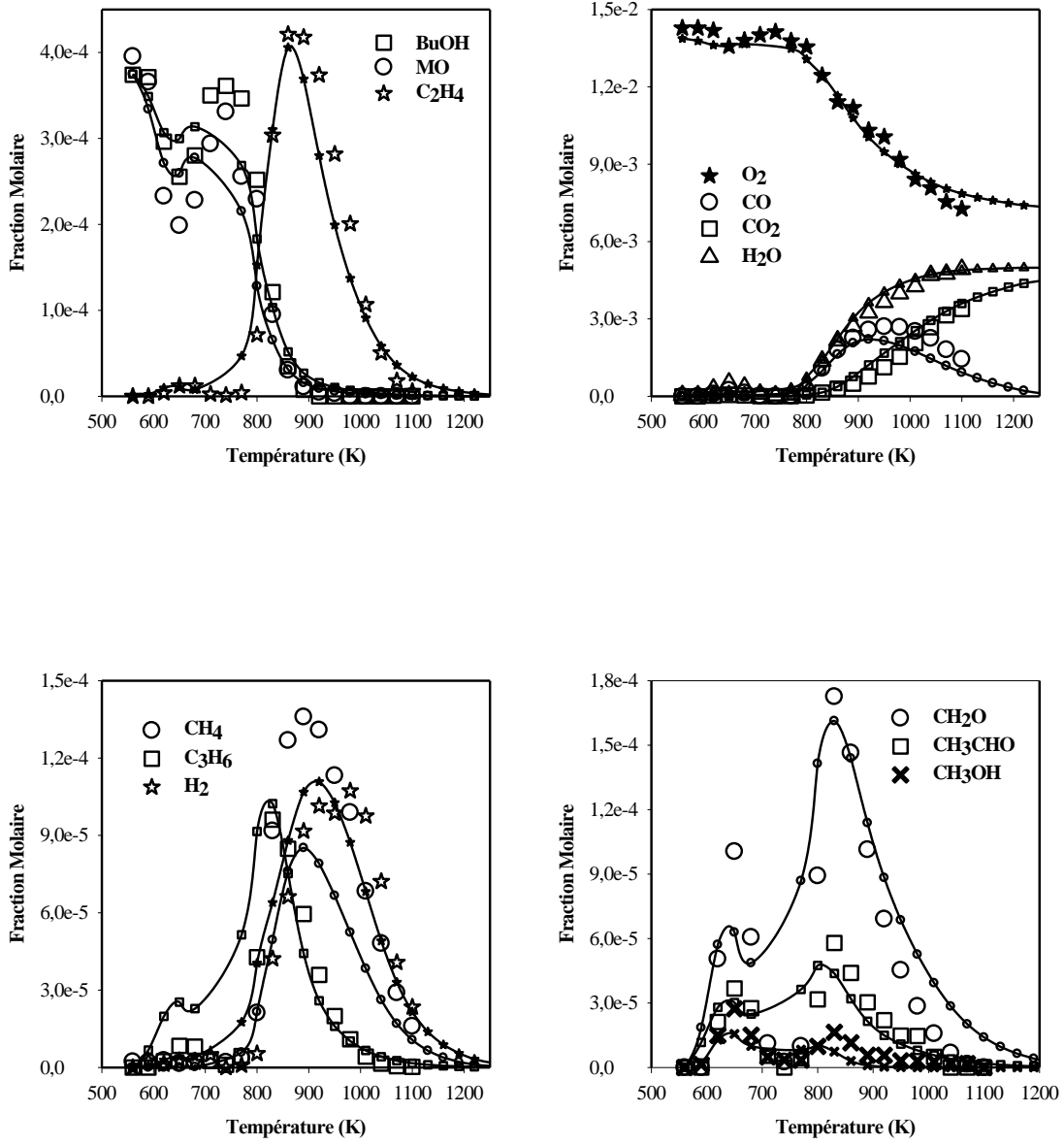


Figure A2-7 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/1-butanol 50/50 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$, $\tau=0,7$ s

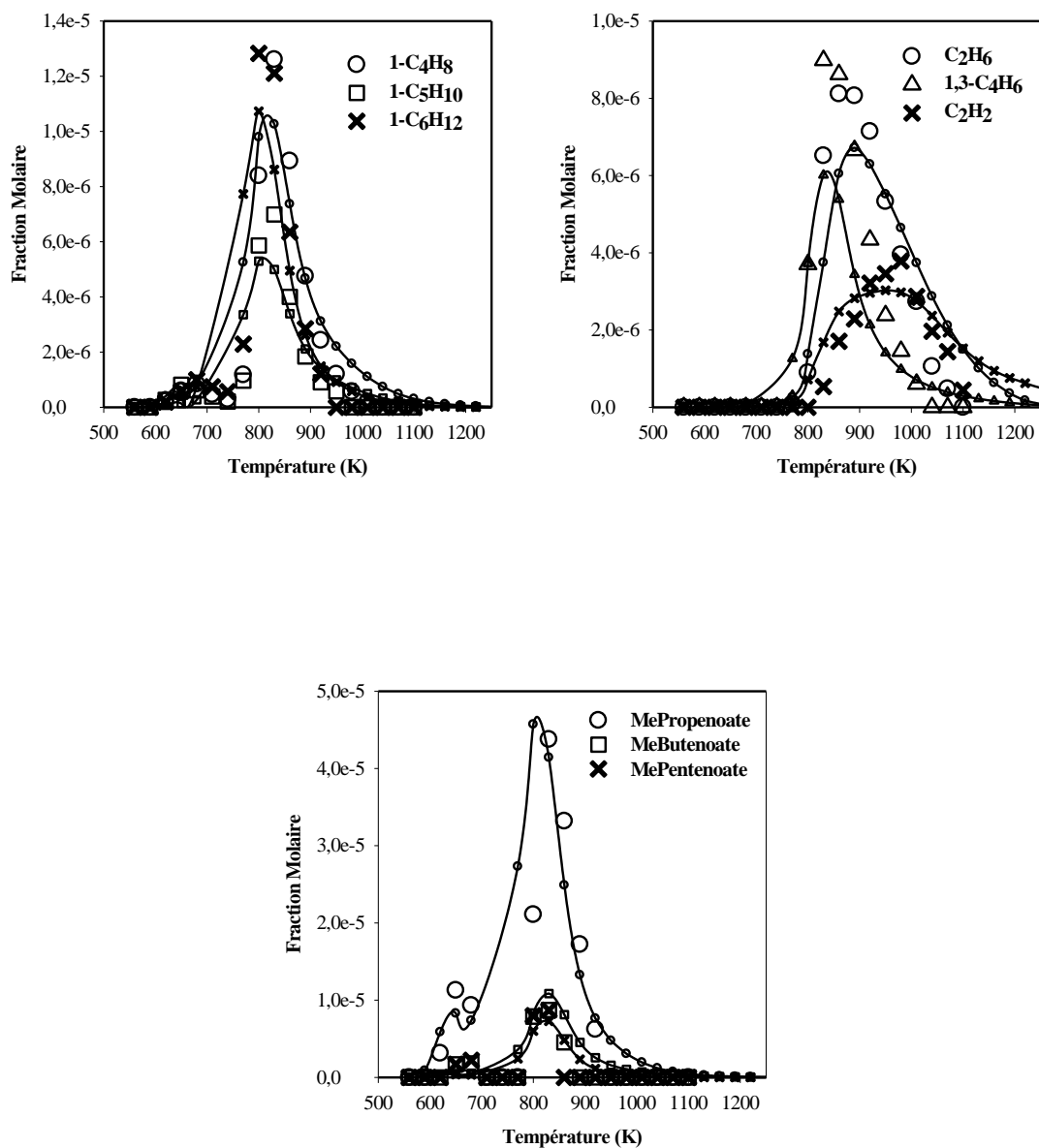


Figure A2-7 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/1-butanol 50/50 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$, $\tau=0,7$ s

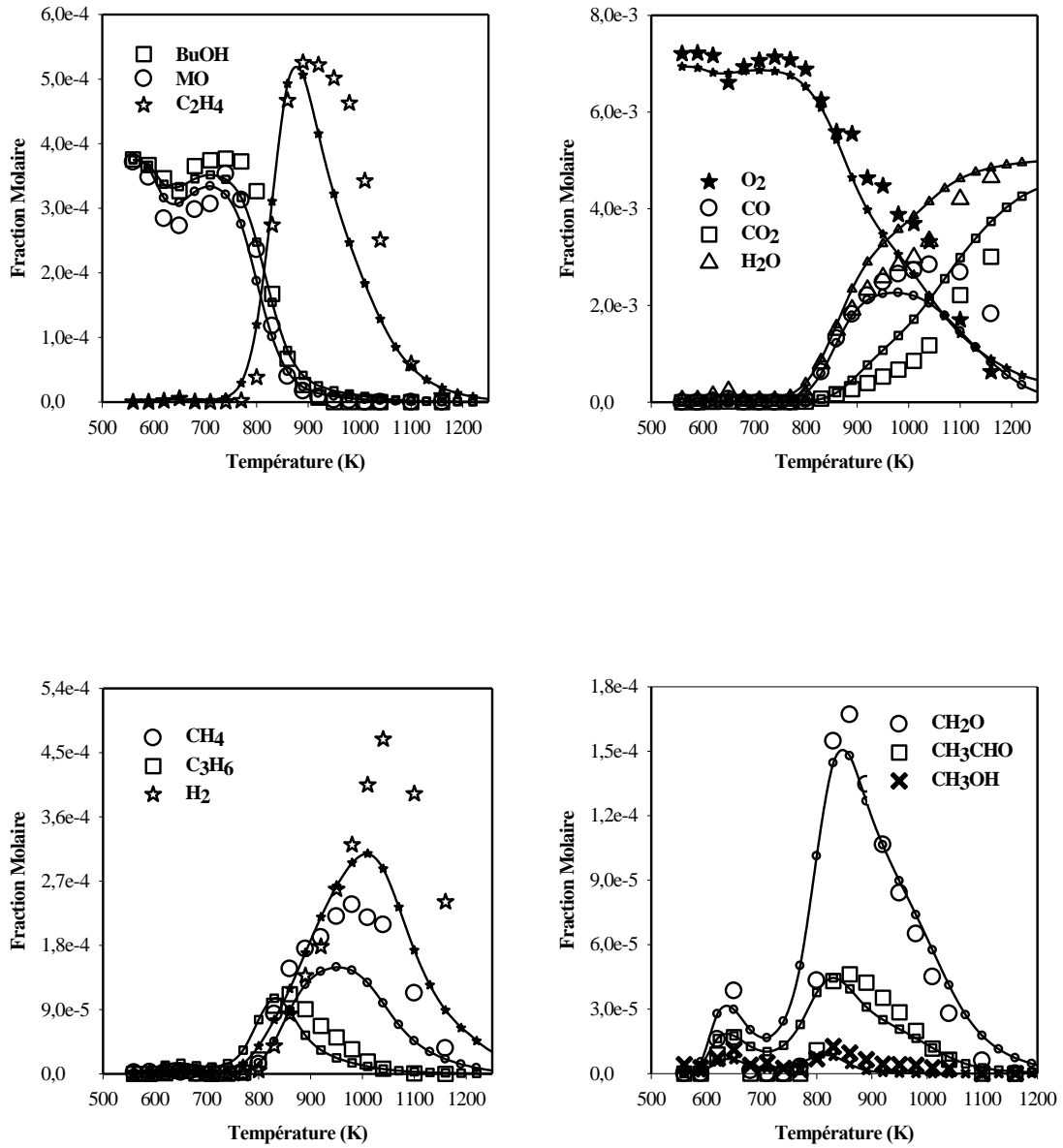


Figure A2-8 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/1-butanol 50/50 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

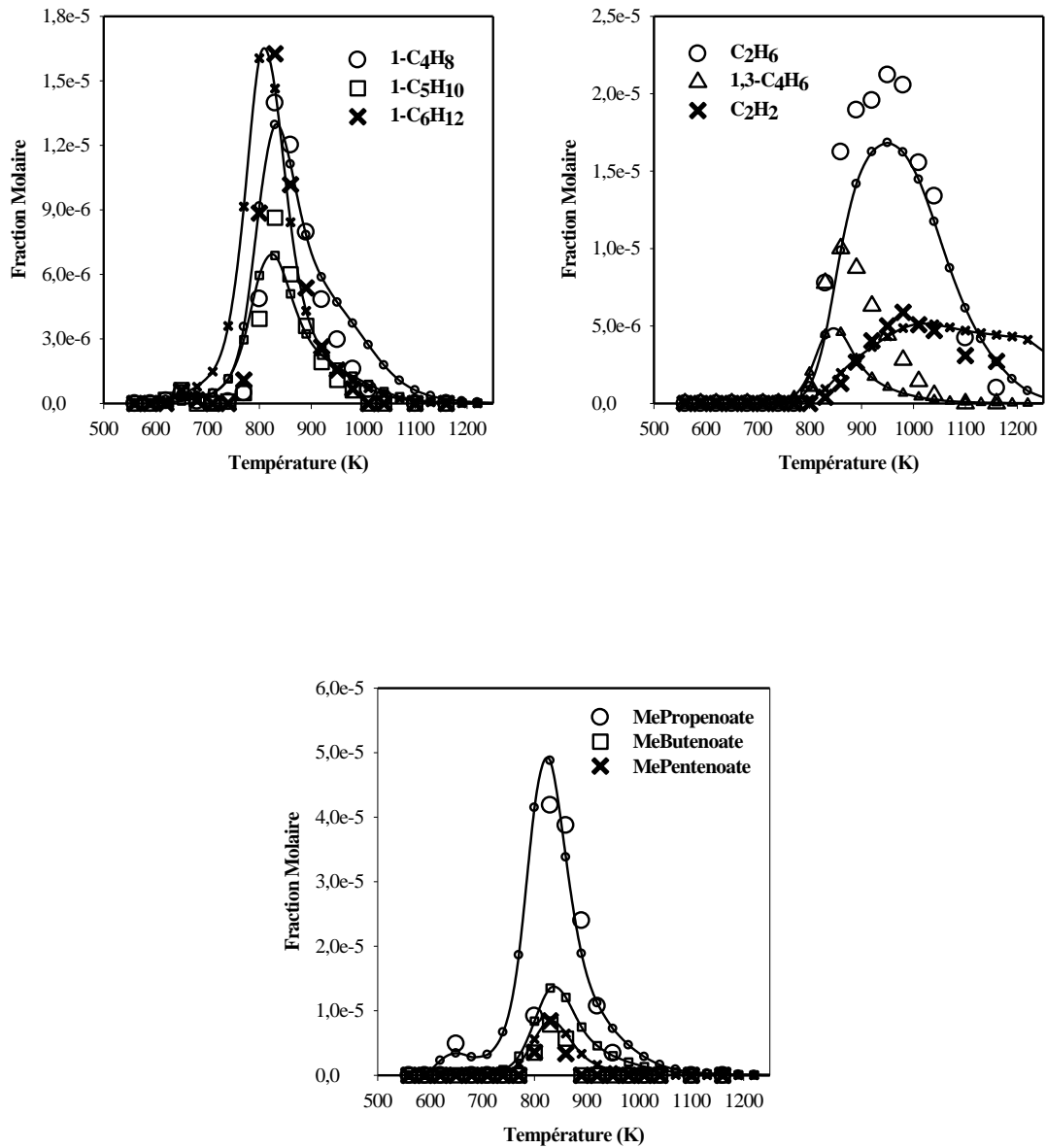


Figure A2-8 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/1-butanol 50/50 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\varphi=1$; $\tau=0,7$ s

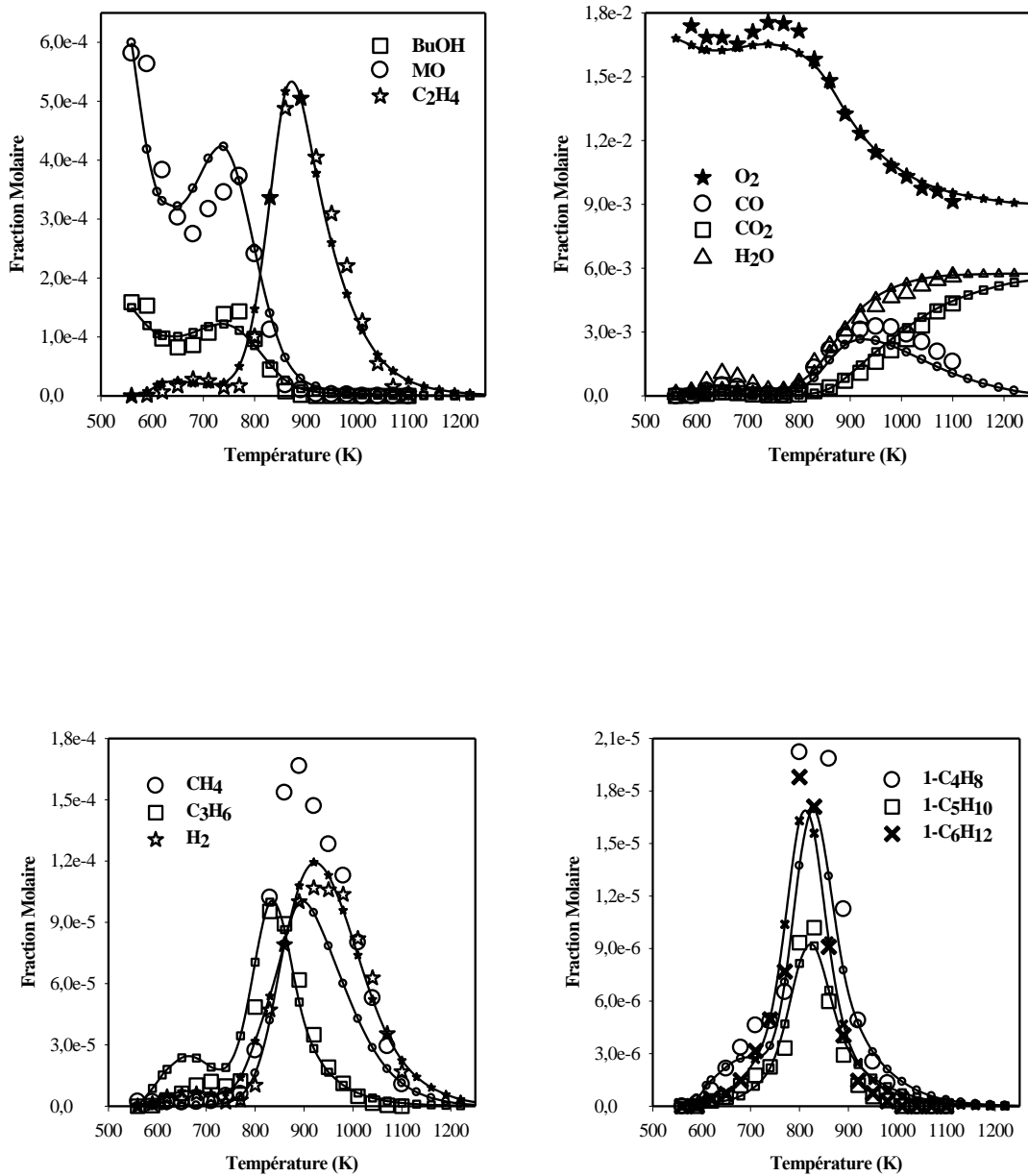


Figure A2-9 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol 80/20 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$, $\tau=0,7$ s

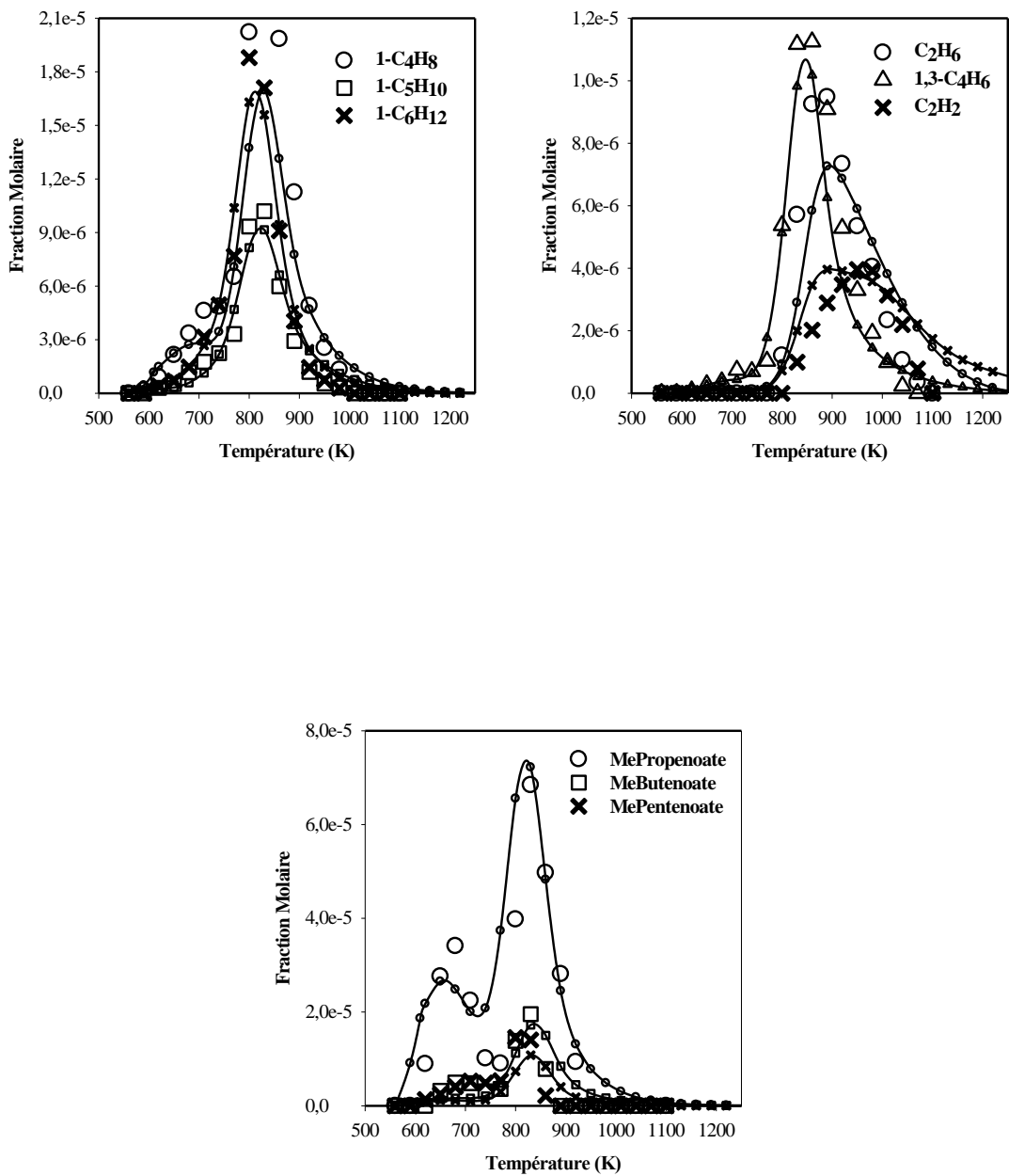


Figure A2-9 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol 80/20 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$, $\tau=0,7$ s

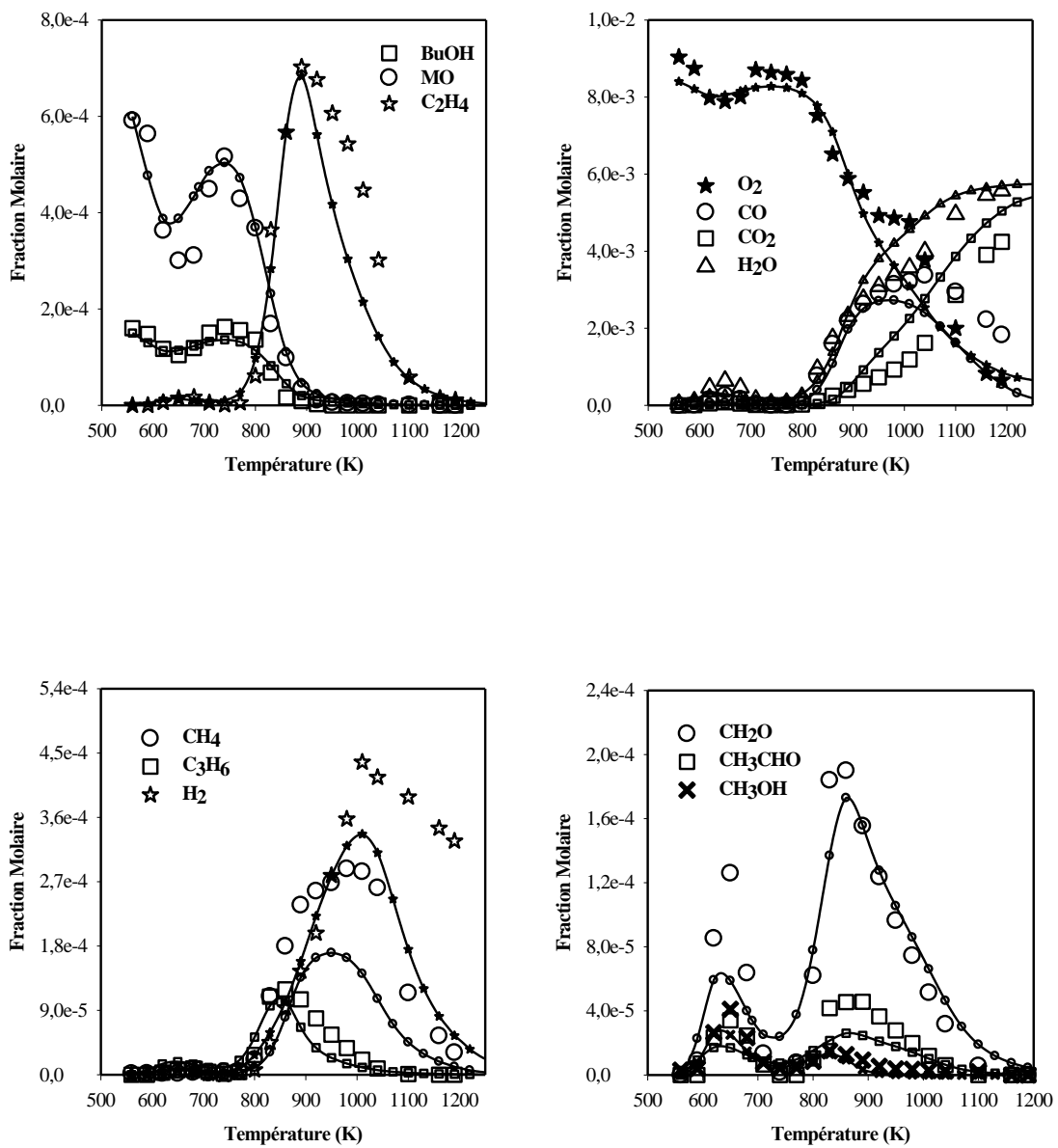


Figure A2-10 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol 80-20 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\varphi=1$; $\tau=0,7$ s

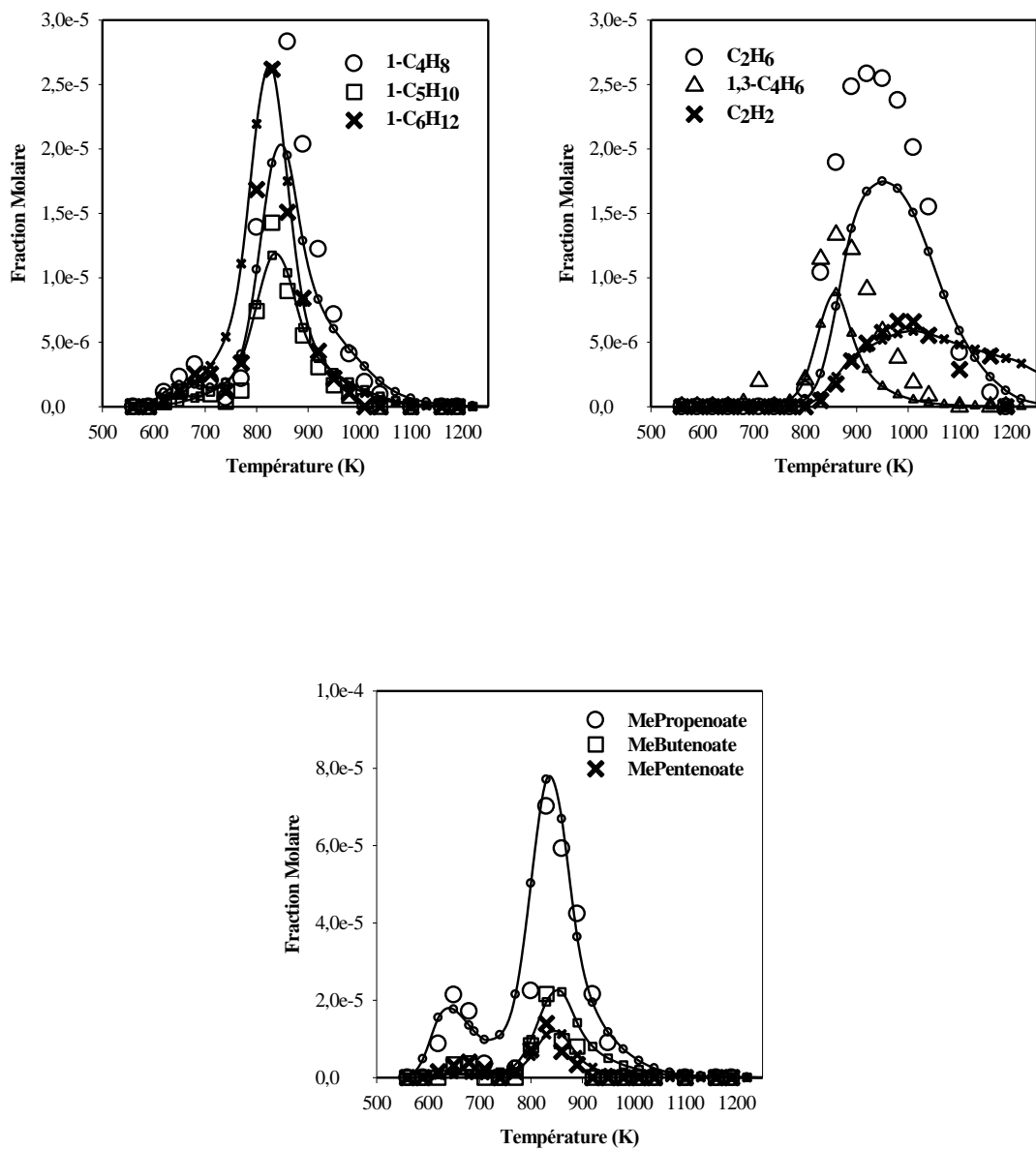


Figure A2-10 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol 80-20 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

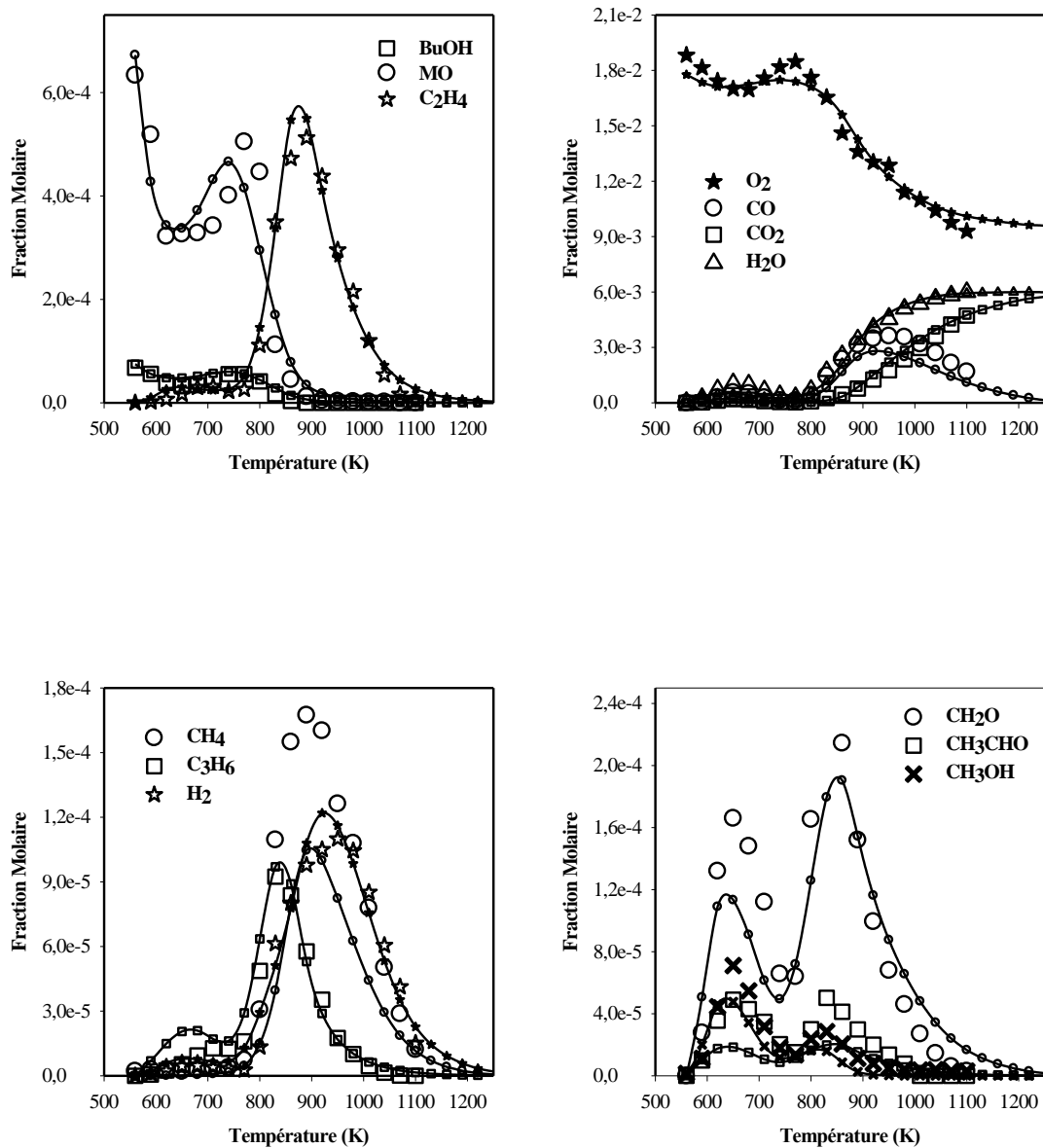


Figure A2-11 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol 90/10 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$, $\tau=0,7$ s

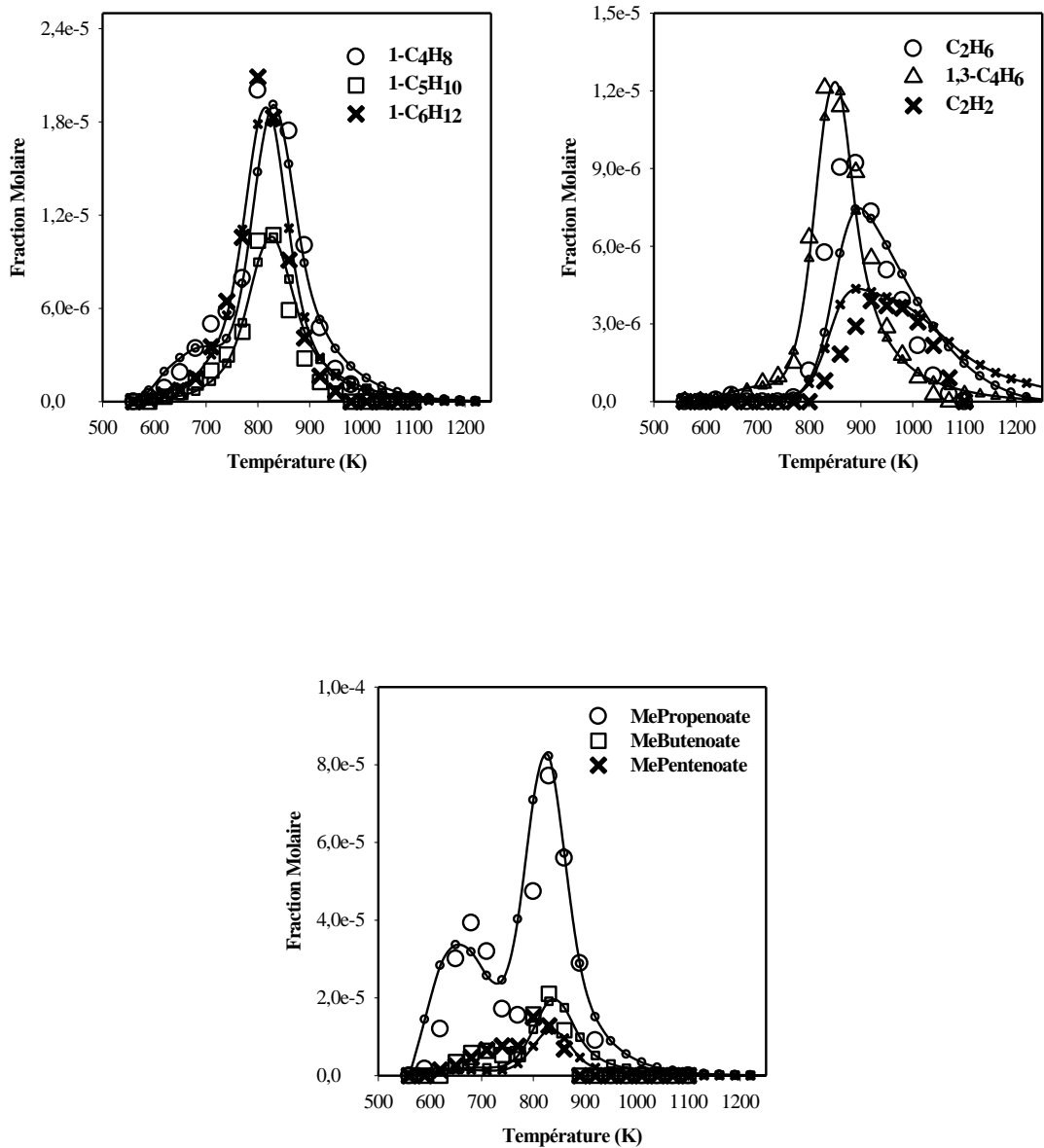


Figure A2-11 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol 90/10 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=0,5$, $\tau=0,7$ s

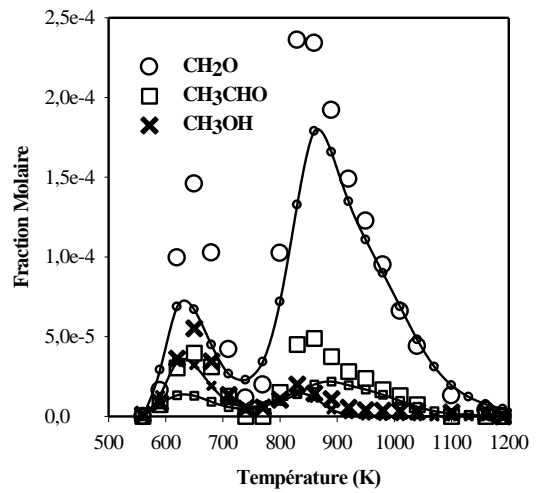
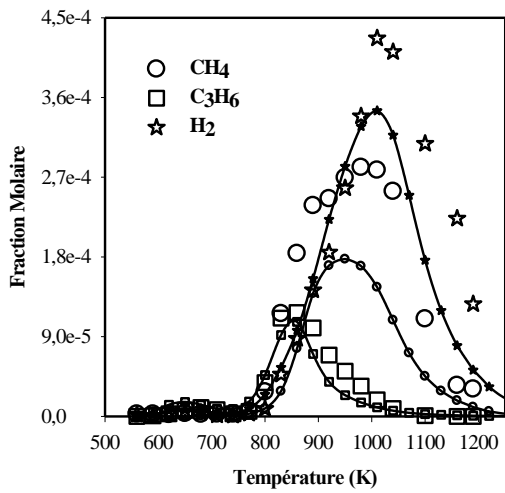
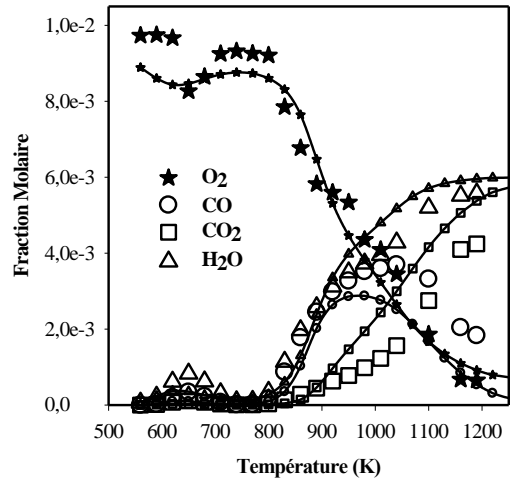
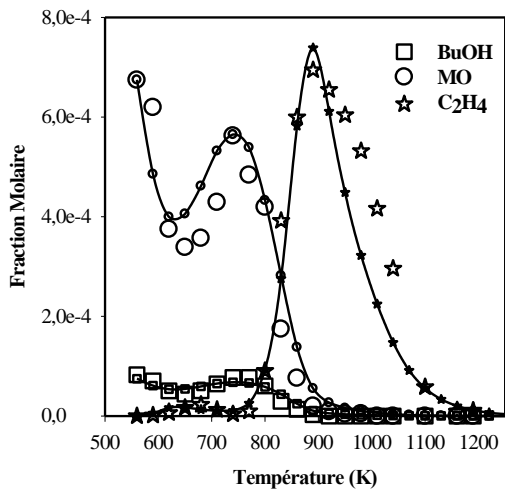


Figure A2-12 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol 90/10 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

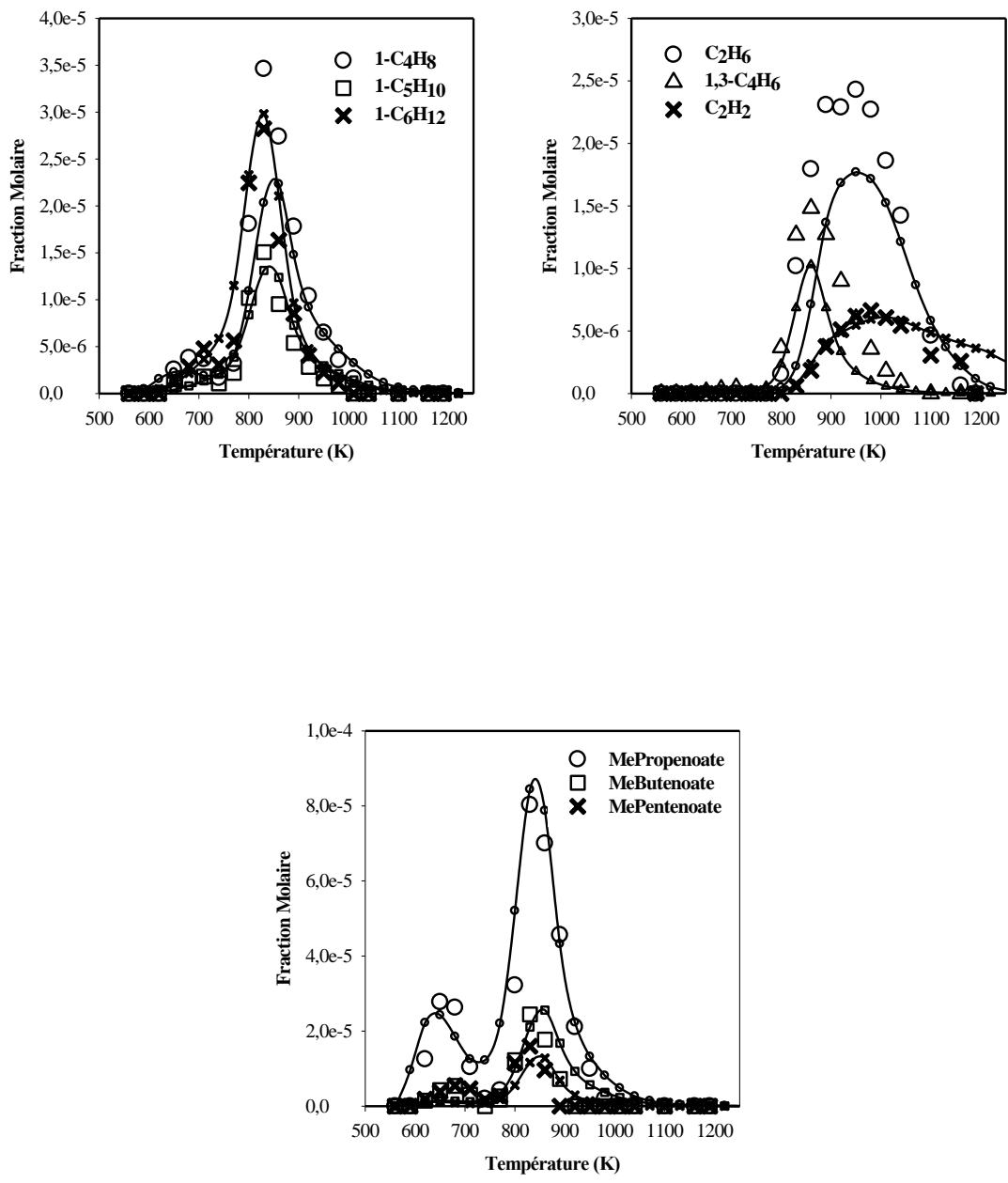


Figure A2-12 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol 90/10 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=1$; $\tau=0,7$ s

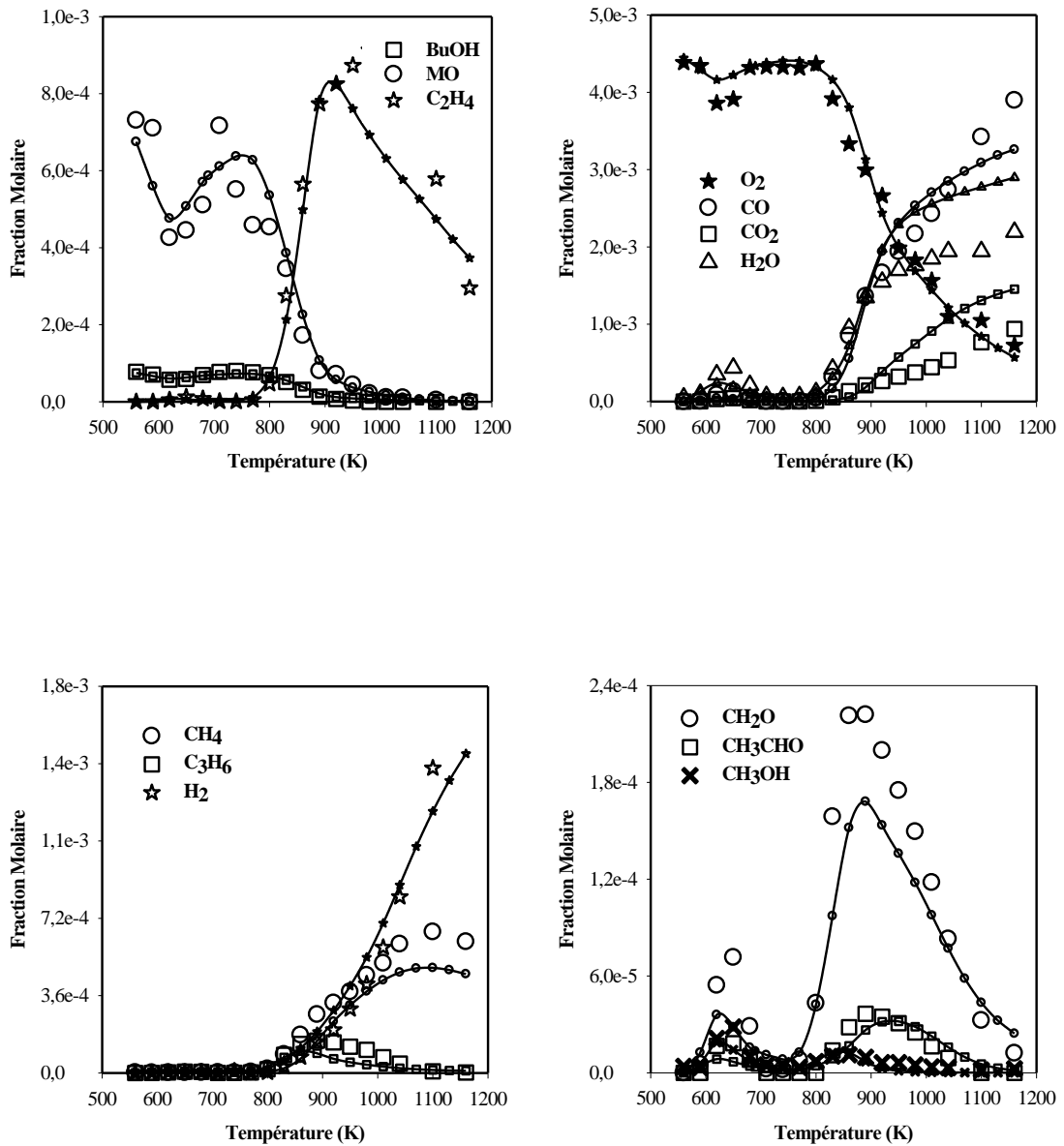


Figure A2-13 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol 90/10 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\phi=2$; $\tau=0,7$ s

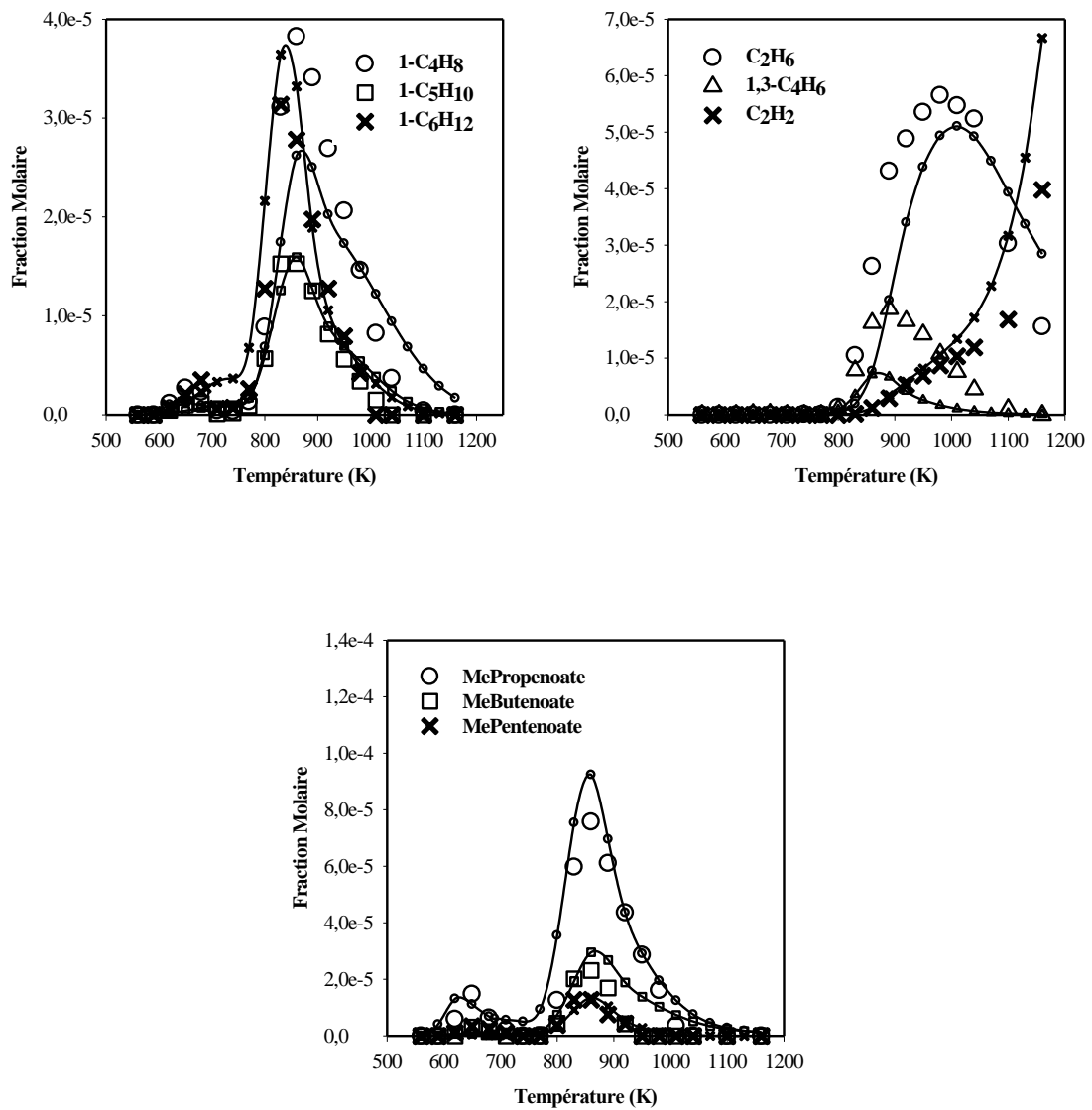


Figure A2-13 : Confrontation modèle (lignes et petits symboles)-expérience (grands symboles) : oxydation du mélange octanoate de méthyle/butan-1-ol 90/10 (mole/mole) en réacteur auto-agité à 10 atm : 750 ppm du mélange, $\varphi=2$; $\tau=0,7$ s

Annexe A3 : Publications et communications issues de ce travail de thèse

Annexe A3-1 Publications

- [1] P. Dagaut and C. Togbé
Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of ethanol-gasoline surrogate mixtures (E85 surrogate) in jet stirred reactor. Energy and Fuels. 2008, 22, p. 3499-3505
- [2] P. Dagaut and C. Togbé
Oxidation kinetics of butanol-gasoline surrogate mixtures in a jet-stirred : Experimental and modeling study. Fuel 2008, 87, p. 3313-3321
- [3] P. Dagaut and C. Togbé
Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of butanol-n-heptane mixtures in a jet-stirred reactor. Energy and Fuels, 2009, 23, p. 3527-3535
- [4] G. Dayma, C. Togbé and P. Dagaut
Detailed kinetic mechanism for the oxidation of vegetable oil methyl esters: New evidence from methyl heptanoate. Energy and fuels, 2009, 23, p. 4254-4268
- [5] W. K. Metcalfe, C. Togbé, P. Dagaut, H. J. Curran, and J. M. Simmie
A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate oxidation. Combustion and Flame. 2009, 156, p. 250-260
- [6] S. M. Sarathy, M. J. Thomson, C. Togbé, P. Dagaut, F. Halter and C. Mounaïm-Rousselle
An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion. Combustion and Flame, 2009, 156, p. 852-864

- [7] C. Togbé, A. M. Ahmed and P. Dagaut
Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of methanol-gasoline surrogate mixtures (M85 surrogate) in a jet-stirred reactor. Energy and Fuels, 2009, 23, 1936-1941
- [8] C. Togbé, J.-B. May Carle, G Dayma and P. Dagaut
Chemical kinetic study of the oxidation of a biodiesel-bioethanol surrogate fuel: methyl octanoate-ethanol mixtures. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114 (11), p. 3896-3908
- [9] P. Dagaut and C. Togbé
Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of ethanol-n-heptane mixtures in a jet-stirred reactor. Fuels 2010, 89, 280-286
- [10] C. Togbé, G. Dayma, A. Mzé-Ahmed and P. Dagaut
Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of simple biodiesel-biobutanol surrogates: methyl octanoate-butanol mixtures. Energy and Fuels, 2010, 24 (7), p. 3906-3916

Annexe A3-2 Conférences

- [1] C. Togbé, J.-B. May Carle, G. Dayma et P. Dagaut
Oxydation en réacteur auto-agité d'un mélange modèle de carburant biodiesel-bioéthanol : octanoate de méthyle-éthanol
 Présentation orale à la journée des doctorants du GFC (Paris 6 – Jussieu)-15 Janvier 2010
- [2] C. Togbé, F. Halter, C. Mounaïm-Rousselle and P. Dagaut
Experimental and detailed kinetic modeling study of 1-pentanol oxidation in JSR and combustion in a bomb
 Présentation orale au 33^{ème} Symposium International de Combustion (Pékin – Chine)- 01 au 06 Août 2010

- [3] G. Dayma, S. M. Sarathy, C. Togbé, C. Yeung, M. J. Thomson and P. Dagaut
Experimental and kinetic modeling of methyl octanoate oxidation in an opposed-flow diffusion flame and jet-stirred reactor
Présentation orale au 33^{ème} Symposium International de Combustion (Pékin – Chine)- 01 au 06 Août 2010
- [4] B. Rotavera, P. Diévert, C. Togbé, P. Dagaut and E. L. Peterson
Oxidation kinetics of n-nonane: measurements and modeling of ignition delay times and products concentrations
Présentation orale au 33^{ème} Symposium International de Combustion (Pékin – Chine)- 01 au 06 Août 2010
- [5] P. H. Ramirez, K Hadj Ali, P. Diévert, G. Dayma, C. Togbé and P. Dagaut
Oxidation of commercial and surrogate bio-diesel fuels (B30) in a jet-stirred reactor at elevated pressure: experimental and modeling kinetic study
Présentation orale au 33^{ème} Symposium International de Combustion (Pékin – Chine)- 01 au 06 Août 2010
- [6] S. Saisirirat, C. Togbé, S. Chanchaona, F. Foucher, C. Mounaïm-Rousselle and P. Dagaut
Auto-ignition and combustion characteristics in HCCI and JSR using 1-butanol/n-heptane and ethanol/n-heptane blends
Présentation orale au 33^{ème} Symposium International de Combustion (Pékin – Chine)- 01 au 06 Août 2010

Annexe A3-3 Poster

- [1] W. K. Metcalfe, C. Togbé, J. M. Simmie, P. Dagaut and H. J. Curran
A shock tube and jet-stirred reactor study of 2,5-dimethylfuran oxidation
Poster présenté au 33^{ème} Symposium International de Combustion (Pékin – Chine) - 01 au 06 Août 2010

Annexe A4 : Mécanisme cinétique et données thermodynamiques des espèces présentes dans le mécanisme

298. mb2ooh3*o>=ch3cocho+ch3oco+oh 1.00E+16 0.0 43000

375. mpe=mp4j+h 5.00E+15 0.0 94990

453. mpe+mpe2j=mp3j+mpe 8.00E+01 3.3 18170

530. mhx=mb4j+c2h5 1.58E+17 0.0 87040

1544.	ch3o2+mhp5j=ch3o+mhp5o	7.00E+12	0.0	-1000
1545.	ch3o2+mhp4j=ch3o+mhp4o	7.00E+12	0.0	-1000
1546.	ch3o2+mhp3j=ch3o+mhp3o	7.00E+12	0.0	-1000
1547.	ch3o2+mhp2j=ch3o+mhp2o	7.00E+12	0.0	-1000
1548.	ch3o2+mhp1j=ch3o+mhp1o	7.00E+12	0.0	-1000
1549.	mhp7ooh+mhp7o+oh	1.50E+16	0.0	42500
1550.	mhp6ooh+mhp6o+oh	9.45E+15	0.0	41600
1551.	mhp5ooh+mhp5o+oh	9.45E+15	0.0	41600
1552.	mhp4ooh+mhp4o+oh	9.45E+15	0.0	41600
1553.	mhp3ooh+mhp3o+oh	9.45E+15	0.0	41600
1554.	mhp2ooh+mhp2o+oh	5.95E+15	0.0	42540
1555.	mhpmooh+mhpmo+oh	1.50E+16	0.0	42500
1556.	ch2o+mhp6j=ch2o+mhp6o	1.50E+11	0.0	11900
1557.	ch3cho+mhp5j=ch3cho+mhp5o	1.50E+11	0.0	11900
1558.	ch3+mhx6*o=mhp6o	1.50E+11	0.0	11900
1559.	c2h5cho+mb4j=mhp5o	1.50E+11	0.0	11900
1560.	c2h5+mpe5*o=mhp5o	1.50E+11	0.0	11900
1561.	nc3h7cho+mp3j=mhp4o	1.50E+11	0.0	11900
1562.	nc3h7+mb4j=mhp4o	1.50E+11	0.0	11900
1563.	nc4h9cho+me2j=mhp3o	1.50E+11	0.0	11900
1564.	pc4h9+mp3*o=mhp3o	1.50E+11	0.0	11900
1565.	c5h11cho+ch3oco+mhp2o	1.50E+11	0.0	11900
1566.	c5h11-1+me2*o=mhp2o	1.50E+11	0.0	11900
1567.	ch2o+hpa0j=mhpmo	1.50E+11	0.0	43000
1568.	mhp7*o+h=mhp7o	6.63E+09	1.1	4226
1569.	mhpm*o+h=mhpmo	6.63E+09	1.1	4226
1570.	mhp6d+h02=mhp7ooh6j	1.50E+11	0.0	7800
1571.	mhp6d+h02=mhp6ooh7j	1.50E+11	0.0	7800
1572.	mhp6d+h02=mhp5ooh8j	1.50E+11	0.0	7800
1573.	mhp6d+h02=mhp4ooh9j	1.50E+11	0.0	7800
1574.	mhp6d+h02=mhp3ooh10j	1.50E+11	0.0	7800
1575.	mhp6d+h02=mhp2ooh11j	1.50E+11	0.0	7800
1576.	mhp6d+h02=mhp1ooh12j	1.50E+11	0.0	7800
1577.	mhp6d+h02=mhp0ooh13j	1.50E+11	0.0	7800
1578.	mhp6d+h02=mhp0ooh14j	1.50E+11	0.0	7800
1579.	mhp2d+h02=mhp2ooh3j	1.50E+11	0.0	7800
1580.	mhp7ooh5j>=mhx5d+ch2o+oh	2.00E+13	0.0	31000
1581.	mhp7ooh4j>=mpe4d+c2h4o+h2	2.00E+13	0.0	28700
1582.	mhp7ooh3j>=mpe3d+c2h4o+h2	2.00E+13	0.0	28700
1583.	mhp6ooh4j>=mpe4d+ch3cho+oh	2.00E+13	0.0	28700
1584.	mhp6ooh3j>=mb3d+prooch2-1	2.00E+13	0.0	28700
1585.	mhp6ooh2j>=mp2d+c2h4+oh+ch3cho	2.00E+13	0.0	28700
1586.	mhp6ooh1j>=c2h4+mpe5*o+oh	2.00E+13	0.0	28700
1587.	mhp5ooh3j>=mb3d+c2h5cho+oh	2.00E+13	0.0	28700
1588.	mhp5ooh2j>=mp2d+c4h8-1+h02	2.00E+13	0.0	28700
1589.	mhp4ooh7j>=mpe4d+c2h4+h02	2.00E+13	0.0	28700
1590.	mhp4ooh6j>=mb4*o+c3h6+oh	2.00E+13	0.0	28700
1591.	mhp4ooh2j>=mp2d+c4h8-1+h02	2.00E+13	0.0	28700
1592.	mhp3ooh4j>=mpe4d+c2h4o+h2	2.00E+13	0.0	28700
1593.	mhp3ooh3j>=mb3ooh4j+c3h6	2.00E+13	0.0	28700
1594.	mhp3ooh5j>=mp3*o+c4h8-1+oh	2.00E+13	0.0	28700
1595.	mhp2ooh6j>=mb2ooh4j+c3h6	2.00E+13	0.0	28700
1596.	mhp2ooh5j>=mp2d+c4h8-1+h02	2.00E+13	0.0	28700
1597.	mhp2ooh4j>=me2*o+c5h10-1+oh	2.00E+13	0.0	28700
1598.	mhp7ooh5j>=mhp6ooh6j	7.00E+08	0.0	19500
1599.	mhp7ooh4j>=mhp6ooh5j	6.73E+08	0.0	13000
1600.	mhp7ooh3j>=mhp6ooh4j	1.70E+08	0.0	1950
1601.	mhp6ooh4j>=mhp6ooh3j	2.04E+11	0.0	19500
1602.	mhp6ooh3j>=mhp6ooh2j	6.63E+10	0.0	27000
1603.	mhp6ooh2j>=mhp6ooh1j	7.00E+08	0.0	1950
1604.	mhp5ooh7j>=mhp6ooh6j	4.47E+11	0.0	21900
1605.	mhp5ooh6j>=mhp6ooh5j	2.04E+11	0.0	19500
1606.	mhp5ooh2j>=mhp6ooh1j	2.57E+10	0.0	11500
1607.	mhp4ooh7j>=mhp6ooh6j	5.13E+10	0.0	14800
1608.	mhp4ooh6j>=mhp6ooh5j	2.04E+11	0.0	19500
1609.	mhp4ooh2j>=mhp6ooh1j	3.31E+11	0.0	17400
1610.	mhp3ooh7j>=mhp6ooh6j	1.70E+08	0.0	1950
1611.	mhp3ooh6j>=mhp6ooh5j	3.63E+10	0.0	13000
1612.	mhp3ooh5j>=mhp6ooh4j	2.04E+11	0.0	19500
1613.	mhp3ooh4j>=mhp6ooh3j	1.70E+08	0.0	1950
1614.	mhp2ooh5j>=mhp6ooh1j	3.63E+10	0.0	13000
1615.	mhp2ooh6j>=mhp6ooh2j	2.04E+11	0.0	19500
1616.	mhp2oohm1j>=mhp6ooh1j	5.13E+10	0.0	14800
1617.	mhp2ooh2j>=mhp6ooh2j	2.57E+10	0.0	11500
1618.	mhp6ooh7j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1619.	mhp6ooh6j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1620.	mhp6ooh5j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1621.	mhp6ooh4j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005

1622.	mhp6ooh3j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1623.	mhp6ooh2j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1624.	mhp6ooh1j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1625.	mhp6ooh0j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1626.	mhp6ooh-1j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1627.	mhp6ooh-2j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1628.	mhp6ooh-3j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1629.	mhp6ooh-4j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1630.	mhp6ooh-5j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1631.	mhp6ooh-6j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1632.	mhp6ooh-7j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1633.	mhp6ooh-8j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1634.	mhp6ooh-9j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1635.	mhp6ooh-10j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1636.	mhp6ooh-11j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1637.	mhp6ooh-12j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1638.	mhp6ooh-13j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1639.	mhp6ooh-14j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1640.	mhp6ooh-15j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1641.	mhp6ooh-16j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1642.	mhp6ooh-17j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1643.	mhp6ooh-18j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1644.	mhp6ooh-19j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1645.	mhp6ooh-20j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1646.	mhp6ooh-21j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1647.	mhp6ooh-22j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1648.	mhp6ooh-23j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1649.	mhp6ooh-24j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1650.	mhp6ooh-25j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1651.	mhp6ooh-26j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1652.	mhp6ooh-27j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1653.	mhp6ooh-28j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1654.	mhp6ooh-29j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1655.	mhp6ooh-30j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1656.	mhp6ooh-31j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1657.	mhp6ooh-32j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1658.	mhp6ooh-33j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1659.	mhp6ooh-34j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1660.	mhp6ooh-35j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1661.	mhp6ooh-36j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1662.	mhp6ooh-37j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1663.	mhp6ooh-38j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1664.	mhp6ooh-39j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1665.	mhp6ooh-40j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1666.	mhp6ooh-41j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1667.	mhp6ooh-42j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1668.	mhp6ooh-43j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1669.	mhp6ooh-44j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1670.	mhp6ooh-45j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1671.	mhp6ooh-46j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1672.	mhp6ooh-47j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1673.	mhp6ooh-48j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1674.	mhp6ooh-49j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1675.	mhp6ooh-50j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1676.	mhp6ooh-51j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1677.	mhp6ooh-52j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1678.	mhp6ooh-53j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1679.	mhp6ooh-54j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1680.	mhp6ooh-55j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1681.	mhp6ooh-56j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1682.	mhp6ooh-57j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1683.	mhp6ooh-58j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1684.	mhp6ooh-59j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1685.	mhp6ooh-60j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1686.	mhp6ooh-61j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1687.	mhp6ooh-62j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1688.	mhp6ooh-63j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1689.	mhp6ooh-64j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1690.	mhp6ooh-65j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1691.	mhp6ooh-66j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1692.	mhp6ooh-67j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1693.	mhp6ooh-68j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1694.	mhp6ooh-69j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1695.	mhp6ooh-70j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1696.	mhp6ooh-71j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1697.	mhp6ooh-72j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1698.	mhp6ooh-73j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005
1699.	mhp6ooh-74j>=mpe5j*o+c2h4+h2	4.80E+08	1.5	2005

1700.	mhp7ooh4o0>=mhp4ooh7*o+oh	2.90E+06	1.0	20000
1701.	mhp7ooh3o0>=mhp3ooh7*o+oh	5.16E+05	1.0	29000
1702.	mhp6ooh7o0>=mhp7ooh6*o+oh	5.00E+07	1.0	17500
1703.	mhp6ooh6o0>=mhp6ooh5*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
1704.	mhp6ooh4o0>=mhp6ooh6*o+oh	6.05E+06	0.0	20000
1705.	mhp6ooh3o0>=mhp6ooh5*o+oh	1.50E+06	1.0	17000
1706.	mhp6ooh2o0>=mhp6ooh6*o+oh	2.60E+05	1.0	16000
1707.	mhp6ooh1o0>=mhp6ooh5*o+oh	8.60E+06	1.0	20000
1708.	mhp5ooh6o0>=mhp6ooh5*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
1709.	mhp5ooh5o0>=mhp6ooh4*o+oh	8.00E+07	1.0	20000
1710.	mhp5ooh3o0>=mhp6ooh5*o+oh	8.60E+06	1.0	20000
1711.	mhp5ooh2o0>=mhp6ooh5*o+oh	1.50E+06	1.0	17000
1712.	mhp4ooh7o0>=mhp6ooh4*o+oh	1.50E+06	1.0	17000
1713.	mhp4ooh6o0>=mhp6ooh4*o+oh	8.60E+06	1.0	20000
1714.	mhp4ooh5o0>=mhp6ooh4*o+oh	2.90E+07	0.0	27500
1715.	mhp4ooh3o0>=mhp6ooh4*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
1716.	mhp4ooh2o0>=mhp6ooh4*o+oh	8.60E+06	1.0	20000
1717.	mhp3ooh7o0>=mhp6ooh3*o+oh	2.60E+05	1.0	16000
1718.	mhp3ooh6o0>=mhp6ooh3*o+oh	1.50E+06	1.0	17000
1719.	mhp3ooh5o0>=mhp6ooh3*o+oh	3.60E+06	1.0	20000
1720.	mhp3ooh4o0>=mhp6ooh3*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
1721.	mhp3ooh2o0>=mhp6ooh3*o+oh	2.60E+05	1.0	16000
1722.	mhp2ooh6o0>=mhp6ooh2*o+oh	5.00E+05	1.0	14000
1723.	mhp2ooh5o0>=mhp6ooh2*o+oh	1.50E+06	1.0	15000
1724.	mhp2ooh3o0>=mhp6ooh2*o+oh	1.00E+06	1.0	15000
1725.	mhp2ooh1o0>=mhp6ooh2*o+oh	5.00E+07	1.0	25500
1726.	mhp2ooh0o0>=mhp6ooh2*o+oh	1.50E+06	1.0	21700
1727.	mhp1ooh2o0>=mhp6ooh2*o+oh	1.00E+08	1.0	28500
1728.	mhp6ooh7*o>=mhp6*o+hco+oh	1.00E+16	0.0	43000
1729.	mhp6ooh6*o>=mhp6*o+hco+oh	1.00E		

1854.	mhp3d2j=mped4d2d+c2h5	2.00E+13	0.0	15000
1855.	c6h10co+ch3o=mhp3d2j	5.00E+11	0.0	-1000
1856.	mhp6d4d+oh+h2o+nc4h5+mp2d	2.00E+13	0.0	0
1857.	mhp6d4d+h2o	2.00E+13	0.0	0
1858.	hco+mhx6j=mhp7*o	1.00E+13	0.0	0
1859.	mhp7*o+o2=mhp7j*o+h2o	2.00E+13	0.5	42200
1860.	mhp7*o+h=mhp7j*o+h2	4.00E+13	0.0	42000
1861.	mhp7*o+oh=mhp7j*o+h2o	2.63E+10	0.8	-340
1862.	mhp7*o+o=mhp7j*o+o2	5.00E+12	0.0	1790
1863.	mhp7*o+h2o=mhp7j*o+h2o2	2.80E+12	0.0	13600
1864.	mhp7j*o+mhx6j+c	1.83E+15	-0.7	12910
1865.	mhp7j*o=>ch2co+mpe5j	1.00E+13	0.0	28000
1866.	mhp7j*o+c2mhp7o6*o	9.00E+18	-2.5	0
1867.	mhp7o6*o+h2	2.29E+20	0.0	-1790
1868.	mhp7o6*o=mhp7o6*o+h	1.50E+16	0.0	42500
1869.	mhp7o6*o+c3o2=>mhp7o6*o+c3o+c2	1.40E+16	-1.6	1860
1870.	ch2o+mhx6j*o=mhp7o6*o	1.50E+11	0.0	11900
1871.	c2h4+mpe5j*o=mhp7j5*o	2.11E+11	0.0	7350
1872.	mhp7j5*o+c2mhp7o6*o	2.29E+18	-2.5	0
1873.	mhp7o6*o+h2o=mhp7o6*o+h2	-1790	0.0	-1790
1874.	mhp7o6*o=mhp7o6*o+h	1.50E+16	0.0	42500
1875.	mhp7o6*o+c3o2=>mhp7o6*o+c3o+c2	1.40E+16	-1.6	1860
1876.	ch2o+mhx6j5*o=mhp7o6*o	1.50E+11	0.0	11900
1877.	mhp7j4*o+c2h4+mpe5j4	2.00E+13	0.0	28700
1878.	mhp7j4*o+c2mhp7o6*o	9.00E+18	-2.5	0
1879.	mhp7o6*o+h2o=mhp7o6*o+h2	2.29E+11	0.0	-1790
1880.	mhp7o6*o=mhp7o6*o+h	1.50E+16	0.0	42500
1881.	mhp7o6*o+c3o2=>mhp7o6*o+c3o+c2	1.40E+16	-1.6	1860
1882.	ch2o+mhx6j4*o=mhp7o6*o	7.90E+15	0.0	11900
1883.	mo=m8j+h	5.00E+15	0.0	94990
1884.	mo=m7j+h	5.00E+15	0.0	94990
1885.	mo=m6j+h	5.00E+15	0.0	94990
1886.	mo=m5j+h	5.00E+15	0.0	94990
1887.	mo=m4j+h	5.00E+15	0.0	94990
1888.	mo=m3j+h	5.00E+15	0.0	94990
1889.	mo2j+h=mo	1.00E+14	0.0	0
1890.	mo=momj+h	7.90E+15	0.0	97970
1891.	mo=mhp7j+ch2	7.90E+22	-1.8	88630
1892.	mo=mhx6j+c2h5	1.58E+17	0.0	87040
1893.	mo=mpe5j+nc3h7	1.58E+17	0.0	87040
1894.	mo=mb4j+pc4h9	1.58E+17	0.0	87040
1895.	mo=mp3j+c5h11-1	1.58E+17	0.0	87040
1896.	mo=me2j+c6h13-1	1.58E+17	0.0	87040
1897.	mo=c3o+c2mhp7o6*o	1.13E+16	0.0	81700
1898.	c7h15co+ch3o=mo	1.50E+13	0.0	0
1899.	mo=aoaj+ch3	3.16E+16	0.0	83070
1900.	mo=>c7h14co+ch3oh	3.80E+11	0.0	57500
1901.	mo+o2=m8j+h2o	2.00E+13	0.0	50870
1902.	mo+o2=m7j+h2o	4.00E+13	0.0	47690
1903.	mo+o2=m6j+h2o	4.00E+13	0.0	47690
1904.	mo+o2=m5j+h2o	4.00E+13	0.0	47690
1905.	mo+o2=m4j+h2o	4.00E+13	0.0	47690
1906.	mo+o2=m3j+h2o	4.00E+13	0.0	47690
1907.	mo+o2=m2j+h2o	4.00E+13	0.0	45200
1908.	mo+o2=momj+h2o	1.00E+11	0.0	39360
1909.	co2+c7h15-1=aoaj	9.40E+04	2.8	6280
1910.	mo+h=m8j+h2	1.30E+06	2.4	4471
1911.	mo+h=m7j+h2	1.30E+06	2.4	4471
1912.	mo+h=m6j+h2	1.30E+06	2.4	4471
1913.	mo+h=m5j+h2	1.30E+06	2.4	4471
1914.	mo+h=m4j+h2	1.30E+06	2.4	4471
1915.	mo+h=m3j+h2	1.30E+06	2.4	4471
1916.	mo+h=m2j+h2	5.44E+04	2.5	-190
1917.	mo+h=momj+h2	1.40E+13	0.0	6095
1918.	mo+o=m8j+oh	9.65E+04	2.7	3716
1919.	mo+o=m7j+oh	4.77E+04	2.7	2106
1920.	mo+o=m6j+oh	4.77E+04	2.7	2106
1921.	mo+o=m5j+oh	4.77E+04	2.7	2106
1922.	mo+o=m4j+oh	4.77E+04	2.7	2106
1923.	mo+o=m3j+oh	4.77E+04	2.7	2106
1924.	mo+o=m2j+oh	8.80E+10	0.7	3250
1925.	mo+o=momj+oh	9.65E+04	2.7	3716
1926.	mo+oh=m8j+h2o	5.25E+09	1.0	1590
1927.	mo+oh=m7j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
1928.	mo+oh=m6j+h2o	2.88E+07	1.6	-35
1929.	mo+oh=m5j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
1930.	mo+oh=m4j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
1931.	mo+oh=m3j+h2o	4.68E+07	1.6	-35

1932.	mo+oh=m2j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
1933.	mo+oh=momj+h2o	7.10E+06	1.8	-596
1934.	mo+h2o=m8j+h2o2	8.40E+12	0.0	20440
1935.	mo+h2o=m7j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
1936.	mo+h2o=m6j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
1937.	mo+h2o=m5j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
1938.	mo+h2o=m4j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
1939.	mo+h2o=m3j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
1940.	mo+h2o=m2j+h2o2	4.50E+13	2.6	12400
1941.	mo+h2o=momj+h2o2	9.64E+10	0.0	12580
1942.	mo+hco=m8j+ch2o	1.02E+05	2.5	18500
1943.	mo+hco=m7j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
1944.	mo+hco=m6j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
1945.	mo+hco=m5j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
1946.	mo+hco=m4j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
1947.	mo+hco=m3j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
1948.	mo+hco=m2j+ch2o	1.14E+09	1.3	15500
1949.	mo+hco=momj+ch2o	1.02E+05	2.5	18500
1950.	mo+ch3=m8j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
1951.	mo+ch3=m7j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
1952.	mo+ch3=m6j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
1953.	mo+ch3=m5j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
1954.	mo+ch3=m4j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
1955.	mo+ch3=m3j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
1956.	mo+ch3=m2j+ch4	1.00E+11	0.0	7300
1957.	mo+ch3=momj+ch4	4.52E-01	3.6	7154
1958.	mo+ch3o=m8j+ch3oh	1.58E+11	0.0	7000
1959.	mo+ch3o=m7j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
1960.	mo+ch3o=m6j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
1961.	mo+ch3o=m5j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
1962.	mo+ch3o=m4j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
1963.	mo+ch3o=m3j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
1964.	mo+ch3o=m2j+ch3oh	1.78E+12	0.0	1200
1965.	mo+ch3o=momj+ch3oh	1.58E+11	0.0	7000
1966.	mo+ch2oh=m8j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
1967.	mo+ch2oh=m7j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
1968.	mo+ch2oh=m6j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
1969.	mo+ch2oh=m5j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
1970.	mo+ch2oh=m4j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
1971.	mo+ch2oh=m3j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
1972.	mo+ch2oh=m2j+ch3oh	3.60E+01	3.0	10000
1973.	mo+ch2oh=momj+ch3oh	1.58E+11	0.0	7000
1974.	mo+ch3o2=m8j+ch3o2h	8.40E+12	0.0	20440
1975.	mo+ch3o2=m7j+ch3o2h	5.60E+12	0.0	17690
1976.	mo+ch3o2=m6j+ch3o2h	5.60E+12	0.0	17690
1977.	mo+ch3o2=m5j+ch3o2h	5.60E+12	0.0	17690
1978.	mo+ch3o2=m4j+ch3o2h	5.60E+12	0.0	17690
1979.	mo+ch3o2=m3j+ch3o2h	5.60E+12	0.0	17690
1980.	mo+ch3o2=m2j+ch3o2h	4.50E+13	2.6	12400
1981.	mo+c2h3=m8j+c2h4	5.01E+11	0.0	18000
1982.	mo+c2h3=m7j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
1983.	mo+c2h3=m6j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
1984.	mo+c2h3=m5j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
1985.	mo+c2h3=m4j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
1986.	mo+c2h3=m3j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
1987.	mo+c2h3=m2j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
1988.	mo+c2h3=momj+c2h4	4.00E+11	0.0	14300
1989.	mo+c2h3=m8j+c2h6	5.01E+11	0.0	18000
1990.	mo+c2h3=m7j+c2h6	5.01E+10	0.0	13400
1991.	mo+c2h3=m6j+c2h6	5.00E+10	0.0	10400
1992.	mo+c2h3=m5j+c2h6	5.00E+10	0.0	10400
1993.	mo+c2h3=m4j+c2h6	5.00E+10	0.0	10400
1994.	mo+c2h3=m3j+c2h6	5.00E+10	0.0	10400
1995.	mo+c2h3=m2j+c2h6	2.20E+00	3.5	4140
1996.	mo+c2h3=momj+c2h6	5.01E+10	0.0	13400
1997.	mo+c3h5=a+m8j+c3h6	1.20E+02	3.3	1840
1998.	mo+c3h5=a+m7j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
1999.	mo+c3h5=a+m6j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
2000.	mo+c3h5=a+m5j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
2001.	mo+c3h5=a+m4j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
2002.	mo+c3h5=a+m3j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
2003.	mo+c3h5=a+m2j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
2004.	mo+c3h5=a+momj+c3h6	1.20E+02	3.3	1840
2005.	mo+mo2j=mo	8.00E+01	3.3	18170
2006.	mo+mo2j=mo6j+mo	8.00E+01	3.3	18170
2007.	mo+mo2j=mo7j+mo	8.00E+01	3.3	18170
2008.	mo+mo2j=mo8j+mo	8.00E+01	3.3	18170
2009.	mo+mo2j=mo9j+mo	8.00E+01	3.3	18170

2010.	mo+mo2j=mo4j+mo	8.00E+01	3.3	18170
2011.	mo+mo2j=mo3j+mo	8.00E+01	3.3	18170
2012.	mo+mo2j=mo2j+mo	1.20E+02	3.3	1840
2013.	mo+m8o8o=m8j+m8o8ooh	2.80E+12	0.0	20440
2014.	mo+m8o8o=m7j+m8o8ooh	1.87E+12	0.0	17690
2015.	mo+m8o8o=m6j+m8o8ooh	1.87E+12	0.0	17690
2016.	mo+m8o8o=m5j+m8o8ooh	1.87E+12	0.0	17690
2017.	mo+m8o8o=m4j+m8o8ooh	1.87E+12	0.0	17690
2018.	mo+m8o8o=m3j+m8o8ooh	1.87E+12	0.0	17690
2019.	mo+m8o8o=m2j+m8o8ooh	1.87E+12	0.0	14550
2020.	mo+m8o8o=momj+m8o8ooh	2.80E+12	0.0	20440
2021.	mo+m7o7o=m8j+m7o7ooh	2.80E+12	0.0	20440
2022.	mo+m7o7o=m7j+m7o7ooh	1.87E+12	0.0	17690
2023.	mo+m7o7o=m6j+m7o7ooh	1.87E+12	0.0	17690
2024.	mo+m7o7o=m5j+m7o7ooh	1.87E+12	0.0	17690
2025.	mo+m7o7o=m4j+m7o7ooh	1.87E+12	0.0	17690
2026.	mo+m7o7o=m3j+m7o7ooh	1.87E+12	0.0	17690
2027.	mo+m7o7o=m2j+m7o7ooh	1.00E+12	0.0	14550
2028.	mo+m7o7o=momj+m7o7ooh	2.80E+12	0.0	20440
2029.	mo+m6o6o=m8j+m6o6ooh	2.80E+12	0.0	20440
2030.	mo+m6o6o=m7j+m6o6ooh	1.87E+12	0.0	17690
2031.	mo+m6o6o=m6j+m6o6ooh	1.87E+12	0.0	17690
2032.	mo+m6o6o=m5j+m6o6ooh	1.87E+12	0.0	17690
2033.	mo+m6o6o=m4j+m6o6ooh	1.87E+12	0.0	17690
2034.	mo+m6o6o=m3j+m6o6ooh	1.87E+12	0.0	17690
2035.	mo+m6o6o=m2j+m6o6ooh	1.00E+12	0.0	14550
2036.	mo+m6o6o=momj+m6o6ooh	2.80E+12	0.0	20440
2037.	mo+m5o5o=m8j+m5o5ooh	2.80E+12	0.0	20440
2038.	mo+m5o5o=m7j+m5o5ooh	1.87E+12	0.0	17690
2039.	mo+m5o5o=m6j+m5o5ooh	1.87E+12	0.0	17690
2040.	mo+m5o5o=m5j+m5o5ooh	1.87E+12	0.0	17690
2041.	mo+m5o5o=m4j+m5o5ooh	1.87E+12	0.0	17690
2042.	mo+m5o5o=m3j+m5o5ooh	1.87E+12	0.0	17690
2043.	mo+m5o5o=m2j+m5o5ooh	1.00E+12	0.0	14550
2044.	mo+m5o5o=momj+m5o5ooh	2.80E+12	0.0	20440
2045.	mo+m4o4o=m8j+m4o4ooh	2.80E+12	0.0	20440
2046.	mo+m4o4o=m7j+m4o4ooh	1.87E+12	0.0	17690
2047.	mo+m4o4o=m6j+m4o4ooh	1.87E+12	0.0	17690
2048.	mo+m4o4o=m5j+m4o4ooh	1.87E+12	0.0	17690
2049.	mo+m4o4o=m4j+m4o4ooh	1.87E+12	0.0	17690
2050.	mo+m4o4o=m3j+m4o4ooh	1.87E+12	0.0	17690
2051.	mo+m4o4o=m2j+m4o4ooh	1.00E+12	0.0	14550
2052.	mo+m4o4o=momj+m4o4ooh	2.80E+12	0.0	20440
2053.	mo+m3o3o=m8j			

2166.	mo2j+o2=mo2d+h02	1.58E+12	0.0	15200	2244.	mo3oo+mo2j=mo3o+mo2o	7.00E+12	0.0	-1000
2167.	mo8j+o2=mo8oo	9.00E+18	-2.5	0	2245.	mo3oo+mo2j=mo3o+mo2o	7.00E+12	0.0	-1000
2168.	mo7j+o2=mo7oo	1.70E+19	-2.5	0	2246.	mo2oo+mo2j=mo2o+mo2o	7.00E+12	0.0	-1000
2169.	mo6j+o2=mo6oo	1.80E+19	-2.5	0	2247.	mo2oo+mo2j=mo2o+mo2o	7.00E+12	0.0	-1000
2170.	mo5j+o2=mo5oo	1.80E+19	-2.5	0	2248.	mo2oo+mo2j=mo2o+mo2o	7.00E+12	0.0	-1000
2171.	mo4j+o2=mo4oo	1.80E+19	-2.5	0	2249.	ho2+mo8j+o=oh+mo7o	7.00E+12	0.0	-1000
2172.	mo3j+o2=mo3oo	1.05E+19	-2.5	0	2250.	ho2+mo6j+o=oh+mo6o	7.00E+12	0.0	-1000
2173.	mo2j+o2=mo2oo	1.20E+19	0.0	-2300	2251.	ho2+mo5j+o=oh+mo5o	7.00E+12	0.0	-1000
2174.	momj+o2=momoo	1.70E+11	0.0	-1700	2252.	ho2+mo4j+o=oh+mo4o	7.00E+12	0.0	-1000
2175.	mo8oo+h7j+o2=mo8oo+h7oo	1.80E+19	-2.5	0	2253.	ho2+mo3j+o=oh+mo3o	7.00E+12	0.0	-1000
2176.	mo8oo+h6j+o2=mo8oo+h6oo	1.80E+19	-2.5	0	2254.	ho2+mo2j+o=oh+mo2o	7.00E+12	0.0	-1000
2177.	mo8oo+h5j+o2=mo8oo+h5oo	1.80E+19	-2.5	0	2255.	ho2+momj+o=oh+momoo	7.00E+12	0.0	-1000
2178.	mo8oo+h4j+o2=mo8oo+h4oo	1.80E+19	-2.5	0	2256.	mo8oo+ch3=mo8o+ch3oo	7.00E+12	0.0	-1000
2179.	mo7oo+h6j+o2=mo7oo+h6oo	1.05E+19	-2.5	0	2257.	mo7oo+ch3=mo7o+ch3oo	7.00E+12	0.0	-1000
2180.	mo7oo+h5j+o2=mo7oo+h5oo	1.80E+19	-2.5	0	2258.	mo6oo+ch3=mo6o+ch3oo	7.00E+12	0.0	-1000
2181.	mo7oo+h4j+o2=mo7oo+h4oo	1.80E+19	-2.5	0	2259.	mo5oo+ch3=mo5o+ch3oo	7.00E+12	0.0	-1000
2182.	mo7oo+h3j+o2=mo7oo+h3oo	1.80E+19	-2.5	0	2260.	mo4oo+ch3=mo4o+ch3oo	7.00E+12	0.0	-1000
2183.	mo6oo+h8j+o2=mo6oo+h8oo	1.05E+19	-2.5	0	2261.	mo3oo+ch3=mo3o+ch3oo	7.00E+12	0.0	-1000
2184.	mo6oo+h7j+o2=mo6oo+h7oo	1.05E+19	-2.5	0	2262.	mo2oo+ch3=mo2o+ch3oo	7.00E+12	0.0	-1000
2185.	mo6oo+h6j+o2=mo6oo+h6oo	1.05E+19	-2.5	0	2263.	momoo+ch3=momoo+ch3oo	7.00E+12	0.0	-1000
2186.	mo6oo+h5j+o2=mo6oo+h5oo	1.80E+19	-2.5	0	2264.	ch3oo+mo8j+o=ch3o+mo8o	7.00E+12	0.0	-1000
2187.	mo6oo+h4j+o2=mo6oo+h4oo	1.05E+19	-2.5	0	2265.	ch3oo+mo7j+o=ch3o+mo7o	7.00E+12	0.0	-1000
2188.	mo6oo+h3j+o2=mo6oo+h3oo	1.20E+10	0.0	-2300	2266.	ch3oo+mo6j+o=ch3o+mo6o	7.00E+12	0.0	-1000
2189.	mo6oo+h2j+o2=mo6oo+h2oo	9.00E+18	-2.5	0	2267.	ch3oo+mo5j+o=ch3o+mo5o	7.00E+12	0.0	-1000
2190.	mo5oo+h8j+o2=mo5oo+h8oo	1.70E+19	-2.5	0	2268.	ch3oo+mo4j+o=ch3o+mo4o	7.00E+12	0.0	-1000
2191.	mo5oo+h7j+o2=mo5oo+h7oo	1.05E+19	-2.5	0	2269.	ch3oo+mo3j+o=ch3o+mo3o	7.00E+12	0.0	-1000
2192.	mo5oo+h6j+o2=mo5oo+h6oo	1.05E+19	-2.5	0	2270.	ch3oo+mo2j+o=ch3o+mo2o	7.00E+12	0.0	-1000
2193.	mo5oo+h5j+o2=mo5oo+h5oo	1.05E+19	-2.5	0	2271.	ch3oo+momj+o=ch3o+momoo	7.00E+12	0.0	-1000
2194.	mo5oo+h4j+o2=mo5oo+h4oo	1.20E+10	0.0	-2300	2272.	mo8oo+ho2=mo8o+ho2oo	2.29E+11	0.0	-1790
2195.	mo5oo+h3j+o2=mo5oo+h3oo	9.00E+18	-2.5	0	2273.	mo7oo+ho2=mo7o+ho2oo	2.29E+11	0.0	-1790
2196.	mo4oo+h8j+o2=mo4oo+h8oo	1.05E+19	-2.5	0	2274.	mo6oo+ho2=mo6o+ho2oo	2.29E+11	0.0	-1790
2197.	mo4oo+h7j+o2=mo4oo+h7oo	1.05E+19	-2.5	0	2275.	mo5oo+ho2=mo5o+ho2oo	2.29E+11	0.0	-1790
2198.	mo4oo+h6j+o2=mo4oo+h6oo	1.80E+19	-2.5	0	2276.	mo4oo+ho2=mo4o+ho2oo	2.29E+11	0.0	-1790
2199.	mo4oo+h5j+o2=mo4oo+h5oo	3.00E+18	-2.5	0	2277.	mo3oo+ho2=mo3o+ho2oo	2.29E+11	0.0	-1790
2200.	mo4oo+h4j+o2=mo4oo+h4oo	1.20E+10	0.0	-2300	2278.	mo2oo+ho2=mo2o+ho2oo	2.29E+11	0.0	-1790
2201.	mo4oo+h3j+o2=mo4oo+h3oo	1.70E+19	-2.5	0	2279.	momoo+ho2=momoo+ho2oo	2.29E+11	0.0	-1790
2202.	mo3oo+h8j+o2=mo3oo+h8oo	1.80E+19	-2.5	0	2280.	mo8oo+h2o2=>mo8ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2203.	mo3oo+h7j+o2=mo3oo+h7oo	1.80E+19	-2.5	0	2281.	mo8oo+h2o2=>mo8oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2204.	mo3oo+h6j+o2=mo3oo+h6oo	1.80E+19	-2.5	0	2282.	mo7oo+h2o2=>mo7oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2205.	mo3oo+h5j+o2=mo3oo+h5oo	1.20E+10	0.0	-2300	2283.	mo7oo+h2o2=>mo7oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2206.	mo3oo+h4j+o2=mo3oo+h4oo	1.80E+19	-2.5	0	2284.	mo6oo+h2o2=>mo6oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2207.	mo2oo+h8j+o2=mo2oo+h8oo	1.80E+19	-2.5	0	2285.	mo6oo+h2o2=>mo6oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2208.	mo2oo+h7j+o2=mo2oo+h7oo	1.80E+19	-2.5	0	2286.	mo5oo+h2o2=>mo5oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2209.	mo2oo+h6j+o2=mo2oo+h6oo	1.80E+19	-2.5	0	2287.	mo5oo+h2o2=>mo5oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2210.	mo2oo+h5j+o2=mo2oo+h5oo	3.50E+11	0.0	-1700	2288.	mo4oo+h2o2=>mo4oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2211.	mo2oo+h4j+o2=mo2oo+h4oo	1.20E+10	0.0	-2300	2289.	mo4oo+h2o2=>mo4oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2212.	mo2oo+h3j+o2=mo2oo+h3oo	7.00E+12	0.0	-1000	2290.	mo4oo+h2o2=>mo4oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2213.	mo8oo+mo8j+o=mo8o+mo8oo	7.00E+12	0.0	-1000	2291.	mo3oo+h2o2=>mo3oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2214.	mo8oo+mo7j+o=mo8o+mo7oo	7.00E+12	0.0	-1000	2292.	mo3oo+h2o2=>mo3oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2215.	mo8oo+mo6j+o=mo8o+mo6oo	7.00E+12	0.0	-1000	2293.	mo2oo+h2o2=>mo2oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2216.	mo8oo+mo5j+o=mo8o+mo5oo	7.00E+12	0.0	-1000	2294.	mo2oo+h2o2=>mo2oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2217.	mo8oo+mo4j+o=mo8o+mo4oo	7.00E+12	0.0	-1000	2295.	mo2oo+h2o2=>mo2oo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2218.	mo8oo+mo3j+o=mo8o+mo3oo	7.00E+12	0.0	-1000	2296.	momoo+h2o2=>momoo+h2o	2.40E+12	0.0	10000
2219.	mo8oo+mo2j+o=mo8o+mo2oo	7.00E+12	0.0	-1000	2297.	mo8oo+mo8oo=>mo8o+mo8oo	1.40E+16	-1.6	1860
2220.	mo8oo+mo1j+o=mo8o+mo1oo	7.00E+12	0.0	-1000	2298.	mo8oo+mo7oo=>mo8o+mo7oo	1.40E+16	-1.6	1860
2221.	mo7oo+mo7j+o=mo7o+mo7oo	7.00E+12	0.0	-1000	2299.	mo8oo+mo6oo=>mo8o+mo6oo	1.40E+16	-1.6	1860
2222.	mo7oo+mo6j+o=mo7o+mo6oo	7.00E+12	0.0	-1000	2300.	mo8oo+mo5oo=>mo8o+mo5oo	1.40E+16	-1.6	1860
2223.	mo7oo+mo5j+o=mo7o+mo5oo	7.00E+12	0.0	-1000	2301.	mo8oo+mo4oo=>mo8o+mo4oo	1.40E+16	-1.6	1860
2224.	mo7oo+mo4j+o=mo7o+mo4oo	7.00E+12	0.0	-1000	2302.	mo8oo+mo3oo=>mo8o+mo3oo	1.40E+16	-1.6	1860
2225.	mo7oo+mo3j+o=mo7o+mo3oo	7.00E+12	0.0	-1000	2303.	mo8oo+mo2oo=>mo8o+mo2oo	1.40E+16	-1.6	1860
2226.	mo7oo+mo2j+o=mo7o+mo2oo	7.00E+12	0.0	-1000	2304.	mo8oo+momoo=>mo8o+momoo	1.40E+16	-1.6	1860
2227.	mo7oo+momj+o=mo7o+momoo	7.00E+12	0.0	-1000	2305.	mo7oo+mo7oo=>mo7o+mo7oo	1.40E+16	-1.6	1860
2228.	mo6oo+mo6j+o=mo6o+mo6oo	7.00E+12	0.0	-1000	2306.	mo7oo+mo6oo=>mo7o+mo6oo	1.40E+16	-1.6	1860
2229.	mo6oo+mo5j+o=mo6o+mo5oo	7.00E+12	0.0	-1000	2307.	mo7oo+mo5oo=>mo7o+mo5oo	1.40E+16	-1.6	1860
2230.	mo6oo+mo4j+o=mo6o+mo4oo	7.00E+12	0.0	-1000	2308.	mo7oo+mo4oo=>mo7o+mo4oo	1.40E+16	-1.6	1860
2231.	mo6oo+mo3j+o=mo6o+mo3oo	7.00E+12	0.0	-1000	2309.	mo7oo+mo3oo=>mo7o+mo3oo	1.40E+16	-1.6	1860
2232.	mo6oo+mo2j+o=mo6o+mo2oo	7.00E+12	0.0	-1000	2310.	mo7oo+mo2oo=>mo7o+mo2oo	1.40E+16	-1.6	1860
2233.	mo6oo+momj+o=mo6o+momoo	7.00E+12	0.0	-1000	2311.	mo7oo+momoo=>mo7o+momoo	1.40E+16	-1.6	1860
2234.	mo5oo+mo5j+o=mo5o+mo5oo	7.00E+12	0.0	-1000	2312.	mo6oo+mo6oo=>mo6o+mo6oo	1.40E+16	-1.6	1860
2235.	mo5oo+mo4j+o=mo5o+mo4oo	7.00E+12	0.0	-1000	2313.	mo6oo+mo5oo=>mo6o+mo5oo	1.40E+16	-1.6	1860
2236.	mo5oo+mo3j+o=mo5o+mo3oo	7.00E+12	0.0	-1000	2314.	mo6oo+mo4oo=>mo6o+mo4oo	1.40E+16	-1.6	1860
2237.	mo5oo+mo2j+o=mo5o+mo2oo	7.00E+12	0.0	-1000	2315.	mo6oo+mo3oo=>mo6o+mo3oo	1.40E+16	-1.6	1860
2238.	mo5oo+momj+o=mo5o+momoo	7.00E+12	0.0	-1000	2316.	mo6oo+mo2oo=>mo6o+mo2oo	1.40E+16	-1.6	1860
2239.	mo4oo+mo4j+o=mo4o+mo4oo	7.00E+12	0.0	-1000	2317.	mo6oo+mo1oo=>mo6o+mo1oo	1.40E+16	-1.6	1860
2240.	mo4oo+mo3j+o=mo4o+mo3oo	7.00E+12	0.0	-1000	2318.	mo5oo+mo4oo=>mo5o+mo4oo	1.40E+16	-1.6	1860
2241.	mo4oo+mo2j+o=mo4o+mo2oo	7.00E+12	0.0	-1000	2319.	mo5oo+mo3oo=>mo5o+mo3oo	1.40E+16	-1.6	1860
2242.	mo4oo+momj+o=mo4o+momoo	7.00E+12	0.0	-1000	2320.	mo5oo+mo2oo=>mo5o+mo2oo	1.40E+16	-1.6	1860
2243.	mo3oo+mo3j+o=mo3o+mo3oo	7.00E+12	0.0	-1000	2321.	mo5oo+mo1oo=>mo5o+mo1oo	1.40E+16	-1.6	1860

2322.	mo5oo+momoo=>mo5o+momoo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2400.	mocy7o4+h=>mpe4d+ch3coch2+h2	2.40E+08	1.5	2005
2323.	mo4oo+mo4oo=>mo4o+mo4oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2401.	mocy7o3+h=>mpe5j3*o+c3h6+h2	2.40E+08	1.5	2005
2324.	mo4oo+mo3oo=>mo4o+mo3oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2402.	mocy7o3+h=>mb3d+acetoch2+h2	2.40E+08	1.5	2005
2325.	mo4oo+mo2oo=>mo4o+mo2oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2403.	mocy6o4+h=>mb4j*o+c4h8-1+h2	2.40E+08	1.5	2005
2326.	mo4oo+mo1oo=>mo4o+mo1oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2404.	mocy6o4+h=>mb4j*o+c4h8-1+h2	2.40E+08	1.5	2005
2327.	mo3oo+mo3oo=>mo3o+mo3oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2405.	mocy6o3+h=>mb4j3*o+c4h8-1+h2	2.40E+08	1.5	2005
2328.	mo3oo+mo2oo=>mo3o+mo2oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2406.	mocy6o3+h=>mb3d+c2h5coch2+h2	2.40E+08	1.5	2005
2329.	mo3oo+mo1oo=>mo3o+mo1oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2407.	mocy6o2+h=>mp2d+etcoetp+h2	9.60E+08	1.5	2005
2330.	mo2oo+mo2oo=>mo2o+mo2oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2408.	mocy5o3+h=>mp3j*o+c5h10-1+h2	2.40E+08	1.5	2005
2331.	mo2oo+mo1oo=>mo2o+mo1oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2409.	mocy5o3+h=>mp3j*o+c5h10-1+h2	2.40E+08	1.5	2005
2332.	momoo+momoo=>momoo+momoo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2410.	mocy5o2+h=>mp2d+nc3h7coch2+h2	9.60E+08	1.5	2005
2333.	mo8oo+ch3oo=>mo8o+ch3oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2411.	mocy4o2+h=>mp2d+nc4h9co+h2	9.60E+08	1.5	2005
2334.	mo7oo+ch3oo=>mo7o+ch3oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2412.	mocy2om+h=>c7h14co+och2+h2	4.80E+08	1.5	2785
2335.	mo6oo+ch3oo=>mo6o+ch3oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2413.	mocy8o6+ho2=>mhx6j5*o+c2h4+h2o	1.20E+06	2.0	-1192
2336.	mo5oo+ch3oo=>mo5o+ch3oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2414.	mocy8o5+ho2=>mhx6j5*o+c2h4+h2o	1.20E+06	2.0	-1192
2337.	mo4oo+ch3oo=>mo4o+ch3oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2415.	mocy8o5+ho2=>mhx6j5*o+c2h4+h2o	1.20E+06	2.0	-1192
2338.	mo3oo+ch3oo=>mo3o+ch3oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2416.	mocy8o5+ho2=>mhx6j5*o+c2h4+h2o	1.20E+06	2.0	-1192
2339.	mo2oo+ch3oo=>mo2o+ch3oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2417.	mocy8o4+ho2=>mhx6j5*o+c2h4+h2o	1.20E+06	2.0	-1192
2340.	momoo+ch3oo=>momoo+ch3oo+o2	1.40E+16	-1.6	1860	2418.	mocy8o4+ho2=>mhx6j5*o+c2h4+h2o	1.20E+06	2.0	-1192
2341.	mo8oo+h8o=oh	1.50E+16	0.0	42500	2419.	mocy7o5+ho2=>mhx6j5*o+c3h6+h2o	1.20E+06	2.0	-1192
2342.	mo7oo+h8o=oh	9.45E+15	0.0	41600	2420.	mocy7o5+ho2=>mhx6j5*o+c3h6+h2o	1.20E+06	2.0	-1192
2343.	mo6oo+h8o=oh								

2478.	mocy20m+ch3o2=>c7h14co+ocho+ch3o2h	2.19E+11	0.0	5000
2479.	mocy806+ch3o2=>mnhx6j*o+c2h4+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2480.	mocy806+ch3o2=>mnhp6d+hcoc+ch3o2h	4.00E+12	0.0	17700
2481.	mocy805+ch3o2=>mnhx5d+c2h4+ch3o2h	4.00E+12	0.0	17700
2482.	mocy805+ch3o2=>mnhx5d+ch2o+c3h3o2h	4.00E+12	0.0	17700
2483.	mocy804+ch3o2=>mnhx6j4*o+c2h4+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2484.	mocy804+ch3o2=>mpe4d+c2h4cho+ch3o2h	4.00E+12	0.0	17700
2485.	mocy705+ch3o2=>mpe5j*o+c3h6+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2486.	mocy705+ch3o2=>mpe5j4*o+c3h6+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2487.	mocy704+ch3o2=>mpe5j4*o+c3h6+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2488.	mocy704+ch3o2=>mpe4d+ch3coch2+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2489.	mocy703+ch3o2=>mpe5j3*o+c3h6+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2490.	mocy703+ch3o2=>mb3d+acetoch2+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2491.	mocy604+ch3o2=>mpe4d+c2h5co+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2492.	mocy604+ch3o2=>mpe4d+c2h5co+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2493.	mocy603+ch3o2=>mb4j3*o+c4h8-1+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2494.	mocy603+ch3o2=>mb3d+c2h5coch2+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2495.	mocy602+ch3o2=>mp2d+etcoetp+ch3o2h	8.00E+12	0.0	17700
2496.	mocy503+ch3o2=>mb2j*o+c5h10-1+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2497.	mocy503+ch3o2=>mb2d+nc3h7coch2+ch3o2h	2.00E+12	0.0	17700
2498.	mocy502+ch3o2=>mp2d+nc3h7coch2+ch3o2h	8.00E+12	0.0	17700
2499.	mocy402+ch3o2=>mp2d+nc4h9co+ch3o2h	8.00E+12	0.0	17700
2500.	mocy20m+ch3o2=>c7h14co+ocho+ch3o2h	4.00E+12	0.0	17700
2501.	mo7d4+ho2=>mo6ooh7j	1.50E+11	0.0	7800
2502.	mo7d4+ho2=>mo7ooh8j	1.50E+11	0.0	7800
2503.	mo6d4+ho2=>mo7ooh6j	1.50E+11	0.0	7800
2504.	mo6d4+ho2=>mo6ooh7j	1.50E+11	0.0	7800
2505.	mo5d4+ho2=>mo6ooh5j	1.50E+11	0.0	7800
2506.	mo5d4+ho2=>mo5ooh6j	1.50E+11	0.0	7800
2507.	mo4d4+ho2=>mo5ooh4j	1.50E+11	0.0	7800
2508.	mo4d4+ho2=>mo4ooh5j	1.50E+11	0.0	7800
2509.	mo3d4+ho2=>mo4ooh3j	1.50E+11	0.0	7800
2510.	mo3d4+ho2=>mo3ooh4j	1.50E+11	0.0	7800
2511.	mo2d4+ho2=>mo3ooh2j	1.50E+11	0.0	7800
2512.	mo2d4+ho2=>mo2ooh3j	1.50E+11	0.0	7800
2513.	mo8ooh6j=>mnhp6d+ch2o+oh	2.00E+13	0.0	31000
2514.	mo8ooh5j=>mnhx5d+c2h4o2h	2.00E+13	0.0	28700
2515.	mo8ooh4j=>mpe4d+prcooh1-3	2.00E+13	0.0	28700
2516.	mo7ooh5j=>mnhx6j*o+c2h4+ch3cho+oh	2.00E+13	0.0	28700
2517.	mo7ooh4j=>mpe4d+prcooh2-1	2.00E+13	0.0	28700
2518.	mo7ooh3j=>mb3d+c2h4+ch3cho+oh	2.00E+13	0.0	28700
2519.	mo6ooh8j=>mnhx6*o+c2h4+oh	2.00E+13	0.0	28700
2520.	mo6ooh4j=>mpe4d+c2h5cho+oh	2.00E+13	0.0	28700
2521.	mo6ooh3j=>mb3d+c4h8-1+ho2	2.00E+13	0.0	28700
2522.	mo6ooh2j=>mp2d+c2h4+c2h5cho+oh	2.00E+13	0.0	28700
2523.	mo5ooh8j=>mnhx5ooh6j+c2h4	2.00E+13	0.0	28700
2524.	mo5ooh7j=>mpe5*o+c3h6+oh	2.00E+13	0.0	28700
2525.	mo5ooh3j=>mb3d+nc3h7cho+oh	2.00E+13	0.0	28700
2526.	mo4ooh7j=>mnhx6j3*o+c2h5co+oh	2.00E+13	0.0	28700
2527.	mo4ooh8j=>mnhx4ooh6j+c2h4	2.00E+13	0.0	28700
2528.	mo4ooh7j=>mpe4d+c3h6+ho2	2.00E+13	0.0	28700
2529.	mo4ooh6j=>mb4*o+c4h8-1+oh	2.00E+13	0.0	28700
2530.	mo4ooh2j=>mp2d+nc4h9cho+oh	2.00E+13	0.0	28700
2531.	mo3ooh7j=>mp3*o+oh+c2h4+c3h6	2.00E+13	0.0	28700
2532.	mo3ooh6j=>mb3d+c2h4+ch3cho+oh	2.00E+13	0.0	28700
2533.	mo3ooh5j=>mp3*o+c5h10-1+oh	2.00E+13	0.0	28700
2534.	mo2ooh6j=>mb2ooh4j+c4h8-1	2.00E+13	0.0	28700
2535.	mo2ooh5j=>mp2d+c5h10-1+ho2	2.00E+13	0.0	28700
2536.	mo2ooh4j=>mpe2*o+c6h12-1+oh	2.00E+13	0.0	28700
2537.	mo2ooh1j=>ch2o+c6h13cho+oh	2.00E+13	0.0	28700
2538.	momooh2j=>ch2o+c7h14co+ho2	2.00E+13	0.0	28700
2539.	mo8ooh7oo=>mo7ooh8*o+oh	9.90E+07	1.0	30500
2540.	mo8ooh6oo=>mo6ooh8*o+oh	1.70E+07	1.0	23000
2541.	mo8ooh5oo=>mo5ooh8*o+oh	2.90E+06	1.0	20000
2542.	mo8ooh4oo=>mo4ooh8*o+oh	5.16E+05	0.0	19000
2543.	mo7ooh8oo=>mo8ooh7*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
2544.	mo7ooh6oo=>mo6ooh7*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
2545.	mo7ooh5oo=>mo5ooh7*o+oh	8.60E+06	1.0	20000
2546.	mo7ooh4oo=>mo4ooh7*o+oh	1.50E+06	1.0	17000
2547.	mo7ooh3oo=>mo3ooh7*o+oh	2.60E+05	1.0	16000
2548.	mo6ooh8oo=>mo8ooh6*o+oh	8.60E+06	1.0	20000
2549.	mo6ooh7oo=>mo7ooh6*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
2550.	mo6ooh5oo=>mo5ooh6*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
2551.	mo6ooh4oo=>mo4ooh6*o+oh	8.60E+06	1.0	20000
2552.	mo6ooh3oo=>mo3ooh6*o+oh	2.60E+05	1.0	14000
2553.	mo6ooh2oo=>mo2ooh6*o+oh	2.60E+05	1.0	14000
2554.	mo5ooh8oo=>mo8ooh5*o+oh	1.50E+06	1.0	17000
2555.	mo5ooh7oo=>mo7ooh5*o+oh	8.60E+06	1.0	20000

2556.	mo5ooh6oo=>mo6ooh5*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
2557.	mo5ooh4oo=>mo4ooh5*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
2558.	mo5ooh3oo=>mo3ooh5*o+oh	8.60E+06	1.0	20000
2559.	mo5ooh2oo=>mo2ooh5*o+oh	2.60E+05	1.0	17000
2560.	mo4ooh8oo=>mo8ooh4*o+oh	2.60E+05	1.0	16000
2561.	mo4ooh7oo=>mo7ooh4*o+oh	1.50E+06	1.0	17000
2562.	mo4ooh6oo=>mo6ooh4*o+oh	8.60E+06	1.0	20000
2563.	mo4ooh5oo=>mo5ooh4*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
2564.	mo4ooh4oo=>mo4ooh3*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
2565.	mo4ooh2oo=>mo2ooh4*o+oh	8.60E+06	1.0	20000
2566.	mo3ooh7oo=>mo7ooh3*o+oh	2.60E+05	1.0	16000
2567.	mo3ooh6oo=>mo6ooh3*o+oh	1.50E+06	1.0	17000
2568.	mo3ooh5oo=>mo5ooh3*o+oh	8.60E+06	1.0	20000
2569.	mo3ooh4oo=>mo3ooh3*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
2570.	mo3ooh2oo=>mo2ooh3*o+oh	5.00E+07	1.0	27500
2571.	mo2ooh6oo=>mo6ooh2*o+oh	2.60E+05	1.0	14000
2572.	mo2ooh5oo=>mo5ooh2*o+oh	1.50E+06	1.0	15000
2573.	mo2ooh4oo=>mo4ooh2*o+oh	8.60E+06	1.0	18000
2574.	mo2ooh3oo=>mo3ooh2*o+oh	2.60E+05	1.0	15000
2575.	mo2ooh1oo=>momoh2*o+oh	1.50E+06	1.0	21700
2576.	momooh2oo=>mo2ooh1*o+oh	2.90E+06	1.0	28500
2577.	mo8ooh7oo=>mo7ooh8oo	7.27E+09	0.0	12700
2578.	mo7ooh8oo=>mo8ooh7oo	7.27E+09	0.0	12700
2579.	mo7ooh6oo=>mo6ooh7oo	7.27E+09	0.0	12700
2580.	mo6ooh7oo=>mo7ooh6oo	7.27E+09	0.0	12700
2581.	mo6ooh5oo=>mo5ooh6oo	7.27E+09	0.0	12700
2582.	mo5ooh6oo=>mo6ooh5oo	7.27E+09	0.0	12700
2583.	mo5ooh4oo=>mo4ooh5oo	7.27E+09	0.0	12700
2584.	mo4ooh5oo=>mo5ooh4oo	7.27E+09	0.0	12700
2585.	mo4ooh3oo=>mo3ooh4oo	7.27E+09	0.0	12700
2586.	mo3ooh4oo=>mo4ooh3oo	7.27E+09	0.0	12700
2587.	mo3ooh2oo=>mo2ooh3oo	7.27E+09	0.0	12700
2588.	mo2ooh3oo=>mo3ooh2oo	7.27E+09	0.0	12700
2589.	mo7ooh8*o=>mnhp7j*o+ho2+oh	1.00E+16	0.0	43000
2590.	mo6ooh8*o=>mnhx6*o+ch2cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2591.	mo5ooh8*o=>mpe5*o+c2h4cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2592.	mo5ooh8*o=>mb4j+cchoc2h4cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2593.	mo4ooh8*o=>mb4*o+c3h6cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2594.	mo4ooh7*o=>mb4*o+c3h6cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2595.	mo8ooh7*o=>mp3j+cchoc2h4cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2596.	mo6ooh7*o=>mnhx6*o+c3cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2597.	mo5ooh7*o=>mpe5*o+c3choch2+oh	1.00E+16	0.0	43000
2598.	mo5ooh7*o=>mb4j+c4l4d3oxo+oh	1.00E+16	0.0	43000
2599.	mo4ooh7*o=>mb4*o+acetoch2+oh	1.00E+16	0.0	43000
2600.	mo4ooh7*o=>mp3j+c5al4d3oxo+oh	1.00E+16	0.0	43000
2601.	mo3ooh7*o=>me2j+c6al4d3oxo+oh	1.00E+16	0.0	43000
2602.	mo8ooh6*o=>mnhp7j6*o+ch2o+oh	1.00E+16	0.0	43000
2603.	mo7ooh6*o=>mnhx6j*o+c3cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2604.	mo5ooh6*o=>mp3j+cchoc2h4cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2605.	mo4ooh6*o=>mb4*o+c2h5choch2+oh	1.00E+16	0.0	43000
2606.	mo4ooh6*o=>mp3j+c5al4d3oxo+oh	1.00E+16	0.0	43000
2607.	mo3ooh6*o=>mp3*o+etcoetp+oh	1.00E+16	0.0	43000
2608.	mo3ooh6*o=>me2j+c6al4d3oxo+oh	1.00E+16	0.0	43000
2609.	mo2ooh6*o=>ch3oco+c7al4d3oxo+oh	1.00E+16	0.0	43000
2610.	mo2ooh5*o=>mp3j+cchoc2h4cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2611.	mo8ooh5*o=>mnhp7j5*o+ch2o+oh	1.00E+16	0.0	43000
2612.	mo7ooh5*o=>mnhx6j5*o+c3cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2613.	mo6ooh5*o=>mpe5j*o+c2h5cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2614.	mo4ooh5*o=>mb4*o+nc3h7cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2615.	mo3ooh5*o=>mp3*o+nc3h7coch2+oh	1.00E+16	0.0	43000
2616.	mo3ooh5*o=>me2j+c6al4d3oxo+oh	1.00E+16	0.0	43000
2617.	mo2ooh5*o=>ch3oco+c7al4d3oxo+oh	1.00E+16	0.0	43000
2618.	mo2ooh5*o=>me2*o+nprcoetp+oh	1.00E+16	0.0	43000
2619.	mo8ooh4*o=>mnhp7j4*o+c3cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2620.	mo7ooh4*o=>mnhx6j4*o+c3cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2621.	mo6ooh4*o=>mpe5j4*o+c2h5cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2622.	mo5ooh4*o=>mb4j*o+nc3h7cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2623.	mo3ooh4*o=>mp3*o+nc4h9cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2624.	mo2ooh4*o=>ch3oco+c7al4d3oxo+oh	1.00E+16	0.0	43000
2625.	mo2ooh4*o=>nc4l9coch2+me2*o+oh	1.00E+16	0.0	43000
2626.	mo7ooh3*o=>mnhx6j3*o+c3cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2627.	mo6ooh3*o=>mpe5j3*o+c2h5cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2628.	mo5ooh3*o=>mb4j3*o+nc3h7cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2629.	mo4ooh3*o=>mp3j*o+nc4h9cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2630.	mo2ooh3*o=>mp3*o+c5h11cocho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2631.	mo6ooh2*o=>mpe5j2*o+c2h5cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2632.	mo5ooh2*o=>mb4j2*o+nc3h7cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2633.	mo4ooh2*o=>mp3j2*o+nc4h9cho+oh	1.00E+16	0.0	43000

2634.	mo3ooh2*o=>me2j*o+c5h11cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2635.	momooh2*o=>oao2j*o+ch2o+oh	1.00E+16	0.0	43000
2636.	mo2ooh1*o=>chooco+c6h13cho+oh	1.00E+16	0.0	43000
2637.	hco+mnhp7j*o+oh	1.00E+13	0.0	28700
2638.	mo8*o+c2=mo8j*o+ho2	4.00E+13	0.5	42200
2639.	mo8*o+h=mo8j*o+h2	4.00E+13	0.0	4200
2640.	mo8*o+oh=mo8j*o+h2o	2.69E+10	0.8	-340
2641.	mo8*o+o=mo8j*o+oh	5.00E+12	0.0	1790
2642.	mo8*o+h2=mo8j*o+h2o2	2.80E+12	0.0	13600
2643.	mo8j*o+mnhp7j*o	2.00E+13	0.5	42200
2644.	mom*o+c2=momj*o+h2	4.00E+13	0.5	42200
2645.	mom*o+h=momj*o+h2	4.00E+13	0.0	4200
2646.	mom*o+oh=momj*o+h2o	2.69E+10	0.8	-340
2647.	mom*o+o=momj*o+oh	5.00E+12	0.0	1790
2648.	mom*o+h2=momj*o+h2o2	2.80E+12	0.0	13600
2649.	momj*o+oacj+co	1.83E+15	-0.7	12910
2650.	me2j+c6h1116(+m)=mo7d(+m)	4.90E+14	-0.5	0
Low pressure limit: 0.68000E+62 -0.13420E+02 0.60000E+04 0.14340E+04 0.53290E+04				
TK08 centering: 0.10000E+01 0.10000E+04 0.14340E+04 0.53290E+04				
2651.	mo7d+mp3j+c5h8	1.58E+17	0.6	87400
2652.	mo7d+mb4j+c4h7-4	1.58E+17	0.0	87400
2653.	mo7d+mp5j+c3h5-a	7.94E+15	0.0	70740
2654.	c2h3+mnhx6j=mo7d	2.05E+13		

2788.	mn+o2=mn8j+ho2	4.00E+13	0.0	47690
2789.	mn+o2=mn7j+ho2	4.00E+13	0.0	47690
2790.	mn+o2=mn6j+ho2	4.00E+13	0.0	47690
2791.	mn+o2=mn5j+ho2	4.00E+13	0.0	47690
2792.	mn+o2=mn4j+ho2	4.00E+13	0.0	47690
2793.	mn+o2=mn3j+ho2	4.00E+13	0.0	47690
2794.	mn+o2=mn2j+ho2	4.00E+13	0.0	45200
2795.	mn+o2=mn1j+ho2	4.05E+13	0.0	44910
2796.	co2+c8h17-1+ho2j	9.05E+11	0.0	39600
2797.	mn+h=mn9j+h2	9.40E+04	2.8	6280
2798.	mn+h=mn8j+h2	1.30E+06	2.4	4471
2799.	mn+h=mn7j+h2	1.30E+06	2.4	4471
2800.	mn+h=mn6j+h2	1.30E+06	2.4	4471
2801.	mn+h=mn5j+h2	1.30E+06	2.4	4471
2802.	mn+h=mn4j+h2	1.30E+06	2.4	4471
2803.	mn+h=mn3j+h2	1.30E+06	2.4	4471
2804.	mn+h=mn2j+h2	5.40E+04	2.5	-1900
2805.	mn+h=mn1j+h2	1.44E+13	0.0	6095
2806.	mn+o=mn9j+oh	4.77E+04	2.7	2106
2807.	mn+o=mn8j+oh	4.77E+04	2.7	2106
2808.	mn+o=mn7j+oh	4.77E+04	2.7	2106
2809.	mn+o=mn6j+oh	4.77E+04	2.7	2106
2810.	mn+o=mn5j+oh	4.77E+04	2.7	2106
2811.	mn+o=mn4j+oh	4.77E+04	2.7	2106
2812.	mn+o=mn3j+oh	4.77E+04	2.7	2106
2813.	mn+o=mn2j+oh	8.80E+10	0.7	3250
2814.	mn+o=mn1j+oh	9.65E+04	2.7	3716
2815.	mn+oh=mn9j+h2o	5.25E+09	1.0	1590
2816.	mn+oh=mn8j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
2817.	mn+oh=mn7j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
2818.	mn+oh=mn6j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
2819.	mn+oh=mn5j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
2820.	mn+oh=mn4j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
2821.	mn+oh=mn3j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
2822.	mn+oh=mn2j+h2o	7.10E+06	1.8	-596
2823.	mn+oh=mn1j+h2o	8.40E+12	0.0	20440
2824.	mn+ho2=mn9j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
2825.	mn+ho2=mn8j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
2826.	mn+ho2=mn7j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
2827.	mn+ho2=mn6j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
2828.	mn+ho2=mn5j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
2829.	mn+ho2=mn4j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
2830.	mn+ho2=mn3j+h2o2	5.60E+12	0.0	17690
2831.	mn+ho2=mn2j+h2o2	6.40E+03	2.6	12400
2832.	mn+ho2=mn1j+h2o2	9.45E+10	0.0	12580
2833.	mn+hco=mn9j+ch2o	1.02E+05	2.5	18500
2834.	mn+hco=mn8j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
2835.	mn+hco=mn7j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
2836.	mn+hco=mn6j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
2837.	mn+hco=mn5j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
2838.	mn+hco=mn4j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
2839.	mn+hco=mn3j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
2840.	mn+hco=mn2j+ch2o	1.14E+09	1.3	15500
2841.	mn+hco=mn1j+ch2o	1.02E+05	2.5	18500
2842.	mn+ch3=mn9j+ch4	4.52E+01	3.6	7154
2843.	mn+ch3=mn8j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
2844.	mn+ch3=mn7j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
2845.	mn+ch3=mn6j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
2846.	mn+ch3=mn5j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
2847.	mn+ch3=mn4j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
2848.	mn+ch3=mn3j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
2849.	mn+ch3=mn2j+ch4	1.00E+11	0.0	7300
2850.	mn+ch3=mn1j+ch4	4.52E+01	3.6	7154
2851.	mn+ch3o=mn9j+ch3oh	1.58E+11	0.0	7000
2852.	mn+ch3o=mn8j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
2853.	mn+ch3o=mn7j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
2854.	mn+ch3o=mn6j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
2855.	mn+ch3o=mn5j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
2856.	mn+ch3o=mn4j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
2857.	mn+ch3o=mn3j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
2858.	mn+ch3o=mn2j+ch3oh	1.78E+12	0.0	1200
2859.	mn+ch3o=mn1j+ch3oh	1.58E+11	0.0	7000
2860.	mn+ch2oh=mn9j+ch3oh	1.58E+11	0.0	7000
2861.	mn+ch2oh=mn8j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
2862.	mn+ch2oh=mn7j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
2863.	mn+ch2oh=mn6j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
2864.	mn+ch2oh=mn5j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
2865.	mn+ch2oh=mn4j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000

2866.	mn+ch2oh=mn3j+ch3oh	1.10E+11	0.0	5000
2867.	mn+ch2oh=mn2j+ch3oh	3.60E+01	3.0	10000
2868.	mn+ch2oh=mn1j+ch3oh	1.58E+11	0.0	7000
2869.	mn+ch3o2=mn9j+ch3o2h	8.40E+12	0.0	20440
2870.	mn+ch3o2=mn8j+ch3o2h	5.60E+12	0.0	17690
2871.	mn+ch3o2=mn7j+ch3o2h	5.60E+12	0.0	17690
2872.	mn+ch3o2=mn6j+ch3o2h	5.60E+12	0.0	17690
2873.	mn+ch3o2=mn5j+ch3o2h	5.60E+12	0.0	17690
2874.	mn+ch3o2=mn4j+ch3o2h	5.60E+12	0.0	17690
2875.	mn+ch3o2=mn3j+ch3o2h	5.60E+12	0.0	17690
2876.	mn+ch3o2=mn2j+ch3o2h	6.40E+03	2.6	12400
2877.	mn+ch3o2=mn1j+ch3o2h	8.40E+12	0.0	20440
2878.	mn+c2h3=mn9j+c2h4	5.01E+11	0.0	18000
2879.	mn+c2h3=mn8j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
2880.	mn+c2h3=mn7j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
2881.	mn+c2h3=mn6j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
2882.	mn+c2h3=mn5j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
2883.	mn+c2h3=mn4j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
2884.	mn+c2h3=mn3j+c2h4	4.00E+11	0.0	16800
2885.	mn+c2h3=mn2j+c2h4	4.00E+11	0.0	14300
2886.	mn+c2h3=mn1j+c2h4	5.01E+11	0.0	18000
2887.	mn+c2h5=mn9j+c2h6	5.01E+10	0.0	13400
2888.	mn+c2h5=mn8j+c2h6	5.00E+10	0.0	10400
2889.	mn+c2h5=mn7j+c2h6	5.00E+10	0.0	10400
2890.	mn+c2h5=mn6j+c2h6	5.00E+10	0.0	10400
2891.	mn+c2h5=mn5j+c2h6	5.00E+10	0.0	10400
2892.	mn+c2h5=mn4j+c2h6	5.00E+10	0.0	10400
2893.	mn+c2h5=mn3j+c2h6	5.00E+10	0.0	10400
2894.	mn+c2h5=mn2j+c2h6	2.20E+02	3.5	4140
2895.	mn+c2h5=mn1j+c2h6	5.01E+10	0.0	13400
2896.	mn+c3h5=a-mn9j+c3h6	1.20E+02	3.3	19840
2897.	mn+c3h5=a-mn8j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
2898.	mn+c3h5=a-mn7j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
2899.	mn+c3h5=a-mn6j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
2900.	mn+c3h5=a-mn5j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
2901.	mn+c3h5=a-mn4j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
2902.	mn+c3h5=a-mn3j+c3h6	8.00E+01	3.3	18170
2903.	mn+c3h5=a-mn2j+c3h6	8.00E+01	3.3	17170
2904.	mn+c3h5=a-mn1j+c3h6	1.20E+02	3.3	19840
2905.	mn+mn2j+mn9j+mn	1.20E+02	3.3	19840
2906.	mn+mn2j+mn8j+mn	8.00E+01	3.3	18170
2907.	mn+mn2j+mn7j+mn	8.00E+01	3.3	18170
2908.	mn+mn2j+mn6j+mn	8.00E+01	3.3	18170
2909.	mn+mn2j+mn5j+mn	8.00E+01	3.3	18170
2910.	mn+mn2j+mn4j+mn	8.00E+01	3.3	18170
2911.	mn+mn2j+mn3j+mn	8.00E+01	3.3	18170
2912.	mn+mn2j+mn2j+mn	1.20E+02	3.3	19840
2913.	mn+mn900=mn9j+mn90oh	2.80E+12	0.0	20440
2914.	mn+mn900=mn8j+mn90oh	2.80E+12	0.0	20440
2915.	mn+mn900=mn7j+mn90oh	1.87E+12	0.0	17690
2916.	mn+mn900=mn6j+mn90oh	1.87E+12	0.0	17690
2917.	mn+mn900=mn5j+mn90oh	1.87E+12	0.0	17690
2918.	mn+mn900=mn4j+mn90oh	1.87E+12	0.0	17690
2919.	mn+mn900=mn3j+mn90oh	1.87E+12	0.0	17690
2920.	mn+mn900=mn2j+mn90oh	1.87E+12	0.0	17690
2921.	mn+mn900=mn1j+mn90oh	2.80E+12	0.0	20440
2922.	mn+mn800=mn9j+mn80oh	2.80E+12	0.0	20440
2923.	mn+mn800=mn8j+mn80oh	1.87E+12	0.0	17690
2924.	mn+mn800=mn7j+mn80oh	1.87E+12	0.0	17690
2925.	mn+mn800=mn6j+mn80oh	1.87E+12	0.0	17690
2926.	mn+mn800=mn5j+mn80oh	1.87E+12	0.0	17690
2927.	mn+mn800=mn4j+mn80oh	1.87E+12	0.0	17690
2928.	mn+mn800=mn3j+mn80oh	1.87E+12	0.0	17690
2929.	mn+mn800=mn2j+mn80oh	1.00E+12	0.0	14550
2930.	mn+mn800=mn1j+mn80oh	2.80E+12	0.0	20440
2931.	mn+mn700=mn9j+mn70oh	2.80E+12	0.0	20440
2932.	mn+mn700=mn8j+mn70oh	1.87E+12	0.0	17690
2933.	mn+mn700=mn7j+mn70oh	1.87E+12	0.0	17690
2934.	mn+mn700=mn6j+mn70oh	1.87E+12	0.0	17690
2935.	mn+mn700=mn5j+mn70oh	1.87E+12	0.0	17690
2936.	mn+mn700=mn4j+mn70oh	1.87E+12	0.0	17690
2937.	mn+mn700=mn3j+mn70oh	1.87E+12	0.0	17690
2938.	mn+mn700=mn2j+mn70oh	1.00E+12	0.0	14550
2939.	mn+mn700=mn1j+mn70oh	2.80E+12	0.0	20440
2940.	mn+mn600=mn9j+mn60oh	2.80E+12	0.0	20440
2941.	mn+mn600=mn8j+mn60oh	1.87E+12	0.0	17690
2942.	mn+mn600=mn7j+mn60oh	1.87E+12	0.0	17690
2943.	mn+mn600=mn6j+mn60oh	1.87E+12	0.0	17690

2944.	mn+mn600=mn5j+mn60oh	1.87E+12	0.0	17690
2945.	mn+mn600=mn4j+mn60oh	1.87E+12	0.0	17690
2946.	mn+mn600=mn3j+mn60oh	1.87E+12	0.0	17690
2947.	mn+mn600=mn2j+mn60oh	1.00E+12	0.0	14550
2948.	mn+mn600=mn1j+mn60oh	2.80E+12	0.0	20440
2949.	mn+mn500=mn9j+mn50oh	2.80E+12	0.0	20440
2950.	mn+mn500=mn8j+mn50oh	1.87E+12	0.0	17690
2951.	mn+mn500=mn7j+mn50oh	1.87E+12	0.0	17690
2952.	mn+mn500=mn6j+mn50oh	1.87E+12	0.0	17690
2953.	mn+mn500=mn5j+mn50oh	1.87E+12	0.0	17690
2954.	mn+mn500=mn4j+mn50oh	1.87E+12	0.0	17690
2955.	mn+mn500=mn3j+mn50oh	1.87E+12	0.0	17690
2956.	mn+mn500=mn2j+mn50oh	1.00E+12	0.0	14550
2957.	mn+mn500=mn1j+mn50oh	2.80E+12	0.0	20440
2958.	mn+mn400=mn9j+mn40oh	2.80E+12	0.0	20440
2959.	mn+mn400=mn8j+mn40oh	1.87E+12	0.0	17690
2960.	mn+mn400=mn7j+mn40oh	1.87E+12	0.0	17690
2961.	mn+mn400=mn6j+mn40oh	1.87E+12	0.0	17690
2962.	mn+mn400=mn5j+mn40oh	1.87E+12	0.0	17690
2963.	mn+mn400=mn4j+mn40oh	1.87E+12	0.0	17690
2964.	mn+mn400=mn3j+mn40oh	1.87E+12	0.0	17690
2965.	mn+mn400=mn2j+mn40oh	1.00E+12	0.0	14550
2966.	mn+mn400=mn1j+mn40oh	2.80E+12	0.0	20440
2967.	mn+mn300=mn9j+mn30oh	2.80E+12	0.0	20440
2968.	mn+mn300=mn8j+mn30oh	1.87E+12	0.0	17690
2969.	mn+mn300=mn7j+mn30oh	1.87E+12	0.0	17690
2970.	mn+mn300=mn6j+mn30oh	1.87E+12	0.0	17690
2971.	mn+mn300=mn5j+mn30oh	1.87E+12	0.0	17690
2972.	mn+mn300=mn4j+mn30oh	1.87E+12	0.0	17690
2973.	mn+mn300=mn3j+mn30oh	1.87E+12	0.0	17690
2974.	mn+mn300=mn2j+mn30oh	1.00E+12	0.0	14550
2975.	mn+mn300=mn1j+mn30oh	2.80E+12	0.0	20440
2976.	mn+mn200=mn9j+mn20oh	2.80E+12	0.0	20440
2977.	mn+mn200=mn8j+mn20oh	1.87E+12	0.0	17690
2978.	mn+mn200=mn7j+mn20oh	1.87E+12	0.0	17690
2979.	mn+mn200=mn6j+mn20oh	1.87E+12	0.0	17690
2980.	mn+mn200=mn5j+mn20oh	1.87E+12	0.0	17690
2981.	mn+mn200=mn4j+mn20oh	1.87E+12	0.0	17690
2982.	mn+mn200=mn3j+mn20oh	1.87E+12	0.0	17690
2983.	mn+mn200=mn2j+mn20oh	1.00E+12	0.0	14550
2984.	mn+mn200=mn1j+mn20oh	2.80E+12	0.0	20440
2985.	mn+mn100=mn9j+mn10oh	2.80E+12	0.0	20440
2986.	mn+mn100=mn8j+mn10oh	1.87E+12	0.0	17690
2987.	mn+mn100			

3097.	mn4j+o2=mn3d+h02	1.95E+12	0.0	5000
3098.	mn3j+o2=mn3d+h02	1.95E+12	0.0	5000
3099.	mn3j+o2=mn2d+h02	2.60E+11	0.0	2500
3100.	mn2j+o2=mn2d+h02	1.78E+12	0.0	15200
3101.	mn9j+o2=mn9o0	9.00E+18	-2.5	0
3102.	mn8j+o2=mn8o0	1.70E+19	-2.5	0
3103.	mn7j+o2=mn7o0	1.80E+19	-2.5	0
3104.	mn6j+o2=mn6o0	1.80E+19	-2.5	0
3105.	mn5j+o2=mn5o0	1.80E+19	-2.5	0
3106.	mn4j+o2=mn4o0	1.80E+19	-2.5	0
3107.	mn3j+o2=mn3o0	1.05E+19	-2.5	0
3108.	mn2j+o2=mn2o0	1.20E+10	0.0	-2300
3109.	mn1j+o2=mn1o0	3.50E+11	0.0	-1700
3110.	mn9oooh8j+o2=mn9oooh8o0	1.05E+19	-2.5	0
3111.	mn9oooh7j+o2=mn9oooh7o0	1.80E+19	-2.5	0
3112.	mn9oooh6j+o2=mn9oooh6o0	1.80E+19	-2.5	0
3113.	mn9oooh5j+o2=mn9oooh5o0	1.80E+19	-2.5	0
3114.	mn8oooh9j+o2=mn8oooh9o0	1.50E+18	-2.5	0
3115.	mn8oooh8j+o2=mn8oooh8o0	1.70E+19	-2.5	0
3116.	mn8oooh6j+o2=mn8oooh6o0	1.80E+19	-2.5	0
3117.	mn8oooh5j+o2=mn8oooh5o0	1.80E+19	-2.5	0
3118.	mn8oooh4j+o2=mn8oooh4o0	1.80E+19	-2.5	0
3119.	mn7oooh9j+o2=mn7oooh9o0	9.00E+18	-2.5	0
3120.	mn7oooh8j+o2=mn7oooh8o0	1.05E+19	-2.5	0
3121.	mn7oooh6j+o2=mn7oooh6o0	1.05E+19	-2.5	0
3122.	mn7oooh5j+o2=mn7oooh5o0	1.80E+19	-2.5	0
3123.	mn7oooh4j+o2=mn7oooh4o0	1.80E+19	-2.5	0
3124.	mn7oooh3j+o2=mn7oooh3o0	1.05E+19	-2.5	0
3125.	mn6oooh9j+o2=mn6oooh9o0	1.05E+19	-2.5	0
3126.	mn6oooh8j+o2=mn6oooh8o0	1.70E+19	-2.5	0
3127.	mn6oooh7j+o2=mn6oooh7o0	1.05E+19	-2.5	0
3128.	mn6oooh5j+o2=mn6oooh5o0	1.05E+19	-2.5	0
3129.	mn6oooh4j+o2=mn6oooh4o0	1.80E+19	-2.5	0
3130.	mn6oooh3j+o2=mn6oooh3o0	3.05E+19	-2.5	0
3131.	mn6oooh2j+o2=mn6oooh2o0	1.20E+10	0.0	-2300
3132.	mn5oooh9j+o2=mn5oooh9o0	9.00E+18	-2.5	0
3133.	mn5oooh8j+o2=mn5oooh8o0	1.70E+19	-2.5	0
3134.	mn5oooh7j+o2=mn5oooh7o0	1.80E+19	-2.5	0
3135.	mn5oooh6j+o2=mn5oooh6o0	1.05E+19	-2.5	0
3136.	mn5oooh4j+o2=mn5oooh4o0	1.05E+19	-2.5	0
3137.	mn5oooh3j+o2=mn5oooh3o0	1.05E+19	-2.5	0
3138.	mn5oooh2j+o2=mn5oooh2o0	1.20E+10	0.0	-2300
3139.	mn4oooh8j+o2=mn4oooh8o0	1.70E+19	-2.5	0
3140.	mn4oooh7j+o2=mn4oooh7o0	1.80E+19	-2.5	0
3141.	mn4oooh6j+o2=mn4oooh6o0	1.80E+19	-2.5	0
3142.	mn4oooh5j+o2=mn4oooh5o0	1.05E+19	-2.5	0
3143.	mn4oooh3j+o2=mn4oooh3o0	3.05E+19	-2.5	0
3144.	mn4oooh2j+o2=mn4oooh2o0	1.20E+10	0.0	-2300
3145.	mn3oooh9j+o2=mn3oooh9o0	1.05E+19	-2.5	0
3146.	mn3oooh6j+o2=mn3oooh6o0	1.80E+19	-2.5	0
3147.	mn3oooh5j+o2=mn3oooh5o0	1.80E+19	-2.5	0
3148.	mn3oooh4j+o2=mn3oooh4o0	1.05E+19	-2.5	0
3149.	mn3oooh2j+o2=mn3oooh2o0	1.20E+10	0.0	-2300
3150.	mn2oooh6j+o2=mn2oooh6o0	1.80E+19	-2.5	0
3151.	mn2oooh5j+o2=mn2oooh5o0	1.05E+19	-2.5	0
3152.	mn2oooh4j+o2=mn2oooh4o0	1.80E+19	-2.5	0
3153.	mn2oooh3j+o2=mn2oooh3o0	1.00E+19	-2.5	0
3154.	mn2oooh1j+o2=mn2oooh1o0	3.50E+11	0.0	-1700
3155.	mn1oooh2j+o2=mn1oooh2o0	1.20E+10	0.0	-2300
3156.	mn9o0+mn9j=mn9o+mn9o	7.00E+12	0.0	-1000
3157.	mn9o0+mn8j=mn9o+mn8o	7.00E+12	0.0	-1000
3158.	mn9o0+mn7j=mn9o+mn7o	7.00E+12	0.0	-1000
3159.	mn9o0+mn6j=mn9o+mn6o	7.00E+12	0.0	-1000
3160.	mn9o0+mn5j=mn9o+mn5o	7.00E+12	0.0	-1000
3161.	mn9o0+mn4j=mn9o+mn4o	7.00E+12	0.0	-1000
3162.	mn9o0+mn3j=mn9o+mn3o	7.00E+12	0.0	-1000
3163.	mn9o0+mn2j=mn9o+mn2o	7.00E+12	0.0	-1000
3164.	mn9o0+mn1j=mn9o+mn1o	7.00E+12	0.0	-1000
3165.	mn8o0+mn8j=mn8o+mn8o	7.00E+12	0.0	-1000
3166.	mn8o0+mn7j=mn8o+mn7o	7.00E+12	0.0	-1000
3167.	mn8o0+mn6j=mn8o+mn6o	7.00E+12	0.0	-1000
3168.	mn8o0+mn5j=mn8o+mn5o	7.00E+12	0.0	-1000
3169.	mn8o0+mn4j=mn8o+mn4o	7.00E+12	0.0	-1000
3170.	mn8o0+mn3j=mn8o+mn3o	7.00E+12	0.0	-1000
3171.	mn8o0+mn2j=mn8o+mn2o	7.00E+12	0.0	-1000
3172.	mn8o0+mn1j=mn8o+mn1o	7.00E+12	0.0	-1000
3173.	mn7o0+mn7j=mn7o+mn7o	7.00E+12	0.0	-1000
3174.	mn7o0+mn6j=mn7o+mn6o	7.00E+12	0.0	-1000

3175.	mn7o0+mn5j=mn7o+mn5o	7.00E+12	0.0	-1000
3176.	mn7o0+mn4j=mn7o+mn4o	7.00E+12	0.0	-1000
3177.	mn7o0+mn3j=mn7o+mn3o	7.00E+12	0.0	-1000
3178.	mn7o0+mn2j=mn7o+mn2o	7.00E+12	0.0	-1000
3179.	mn7o0+mn1j=mn7o+mn1o	7.00E+12	0.0	-1000
3180.	mn6o0+mn6j=mn6o+mn6o	7.00E+12	0.0	-1000
3181.	mn6o0+mn5j=mn6o+mn5o	7.00E+12	0.0	-1000
3182.	mn6o0+mn4j=mn6o+mn4o	7.00E+12	0.0	-1000
3183.	mn6o0+mn3j=mn6o+mn3o	7.00E+12	0.0	-1000
3184.	mn6o0+mn2j=mn6o+mn2o	7.00E+12	0.0	-1000
3185.	mn6o0+mn1j=mn6o+mn1o	7.00E+12	0.0	-1000
3186.	mn5o0+mn5j=mn5o+mn5o	7.00E+12	0.0	-1000
3187.	mn5o0+mn4j=mn5o+mn4o	7.00E+12	0.0	-1000
3188.	mn5o0+mn3j=mn5o+mn3o	7.00E+12	0.0	-1000
3189.	mn5o0+mn2j=mn5o+mn2o	7.00E+12	0.0	-1000
3190.	mn5o0+mn1j=mn5o+mn1o	7.00E+12	0.0	-1000
3191.	mn4o0+mn4j=mn4o+mn4o	7.00E+12	0.0	-1000
3192.	mn4o0+mn3j=mn4o+mn3o	7.00E+12	0.0	-1000
3193.	mn4o0+mn2j=mn4o+mn2o	7.00E+12	0.0	-1000
3194.	mn4o0+mn1j=mn4o+mn1o	7.00E+12	0.0	-1000
3195.	mn3o0+mn3j=mn3o+mn3o	7.00E+12	0.0	-1000
3196.	mn3o0+mn2j=mn3o+mn2o	7.00E+12	0.0	-1000
3197.	mn3o0+mn1j=mn3o+mn1o	7.00E+12	0.0	-1000
3198.	mn2o0+mn2j=mn2o+mn2o	7.00E+12	0.0	-1000
3199.	mn2o0+mn1j=mn2o+mn1o	7.00E+12	0.0	-1000
3200.	mn1o0+mn1j=mn1o+mn1o	7.00E+12	0.0	-1000
3201.	ho2+mn9j=oh+mn9o	7.00E+12	0.0	-1000
3202.	ho2+mn8j=oh+mn8o	7.00E+12	0.0	-1000
3203.	ho2+mn7j=oh+mn7o	7.00E+12	0.0	-1000
3204.	ho2+mn6j=oh+mn6o	7.00E+12	0.0	-1000
3205.	ho2+mn5j=oh+mn5o	7.00E+12	0.0	-1000
3206.	ho2+mn4j=oh+mn4o	7.00E+12	0.0	-1000
3207.	ho2+mn3j=oh+mn3o	7.00E+12	0.0	-1000
3208.	ho2+mn2j=oh+mn2o	7.00E+12	0.0	-1000
3209.	ho2+mn1j=oh+mn1o	7.00E+12	0.0	-1000
3210.	mn9o0+ch3=mn9o+ch3o	7.00E+12	0.0	-1000
3211.	mn8o0+ch3=mn8o+ch3o	7.00E+12	0.0	-1000
3212.	mn7o0+ch3=mn7o+ch3o	7.00E+12	0.0	-1000
3213.	mn6o0+ch3=mn6o+ch3o	7.00E+12	0.0	-1000
3214.	mn5o0+ch3=mn5o+ch3o	7.00E+12	0.0	-1000
3215.	mn4o0+ch3=mn4o+ch3o	7.00E+12	0.0	-1000
3216.	mn3o0+ch3=mn3o+ch3o	7.00E+12	0.0	-1000
3217.	mn2o0+ch3=mn2o+ch3o	7.00E+12	0.0	-1000
3218.	mn1o0+ch3=mn1o+ch3o	7.00E+12	0.0	-1000
3219.	ch3o2+mn9j=ch3o+mn9o	7.00E+12	0.0	-1000
3220.	ch3o2+mn8j=ch3o+mn8o	7.00E+12	0.0	-1000
3221.	ch3o2+mn7j=ch3o+mn7o	7.00E+12	0.0	-1000
3222.	ch3o2+mn6j=ch3o+mn6o	7.00E+12	0.0	-1000
3223.	ch3o2+mn5j=ch3o+mn5o	7.00E+12	0.0	-1000
3224.	ch3o2+mn4j=ch3o+mn4o	7.00E+12	0.0	-1000
3225.	ch3o2+mn3j=ch3o+mn3o	7.00E+12	0.0	-1000
3226.	ch3o2+mn2j=ch3o+mn2o	7.00E+12	0.0	-1000
3227.	ch3o2+mn1j=ch3o+mn1o	7.00E+12	0.0	-1000
3228.	mn9o0+ho2=mn9o+ho2o	2.29E+11	0.0	-1790
3229.	mn8o0+ho2=mn8o+ho2o	2.29E+11	0.0	-1790
3230.	mn7o0+ho2=mn7o+ho2o	2.29E+11	0.0	-1790
3231.	mn6o0+ho2=mn6o+ho2o	2.29E+11	0.0	-1790
3232.	mn5o0+ho2=mn5o+ho2o	2.29E+11	0.0	-1790
3233.	mn4o0+ho2=mn4o+ho2o	2.29E+11	0.0	-1790
3234.	mn3o0+ho2=mn3o+ho2o	2.29E+11	0.0	-1790
3235.	mn2o0+ho2=mn2o+ho2o	2.29E+11	0.0	-1790
3236.	mn1o0+ho2=mn1o+ho2o	2.29E+11	0.0	-1790
3237.	mn9o0+h2o2=mn9ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3238.	mn8o0+h2o2=mn8ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3239.	mn8o0+h2o2=mn8ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3240.	mn8o0+h2o2=mn8ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3241.	mn7o0+h2o2=mn7ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3242.	mn7o0+h2o2=mn7ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3243.	mn6o0+h2o2=mn6ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3244.	mn6o0+h2o2=mn6ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3245.	mn5o0+h2o2=mn5ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3246.	mn5o0+h2o2=mn5ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3247.	mn4o0+h2o2=mn4ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3248.	mn4o0+h2o2=mn4ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3249.	mn3o0+h2o2=mn3ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3250.	mn3o0+h2o2=mn3ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3251.	mn2o0+h2o2=mn2ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000
3252.	mn2o0+h2o2=mn2ooh+h2o	2.40E+12	0.0	10000

3253.	mm0o+h2o2=>mm0ooh+h02	2.40E+12	0.0	10000
3254.	mm0ooh+h02=>mm0o+h2o2	2.40E+12	0.0	10000
3255.	mn9o0+mn9o0=>mn9o+mn9o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3256.	mn9o0+mn8o0=>mn9o+mn8o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3257.	mn9o0+mn7o0=>mn9o+mn7o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3258.	mn9o0+mn6o0=>mn9o+mn6o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3259.	mn9o0+mn5o0=>mn9o+mn5o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3260.	mn9o0+mn4o0=>mn9o+mn4o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3261.	mn9o0+mn3o0=>mn9o+mn3o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3262.	mn9o0+mn2o0=>mn9o+mn2o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3263.	mn9o0+mn1o0=>mn9o+mn1o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3264.	mn8o0+mn8o0=>mn8o+mn8o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3265.	mn8o0+mn7o0=>mn8o+mn7o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3266.	mn8o0+mn6o0=>mn8o+mn6o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3267.	mn8o0+mn5o0=>mn8o+mn5o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3268.	mn8o0+mn4o0=>mn8o+mn4o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3269.	mn8o0+mn3o0=>mn8o+mn3o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3270.	mn8o0+mn2o0=>mn8o+mn2o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3271.	mn8o0+mn1o0=>mn8o+mn1o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3272.	mn7o0+mn6o0=>mn7o+mn6o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3273.	mn7o0+mn5o0=>mn7o+mn5o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3274.	mn7o0+mn4o0=>mn7o+mn4o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3275.	mn7o0+mn3o0=>mn7o+mn3o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3276.	mn7o0+mn2o0=>mn7o+mn2o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3277.	mn7o0+mn1o0=>mn7o+mn1o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3278.	mn6o0+mn6o0=>mn6o+mn6o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3279.	mn6o0+mn5o0=>mn6o+mn5o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3280.	mn6o0+mn4o0=>mn6o+mn4o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3281.	mn6o0+mn3o0=>mn6o+mn3o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3282.	mn6o0+mn2o0=>mn6o+mn2o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3283.	mn6o0+mn1o0=>mn6o+mn1o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3284.	mn5o0+mn5o0=>mn5o+mn5o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3285.	mn5o0+mn4o0=>mn5o+mn4o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3286.	mn5o0+mn3o0=>mn5o+mn3o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3287.	mn5o0+mn2o0=>mn5o+mn2o+o2	1.40E+16	-1.6	1860
3288.	mn5o0+mn1o0=>mn5o+mn1o+o2	1.40E+		

3719.	mn7d+oh=mn7d2j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3720.	mn7d+ho2=mn8d7j+h2o	9.60E+03	2.6	13900
3721.	mn7d+ho2=mn7d3j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3722.	mn7d+ho2=mn7d5j+h2o	4.40E+03	2.6	12400
3723.	mn7d+ch3o=mn8d7j+ch3oh	1.98E+12	0.0	4000
3724.	mn7d+ch3o=mn7d6j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3725.	mn7d+ch3o=mn7d2j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3726.	mn7d+o2=mn7d6j+h2o	3.00E+12	0.0	37000
3727.	mn7d+o2=mn8d7j+h2o	4.00E+13	0.0	45200
3728.	mn7d+o2=mn7d2j+h2o	8.80E+10	0.7	3250
3729.	mn6d+o=mn7d6j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3730.	mn6d+o=mn6d5j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3731.	mn6d+o=mn6d2j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3732.	mn6d+h=mn7d6j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900
3733.	mn6d+h=mn6d5j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900
3734.	mn6d+h=mn6d2j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900
3735.	mn6d+oh=mn7d6j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3736.	mn6d+oh=mn6d5j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3737.	mn6d+oh=mn6d2j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3738.	mn6d+ho2=mn7d6j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3739.	mn6d+ho2=mn6d5j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3740.	mn6d+ho2=mn6d2j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3741.	mn6d+ch3o=mn7d6j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3742.	mn6d+ch3o=mn6d5j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3743.	mn6d+ch3o=mn6d2j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3744.	mn6d+o2=mn7d6j+h2o	6.00E+12	0.0	37000
3745.	mn6d+o2=mn6d5j+h2o	4.00E+12	0.0	37000
3746.	mn6d+o2=mn6d2j+h2o	4.00E+12	0.0	45200
3747.	mn5d+o=mn5d4j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3748.	mn5d+o=mn5d4j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3749.	mn5d+o=mn5d2j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3750.	mn5d+h=mn6d5j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900
3751.	mn5d+h=mn5d4j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900
3752.	mn5d+h=mn5d2j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900
3753.	mn5d+oh=mn6d5j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3754.	mn5d+oh=mn5d4j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3755.	mn5d+oh=mn5d2j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3756.	mn5d+ho2=mn6d5j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3757.	mn5d+ho2=mn6d5j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3758.	mn5d+ho2=mn5d4j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3759.	mn5d+ch3o=mn6d5j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3760.	mn5d+ch3o=mn5d4j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3761.	mn5d+ch3o=mn5d2j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3762.	mn5d+o2=mn6d5j+h2o	6.00E+12	0.0	37000
3763.	mn5d+o2=mn5d4j+h2o	4.00E+12	0.0	37000
3764.	mn5d+o2=mn5d2j+h2o	4.00E+12	0.0	45200
3765.	mn4d+o=mn5d4j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3766.	mn4d+o=mn4d3j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3767.	mn4d+o=mn4d2j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3768.	mn4d+h=mn5d4j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900
3769.	mn4d+h=mn4d3j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900
3770.	mn4d+h=mn4d2j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900
3771.	mn4d+oh=mn5d4j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3772.	mn4d+oh=mn4d3j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3773.	mn4d+oh=mn4d2j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3774.	mn4d+ho2=mn5d4j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3775.	mn4d+ho2=mn4d3j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3776.	mn4d+ho2=mn4d2j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3777.	mn4d+ch3o=mn5d4j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3778.	mn4d+ch3o=mn4d3j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3779.	mn4d+ch3o=mn4d2j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3780.	mn4d+o2=mn5d4j+h2o	4.00E+12	0.0	37000
3781.	mn4d+o2=mn4d3j+h2o	4.00E+12	0.0	37000
3782.	mn4d+o2=mn4d2j+h2o	4.00E+12	0.0	45200
3783.	mn3d+o=mn4d3j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3784.	mn3d+o=mn3d2j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3785.	mn3d+h=mn4d3j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900
3786.	mn3d+h=mn3d2j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900
3787.	mn3d+oh=mn4d3j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3788.	mn3d+oh=mn3d2j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3789.	mn3d+ho2=mn4d3j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3790.	mn3d+ho2=mn3d2j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3791.	mn3d+ch3o=mn4d3j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3792.	mn3d+ch3o=mn3d2j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3793.	mn3d+o2=mn4d3j+h2o	4.00E+12	0.0	37000
3794.	mn3d+o2=mn3d2j+h2o	4.00E+12	0.0	45200
3795.	mn2d+o=mn3d2j+oh	8.80E+10	0.7	3250
3796.	mn2d+h=mn3d2j+h2o	5.40E+04	2.5	-1900

3797.	mn2d+oh=mn3d2j+h2o	3.00E+06	2.0	-1520
3798.	mn2d+ho2=mn3d2j+h2o	6.40E+03	2.6	12400
3799.	mn2d+ch3o=mn3d2j+ch3oh	1.88E+12	0.0	1200
3800.	mn2d+o2=mn3d2j+h2o	4.00E+12	0.0	37000
3801.	mn8d+o=mn8j+hco	1.00E+11	0.0	-1050
3802.	mn7d+o=mn7j+ch3co	1.00E+11	0.0	-1050
3803.	mn6d+o=mn6j+c2h5co	1.00E+11	0.0	-1050
3804.	mn5d+o=mn5j+nc3h7co	1.00E+11	0.0	-1050
3805.	mn4d+o=mn4j+nc4h9co	1.00E+11	0.0	-1050
3806.	mn3d+o=mn3j+c5h11co	1.00E+11	0.0	-1050
3807.	mn2d+o=mn2j+c6h13co	1.00E+11	0.0	-1050
3808.	mn8d7j=c4h6+mpe5j	1.30E+13	0.0	35900
3809.	mn8d2j=c6h1116+mp2d	1.30E+13	0.0	35900
3810.	c8h14co=ch3o=mn6d2j	1.30E+13	0.0	35900
3811.	mn7d6j=c5h813+mb4j	1.30E+13	0.0	35900
3812.	mn7d2j=c6h1114+mp2d	1.30E+13	0.0	35900
3813.	c8h14co=ch3o=mn7d2j	5.00E+11	0.0	-1000
3814.	mn6d5j=c6h1013+mp3j	1.30E+13	0.0	35900
3815.	mn6d5j=c6h1013+mp3j	1.30E+13	0.0	35900
3816.	mn6d2j=c6h1113+mp2d	1.30E+13	0.0	35900
3817.	c8h14co=ch3o=mn6d2j	5.00E+11	0.0	-1000
3818.	mn5d4j=c7h1213+me2j	1.30E+13	0.0	35900
3819.	mn5d4j=mp6d4d+c2h5	1.30E+13	0.0	38200
3820.	mn5d2j=c6h1113+mp2d	1.30E+13	0.0	35900
3821.	c8h14co=ch3o=mn5d2j	5.00E+11	0.0	-1000
3822.	mn4d3j=c8h1413+ch3oco	1.30E+13	0.0	33900
3823.	mn4d3j=mbx5d3d+nc3h7	1.30E+13	0.0	35900
3824.	mn4d2j=mp2d+c6h1116	1.30E+13	0.0	50000
3825.	c8h14co=ch3o=mn4d2j	5.00E+11	0.0	-1000
3826.	mn3d2j=mp6d4d+pc4h9	1.30E+13	0.0	35900
3827.	c8h14co=ch3o=mn3d2j	5.00E+11	0.0	-1000
3828.	md=md10j+h	7.90E+15	0.0	97970
3829.	md=md9j+h	5.00E+15	0.0	94990
3830.	md=md8j+h	5.00E+15	0.0	94990
3831.	md=md7j+h	5.00E+15	0.0	94990
3832.	md=md6j+h	5.00E+15	0.0	94990
3833.	md=md5j+h	5.00E+15	0.0	94990
3834.	md=md4j+h	5.00E+15	0.0	94990
3835.	md=md3j+h	5.00E+15	0.0	94990
3836.	md2j+h=md	1.00E+14	0.0	0
3837.	md=mdmj+h	7.90E+15	0.0	93970
3838.	md=mn9j+c3h	7.90E+22	-1.8	88630
3839.	md=mn8j+c2h5	1.58E+17	0.0	87040
3840.	md=mp7j+nc3h7	1.58E+17	0.0	87040
3841.	md=mp6j+pc4h9	1.58E+17	0.0	87040
3842.	md=mp5j+c5h11-1	1.58E+17	0.0	87040
3843.	md=mb4j+c6h13-1	1.58E+17	0.0	87040
3844.	md=mp2j+c7h15-1	1.58E+17	0.0	87040
3845.	md=md2j+c8h17-1	1.58E+17	0.0	87040
3846.	md=ch3oco=cn9h19-1	1.13E+16	0.0	81700
3847.	c9h19co=ch3o=md	3.00E+13	0.0	0
3848.	md=dao+j+c3h	3.16E+16	0.0	83070
3849.	md>=c9h18co=ch3oh	3.80E+11	0.0	57500
3850.	md+c2=md10j+hco2	2.00E+13	0.0	50870
3851.	md+c2=md9j+hco2	4.00E+13	0.0	47690
3852.	md+c2=md8j+hco2	4.00E+13	0.0	47690
3853.	md+c2=md7j+hco2	4.00E+13	0.0	47690
3854.	md+c2=md6j+hco2	4.00E+13	0.0	47690
3855.	md+c2=md5j+hco2	4.00E+13	0.0	47690
3856.	md+c2=md4j+hco2	4.00E+13	0.0	47690
3857.	md+c2=md3j+hco2	4.00E+13	0.0	47690
3858.	md+c2=md2j+hco2	4.00E+13	0.0	47690
3859.	md+c2=md1j+hco2	2.05E+13	0.0	44910
3860.	co2=c9h18+c3h	1.00E+11	0.0	39660
3861.	md+h=md10j+h2	9.40E+04	2.8	6280
3862.	md+h=md9j+h2	1.30E+06	2.4	4471
3863.	md+h=md8j+h2	1.30E+06	2.4	4471
3864.	md+h=md7j+h2	1.30E+06	2.4	4471
3865.	md+h=md6j+h2	1.30E+06	2.4	4471
3866.	md+h=md5j+h2	1.30E+06	2.4	4471
3867.	md+h=md4j+h2	1.30E+06	2.4	4471
3868.	md+h=md3j+h2	1.30E+06	2.4	4471
3869.	md+h=md2j+h2	1.20E+06	2.4	2583
3870.	md+h=md1j+h2	9.40E+04	2.8	6280
3871.	md+o=md9j+oh	4.77E+04	2.7	2106
3872.	md+o=md8j+oh	4.77E+04	2.7	2106
3873.	md+o=md7j+oh	4.77E+04	2.7	2106
3874.	md+o=md7j+oh	4.77E+04	2.7	2106

3875.	md+o=md6j+oh	4.77E+04	2.7	2106
3876.	md+o=md5j+oh	4.77E+04	2.7	2106
3877.	md+o=md4j+oh	4.77E+04	2.7	2106
3878.	md+o=md3j+oh	4.77E+04	2.7	2106
3879.	md+o=md2j+oh	4.77E+04	2.4	1150
3880.	md+o=md1j+oh	1.05E+06	2.4	4766
3881.	md+oh=md10j+h2o	5.25E+09	1.0	1590
3882.	md+oh=md9j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
3883.	md+oh=md8j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
3884.	md+oh=md7j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
3885.	md+oh=md6j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
3886.	md+oh=md5j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
3887.	md+oh=md4j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
3888.	md+oh=md3j+h2o	4.68E+07	1.6	-35
3889.	md+oh=md2j+h2o	5.27E+09	1.0	1590
3890.	md+oh=md1j+h2o	5.27E+09	1.0	1590
3891.	md+ho2=md10j+h2o	8.40E+12	0.0	20440
3892.	md+ho2=md9j+h2o	6.00E+12	0.0	17690
3893.	md+ho2=md8j+h2o	5.60E+12	0.0	17690
3894.	md+ho2=md7j+h2o	5.60E+12	0.0	17690
3895.	md+ho2=md6j+h2o	5.60E+12	0.0	17690
3896.	md+ho2=md5j+h2o	5.60E+12	0.0	17690
3897.	md+ho2=md4j+h2o	5.60E+12	0.0	17690
3898.	md+ho2=md3j+h2o	5.60E+12	0.0	17690
3899.	md+ho2=md2j+h2o	4.05E+04	2.5	16690
3900.	md+ho2=md1j+h2o	4.05E+04	2.5	16690
3901.	md+hco=md10j+ch2o	1.02E+05	2.5	18500
3902.	md+hco=md9j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
3903.	md+hco=md8j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
3904.	md+hco=md7j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
3905.	md+hco=md6j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
3906.	md+hco=md5j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
3907.	md+hco=md4j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
3908.	md+hco=md3j+ch2o	1.08E+07	1.9	17000
3909.	md+hco=md2j+ch2o	1.02E+05	2.5	18500
3910.	md+hco=md1j+ch2o	1.02E+05	2.5	18500
3911.	md+ch3=md10j+ch4	4.52E-01	3.6	7154
3912.	md+ch3=md9j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
3913.	md+ch3=md8j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
3914.	md+ch3=md7j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
3915.	md+ch3=md6j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
3916.	md+ch3=md5j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
3917.	md+ch3=md4j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
3918.	md+ch3=md3j+ch4	2.70E+04	2.3	7287
3919.	md+ch3=md2j+ch4	1.00E+11	0.0	7300
3920.	md+ch3=md1j+ch4	5.52E-01	3.6	7154
3921.				

Table with 3 columns: ID, Chemical Formula, and numerical values. Rows include chemical structures like C4al1d3oxo-ho2=meccomeco-h2o2, C6h13cho+ho2=c6h12cho-3+h2o, etc.

Table with 3 columns: ID, Chemical Formula, and numerical values. Rows include chemical structures like nC6h14+oh=c6h13-3+h2o, nC6h14+ho2=c6h13-1+h2o2, etc.

Table with 3 columns: ID, Chemical Formula, and numerical values. Rows include chemical structures like oC2h4cho+ch3o2=>oc2h4cho+ch3o+o2, c2h5coc3h6+c2h5coc2h2+c2h4, etc.

Table of chemical reactions with coefficients and energy values. Includes entries like 6427. C3h6o1-2+h=h2o+ch2co+ch3, 6428. C3h6o1-2+oh=h2o+ch2co+ch3, and various other hydrocarbon and oxygen reactions.

Table of chemical reactions with coefficients and energy values. Includes entries like 6498. C3h5-s+h=c3h4-p+h2, 6499. C3h5-s+o=s+ch2co+ch3, and various other hydrocarbon and oxygen reactions.

Table of chemical reactions with coefficients and energy values. Includes entries like 6571. C3h3+o2=c3h2co+hco, 6572. C3h3+ho2=c3h2+h2o2, and various other hydrocarbon and oxygen reactions.

Table of chemical reactions with coefficients and energy values. Includes entries like 6644. sc4h9+ho2-T2c4h8+h2o2, 6645. sc4h9+ho2-C2c4h8+h2o2, and various other hydrocarbon and oxygen reactions.

mpeooch2* 28/10/08 c 6h 10o 5 Og 300000 5000 1000 1000 0 1
0.36212437E+02 0.85762544E-02 0.12488368E-05 0.10060605E-09 0.36094721E-14 2
0.00000000E+00 0.15218810E-03 0.13485563E-05 0.90412102E-01 0.70886163E-04 3
0.27718826E-07 0.49396719E-11 0.00000000E+00 0.33657202E+02 4

0.28592616E-07 0.11288574E-11 0.53589137E+05 0.47475513E+02 4
mpeo 28/10/08 c 6h 10o 3 Og 3000 5000 1000 1000 0 1
-0.7746996E+01 0.75025581E-01 0.31025847E-04 0.56807923E-08 0.38552099E-12 2
-0.48044198E+05 0.87504442E-02 0.27313184E+05 0.97813427E-01 0.81679307E-04 3
0.29475903E-07 0.14426340E-11 0.53111840E+05 0.47694369E+02 4

0.11308398E-02 0.64467498E-02 0.1380777E-05 0.35797648E-09 0.77903467E-14 2
-0.20760301E+05 0.26084629E-02 0.44485404E-01 0.39341085E-01 0.46270685E-04 3
0.33409169E-07 0.10136400E-10 0.17393910E+05 0.31903505E+02 4
mhp 16/10/08 c 8h 16o 2 Og 3000 5000 1000 1000 0 1
-0.36967770E+01 0.86463628E-01 0.35595371E-04 0.64997310E-08 0.44031768E-12 2
-0.62509978E+05 0.65466979E-02 0.19125139E-01 0.10078802E-01 0.72239727E-04 3
0.1820770E-07 0.20977720E-11 0.65639914E+05 0.45843112E+02 4

0.11308398E-02 0.64467498E-02 0.1380777E-05 0.35797648E-09 0.77903467E-14 2
-0.20760301E+05 0.26084629E-02 0.44485404E-01 0.39341085E-01 0.46270685E-04 3
0.33409169E-07 0.10136400E-10 0.17393910E+05 0.31903505E+02 4

0.39949493E+02 0.10406585E-01 0.16931812E+05 0.15173407E-09 0.60581058E-14 2
-0.77490350E+05 0.16732498E+03 0.19989574E+01 0.98982193E-01 0.70369191E-04 3
0.90410218E-09 0.75476696E-12 0.15403305E+05 0.13419698E-02 0.35233948E-02 4

-0.15660280E+00 0.75677745E-01 0.29288733E-04 0.51206883E-08 0.33644918E-12 2
-0.39404102E+05 0.48973579E+02 0.31167419E+01 0.12118209E+00 0.11271040E-03 3
0.56132523E-07 0.10528382E-10 0.42103496E+05 0.51172012E+02 4

-0.15660280E+00 0.75677745E-01 0.29288733E-04 0.51206883E-08 0.33644918E-12 2
-0.39404102E+05 0.48973579E+02 0.31167419E+01 0.12118209E+00 0.11271040E-03 3
0.56132523E-07 0.10528382E-10 0.42103496E+05 0.51172012E+02 4

0.40186823E-07... 0.11653045E-07... 0.73392664E+05... 0.52410290E+02... 4

-0.6338375E+05... 0.1977447E+03... 0.56300769E+01... 0.13455144E+00... 0.10981589E-03... 3

0.91143560E+01 0.95471120E-02 0.38843590E-05 0.76223270E-09 0.50737070E-13 2
0.61621520E+05 0.21296500E-02 0.56986000E-01 0.60107180E-02 0.28706380E-04 3
...
0.21457834E+01 0.76921917E-01 0.31299642E-04 0.56677267E-08 0.38170350E-12 2
0.60832227E+05 0.70091110E+02 0.60747337E+00 0.11059811E+00 0.93982453E-04 4
...

0.28346397E-07 0.13812114E-11 0.81729961E+05 0.46790310E+02 4
m6e00800 01/06/06 c 9h 180 a 0g 300000 5000 1000 1000 1 1
0.29401516E+01 0.10239148E+00 0.42318858E-04 0.77476772E-08 0.52586277E-12 2
...

0.28346397E-07 0.13812114E-11 0.81729961E+05 0.46790310E+02 4
m6e00800 01/06/06 c 9h 180 a 0g 300000 5000 1000 1000 1 1
0.29401516E+01 0.10239148E+00 0.42318858E-04 0.77476772E-08 0.52586277E-12 2
0.28346397E-07 0.13812114E-11 0.81729961E+05 0.46790310E+02 4
m6e00800 01/06/06 c 9h 180 a 0g 300000 5000 1000 1000 1 1
...

-0.21457834E+01 0.76921917E-01 0.31299642E-04 0.56677267E-08 0.38170350E-12 2
0.60832227E+05 0.70091110E+02 0.60747337E+00 0.11059811E+00 0.93982453E-04 4
0.31888012E-07 0.44127538E-12 0.66071234E+05 0.40013927E+02 0.3000 1000 1000 1000 1
...

0.77628544E-08 0.81913171E-12 0.43064703E+05 0.21272709E+02 4
c6h12co 17/10/08 c 7h 120 l 0g 3000 5000 1000 1000 1 1
0.18387564E+02 0.23619767E-01 0.62005138E+05 0.82163981E-09 0.44656798E-13 2
...

0.77628544E-08 0.81913171E-12 0.43064703E+05 0.21272709E+02 4
c6h12co 17/10/08 c 7h 120 l 0g 3000 5000 1000 1000 1 1
0.18387564E+02 0.23619767E-01 0.62005138E+05 0.82163981E-09 0.44656798E-13 2
0.19324014E+05 0.79413521E+02 0.88919700E+00 0.66917494E-01 0.36559337E-04 3
...

0.1374452E+01 0.1040712E+00 0.4210264E-04 0.7516429E-08 0.50966143E-12 ... 0.7117566E+05 0.72512451E+02 0.4733798E+00 0.15006417E+00 0.12037480E-03

0.2786022E-07 0.21377080E-11 0.92112328E+05 0.41247841E+02 4 1 ... 0.14303818E+01 0.1150555E+02 0.4767105E+08 0.8937815E+06 0.6170395E+08

-0.1797555E+02 0.12776323E+00 0.56689245E-04 0.10912220E-07 0.76777479E-12 ... 0.3311786E-07 0.15013140E-11 0.9476258E+05 0.50975327E+02 4 3

0.14036773E-07 0.18568532E-11 0.49967207E+05 0.29047073E+02 4 1 ... 0.21478661E+02 0.13002488E+00 0.5938855E-04 0.11669496E-07 0.83340702E-12

2.59961560e+1 2.43616793e-02 8.44524226e+06 1.32323370e-09 7.27203834e-14 2
...
csh100h-02 7/27/98 tmc sh 110 4 0g 3000 5000 1397 000
...
csh100h-02 7/27/98 tmc sh 110 4 0g 3000 5000 1397 000

2.43180074e+1 2.54898447e-02 8.76399118e-06 1.36528214e-09 7.93951423e-14 2
...
csh100h-02 7/27/98 tmc sh 110 4 0g 3000 5000 1397 000
...
csh100h-02 7/27/98 tmc sh 110 4 0g 3000 5000 1397 000

1.44327831e-02 2.02530265e-12 1.18330549e+04 3.51054202e+01 4
csh10-2 1/16/95 therc sh 110 0g 3000 5000 1395 00 41
...
csh100h-02 7/27/98 tmc sh 110 4 0g 3000 5000 1397 000

0.02628019e-06 0.01482152e-09 0.06350421e+06 0.08869446e+02 4
c36e1-2 1/22/95 therc sh 60 1g 300 3000 5000 1379 00 41
...
csh100h-02 7/27/98 tmc sh 110 4 0g 3000 5000 1397 000

Table with 3 columns: ID, Description, and Value. Rows include identifiers like 2.43070968e+01, 2.8662481e+04, and 2.0028807e+01, along with various alphanumeric codes and values.

Table with 3 columns: ID, Description, and Value. Rows include identifiers like 1.78836457e-08, 2.43070968e+01, and 2.8662481e+04, continuing the sequence of data entries.

Table with 3 columns: ID, Description, and Value. Rows include identifiers like 2.3118905e+01, 4.3861326e+09, and 3.3038046e-08, continuing the sequence of data entries.

Table with 3 columns: ID, Description, and Value. Rows include identifiers like -6.0480507e+04, 3.29012562e-08, and nc7ket35, continuing the sequence of data entries.

Table with columns: ID, Date, Name, Country, and various numerical values. Rows include entries like '0.30168840E+05', '0.22481633E-07', 'hrcop02h-1', etc.

Table with columns: ID, Date, Name, Country, and various numerical values. Rows include entries like 'm08j6*', '0.16526066E+02', '0.48033805E+05', etc.

Table with columns: ID, Date, Name, Country, and various numerical values. Rows include entries like '0.11685162E+05', '0.07191758E-07', '0.19529178E-07', etc.

Table with columns: ID, Date, Name, Country, and various numerical values. Rows include entries like 'm08d05*', '0.17590536E+02', '0.17590536E+02', etc.

-0.71126016E+05... 0.42185615E-07... md203*0 02/24/09 therm c 11h 190 4 0g 300000 50000 1386.000 1

-2.3663441E+04... 1.36379461E-08... pecoet*0 07/09 c 8h 150 3 0g 300000 50000 1000.000 1

7.3266805e+03 1.02441753e+02 7.08216768e-01 9.004439794e-02 6.057000533e-05 30.000 5000 1000 10000 10000 1 1

0.24724699e+05 0.29515842e+02 0.48956922e+00 0.44776533e-01 0.38022383e-04 30.000 5000 1000 10000 10000 1 1

0.24724699e+05 0.29515842e+02 0.48956922e+00 0.44776533e-01 0.38022383e-04 30.000 5000 1000 10000 10000 1 1

0.24724699e+05 0.29515842e+02 0.48956922e+00 0.44776533e-01 0.38022383e-04 30.000 5000 1000 10000 10000 1 1

-0.29320070E+05 0.48549061E+02 -0.12538546E+01 0.94012983E-01 -0.71624308E-04 3
0.25760444E-07 -0.19605144E-11 -0.31831494E+05 0.41246357E+02 4
nc3h7ccc3h6o-1 14/4/09 c 7h 13o 2 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
-0.85108739E+00 0.67970060E-01 -0.26458378E-04 0.46447171E-08 -0.30605328E-12 2
-0.29319891E+05 0.48548794E+02 -0.13584634E+01 0.94736993E-01 -0.73359792E-04 3
0.27489104E-07 -0.25710523E-11 -0.31820275E+05 0.41688850E+02 4
nc3h7ccc3h6o2-1 14/4/09 c 7h 13o 3 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.15442940E+01 0.68040177E-01 -0.26338756E-04 0.46059274E-08 -0.30268827E-12 2
-0.30168840E+05 0.39072212E+02 0.37372386E+00 0.96465625E-01 -0.71639300E-04 3
0.22481633E-07 -0.20105247E-12 -0.32600398E+05 0.35398567E+02 4
nc3h7ccc3h6o2h-1 14/4/9 c 7h 14o 3 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
-0.82995027E+00 0.75562038E-01 -0.30756626E-04 0.55703624E-08 -0.37517193E-12 2
-0.47112914E+05 0.53493481E+02 0.13843561E-01 0.94782956E-01 -0.66182307E-04 3
0.18075669E-07 0.10142453E-11 -0.50533328E+05 0.32173725E+02 4
nc4h9ccc2h4p 2/22/96 trmc 7h 13o 1 0g 300.000 5000.000 1000.000 51
-0.27709353E+00 0.63256085E-01 -0.24308392E-04 0.42284425E-08 -0.27681682E-12 2
-0.12596286E+05 0.43442142E+02 -0.13162464E+01 0.94364487E-01 -0.84094034E-04 3
0.11271402E-07 -0.76538663E-11 -0.14968117E+05 0.38901386E+02 4
nc4h9ccc3h6o 07/09 c 8h 15o 2 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.67451662E+00 0.74695259E-01 -0.28871642E-04 0.50442526E-08 -0.33131879E-12 2
-0.32629162E+05 0.42442413E+02 -0.14103326E+01 0.10543629E+00 -0.77492383E-04 3
0.25915137E-07 -0.13066043E-11 -0.34730578E+05 0.43700237E+02 4
nc4h9ccc2h4co 07/09 c 8h 13o 2 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
-0.60215259E+01 0.80127493E-01 -0.32340027E-04 0.58229084E-08 -0.39058492E-12 2
-0.29608137E+05 0.82102364E+02 0.13401706E+01 0.92844799E-01 -0.72121911E-04 3
0.27493368E-07 -0.24463001E-11 -0.35074328E+05 0.31713640E+02 4
nc3h7ccc3h6o 07/09 c 8h 13o 2 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
-0.60215259E+01 0.80127493E-01 -0.32340027E-04 0.58229084E-08 -0.39058492E-12 2
-0.29608137E+05 0.82102364E+02 0.13401706E+01 0.92844799E-01 -0.72121911E-04 3
0.27493368E-07 -0.24463001E-11 -0.35074328E+05 0.31713640E+02 4
c5h11ccc2h4 4/19/7 c 8h 15o 1 0g 300.000 5000.000 1388.000 71
2.39675249E+01 3.55762539E-02 -1.17102084E-05 1.76824666E-09 -1.00685546E-13 2
-2.5888574E+04 -9.16461387E+01 1.76646452E+00 8.63807830E-02 -5.66503486E-05 3
2.01780361E-08 3.05492666E-12 -1.79905193E+04 2.80968677E+01 4
c5h11ccc2h4o2 07/09 c 8h 15o 3 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.30688255E+01 0.71418032E-01 -0.27353351E-04 0.47478355E-08 -0.31039250E-12 2
-0.42663480E+05 0.20725296E+02 0.16074480E+00 0.99350087E-01 -0.65468579E-04 3
0.15679113E-07 0.17815413E-11 -0.44167555E+05 0.27772417E+02 4
c5h11ccc2h4o2h 7/09 c 8h 15o 3 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.83614087E+00 0.82002275E-01 -0.32981116E-04 0.59228502E-08 -0.39650764E-12 2
-0.50471973E+05 0.46620178E+02 0.12480025E+01 0.10608212E+00 -0.71789218E-04 3
0.18004227E-07 0.17371031E-11 -0.53434789E+05 0.34538818E+02 4
c5h11ccc2h4o 07/09 c 8h 15o 2 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.67451662E+00 0.74695259E-01 -0.28871642E-04 0.50442526E-08 -0.33131879E-12 2
-0.32629000E+05 0.42443588E+02 -0.15000561E+01 0.10605342E+00 -0.78962214E-04 3
0.27370671E-07 -0.18180812E-11 -0.34720902E+05 0.44081673E+02 4
nc4h9ccc3h6 07/09 c 8h 15o 1 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.12178297E+01 0.70042849E-01 -0.26764796E-04 0.46391961E-08 -0.30304920E-12 2
-0.15893626E+05 0.37505653E+02 -0.15102980E+01 0.10605914E+00 -0.90638830E-04 3
0.42324377E-07 -0.72543109E-11 -0.17863342E+05 0.41514374E+02 4
nc4h9ccc3h6o2 07/09 c 8h 15o 3 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.31401424E+01 0.74644431E-01 -0.28685547E-04 0.49904623E-08 -0.32675677E-12 2
-0.33505938E+05 0.32574150E+02 -0.65168277E-02 0.10944846E+00 -0.81270133E-04 3
0.26409358E-07 0.88761122E-12 -0.35475645E-05 0.38799351E+02 4
nc4h9ccc3h6o2h 7/09 c 8h 15o 3 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.83614087E+00 0.82002275E-01 -0.32981116E-04 0.59228502E-08 -0.39650764E-12 2
-0.50471973E+05 0.46620178E+02 0.12480025E+01 0.10608212E+00 -0.71789218E-04 3
0.18004227E-07 0.17371031E-11 -0.53434789E+05 0.34538818E+02 4
c5h11ccc2h4co 07/09 c 8h 15o 2 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
-0.43717647E+01 0.86603023E-01 -0.34589499E-04 0.61817373E-08 -0.41244764E-12 2
-0.32961664E+05 0.75319054E+02 0.11950926E+01 0.10418519E+00 -0.77782315E-04 3
0.27434101E-07 -0.17149812E-11 -0.37974586E+05 0.34120312E+02 4
nc4h9ccc3h6co 7/09 c 8h 15o 2 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
-0.43717647E+01 0.86603023E-01 -0.34589499E-04 0.61817373E-08 -0.41244764E-12 2
-0.32961664E+05 0.75319054E+02 0.11950926E+01 0.10418519E+00 -0.77782315E-04 3
0.27434101E-07 -0.17149812E-11 -0.37974586E+05 0.34120312E+02 4
c8h16oh2j1 2/22/7 therc 8h 17o 1 0g 300.000 5000.000 1386.000 81
2.82591844E+01 3.57532963E-02 -1.19655799E-05 1.83377640E-09 -1.05566783E-13 2
-3.46507779E+04 -1.15913007E+02 -5.91529258E-01 1.01994265E-01 -7.01227895E-05 3
2.51670912E-08 3.72727502E-12 -2.44950177E+04 3.94809775E+01 4
mb3d2j 09/10/09 c 5h 7o 2 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.59027267E+01 0.32500792E-01 -0.11478989E-04 0.18819817E-08 -0.11822697E-12 2
-0.28243164E+05 0.59051514E+01 -0.40382247E-01 0.61475903E-01 -0.51410920E-04 3
0.21578419E-07 -0.30342959E-11 -0.27842861E+05 0.32079746E+02 4
mb3dmj 09/10/09 c 5h 7o 2 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-0.14599330E+05 0.48750938E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 -0.14599330E+05 0.48750938E+02 4

mb2dmj 09/10/09 c 5h 7o 2 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.62555208E+01 0.30936021E-01 -0.10612790E-04 0.17050683E-08 -0.10564235E-12 2
-0.19541287E+05 0.59768295E+01 0.20098723E+00 0.64637899E-01 -0.64952845E-04 3
0.36589501E-07 0.83036399E-11 -0.19305850E+05 0.31689573E+02 4
mb2d3j 13/10/09 c 5h 7o 2 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
0.62555208E+01 0.30936021E-01 -0.10612790E-04 0.17050683E-08 -0.10564235E-12 2
-0.19541287E+05 0.59768295E+01 0.20098723E+00 0.64637899E-01 -0.64952845E-04 3
0.36589501E-07 0.83036399E-11 -0.19305850E+05 0.31689573E+02 4
ch2cco 09/10/09 c 3h 2o 1 0g 300.000 5000.000 1000.000 1
-0.74122343E+01 0.10699163E-01 -0.24235674E-05 0.28989780E-09 -0.14769456E-13 2
-0.76320991E+04 -0.36443127E+02 -0.43060538E+00 0.32458965E-01 -0.17524708E-04 3
0.31551493E-08 0.30062357E-12 -0.44155840E+04 0.16304520E+02 4
c5h9-15 7/ 2/ 7 therc 5h 9 0 0g 300.000 5000.000 1392.000 31
1.41604486E+01 2.02710046E-02 -6.90765357E-05 1.06977242E-09 -6.19529514E-14 2
1.49795090E+04 -4.65356181E+01 -3.00352280E-01 5.29029897E-02 -3.50199571E-05 3
1.21280172E-08 -1.74459793E-12 2.01482288E+04 3.15883658E+01 4
end

Casimir TOGBE

Etude cinétique de l'oxydation de constituants de biocarburants et composés modèles - Formation de polluants

Pour faire face à l'épuisement des combustibles fossiles conventionnels et aux préoccupations environnementales dont le réchauffement climatique, de nouveaux carburants issus de la biomasse sont utilisés purs ou comme co-carburants ; d'autres sont envisagés pour le futur. Une meilleure connaissance de la cinétique chimique d'oxydation des composés présents dans ces carburants alternatifs est indispensable. L'objectif de cette thèse est donc d'obtenir de nouvelles bases de données expérimentales et d'élaborer des mécanismes cinétiques d'oxydation des constituants de ces nouveaux carburants. Des molécules de deux familles chimiques, à savoir les esters méthyliques et les alcools, ont été sélectionnées. L'oxydation de ces composés purs ou en mélanges a été étudiée en réacteur auto-agité à haute pression (10 atm) et dans un large domaine de températures (530-1250 K) et de richesses (ca. 0,3-4). Les profils de concentration des réactifs, produits et principaux intermédiaires stables ont été obtenus par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et chromatographie en phase gazeuse (GC-FID-TCD-MS). Les résultats obtenus ont permis de proposer des modèles cinétiques permettant de simuler avec un bon accord une grande partie des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse. Les analyses cinétiques ont permis de déterminer les principales voies de consommation de ces composés (principalement des mécanismes de peroxydation-isomérisation à basse température et de métathèse puis décomposition par β -scission à haute température). Elles ont permis d'identifier les réactions les plus influentes (réactions de métathèse et réactions impliquant particulièrement les composés de la base C₀-C₂).

Mots clés : biocarburants, polluants, réacteur auto-agité, cinétique, combustion, mélanges, modélisation

Kinetic study of oxidation of constituents of biofuels and compounds-Pollutants formation

To overcome the problems of conventional fossil fuels depletion and environmental issues including global warming, new fuels derived from biomass are used pure or in blends; others are proposed for the future. A good knowledge of the chemical kinetics of oxidation of components present in these alternative fuels is necessary. The aim of this work is to obtain a new experimental database and to build a chemical kinetic reaction mechanism for the combustion of these new fuels. Molecules of two functional groups were chosen: methyl esters and alcohols. The kinetics of oxidation of these compounds were studied in a Jet-Stirred Reactor at high-pressure (10 atm), over the temperature range 530-1250 K, for several equivalences ratios (ca. 0.3-4) Concentration profiles of reactants, products and main stable intermediates were obtained by probe sampling and FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) and GC-FID-TCD-MS analyses. The results allowed proposing detailed kinetics models that successfully simulate concentration profiles determined by Jet-Stirred Reactor method. The kinetic analyses allowed delineating the main oxidation paths of consumption (peroxydation-isomerisation at low temperature and beyond, metathesis followed by beta-scission decomposition), and identifying the most influencing reactions for the oxidation rate of the fuels, i.e. metathesis reactions with C₀-C₂ species.

Keywords: biofuels, pollutants, jet stirred reactor, kinetics, combustion, mixtures, modelling.



**Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et
Environnement**
1 C Avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 2

